



**Fraunhofer** Institut  
Keramische Technologie  
und Sinterwerkstoffe

Metallisierungspasten (Phase 2)

## **Teilvorhaben 1**

**Praxisbezogene Optimierung , Erprobung und Qualifizierung lösemittelfreier,  
wasserverdünnter Metallierungspasten**

**Förderkennzeichen: 01RV0001**

## **Abschlußbericht**

Berichtszeitraum: 01.10.00 – 30.09.02

Fraunhofer Gesellschaft  
Institut für Keramische Technologien und Sinterwerkstoffe  
Winterbergstr. 28  
01277 Dresden

Projektleiter: Dr. P. Otschik  
Bearbeiter: Dr. S. Stolle, Dr. C. Kretschmar, Dr. W. Schaffrath  
Tel.: 0351 - 2553 506 / 510  
Fax: 0351 - 2553 605  
E-Mail: Christel.Kretschmar@ikts.fhg.de

# Inhaltsverzeichnis

1	Aufgabenstellung .....	4
2	Voraussetzungen für das Vorhaben.....	5
3	Planung und Ablauf des Vorhabens .....	5
4	Stand der Wissenschaft und Technik zu Beginn des Vorhabens .....	6
5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen .....	8
6	Ergebnisse .....	9
6.1	Pastensystem für AlN (AP 7.2).....	9
6.1.1	Auswahl eines Druckträgers .....	9
6.1.2	Leitpasten .....	19
6.1.3	Abdeckpasten .....	22
6.1.4	Widerstandspasten.....	23
6.1.5	Pastentest bei Anwendern (AP 7.7) .....	23
6.2	Multilayersystem (H <sub>2</sub> O) für AlN (AP 7.3).....	25
6.2.1	Auswahl eines Druckträgers .....	25
6.2.2	Pastenherstellung.....	26
6.2.3	Sinterung metallisierter AlN (H <sub>2</sub> O)-Folien.....	32
6.3	LTCC-Multilayersystem (AP 7.4) .....	34
6.3.1	Auswahl eines geeigneten Druckträgers .....	34
6.3.2	Herstellung von LTCC-Pasten .....	35
6.3.3	Herstellung von LTCC-Multilayer .....	36
6.3.4	Pastentest bei Anwendern.....	37

6.4	Active Metal Brazing (AMB) Paste (AP 7.5.1) .....	38
6.4.1	Auswahl eines geeigneten Druckträgers .....	38
6.4.2	Charakterisierung einer Vergleichspaste .....	38
6.4.3	Herstellung der AMB-Paste.....	38
6.4.4	Pastentest bei Anwendern.....	39
6.5	SOFC-Pasten (AP 7.5.2).....	41
6.6	Reinigung und ökologische Bilanz (AP 7.6).....	43
6.6.1	Siebreinigung/Reinigungskonzept.....	43
6.6.2	Ökologische Bilanz .....	46
6.7	Zusammenfassung.....	48
7	Voraussichtlicher Nutzen, Verwertung und Vermarktung.....	49
7.1	Wirtschaftlichkeit.....	49
7.2	Verwertung und Vermarktung .....	50
8	Fortschritte bei anderen Stellen auf diesem Gebiet .....	51
9	Veröffentlichungen.....	52
9.1	Vorträge und Poster.....	52
9.2	Publikationen.....	52
9.3	Internet .....	53
	Anhang.....	54

# 1 Aufgabenstellung

Das Hauptziel dieses Vorhabens war, ein ganzheitliches, ökologisches Konzept zu erarbeiten, angefangen von der Herstellung der Keramikfolie und Pastenmetallisierungen bis hin zur umweltfreundlichen Reinigung der Geräte und Anlagen mit Wasser. Das zu entwickelnde Reinigungskonzept muß vom Labormaßstab in einen produktionstechnisch realisierbaren, kostengünstigen Prozeß umgesetzt werden.

Das Ziel wurde in 2 Projekten erreicht. Das 1. Projekt mit dem Förderkennzeichen 01ZV943B wurde im Zeitraum 07/95 – 12/99 bearbeitet und umfaßte im wesentlichen Aufgaben, deren Lösung für das Anschlußvorhaben 01RV0001 Voraussetzung war.

In dem vorangegangenen Projekt wurden für die Paste FK1205W nachgewiesen, dass es prinzipiell möglich ist, wasserverdünnbare Dickschichtpasten herzustellen und die Reinigung der Geräte und Siebe mit Wasser durchzuführen. Es wurde ein ökologisches Screening durchgeführt, bei dem die Reinigung der Siebe mit Wasser anstelle mit Pregar Universal 4 oder Kiwoclean (Mischungen, die neben Xylol auch Naphthen enthalten und deren Entsorgungsvorgang mit einer starken CO<sub>2</sub>-Emission und deren Herstellung mit einem erheblichen Energieaufwand verbunden sind) betrachtet wurde. Es wurde dabei deutlich, dass es beim Einsatz der wasserverdünnbaren FK1205W zu einer deutlichen Erniedrigung des Energieaufwandes, der CO<sub>2</sub>-Emission und des Sondermülls kommt.

Ausgehend von diesen Ergebnissen sollten am IKTS weitere wasserverdünnbare Pastensysteme auf Basis von wasserlöslichen Bindern entwickelt werden, die zu den vorhandenen kommerziellen Systemen (nicht wasserverdünnbar) vergleichbare Eigenschaften haben sollten.

Im einzelnen betraf das:

- Ag-, AgPd-, Au-Widerstands- und Abdeckpasten für Hybride auf AlN-Keramik
- Pasten für LTCC (Low Temperature Cofired Ceramic) -Folienkeramik von DuPont<sup>®</sup>
- W/Mo-Pasten für die AlN-Folienkeramik der Fa. ANCeram
- eine Aktivlotpaste (AMB)
- ein System von Pasten für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC).

Es sollte ein Reinigungs- und Recyclingkonzept entwickelt werden, dass vom Labormaßstab in einen produktionstechnisch realisierbaren, kostengünstigen Prozess umgesetzt werden kann.

Ein weiterer Schwerpunkt des Vorhabens war die vertiefende ökologische Bewertung in Form einer ökologischen Bilanz, speziell am Beispiel der Metallisierungspaste FK1205 im Vergleich zu der wasserverdünnbaren FK1205W.

## **2 Voraussetzungen für das Vorhaben**

Die wissenschaftlichen und technischen Kompetenzen verteilten sich auf folgende Einrichtungen

Fraunhofer – IKTS in Dresden	(Entwicklung von wasserlöslichen Druckträgern in Kooperation mit dem IPF Dresden und von wasserverdünnbaren Dickschichtpasten)
ANCeram GmbH in Bindlach	(Entwicklung von grünen AIN-Folien auf wasserlöslicher Basis)
Koenen GmbH in Ottobrunn	(Entwicklung von Drucksieben mit wasserbeständiger Siebemulsion)
Fraunhofer – IVV in Freising	(Ökologische Bilanzierung in Kooperation mit dem Fh-IME)

Dem Teilvorhaben 1 lag folgende Finanzierungsstruktur zugrunde

- 75 % Zuwendung durch das BMBF
- 5 % Fa. ANCeram
- 20 % Eigenmittel des IKTS.

## **3 Planung und Ablauf des Vorhabens**

Der besondere Grundgedanke des Vorhabens bestand darin, nicht nur neue Werkstoffe zu entwickeln sondern dass diese Werkstoffe auch noch anspruchsvollen ökologischen Ansprüchen genügen mussten. Daher war neben dem Test der entwickelten Pastensysteme bei Anwendern auch die ökologische Bilanz für eine Bewertung der Ergebnisse von Bedeutung.

Der Projektumfang dieses Projektes, das auf den Ergebnissen des vorherigen Projektes aufbaut, war für 1,5 Jahre angelegt. Aufgrund der Vielfalt der zu entwickelnden Systeme

und den Tests bei Industriepartnern, sowie der Verzögerung der AIN-Multilayerentwicklung bei der Fa. ANCerem wurde die Laufzeit des Projektes kostenneutral auf 2 Jahre verlängert.

Für die Entwicklung von wasserverdünnbaren Pasten für AIN-Multilayer konnten seitens der Fa. ANCerem dem IKTS keine neuartigen Folienkeramiken auf wasserlöslicher Basis in der nötigen Qualität zur Verfügung gestellt werden.

Die Zusammenarbeit mit den genannten Partnern gestaltete sich als notwendig und effektiv.

Firmen und Forschungsinstitute haben sich an der Testung kompletter wasserverdünnbarer Pastensysteme interessiert gezeigt und aktiv beteiligt. Speziell betraf dies:

Radeberger Hybridelektronik GmbH (RHe)

Fachhochschule München

ANCerem GmbH

Via electronic GmbH.

#### **4 Stand der Wissenschaft und Technik zu Beginn des Vorhabens**

Die wachsende Vielfalt an Reinigungsmedien, Reinigungsanlagen und Reinigungsprozessen, verbunden mit den strenger werdenden Gesetzesauflagen und ansteigenden Qualitätsanforderungen macht es immer schwieriger, einen kostengünstigen und ergebnisoptimierten Reinigungsprozess zu entwickeln.

Produkte auf Basis wasserlöslicher Komponenten bzw. Wasser bieten eine umweltfreundlichere Alternative und bilden einen idealen Ersatz für ozonerstörende sowie den Treibhauseffekt begünstigende Lösemittel. Im Vergleich zu Reinigungsmitteln auf Lösemittelbasis haben Reinigungsmittel auf Wasserbasis einen enormen Kostenvorteil (deutlich billiger als herkömmliche Lösemittel) und sind wesentlich leichter und sicherer in der Anwendung.

Im Reinigungsprozess ist es dabei erforderlich, das mit Reinigungsmitteln und löslichen Pastenbestandteilen verschmutzte Spülwasser zu entsorgen. Das Abwasser muss entsprechend bewertet werden um sicherzustellen, dass es den örtlichen Vorschriften entspricht.

Bisher werden zur Reinigung der Siebe und Druckschablonen hauptsächlich organische Lösemittel eingesetzt. Neben den einphasigen Reinigungsmitteln (Perchlorethylen,

Butylacetat, Spiritus) werden auch mehrphasige Gemische angeboten (z.B. Pregan Universal 4). Diese Mittel sind nur teilweise als unbedenklich einzustufen.

Weiterhin würde die Reinigung mit Wasser, abgesehen von den ökologischen Aspekten, eine enorme Kostenreduktion nach sich ziehen, sobald die entsprechende Technologie entwickelt und angeboten wird. Im Vergleich zu 1l Pregan Universal 4 (5€/l) kostet eine Reinigungslösung auf Wasserbasis/Tensid nur ca. 0,20€/l.

In der Patentliteratur findet man erste Lösungsansätze für wasserverdünnbare Pasten und entsprechende Reinigungstechnologien.

Ein erstes Konzept für eine wasserlösliche Lotpaste wurde von Jacobs [1] veröffentlicht. Diese Paste besteht aus einem Lotpulver, einem wasserlöslichen organischen Aktivator und einem wasserlöslichen organischen Lösemittel, vorzugsweise Polyethylenglykol. Zur Entfernung von Flußmittelresten wurde eine Sprühreinigung mit Heißwasser (150-200°C) empfohlen.

Nebe et.al. [2] beschrieben eine photosensitive Goldzusammensetzung, wobei sie eine Sprühentwicklungsmethode vorstellten, die den Gebrauch von einer wässrigen Lösung erfordert, die 0,8% Natriumkarbonat enthält.

Morrison präsentiert Dickschichtpasten, die anorganische Partikel enthalten, die in einem organischen Träger [3] dispergiert werden. Der Druckträger besteht aus 1-5% organischem Polymer in einem organischen Lösungsmittel, wobei die Pasten mit Wasser auswaschbar sind.

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen aus Wissenschaft und Technik sollte die Entwicklung wasserverdünnbarer Siebdruckpasten verstärkt werden.

Bislang existiert auf dem Markt nur ein wasserverdünnbarer Siebdruckträger von Degussa. Dieser hat den Nachteil, dass er sehr niedrigviskos und für den Einsatz in Siebdruckpasten nur bedingt anwendbar ist. Druckträger auf Wasserbasis sind für den Siebdruck nicht geeignet.

[1] Jacobs, W.: "Solder Paste", US 4,872,928.

[2] Nebe, W.; Osborne, J.J.: "Photosensitive Aqueous Developable Gold Conductor Composition", US 5,032,478.

[3] Morrison, W.H.: "Water Cleanable Thick Film Paste", EP 630 031.

## **5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen**

Das Teilvorhaben1 „Praxisbezogene Optimierung, Erprobung und Qualifizierung lösemittelfreier, wasserverdünnter Metallisierungspasten“ wurde im Rahmen des Verbundprojektes „Metallisierungspasten (Phase 2)“ durchgeführt. Innerhalb dieses Projektes arbeiteten die Partner ANCeram, Koenen, Fraunhofer-IVV und Fraunhofer-IKTS.

Der Projektkoordinator war das Fraunhofer-IKTS.

Im Rahmen eines Unterauftrages übernahmen das IPF in Dresden Arbeiten zur Auswahl wasserverdünnter Lösemittel und Polymere und das Fraunhofer-IME zur „ökologischen Bewertung“.

Die vom IPF vorgeschlagenen Species wurden eingehend getestet und bewertet.



## 6 Ergebnisse

### 6.1 Pastensystem für AIN (AP 7.2)

Im Bearbeitungszeitraum wurden verschiedene wasserverdünnbare Bindemittel untersucht und in Pasten für AIN getestet.

Eine Reinigungsprozedur für das Waschen der Siebe mit Wasser wurde erstellt und für die FK 1205 W wurden Daten für das ökologische Screening (IVV/IME) bestimmt (Kap. 7).

#### 6.1.1 Auswahl eines Druckträgers

An den einzusetzenden organischen Binder wurden folgende Anforderungen gestellt:

- äquiviskos zu Standardbindern,
- Wassermischbarkeit oder –löslichkeit,
- niedrige Verdampfungsrate der Lösungsmittel,
- rückstandsfreie thermische Abbaubarkeit,
- keine ökologisch bedenklichen Abbauprodukte

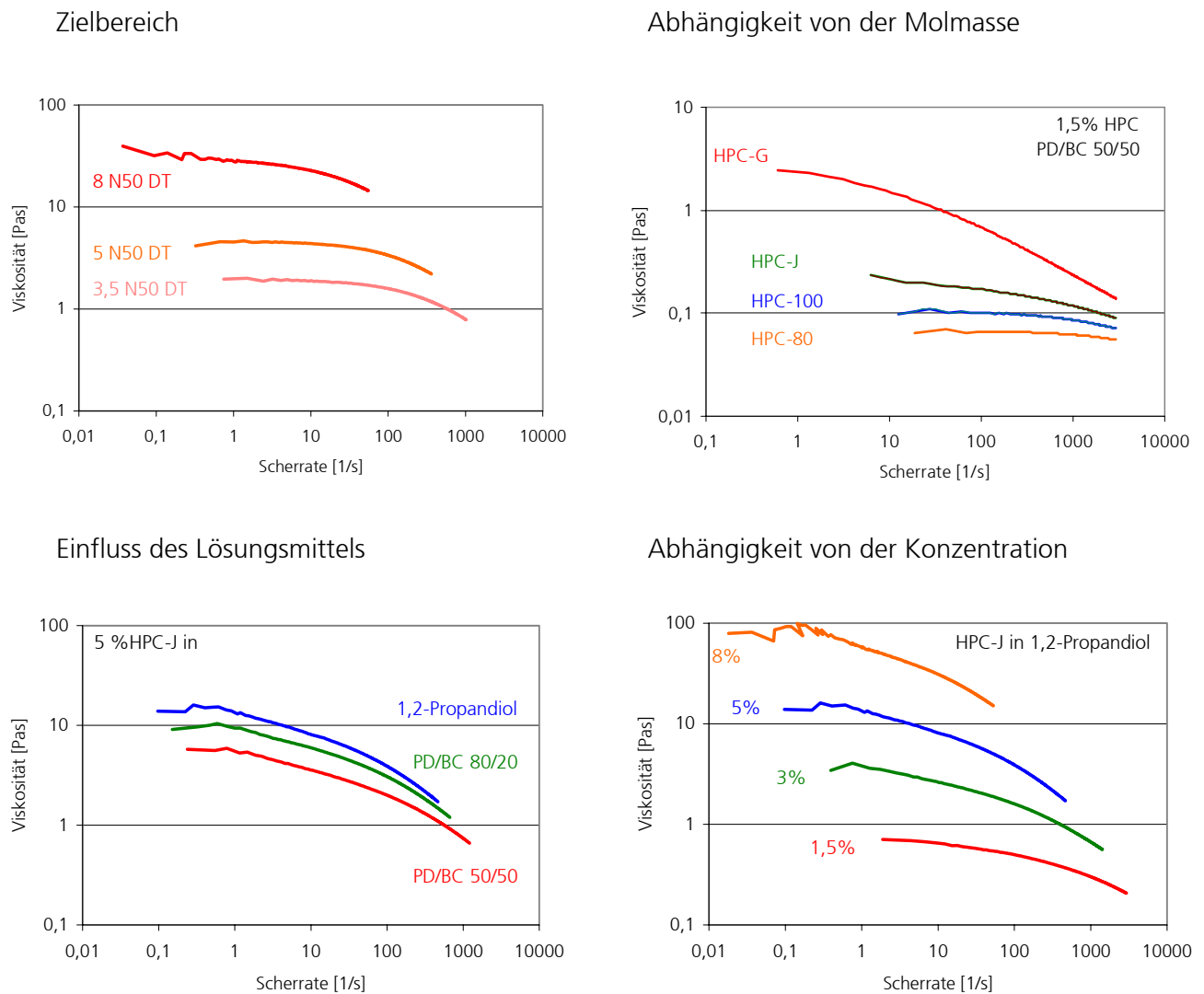
Ausgehend davon wurden verschieden Polymere wie z.B. Hydroxypropylcellulose (HPC), Methyl-hydroxypropylcellulose (MHPC), ein kommerzielles Siebdrucköl 801026 sowie Polyvinylpyrrolidon (PVP) getestet. Als Lösemittelvarianten wurden Butylcarbitol (BC), Propandiol (PD) und Kombinationen beider Lösemittel erprobt.

In Zusammenarbeit mit dem IPF Dresden wurde der Einsatz modifizierter Polyvinylalkohole (PVA) untersucht.

##### 6.1.1.1 Hydroxypropylcellulose-Binder

**Abb. 1** zeigt die Viskositätskurven der Standardbinder und einiger Binder auf der Basis der HPC im Vergleich. Die Untersuchungen zeigten, dass verschiedene Faktoren bei der Herstellung äquiviskoser Binder eine Rolle spielen. So steigt beispielsweise die Viskosität mit steigender Kettenlänge des eingesetzten Polymers und steigender Konzentration. So weisen z.B. HPC-80 und HPC-100 einen flachen Verlauf der Kurve auf und eine Konzentrationserhöhung sollte theoretisch äquiviskose Binder zu 5N50DT bzw. 8N50DT liefern. Allerdings erreicht man selbst bei der Sättigungskonzentration nur Viskositäten  $< 1$  Pas, so dass für HPC-80 und HPC-100 keine Viskositätserhöhung auf diesem Wege möglich war. Eine weitere Variable stellt das Lösungsmittelverhältnis 1,2-Propandiol (PD) zu

Butylcarbitol (BC) dar. Mit steigendem Anteil an 1,2-Propandiol erhöhte sich auch die Viskosität. Eine Optimierung dieser Parameter führte nicht zu äquiviskosen Bindern im Vergleich zu 8N50DT, 5N50DT und 3,5N50DT.



**Abb. 1:** Viskositätskurven der Standardbinder und ausgewählter Binder mit HPC (20°C)

Aus der Schar der getesteten Binder wurden einige ausgewählt, die dem Zielbereich nahe kamen und Ag/Pd-Pasten hergestellt. Die angestrebten Eigenschaften der gedruckten Schichten (Schichtdicken, Rauigkeit, Haftfestigkeit, Widerstand, Linienauflösung) wurden von der nicht wasser verdünnbaren Paste vorgegeben (**Tab. 1**).

Die ermittelten Schichtdicken der wasser verdünnbaren Pasten mit HPC (Nassdicke  $d_n$ ; getrocknete Schichtdicke  $d_t$ ; gebrannte Schichtdicke  $d_b$ ) lagen alle im Zielbereich. Der angestrebte  $R_a$ -Wert wurde nur von 2 Pasten annähernd erreicht, wobei die Pasten anfangs *FhG IKTS, Abschlußbericht Metallisierungspasten Phase II, TV1, FKZ: 01RV0001*

sehr steif waren, so dass sie mit dem Lösungsmittel Butylcarbitol verdünnt und somit geschmeidiger wurden. Dies führte beim Drucken jedoch dazu, dass die Linien breitliefen und eine ungenügende Linienauflösung resultierte.

**Tab. 1:** Eigenschaften der hergestellten und verdruckten AgPd-Leitpasten



	FK 1205	WV-Pasten mit HPC-Binder
Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]	$d_n$ : 45 ... 55 $d_t$ : 26 ... 32 $d_b$ : 14 ... 16	alle Werte im Zielbereich
Rauhigkeit [ $\mu\text{m}$ ]	< 1,2	Pasten mit $R_a \approx 1,2 \mu\text{m}$ weisen unzureichende Linienauflösung auf, ausreichende Linienauflösung bei Pasten mit $R_a > 2 \mu\text{m}$
Haftfestigkeit [N/4 mm <sup>2</sup> ]	Initial: > 30 100h/150°C: >20	alle Werte liegen unterhalb der angestrebten
Widerstand [mOhm/sq]	< 25	niedrigster erreichter Wert 24,3

Der Einsatz des Netzmittels Troysol verbesserte sowohl die Geschmeidigkeit der Paste als auch die Linienauflösung des Druckbildes. Die angestrebte Rauigkeit wurde allerdings nicht erreicht und die Schichten zeigten nach dem Drucken eine deutliche Siebstruktur und z.T. auch kleine Blasen und Löcher (**Tab. 2**). Die Pasten nivellierten schlecht und blieben teilweise beim Drucken am Rakel kleben. Bei einigen Pasten setzten sich außerdem bei langem Stehen die Feststoffe ab.

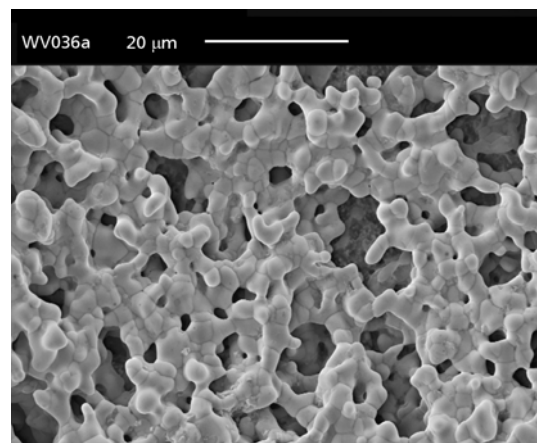
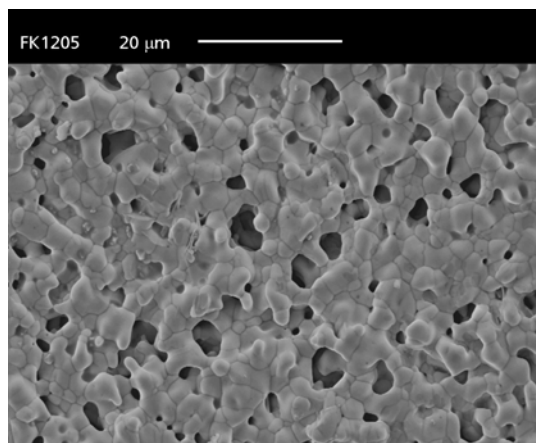
Mangelhafte Ergebnisse der Pasten mit HPC-Bindern wurden auch bei den Widerstands- und Haftfestigkeitsuntersuchungen erhalten. Kohlenstoffreste und große Poren in den Schichten können die Eigenschaften negativ beeinflussen. Da im Vergleich zu FK1205 die eingesetzte Organik die einzige Variable darstellt, muss angenommen werden, dass hier die Ursache für die unzureichenden Eigenschaften der wasserverdünnbaren Pasten mit HPC-Binder zu suchen ist.

REM-Untersuchungen zeigen die schlechtere Versinterung im Vergleich zu FK1205 (**Abb. 2**). Sie weisen auf eine unzureichende Dispergierung bei den wasserverdünnbaren Pasten hin. Große Poren haben den Nachteil, dass das eingesetzte Glas nicht in der Schicht gehalten wird und zur Keramik abfließt. Weiterhin kann auch das Lot bis zur Substratoberfläche eindringen, wodurch die Haftfestigkeit deutlich verringert wird.

**Tab. 2:** Ergebnisse der Druckversuche an ausgewählten Pasten

Binder	$b_{M\ddot{a}a}^*$ [mm]	Drucken, optische Kontrolle (Blasen, Löcher, Siebstruktur, Ränder)	
3HPC-J PD	0,63	Paste klebt am Raket, trocknet im Sieb; keine Blasen oder Löcher, keine sauberen Druckränder, Siebstruktur erkennbar	
1,5HPC100 P/B1	0,61	Paste setzt ab, nivelliert schlecht und trocknet im Sieb; keine Blasen, keine sauberen Druckränder, Siebstruktur erkennbar, feine Löcher	

\* Mäanderbreite – Sollwert: 0,5 mm



**Abb. 2:** REM-Bilder FK1205 (links) und WV036 (rechts)

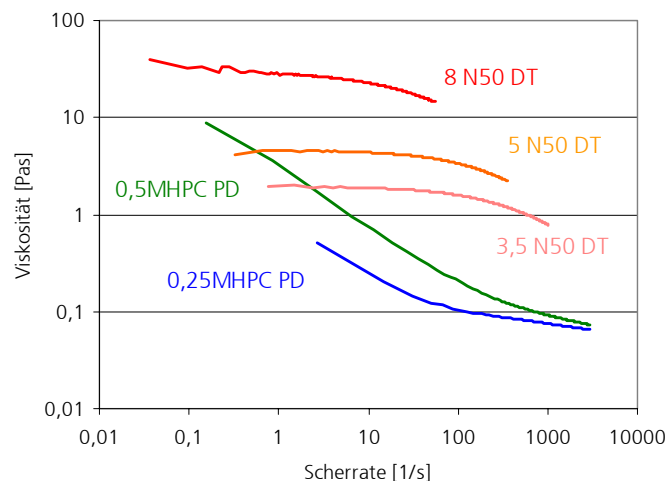
Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die erhaltenen Ergebnisse für die Leitpasten mit den Hydroxypropylcellulosebindern nicht zufriedenstellend waren.

### 6.1.1.2 Methyl-hydroxypropylcellulose-Binder

Von der Firma Hercules werden Methylcellulosederivate angeboten, die in Wasser gelöst, eine Vielzahl funktioneller Eigenschaften erfüllen. Für den Test in wasserverdünnbaren Bindern wurde der Celluloseether Culminal MHPC 50 ( $M_w = 80\ 000$ ) ausgewählt. Auch hier spielen verschiedene Faktoren bei der Herstellung von Bindern eine Rolle. So steigt beispielsweise die Viskosität mit steigender Kettenlänge des eingesetzten Polymers und

steigender Konzentration. Im Falle des Culminal MHPC 50 konnten nur sehr geringe Mengen (max. 0,5%) im Lösungsmittel 1,2 Propandiol gelöst werden, so dass eine niedrige Binderviskosität resultierte.

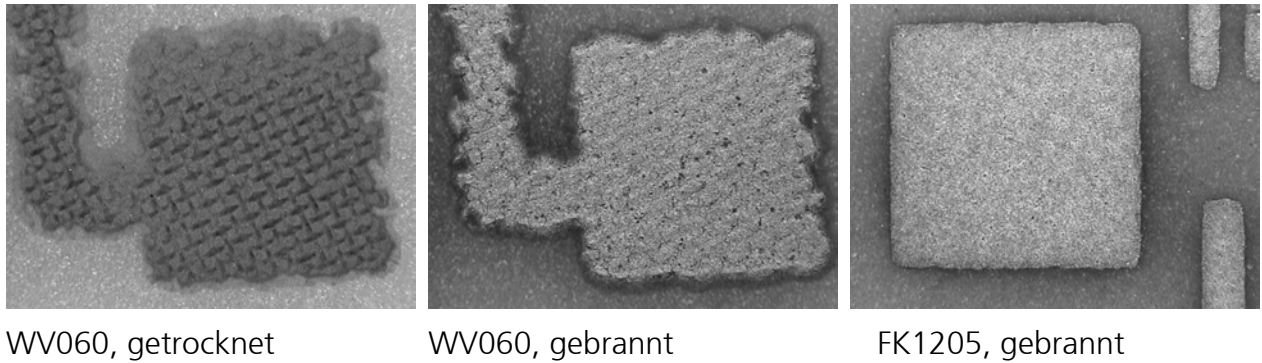
**Abb. 3** zeigt die Viskositätskurven, der eingesetzten MHPC-Binder im Vergleich zu den Standardbindern 8N50DT und 5N50DT. Die Viskositäten der MHPC-Binder sind deutlich geringer als die der Standardbinder.



**Abb. 3:** Viskositätskurven wasserverdünbarer MHPC-Bindern und Standardbindern (20°C)

Für den Test in einer Leitpaste wurde der höherviskosere Binder 0,5MPC50/PD ausgewählt. Die hergestellte Paste WV060 wurde beim Stehen sehr steif und ließ sich dadurch sehr schlecht verdrucken. Die Schichten zeigen nach dem Drucken eine deutliche Siebstruktur (**Abb. 4**), was sich negativ auf den angestrebten Rauheitswert auswirkt. Die Pasten nivellierten schlecht und blieben teilweise beim Drucken am Rakel kleben. Das Druckbild ist unscharf und z.T. unvollständig. Löcher werden in der Schicht beobachtet. Die erhaltenen Widerstandswerte liegen im Vergleich zur FK 1205 viel zu hoch.

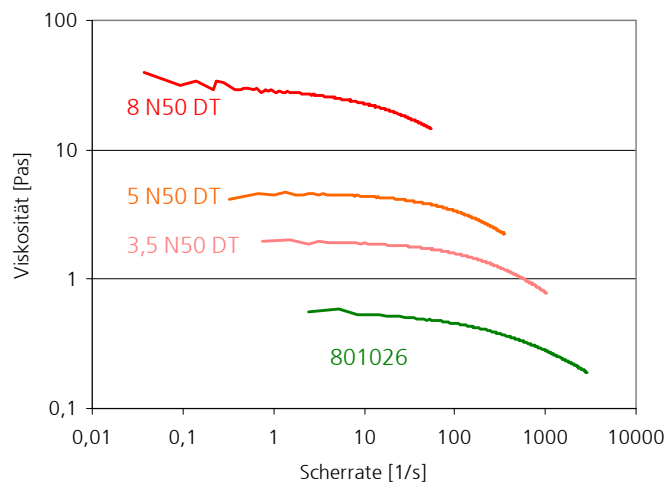
Die erhaltenen Ergebnisse für die Leitpasten mit den Methyl-hydroxypropylcellulose-Bindern sind somit nicht zufriedenstellend.



**Abb. 4:** Mikroskopaufnahmen der WV060 (links, Mitte) und FK1205 (rechts)

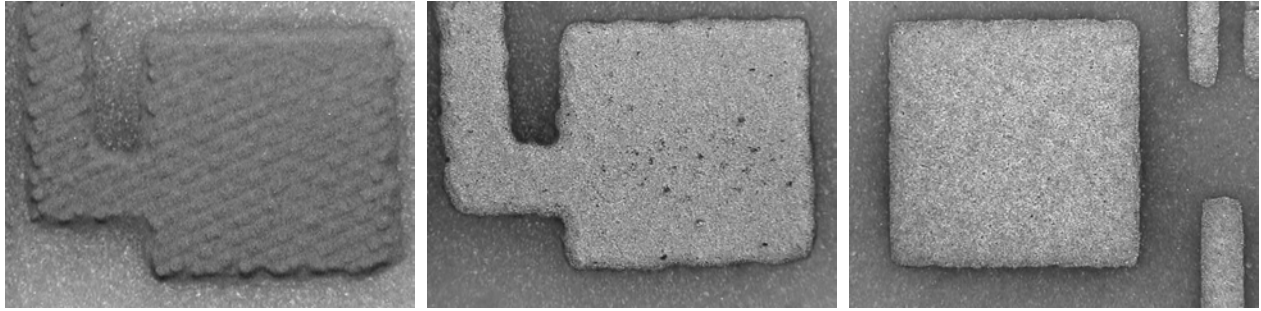
### 6.1.1.3 Kommerzieller Binder Degussa 801026

Das Siebdrucköl Degussa 801026 (Magmalor, Cerdec) ist im Vergleich zu den Standardbindern sehr niedrigviskos (**Abb. 5**), so dass in der hergestellten Paste mit einer geringeren Bindermenge gearbeitet wurde, um eine geschmeidige Paste vergleichbar zur FK1205 zu erhalten.



**Abb. 5:** Viskositätskurven des Siebdrucköls 801026 und Standardbindern (20°C)

Nach der Herstellung war die Druckbarkeit der Leitpaste WV059 besser als mit MHPC-Bindern. Das Druckbild wies saubere Ränder auf. Allerdings waren die Feinlinien nicht vollständig ausgedruckt und in der gebrannten Schicht wurden kleine Löchlein sichtbar (**Abb. 6**).



WV059, getrocknet

WV059, gebrannt

FK1205, gebrannt

**Abb. 6:** Mikroskopaufnahmen der WV059 (links, Mitte) und FK1205 (rechts)

Die Eigenschaften der gedruckten Schicht mit dem Degussa-Binder waren überraschend gut (**Tab. 3**). Der Feststoffgehalt der Paste WV059 liegt aufgrund der geringen Viskosität des Binders etwas höher. Rauigkeit, Widerstand und Haftfestigkeit liegen im angestrebten Zielbereich der Standardpaste. Die Lötbarkeit kann noch durch Zugabe von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  verbessert und die Schichtdicken durch optimierte Druckereinstellungen erniedrigt werden, so dass hier vergleichbare Eigenschaften zu FK1205 erreicht werden können.

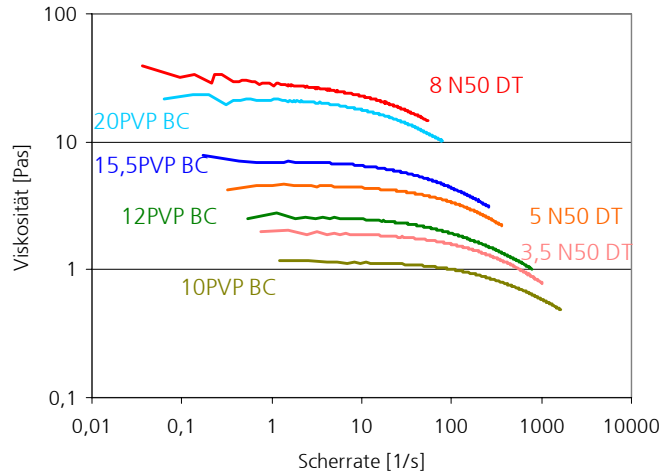
Auch eine Modifizierung des Binders (Viskositätserhöhung) könnte zu einer deutlichen Verbesserung der Pasteneigenschaften führen.

**Tab. 3:** Eigenschaften der gedruckten Schichten

	FK 1205	WV059
Feststoffgehalt [%]	79	82
Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]	$d_n$ : 45 ... 55 $d_t$ : 26 ... 32 $d_b$ : 14 ... 16	$d_n$ 40,8 $\pm$ 3,4 $d_t$ 36,5 $\pm$ 2,0 $d_b$ 18,2 $\pm$ 3,5
Rauigkeit [ $\mu\text{m}$ ]	< 1,2	1,1 $\pm$ 0,1
Widerstand [mOhm/sq]	< 25	18,9
Lötbarkeit [%]		85
Haftfestigkeit [N/4 mm <sup>2</sup> ]	Initial: > 30 100h/150°C: >20	31,4 $\pm$ 2,0 25,9 $\pm$ 2,9

### 6.1.1.4 Polyvinylpyrrolidon-Binder


**Abb. 7** zeigt die Viskositätskurven der Standardbinder und einiger Binder auf der Basis von Polyvinylpyrrolidon (PVP) im Vergleich.



**Abb. 7:** Viskositätskurven der Standardbinder und ausgewählter Binder mit PVP (20°C)

Die Viskosität steigt mit steigender PVP-Konzentration. Im Vergleich zu den HPC-Bindern im gleichen Viskositätsbereich sind die Kurven der PVP-Binder im gesamten Scherratebereich flacher. Die Binder mit einer PVP-Konzentration von 15,5% bzw. 20% liegen im angestrebten Viskositätsbereich der Standardbinder.

**Tab. 4:** Eigenschaften der hergestellten und verdruckten AgPd-Leitpaste

Binder	$b_{M\ddot{a}a}^*$ [mm]	Drucken, Optische Kontrolle (Blasen, Löcher, Siebstruktur, Ränder)	
15,5PVP K90/BC (weiterentwickelte FK1205 aus Vorgängerprojekt)	0,57	sehr gute Druckbarkeit, sauberes Druckbild, nivelliert gut, keine Löcher oder Blasen	

\* Mäanderbreite – Sollwert: 0,5 mm

Ausgehend von dem 15,5%igen PVP-Binder wurde eine Leitpaste hergestellt (**Tab. 4**). Die Verdruckbarkeit dieser Paste war sehr gut und die Schichten wiesen keine größeren Löcher oder Blasen auf. Die angestrebten Eigenschaften der gedruckten Schichten wurden von der



nicht wasserverdünnbaren Paste FK 1205 vorgegeben. Die **Tab. 5** zeigt, dass die erhaltenen Werte vergleichbar sind.

**Tab. 5:** Eigenschaften der gedruckten Schichten

Parameter	konventioneller Binder	PVP-Binder
$d_n$ [ $\mu\text{m}$ ]	45 ... 55	40,8
$d_t$ [ $\mu\text{m}$ ]	26 ... 32	30,5
$d_b$ [ $\mu\text{m}$ ]	14 ... 16	15
Rauhigkeit $R_a$ [ $\mu\text{m}$ ]	< 1,2	1,1
R [ $\text{m}\Omega/\text{sq}$ ]	< 25	19,2
$F_{\text{Initial}}$ [ $\text{N}/4\text{mm}^2$ ]	> 30	36,4
$F_{100\text{h}/150^\circ\text{C}}$ [ $\text{N}/4\text{mm}^2$ ]	> 20	22,1

Im Vergleich zu den Pasten mit HPC-Binder hat die weiterentwickelte Paste FK1025W auf Basis von Polyvinylpyrrolidon/BC deutlich bessere Ergebnisse.

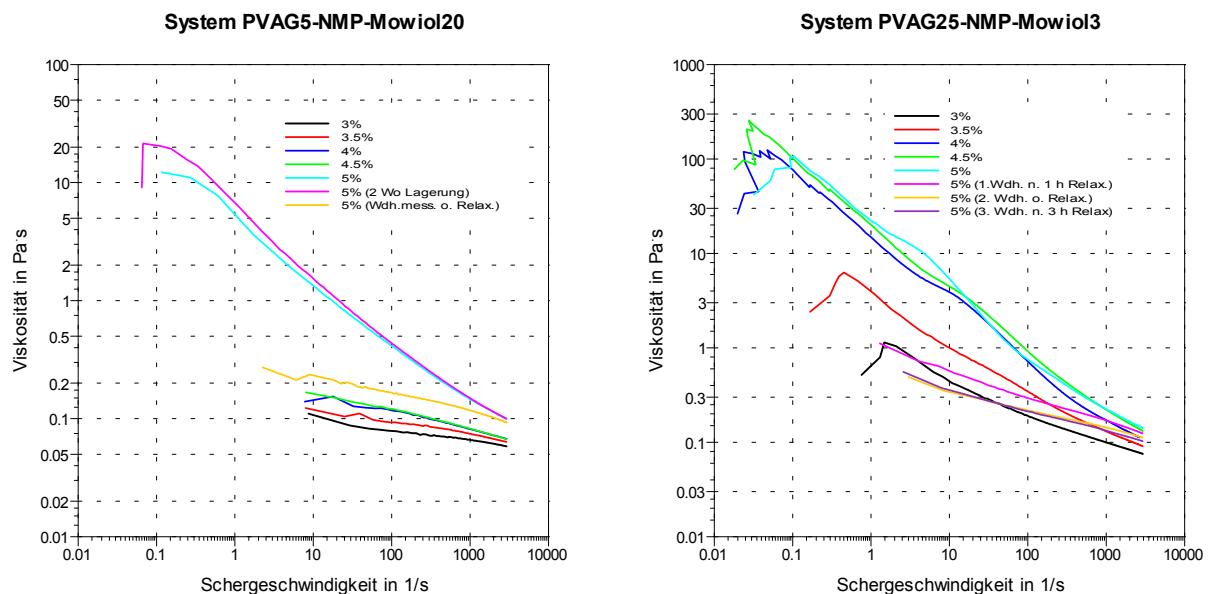
### 6.1.1.5 Modifizierte Polyvinylalkohole

In Zusammenarbeit mit dem IPF Dresden wurden modifizierte Polyvinylalkohole (PVA) als Polymer in Bindemitteln untersucht, wobei zur Absenkung der Kristallinität der PVA Mowiol 4-88 mit Glycidol modifiziert wurde. Vom IPF Dresden wurden verschiedene Serien dieser modifizierten PVA zur Verfügung gestellt.

Die getesteten Binder lösten sich wie erwartet gut in Wasser. Die Bestimmung des Wassergehaltes in den Bindern ergab, dass mit zunehmender Lagerzeit ein Wassereintrag erfolgt, was letztlich die Eigenschaften dieser Binder beeinflusst. Die Binder sind hygroskopisch, so dass die Lagerung der Binder im Exsikkator erfolgen muss.

Die nicht gelierten Binder der PVAG5-NMP-Mowiol20-Serien (3 ... 4.5% Polymer in DEG) sind mit Viskositäten im Bereich 0.1 ... 0.2 Pas bei  $10 \text{ s}^{-1}$  sehr dünnflüssig und zeigten nur wenig Strukturviskosität (**Abb. 8**). Die durch die Belastung hervorgerufene Viskositätserniedrigung relaxierte erst beim längeren Stehen in Ruhe (> 24 h). Die gelierende 5%-ige PVAG5-NMP-Mowiol20-Lösung hatte eine Ruheviskosität von etwa 10 – 20 Pas. Bei mechanischer Belastung wurde sie aber sehr stark scherverdünn und wies im Druckscherratebereich ( $100 \dots 1000 \text{ s}^{-1}$ ) auch nur eine Viskosität von etwa 0.2 Pas auf. Eine

Wiederholungsmessung ohne Erholungszeit zeigte, dass die zerstörte Struktur nicht unmittelbar relaxiert.



**Abb. 8:** Viskositätskurven der Systeme PVAG5-NMP-Mowiol20 (links) und PVAG25-NMP-Mowiol3 (rechts) (20°C)

Die „Ruheviskosität“ ( $0.1 \text{ s}^{-1}$ ) der gelierten Binder der PVAG25-NMP-Mowiol3-Serie (3 ... 5% Polymer in DEG-Lösung) stieg mit zunehmender Polymerkonzentration von 1 auf ca. 100 Pa·s und die Binder zeigten mit der Konzentration zunehmende Strukturviskosität, wobei im Druckscherratebereich nur noch sehr niedrige Viskositäten von 0.2 ... 0.3 Pa·s vorlagen (**Abb. 8**). Die Strukturrelaxation erfolgte auch bei dieser Serie nicht in siebdruckrelevanten Zeiten, wie die Wiederholungsmessungen an Proben der 5%-igen Lösung ergaben.

Es konnten also auch hier bisher keine äquiviskosen Binder zu 5N50DT und 8N50DT gefunden werden.

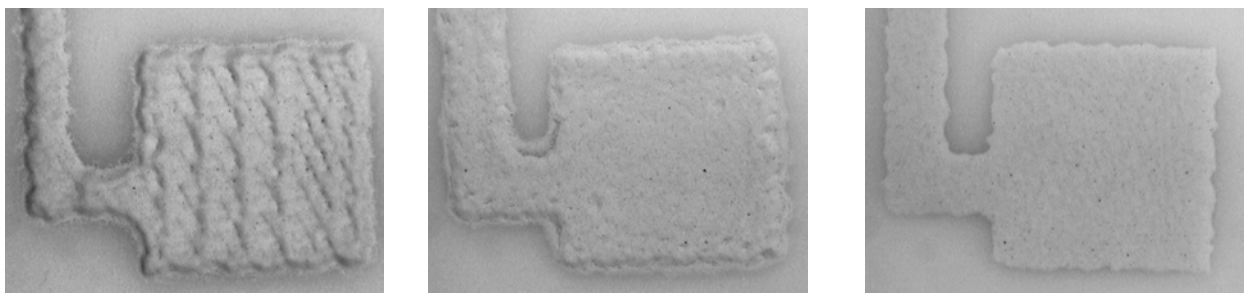
Zur Klärung der Frage, ob sich das gemessene ungünstige Viskositätsverhalten in mit diesen Bindern hergestellten Pasten widerspiegelt oder in der Feststoff-Binder-Dispersion günstigere Verhältnisse vorliegen, wurden mit zwei ausgewählten Bindern Glaspasten (gem. FK4027) hergestellt und ihr Stand- und Druckverhalten charakterisiert.

Die erhaltenen Glaspasten mit einem Glas:Binder-Verhältnis 2,1:1 waren sehr steif und wurden auch beim Walzen nicht wesentlich weicher. Nach weiterer Binderzugabe bis zu einem Verhältnis von 1,6:1 wurden die Pasten geschmeidiger. Beim Stehen der Pasten von ca. ½ Stunde wurde ein flüssiger Rand beobachtet – die Paste blutete aus.

Beim Drucken (24 h nach der Herstellung) traten Probleme auf. Trotz sorgfältiger Durchmischung der Pasten vor dem Druck waren sie sehr steif und klebten am Raket. Die Pasten mussten vor jedem Druck neu auf das Sieb aufgebracht werden. Die Pasten nivellierten schlecht, die Druckränder waren unscharf und die Bilder zum Teil nicht vollständig ausgedruckt. Deutlich erkennbar war vor allem bei der Paste WV055 (Binder: WIPF-029) die Siebstruktur. Nach dem Brennen waren die Oberflächen glasiert. Bei WV055 traten sehr große Löcher auf.

Einen Vergleich der Druckbilder der getrockneten Schichten (wasserverdünnbare Pasten und Standardpaste) zeigt **Abb. 9**.

Die untersuchten Bindemittel auf der Basis von modifizierten Polyvinylalkoholen sind aufgrund der ungünstigen Eigenschaften für den Siebdruck nicht geeignet.



WV055, getrocknet

WV056, getrocknet

FK4027, getrocknet

**Abb. 9:** Druckbilder von Pasten aus modifiziertem PVA in DEG (links, Mitte) und der nicht wasserverdünnbaren FK4027 (rechts)

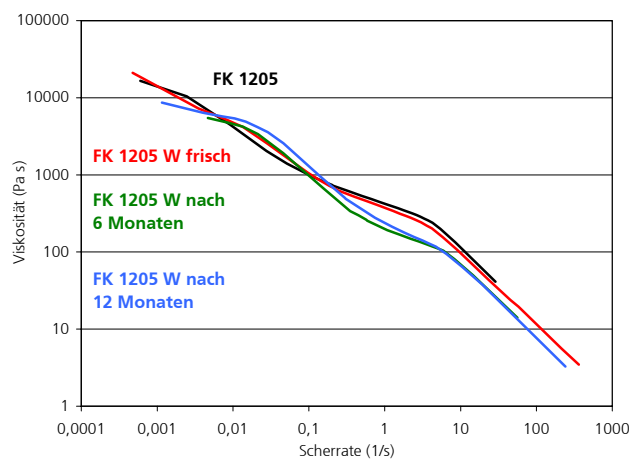
### 6.1.2 Leitpasten

Die besten Ergebnisse bzgl. Verdruckbarkeit und Schichteigenschaften wurden mit einem Binder auf Basis von Polyvinylpyrrolidon/Butylcarbitol erhalten.

Ausgehend von den guten Ergebnissen mit den Polyvinylpyrrolidonbindern wurden weitere Untersuchungen zur Lagerfähigkeit der Pasten durchgeführt. Dazu wurden die Eigenschaften der Paste nach 6 und 12 Monaten erneut ermittelt (**Tab. 6/Abb. 10**).

**Tab. 6:** Eigenschaften der gedruckten Schichten

Parameter	FK1205W frisch	FK1205W n. 6 Monaten	FK1205W n. 12 Monaten
$d_n$ [ $\mu\text{m}$ ]	45,6	46,9	45,6
$d_t$ [ $\mu\text{m}$ ]	36,9	36,5	37,0
$d_b$ [ $\mu\text{m}$ ]	17,3	17,9	18,0
Rauhigkeit $R_a$ [ $\mu\text{m}$ ]	1,2	1,3	1,3
R [ $\text{m}\Omega/\text{sq}$ ]	21,6	22,5	20,9
$F_{\text{Initial}}$ [ $\text{N}/4\text{mm}^2$ ]	33,5	32,8	33,1
$F_{100\text{h}/150^\circ\text{C}}$ [ $\text{N}/4\text{mm}^2$ ]	16,4	18,5	19,3

**Abb. 10:** Viskositätskurven (22°C)

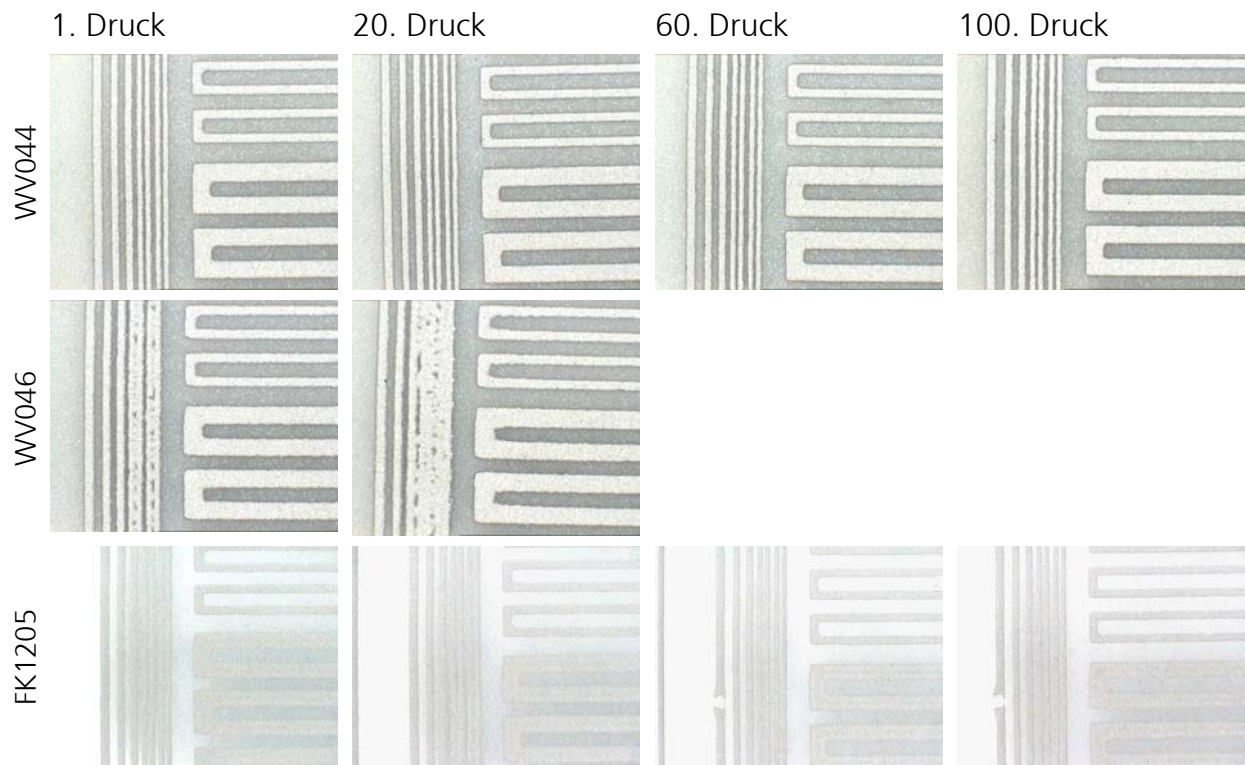
Aus **Abb. 10** wird deutlich, dass sich die Viskosität der Paste nach 6 Monaten Lagerzeit im Scherratebereich 1 ... 5 Pa s verringerte. Eine mögliche Ursache ist eine Wasseraufnahme der Paste während der Lagerung aufgrund ihrer guten Wasserlöslichkeit. Die Paste wurde somit „verdünnt“. Um einer Alterung des enthaltenen Binders vorzubeugen ist eine konsequente Lagerung der Pasten im Kühlschrank notwendig. Nach weiteren 6 Monaten Lagerzeit ist keine Veränderung der Paste zu verzeichnen. Die Verdruckbarkeit der Paste war sehr gut, die Schichten dicht und blasenfrei. Ein Vergleich der Eigenschaften vor und nach der Lagerung (**Tab. 6**) zeigt keine wesentlichen Unterschiede.

Die Paste ist somit über 12 Monate hinweg lagerfähig.

Da beim Drucken einer Paste Energie in das System eingetragen wird, können sich ihre Eigenschaften (z.B. die Viskosität) verändern. Bei Dauerdruckversuchen wurde daher die Linienauflösung von Feinlinien (100 ... 200  $\mu\text{m}$ ) im Vergleich zur FK1205 untersucht (**Abb. FhG IKTS, Abschlussbericht Metallisierungspasten Phase II, TV1, FKZ: 01RV0001**

**11).** Eine Paste, die Hydroxypropylcellulose neben Polyvinylpyrrolidon enthält (WV046), zeigte schon beim ersten Druck eine mangelhafte Linienauflösung. Nach dem 20. Druck sind die Linien so verlaufen, dass dieser Versuch abgebrochen wurde. Sehr gute Ergebnisse lieferte dagegen die Paste W044 auf Basis von PVP. Die Auflösung der Linien ist durchweg sehr gut, selbst beim 100. Druck ist die Auflösung noch besser als bei der Vergleichspaste FK1205.

Auf Grund dieser Ergebnisse wurde die Paste FK 1205W auf Basis von PVP für die Untersuchungen zur Siebreinigung und für die ökologische Bilanz ausgewählt.



**Abb. 11:** Dauerdruckversuche an WV044 (15,5PVP K90/BC), WV046 (2HPC-G/1PVP/BC) und FK1205

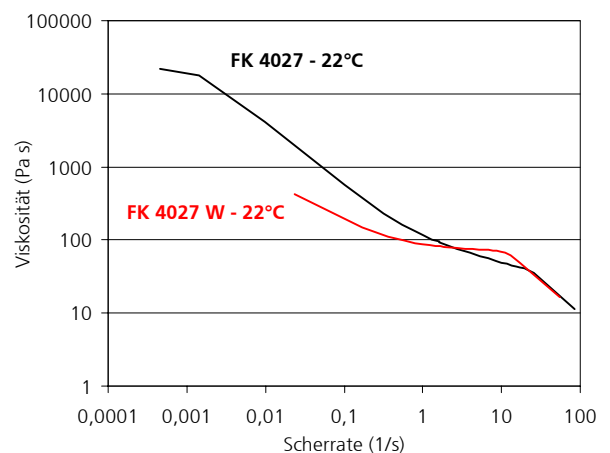
### 6.1.3 Abdeckpasten

Bei Einsatz eines Binders auf der Basis von Polyvinylpyrrolidon (PVP) werden Pasten erhalten, die vergleichbare Eigenschaften zu den konventionellen Pasten aufweisen (**Tab. 7**). Die Viskositätskurven sind jedoch unterschiedlich (**Abb. 12**). Die wasserverdünnbare Paste ändert ihre Viskosität im Scherratebereich von 1 bis 20 s<sup>-1</sup> nur in geringem Maße, während in den anderen Scherratebereichen ein Viskositätsabfall mit steigender Scherrate zu beobachten ist.

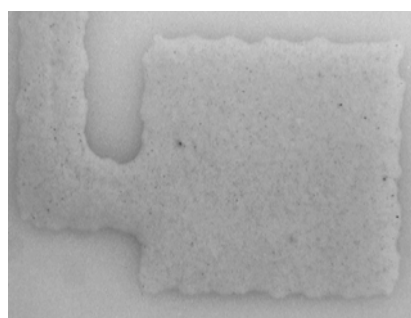
**Tab. 7:** Eigenschaften der gedruckten Schichten

Parameter	FK4027	FK4027W (WV058)
d <sub>n</sub> [μm]	36,8	34,6 ± 1,3
d <sub>t</sub> [μm]	24,4	24,5 ± 0,8
d <sub>b</sub> [μm]	13	10,1 ± 1,0
Rauhigkeit R <sub>a</sub> [μm]	0,45	0,47 ± 0,04

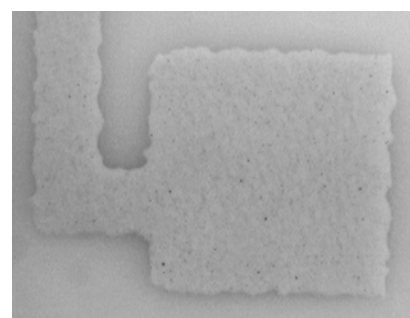
**Abb. 12:** Viskositätskurven (22°C)



**Abb. 13** zeigt die Mikroskopaufnahmen der getrockneten Schichten der wasserverdünnbaren Glaspaste und der Standardpaste im Vergleich. Der Druck erfolgte in beiden Fällen mit einem Sieb mit wasserbeständiger Siebbeschichtung. Die erhaltenen Bilder sind weitgehend übereinstimmend. Die gebrannten Schichten sind glasig.



FK4027W, getrocknet



FK4027, getrocknet

**Abb. 13:** Mikroskopaufnahmen der FK4027W (links) und FK4027 (rechts)

### 6.1.4 Widerstandspasten

Aufgrund der schlechten Verdruckbarkeit der Pasten mit HPC-, MHPC- und PVA-Binder wurden für die Widerstandspasten nur PVP-Binder getestet. Hergestellt wurde eine 100  $\Omega$ -Paste FK 9621 W sowie eine 1000 $\Omega$ -Paste FK 9631 W. In **Tab. 8** sind die erhaltenen Ergebnisse im Vergleich mit den Standardpasten dargestellt. Die erhaltenen Ergebnisse sind weitgehend vergleichbar, wobei noch Abweichungen bei der Schichtdicke auf und dem TKR-Wert auftraten. Der Widerstand und TKR werden durch die Feststoffzusammensetzung bestimmt und können nachgestellt werden.

**Tab. 8:** Eigenschaften der gedruckten Schichten

Parameter	FK 9621	FK 9621 W	FK 9631	FK 9631 W
$d_t$ [ $\mu\text{m}$ ]	20 ... 24	22,6	20 ... 24	18,8
Schwindung [%]	22 ... 26	25	22 ... 26	23,9
R [Ohm/sq]	90 ... 110	97,7	900 ... 1050	1072
TKR [ppm/K] *	-100 ... +100	109	-100 ... +100	-19

\* Temperaturkoeffizient des Widerstandes von 25 ... 150°C

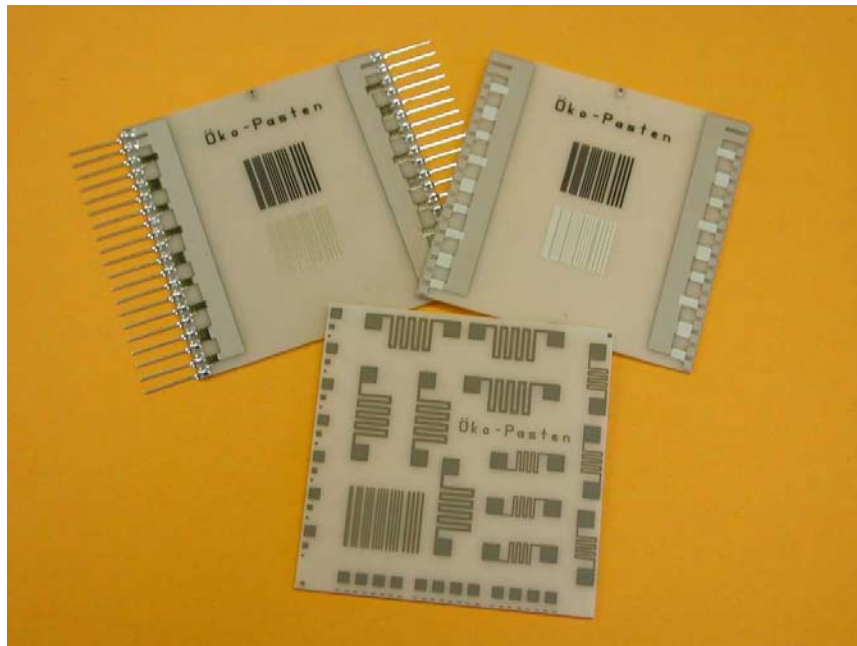
### 6.1.5 Pastentest bei Anwendern (AP 7.7)

Die entwickelte Leitpaste FK1205W, die Abdeckpaste FK4027W sowie die Widerstandspaste FK9621W wurden von der Radeberger Hybridelektronik GmbH (RHe) getestet (**Tab. 9**).

**Tab. 9:** Ergebnisse des Pastentests bei RHe

Anwender	Radeberger Hybridelektronik GmbH	
Materialien	AgPd FK 1205 W Widerstand FK 9621 W (100 Ohm/sq) Abdeckung FK 4027 W	5 Drucksiebe Typ 5 (Koenen GmbH) AlN-Substrate 2"x2" (CeramTec)
Ergebnisse	<ul style="list-style-type: none"> <li>• gute Verdruckbarkeit aller 3 Pasten</li> <li>• gute Linienauflösung (FK 1205 W)</li> <li>• Problemloses Reinigen der Siebe mit Wasser</li> <li>• Die Eigenschaften der gebrannten Schichten wichen z.T. von Datenblattangaben ab (Diese Unterschiede werden auch bei den nicht wasserverdünnbaren Pasten beobachtet und sind auf die Unterschiede im Verarbeitungsprozess IKTS –Rhe zurückzuführen.)</li> </ul>	

Die Aussagen zum Druckverhalten der Firma RHe werden als Anhang separat beigefügt (Anhang 1).



**Abb. 14:** AIN-Pastensystem mit wasserverdünnbaren Pasten



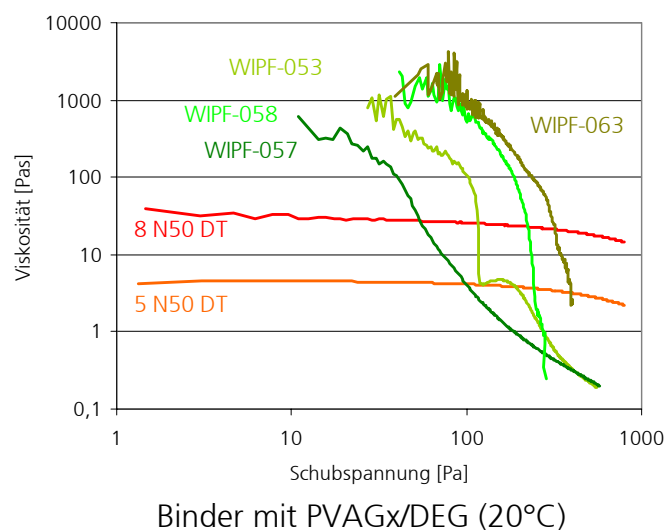
## 6.2 Multilayersystem (H<sub>2</sub>O) für AIN (AP 7.3)

### 6.2.1 Auswahl eines Druckträgers

In Zusammenarbeit mit dem IPF Dresden wurden modifizierte Polyvinylalkohole für den Einsatz in Pasten untersucht (vgl. Abschnitt 6.1.1.5).

Alle vom IPF bereitgestellten Bindemittel waren Gele, die sich nur durch Rühren oder Schütteln verflüssigten bzw. sich auch nach dem Energieeintrag nicht verflüssigten. Auf Grund ihrer hohen Ruheviskosität ist für eine ordnungsgemäße Spaltfüllung im Rheometer der Auftrag der Proben auf die geheizte Messplatte erforderlich. Durch die Verfestigung beim Abkühlen können trotzdem Inhomogenitäten in der Spaltfüllung auftreten. Bis zu relativ hohen Schubspannungen kommt keine Fließbewegung zustande, aber nach Überschreiten der Fließgrenze erfolgt eine sprungartige Viskositätsabnahme. Die Viskositätskurven ausgewählter Polymerlösungen sind in **Abb. 15** dargestellt.

**Abb. 15:** Viskositätskurven der Standardbinder und ausgewählter



Mit diesen Bindemitteln hergestellte Pasten zeigen kein Fließverhalten, das den Anforderungen an eine Siebdruckpaste genügt. Das mangelhafte Fließverhalten im Druckscherratebereich führt durch Druckaussetzer zu stark gestörten Leiterzügen.

## 6.2.2 Pastenherstellung

### 6.2.2.1 Wolframpasten für Siebdruck auf AlN-Folie

Zur Klärung der Frage, ob sich das gemessene ungünstige Viskositätsverhalten in mit diesen Bindern hergestellten Pasten widerspiegelt oder in der Feststoff-Binder-Dispersion günstigere Verhältnisse vorliegen, wurden mit ausgewählten Bindern basierend auf PVAG/DEG-Bindemitteln sowie PVAG/HPC/DEG-Bindemitteln W-Metallisierungspasten hergestellt und ihr Stand- und Druckverhalten charakterisiert.

Zur Untersuchung des Verhaltens von Siebdruckpasten basierend auf PVAG/DEG-Bindemitteln wurde das System W-Metallisierungspasten ausgewählt.

Standard-Feststoffgemisch: W [90%] (HC70S) / AlN [10%] (HCST grade C)

♣ = Einzelproben mit W (5 µm alfa), bzw. mit AlN / Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Folienpulver]

Technologie: Handanpastung (Ölwerttechnik); Walzenstuhl

Die Details zur Bezeichnung, zur Pastenzusammensetzung und zum Pastenverhalten sind in der **Tab. 10** zusammengestellt.

Zur Untersuchung des Verhaltens von Siebdruckpasten basierend auf PVAG/HPC/DEG-Bindemitteln wurde analog das System W-Metallisierungspasten ausgewählt.

Feststoffgemisch: W [90%] (HC70S) / AlN [10%] (HCST grade C)

Technologie: Handanpastung (Ölwerttechnik); Walzenstuhl

**Tab. 10:** Wolframpasten mit PVAG-Bindemitteln

Pasten-Nr.	Bindemittel		Mahlfeinheit [µm]	Pastenzustand 24h nach Walzen und Intensivrühren	Druckverhalten Druckbarkeit, Druckbild
	PVAGx / c *)	Anteil (ma-%)			
mp104	PVAG10 / 4.5	14.8		fließendes Gel; starker LM-Austritt, Separation von AIN	zu flüssig;
mp104-2	PVAG10 / 4.5	11.9	19 ... 8	festes Gel, LM-Austritt, Separation von AIN	nicht gedruckt
mp105	PVAG10 / 7.5	16.8	9 ... 5	stehendes Gel; LM-Austritt, Separation von AIN	nicht gedruckt
mp105-2	PVAG10 / 7.5	13.6	15 ... 6	stehendes Gel; sehr geringe Separation	nicht gedruckt
mp106	PVAG15 / 7.5	13.5	15 ... 5	stehendes Gel; geringe Separation von AIN-Disp.	1. Druck: Auflösung ausreichend; keine Defekte; nach 3 Drucken mangelhafte Auflösung
mp106-2	PVAG15 / 7.5	14.1	10 ... 8	stehendes Gel; sehr geringe Separation von AIN-Disp.	nicht gedruckt
mp111♣ W[5µm,alfa]	PVAG15 / 7.5	10.6	20	flüssig; starke Separation von AIN	zu flüssig;
mp111-2♣ W[5µm,alfa]	PVAG15 / 7.5	7.7		flüssig; starke Separation von AIN	Defekte im Druckbild der 100 µm-Linien.
mp112♣ Folienpulver	PVAG15 / 7.5	15.5	20	stehendes Gel; geringe Separation von AIN	beim Homogenisieren relativ flüssig ; anfänglich keine Druckdefekte; nach 3 Drucken mangelhafte Auflösung
mp112-2♣ Folienpulver	PVAG15 / 7.5	14.3		stehendes Gel; geringe Separation von AIN	1. Druck: Auflösung ausreichend; keine Defekte; nach 3 Drucken mangelhafte Auflösung
mp107	PVAG20 / 6	13.6	12 ... 5	stehendes Gel; starke Separation, fließende AIN-Dispersion an der Oberfläche	nicht gedruckt

**Tab. 10:** Wolframpasten mit PVAG-Bindemitteln (Fortsetzung)

Pasten- Nr.	Bindemittel		Mahl- feinheit [µm]	Pastenzustand 24h nach Walzen und Intensivrühren	Druckverhalten Druckbarkeit, Druckbild
	PVAGx / c *)	Anteil (ma-%)			
mp108	PVAG20 / 10	12.7	8 ... 5	stehendes Gel; geringe Separation von AIN	Auflösung gut, Defekte bei 100 µm-Linien. Nach Standzeit stärkere Scherverdünnung beim Drucken (schlechtere Auflösung)
mp108-2	PVAG20 / 10	13.5		stehendes Gel; geringe Separation von AIN	nicht gedruckt
mp108-3	PVAG20 / 10	14.4		stehendes Gel; geringe Separation von AIN	nicht gedruckt
mp109	PVAG25 / 8	12.4	10 ... 5	stehendes Gel; starke Separation, fließende AIN-Dispersion an der Oberfl.	nicht gedruckt
mp110	PVAG25 / 10	12.5	15 ... 8	stehendes Gel; geringe Separation von AIN	Auflösung gut, Defektandeutung bei 100 µm-Linien, mit zunehmender Zahl der Druckschritte zunehmende Pastenverdünnung, abnehmende Linienauflösung..
mp110-2	PVAG25 / 10	13.5	15 ... 8	stehendes Gel; starke Separation von AIN-Disp.	nicht gedruckt
mp101♣ Folienpulver	Standardpaste	12.0	20 ... 5	zähfließende Paste; keine Separation von LM oder AIN	Auflösung ausreichend, bessere Nivellierung, aber deutliche Linienverbreiterung
mp113	PVAG25/HPC-G/ 9 [95/5]	13.5		zähe nicht fließende Paste	beim starken Rühren fließfähige Paste

\*) x = PVA-Glycidol-Verätherungsgrad; c = PVAG-Konz. in DEG [ma-%]

### 6.2.2.2 Pastenrheometrie

Die Testpasten wurden auf eine siebdruckrelevante Viskosität nach dem Walzen (vollständiger mechanischer Strukturabbau) eingestellt (visuelle Beurteilung).

Beim Stehen entmischen sich diese Dispersionen mehr oder weniger stark (Ausbluten einer flüssigen AlN-Dispersion), bevor sich die Pastenviskosität sehr stark bis zur Bildung nur noch wenig oder nicht mehr fließender Zustände erhöht.

Die Gelstrukturen sind sehr labil und lassen sich schon durch geringe mechanische Kräfte (Aufstoßen, Schütteln) zerstören. Dadurch kommt es zu sprungartigen Änderungen der Viskosität.

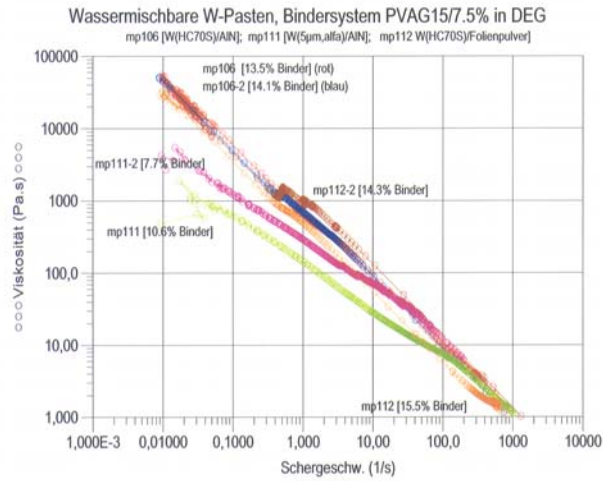
Diese Eigenschaften der PVAG-Testpasten werden bei der Messung der Fließkurven (**Abb. 16**) widerspiegelt.

Auf Grund der ausgeprägten Gelbildung erfordern auch die Pasten relativ hohe Schubspannungswerte zur Überwindung der Fließgrenze.

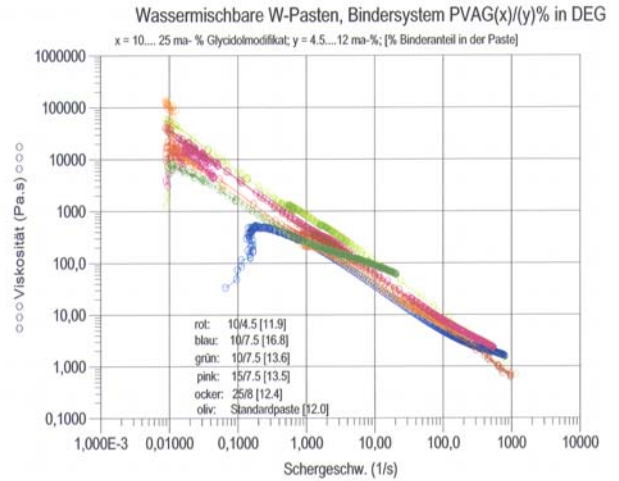
Nach Überschreiten dieser Belastung erfolgt ein sehr rascher und weitgehender Strukturabbau, so dass die Pastenviskosität sehr niedrige Werte erreicht.

In der **Abb. 16a – d** sind die Viskositätskurven einer Reihe von wassermischbaren W-Pasten unterschiedlicher Feststoff- und Bindertypen und variierenden prozentualen Zusammensetzungen dargestellt. Die bei der Rheometrie der Binder diskutierte Problematik einer reproduzierten Spaltfüllung tritt bei den Pasten auf Grund der höheren Ausgangsviskosität noch stärker auf, so dass die Messergebnisse relativ unsicher und für eine statistische Absicherung sehr viele Messungen erforderlich sind.

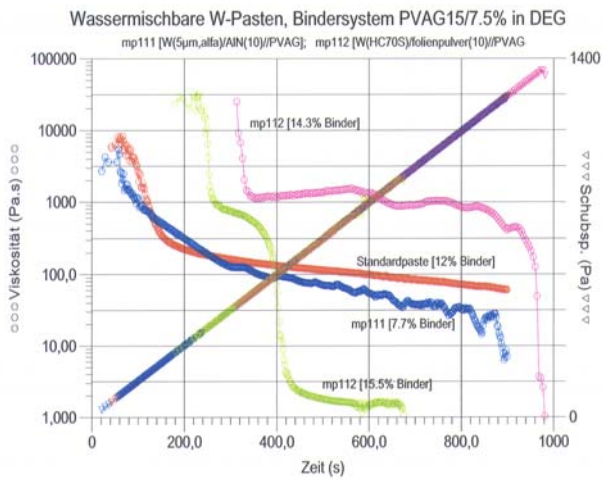
In einigen Fällen wurde die Fließgrenze bis zur gerätetechnischen Schubspannungsgrenze nicht erreicht, aber durch manuell ausgelöste Kegeldrehung das Fließen der Paste im Messspalt ausgelöst (s. **Abb. 16 e, f**).



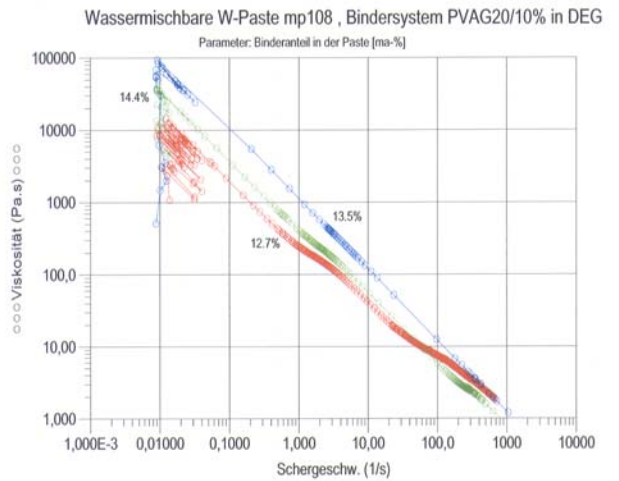
a



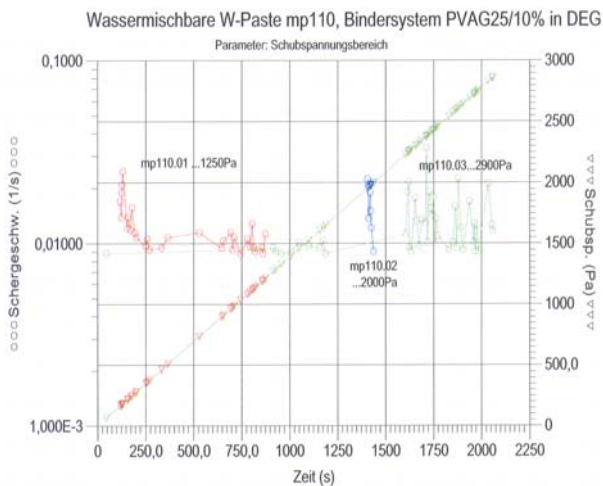
b



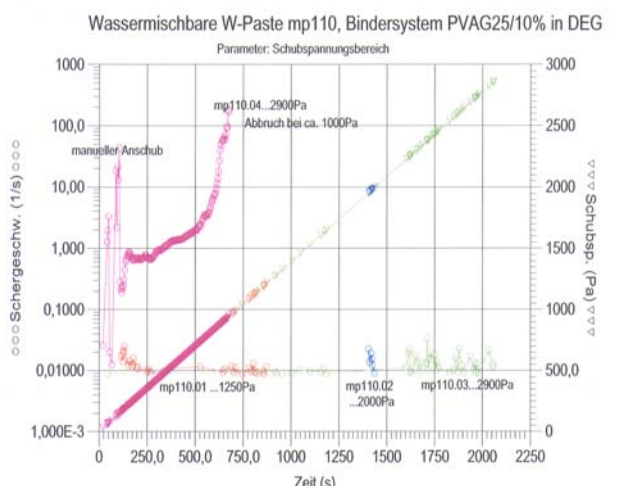
c



d



e

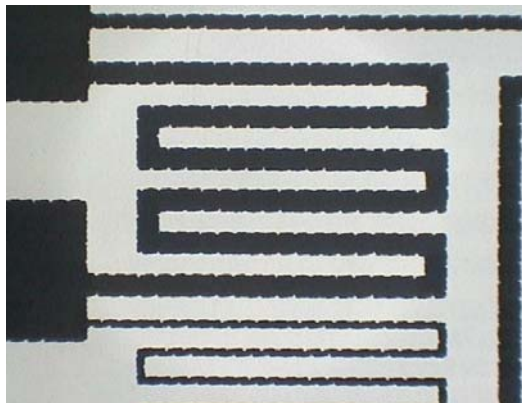


f

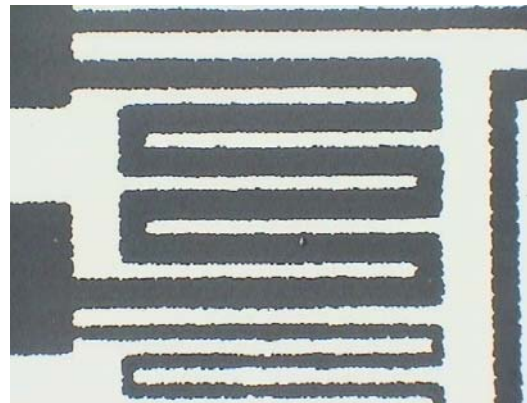
**Abb. 16:** Viskositätskurven wassermischbarer W-Pasten mit PVAG / DEG – Bindemitteln (22°C)

### 6.2.2.3 Druckverhalten

Nach vorsichtigem, belastungsarmen Pastenauftrag auf das Sieb sind erste Drucke mit den Pasten möglich. Im belasteten Zustand, der sich beim Siebdruck wie beim intensiven Rühren einstellt, geht das siebdruckrelevante Verhalten der Pasten verloren. Es kommt zu Verschmutzungen der Siebunterseite und einer Verminderung der Linienauflösung. Eine Siebreinigung verbessert die Druckqualität wieder, ist aber jeweils nach nur 3-4 Folgedrucken erneut erforderlich. In den **Abb. 17 und 18** sind die entsprechenden Druckergebnisse für Standardpaste und wassermischbare W-Pasten vergleichsweise dargestellt.

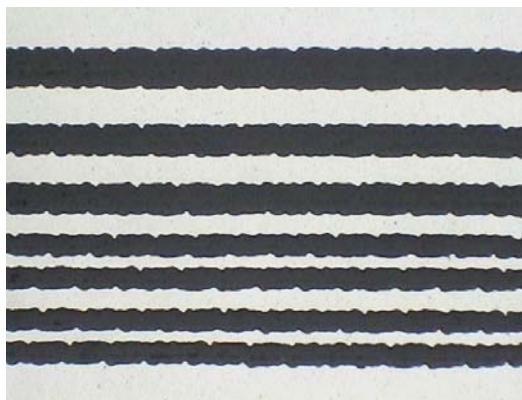


Standardpaste

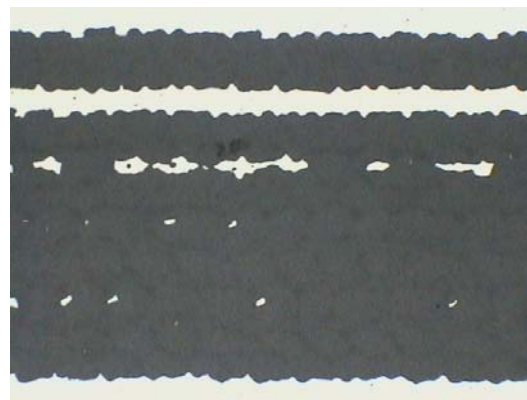


Paste mit PVAG / DEG - Bindemittel

**Abb. 17:** Druckstrukturen von Wolfram-Pasten (Anfangsdrucke)



Standardpaste



Paste mit PVAG / DEG - Bindemittel

**Abb. 18:** Druckstrukturen von Wolfram-Pasten (nach 10 ... 20 Drucken)

Die Analyse des rheologischen Verhaltens und des Druckverhaltens der präparierten Pasten zeigt, dass die W-Pasten auf der Basis der präparierten PVAG/DEG-Bindemittel auf Grund

der sich bildenden labilen Gelstruktur die Anforderungen an eine gut verdruckbare Paste nicht erfüllen.

Die Untersuchungen wurden deshalb auf Bindermischungen mit wassermischbaren Cellulosederivaten (HPC) erweitert. Die Paste basierend auf einem PVAG/HPC/DEG-Bindemittel hat eine hohe Fließgrenze (rheometrisch 1205 Pa) und wird nach deren Überschreiten sehr rasch scherverdünnung. Ab ca. 1400 Pa treten Störungen der Spaltfüllung ein, die keine korrekte Messung mehr erlauben.

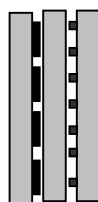
Die Degradation der Pastenstruktur beim Drucken verläuft jedoch nicht so weitgehend wie bei reinen PVAG / DEG – Pasten. Infolgedessen deutete sich bei den ersten Drucktests eine verbesserte Linienauflösung an, Dauerdruckversuche führten jedoch zu analogen Ergebnissen der Pasten basierend auf PVAG/DEG-Bindemitteln.

Die wassermischbaren Bindersysteme auf der Basis von PVA-Polymeren haben in allen geprüften Modifikationen nicht zu Pasten mit siebdruckrelevanten Eigenschaften geführt. Die Gelzustände dieser Bindemittel sind entweder zu ausgeprägt (kein ausreichendes Druck- und Nivellierverhalten der Pasten) oder brechen in einem zu geringen Schubspannungsbereich unter Bildung sehr niedrig viskoser Dispersionen zusammen (unsaubere Drucke, zu geringe Linienauflösung).

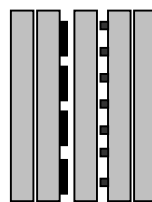
### 6.2.3 Sinterung metallisierter AlN (H<sub>2</sub>O)-Folien

Ausgewählte W-Metallisierungspasten (Standardpasten und wassermischbare Pasten) wurden als Strichraster auf (50 x 50) mm Folien gedruckt, wobei keine folienbedingten Probleme auftraten, und gekreuzt mit Zwischen- bzw. Zwischen- und Deckfolien zu 3er bzw. 5er Paketen laminiert:

**D-N-D**



**N-D-N-D-N**



D = bedruckte Folie; N = unbedruckte Folie



Auch unter intensiveren Bedingungen (Laminationsdruck 300 bar) präparierte Proben ergeben wie die unbedruckten Proben Sinterkörper, die Delaminationszonen und Risse aufweisen.

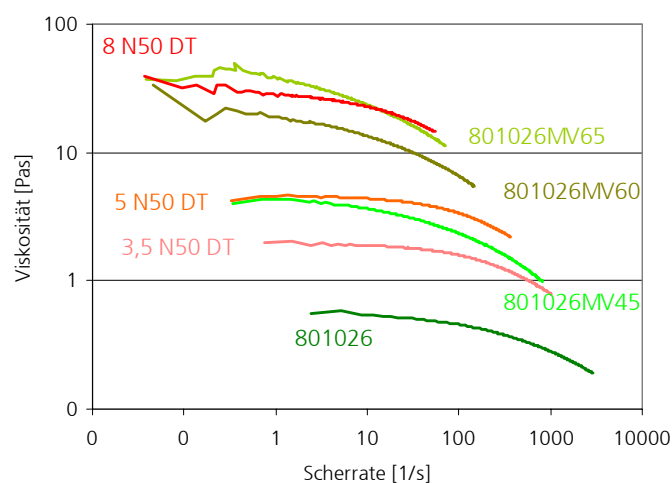
In Auswertung dieser Laminations- und Sinterversuche an den aus wässrigem Schlicker erhaltenen Ergebnissen sind weiterführende Untersuchungen zur Verbesserung der Laminatqualität bei ANCeram erforderlich.

Aufgrund dieser technischen Schwierigkeiten bei der Herstellung von wasserlöslichen Folien bei der Firma ANCeram konnten die Pasten für AlN-Multilayer nicht entwickelt und angepasst werden. Für diese zu entwickelnden Pasten stehen die wasserlöslichen Druckträger PVP/BC und modifiziertes 801026 zur Verfügung.

## 6.3 LTCC-Multilayersystem (AP 7.4)

### 6.3.1 Auswahl eines geeigneten Druckträgers

Von den kommerziell verfügbaren bzw. am IKTS entwickelten Bindersystemen (PVP/BC bzw. HPC/BC bzw. /PD) war nur der wasserverdünnbare Druckträger 801026 für den Einsatz in LTCC-Multilayern geeignet. Im Vergleich zu den Ethylcellulosebindern (**Abb. 19**) ist dieser sehr niedrigviskos. Daher ist er für Pasten mit Feststoffen, die eine hohe Dichte aufweisen (z.B. Ag – 10,5 g/cm<sup>3</sup>), nur begrenzt einsetzbar. Feststoffe mit einem hohen spezifischen Gewicht können sich in niedrigviskosen Druckträgern absetzen und damit zum Entmischen der Paste führen.



**Abb. 19:** Viskositätskurven von modifiziertem 801026 und Ethylcellulose-Bindern (20°C)

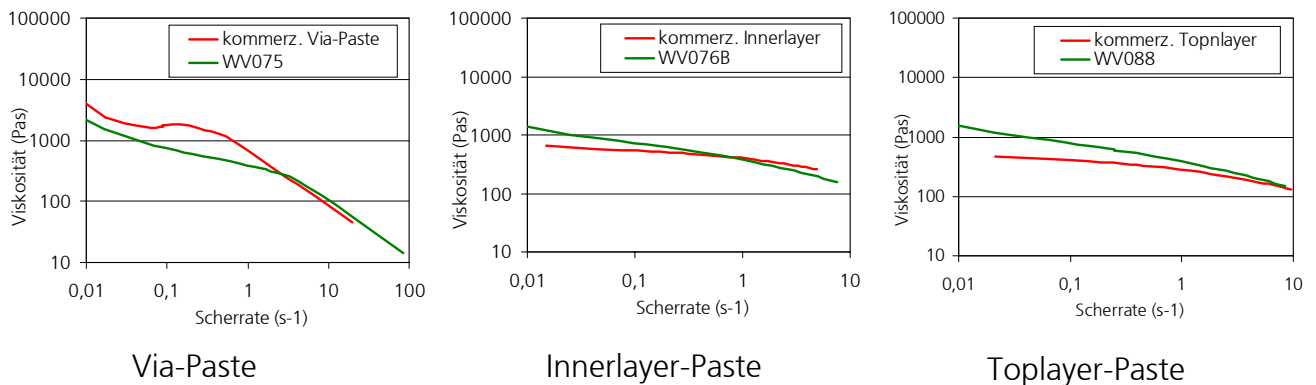
Für den Einsatz mit LTCC-Folien ist es notwendig, verschiedene Pasten (Ag, AgPd, RuO<sub>2</sub>,...) zu entwickeln, die nach ihrem Feststoffgehalt und Einsatzgebiet (Via- oder Innerlayer-Paste) Druckträger mit verschiedenen Viskositäten benötigen.

Aus diesem Grund wurden Versuche durchgeführt, um die Viskosität des Binders Degussa 801026 zu erhöhen. Aus **Abb. 19** wird deutlich, dass es durch die schrittweise Erhöhung der Viskosität des Binders prinzipiell möglich ist, nahezu äquiviskose Binder im Vergleich zur Ethylcellulose (EC) herzustellen.

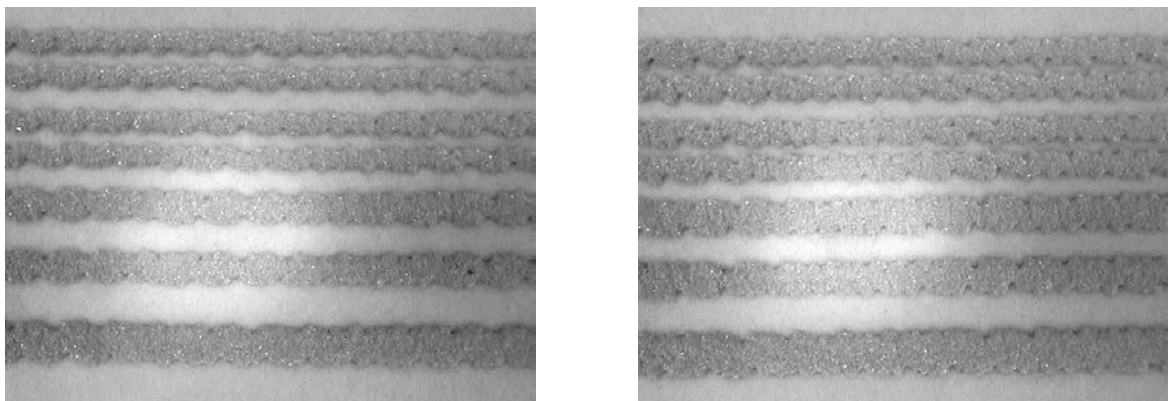
### 6.3.2 Herstellung von LTCC-Pasten

Mit wasserverdünnbaren Bindern sollte eine Via-, eine Innerlayer- und eine Toplayerpaste entwickelt werden, wobei modifizierte Binder 801026MV65 und 801026MV75 eingesetzt wurden.

Um eine vergleichbare Verdruckbarkeit der Pasten zu erreichen, sollten erfahrungsgemäß die zu entwickelnden Pasten bei bestimmten Scherraten ähnliche Viskositäten haben wie die Vergleichsmuster. **Abb. 20** zeigt die Viskositätskurven der kommerziellen Pasten im Vergleich zu den entwickelten wasserverdünnbaren Pasten. Die angestrebten Viskositätsbereiche konnten für die neu entwickelten Pasten erreicht werden.



**Abb. 20:** Vergleich der rheologischen Eigenschaften kommerzieller und wasserverdünnter LTCC-Pasten (22°C)



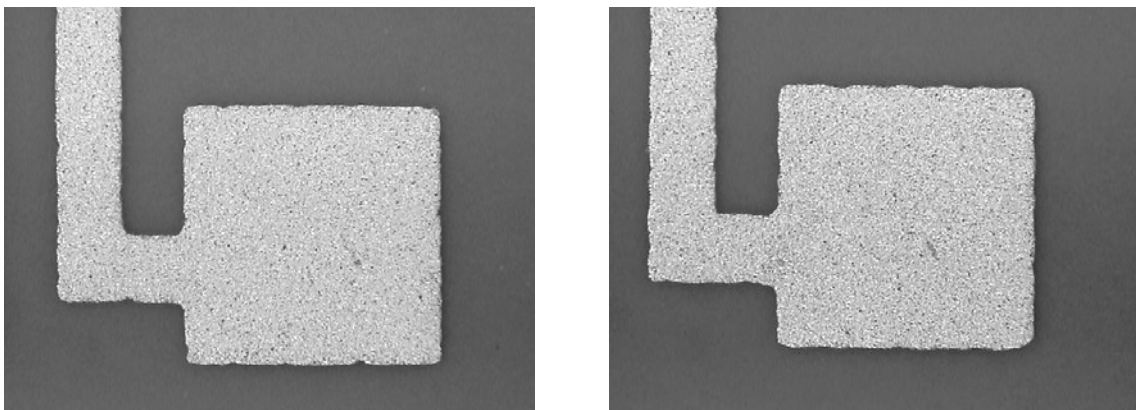
**Abb. 21:** Feinlinienstruktur der Via-Paste beim 1. (links) und 10. Druck (rechts)

Für die Via-Paste, die kleinste Durchkontaktierungen ausfüllen muss, wurde die Veränderung des Druckverhaltens und des Druckbildes in Abhängigkeit von der Anzahl der Drucke untersucht. **Abb. 21** zeigt die erhaltenen Bilder der Feinlinienstruktur des 1. und 10.

Druckes. Es ist zu erkennen, dass die Auflösung der Feinlinien beim 10. Druck nachlässt, die Paste wird zudem während des Druckens etwas krümelig.

Druckversuche wurden auch mit der Innerlayer-Paste durchgeführt. Die kommerzielle und die wasserverdünnbare Paste wurden jeweils auf die grüne Folie gedruckt und anschließend gebrannt. In **Abb. 22** ist zu sehen, dass sich die Druckbilder nicht unterscheiden. Beide Pasten waren geschmeidig und gut verdruckbar.

Analoge Ergebnisse wurden für eine Toplayer-Paste erhalten.



**Abb. 22:** gebrannte Schichten der kommerziellen (links) und der wasserverdünnbaren Innerlayerpaste (rechts)

### 6.3.3 Herstellung von LTCC-Multilayer

Es wurden parallel 3 und 5 lagige Substrate mit Du Pont Referenzpasten sowie den entsprechenden IKTS-WV-Pendants hergestellt. In der Verarbeitung wurden keine Unterschiede zwischen den Standardpasten und den wasserverdünnbaren Systemen festgestellt. Dies betrifft die Verdruckbarkeit (es war keine Variation der Siebdruckparameter notwendig, die Pasten zeigten gleiches Nivellierverhalten und gleiche Linienauflösung), sowie die Viafüllparameter (Fülldruck und -zeit).

Es konnten keine Wechselwirkungen zwischen den Organikbestandteilen der WV-Pasten und dem ungebrannten LTCC festgestellt werden.

Nach dem Einbrand wird die gute Anpassung der WV-Pasten an das Schwindungsverhalten des verwendeten LTCC-Systems deutlich (Planarität der Substrate entspricht den Referenzwerten).

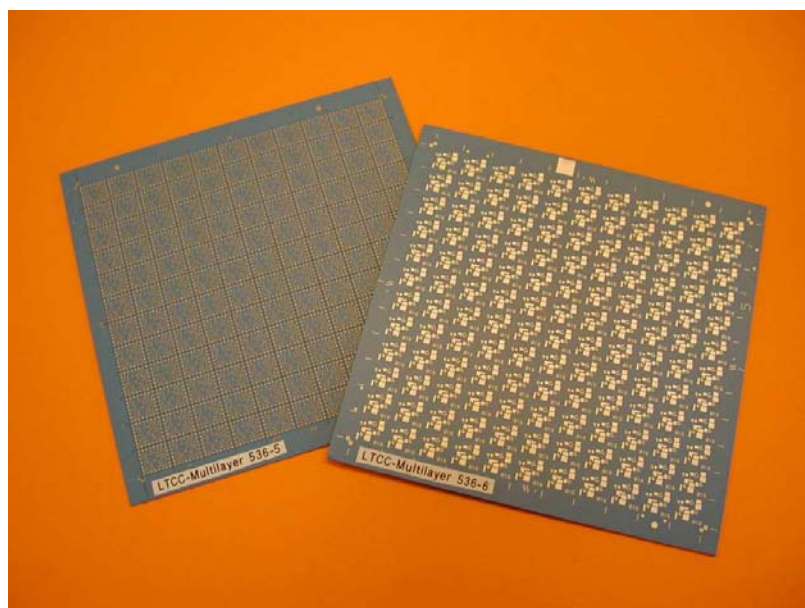
### 6.3.4 Pastentest bei Anwendern

Die entwickelten LTCC-Pasten (Via-, Innerlayer- und Toplayerpaste) wurden von der VIA electronic GmbH getestet und Multilayer hergestellt. Die Ergebnisse werden in **Tab. 11** dargestellt.

**Tab. 11:** Ergebnisse des Pastentests bei Via electronic

Anwender	VIA electronic GmbH	
Materialien	Via LTCC 075 W Innerlayer LTCC 076 W Toplayer LTCC 088 W	Drucksiebe (Koenen GmbH)
Ergebnisse	<ul style="list-style-type: none"><li>• gute Verdruckbarkeit der Inner- und Toplayer-Paste</li><li>• gute Konturenschärfe</li><li>• Keine Auffälligkeiten beim Laminieren und Sintern</li><li>• Gute Lötbarkeit</li><li>• Praktikable Siebreinigung</li> <li>• Veränderung der Via-Paste bei längerer Verweilzeit im Sieb (wird „kittig“)</li><li>• Haftung der AT-Coupons an der Schablone beim Füllen der Vias</li></ul>	

Ein detaillierter Bericht ist als Anlage beigefügt (Anhang 2).



**Abb. 23:** LTCC-Multilayer mit wasserverdünnbaren Pasten

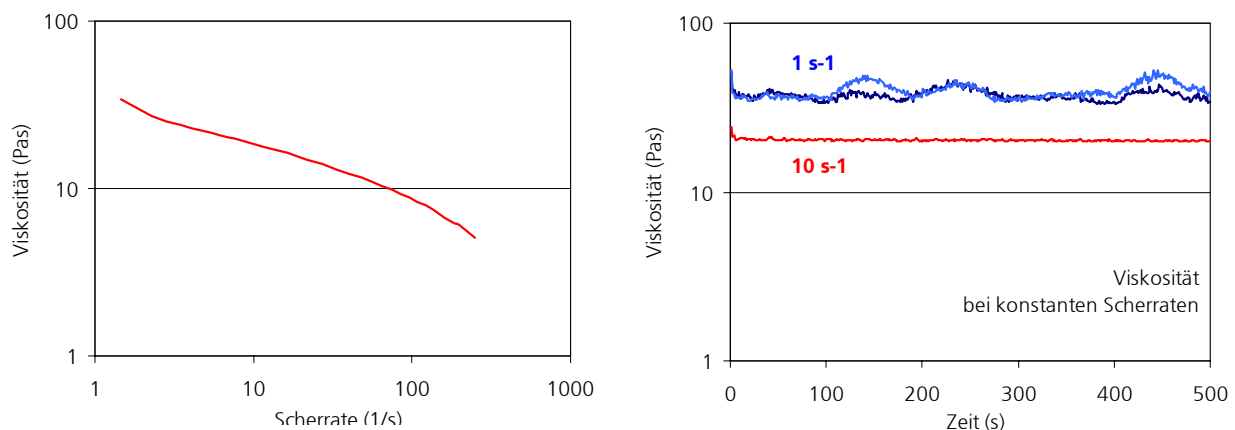
## 6.4 Active Metal Brazing (AMB) Paste (AP 7.5.1)

### 6.4.1 Auswahl eines geeigneten Druckträgers

Von den kommerziell verfügbaren bzw. am IKTS entwickelten Bindersystemen (PVP/BC bzw. HPC/BC bzw. /PD) war nur der modifizierte wasserverdünnbare Druckträger 801026 für den Einsatz in LTCC-Multilayern geeignet (vgl. Abschnitt 6.3.1).

### 6.4.2 Charakterisierung einer Vergleichspaste

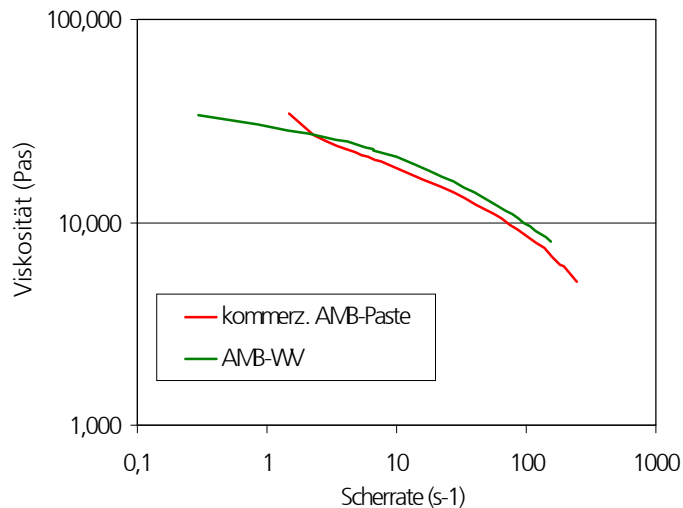
Ziel war die Entwicklung einer wasserverdünnbaren Aktivlotpaste (AMB). Dazu wurde zu Beginn eine entsprechende Vergleichspaste charakterisiert. Die Viskositätskurven sind in **Abb. 24** dargestellt. Die Aktivlotpaste zeigt im Scherratebereich von  $1,5 \dots 250 \text{ s}^{-1}$  ein stetiges Absinken der Viskosität von 35 auf 5 Pas. Die Paste weist einen Metallgehalt von 86% auf (Lotzusammensetzung 64,8% Ag, 25,2% Cu, 10% Ti). Die Dichte beträgt  $3,9 \text{ g/cm}^3$ . Der Schmelzbereich liegt bei  $780 - 805^\circ\text{C}$  und die Löttemperatur bei  $850 - 950^\circ\text{C}$ .



**Abb. 24:** Rheologische Eigenschaften der kommerziellen AMB-Paste ( $22^\circ\text{C}$ )

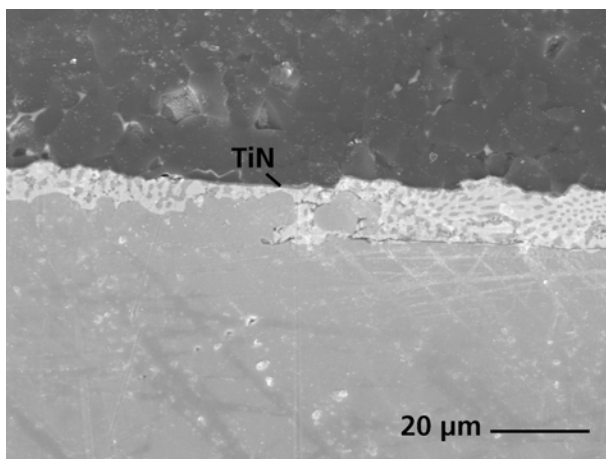
### 6.4.3 Herstellung der AMB-Paste

Die entwickelte wasserverdünnbare AMB-Paste weist vergleichbare rheologische Eigenschaften zur kommerziellen Paste auf (**Abb. 25**). Die Paste ist geschmeidig auch bei längerer Aufbewahrung.

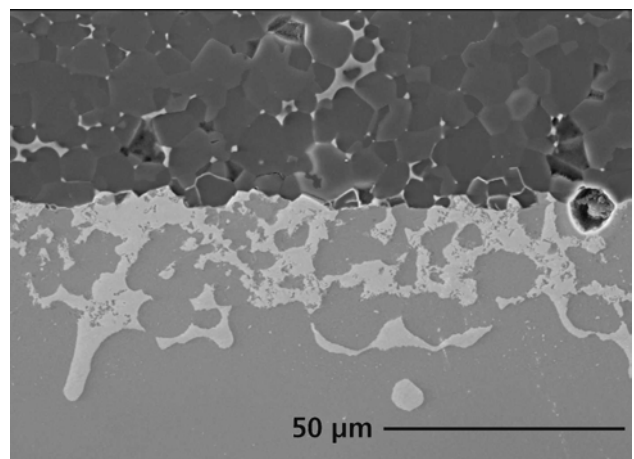


**Abb. 25:** Vergleich der rheologischen Eigenschaften der kommerziellen und der wasserverdünnbaren AMB-Paste (22°C)

Mittels REM-Untersuchungen wurde an den Schlifften gebondeter Probekörper die Bondverbindung Keramik/Kupfer untersucht (**Abb. 26**). Es wird deutlich, dass die entwickelte AMB-Paste eine gute Verbindung der Materialien ermöglicht, auch wenn die TiN-Schicht zwischen AlN und Kupfer nicht so ausgeprägt ist wie bei Standardpasten. Dies wirkt sich nicht nachteilig auf die Bondverbindung aus.



Standardpaste



Wasserverdünnbare AMB-Paste

**Abb. 26:** Grenzflächen AlN/Cu nach dem Lötprozess

#### 6.4.4 Pastentest bei Anwendern

Ein Test der Fa. ANCCeram ergab eine gute Verdruckbarkeit der Paste. Insgesamt wurden 4 Teile gedruckt und gelötet. Jedoch hat bei 3 Teilen das Kupfer nicht gebondet, ein Teil war gut. Alle Teile wurden gleich behandelt und miteinander gelötet. Ursache für den Ausfall sind Probleme mit dem Lötöfen (Dichtheit) der Firma. Die Bondverbindung weist eine gute Qualität auf.

**Tab. 12:** Ergebnisse des Pastentests bei ANCCeram

Anwender	ANCCeram GmbH
Materialien	AMB-Paste      AMB 087 W
Ergebnisse	<ul style="list-style-type: none"> <li>• gute Verdruckbarkeit, scharfe Konturen</li> <li>• gutes Bondverhalten im Lötprozess</li> <li>• gute Haftung zum AlN und Cu</li> <li>• problemlose Reinigung</li> </ul>



## 6.5 SOFC-Pasten (AP 7.5.2)

Entwickelt wurde ein wassermischbares Pasten-Set für die Herstellung von MEA's (membrane electrodes assemblies) zum Aufbau von Festoxid-Brennstoffzellen (SOFC).



**Abb. 27:** MEA-Aufbau

Das MEA besteht aus einer gasdichten  $O^{2-}$ -leitenden Elektrolytfolie [dotiertes Zirkonoxid; (YSZ)] und keramischen bzw. keramometallischen Elektroden. Die gasdichte Trennung der Elektrodenräume erlaubt die kontrollierte Energiegewinnung aus der Wasserstoff/Sauerstoff-Redoxreaktion.

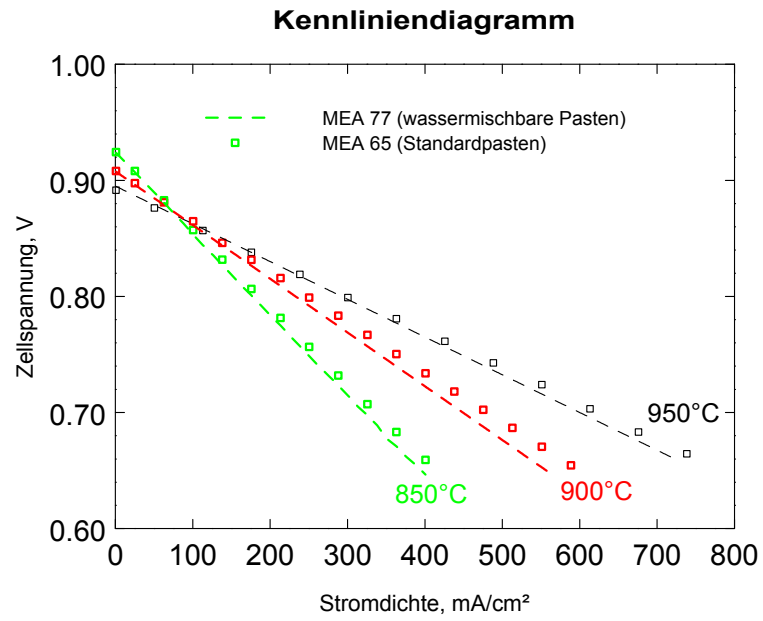
Die Gestaltung der Phasengrenzflächen im MEA und die Porosität der Elektroden sind wesentliche Steuerelemente für die ablaufenden elektrochemischen Prozesse und bestimmen die zu erzielenden Leistungen der Zellen.

Entwickelt wurden wasserverdünnbare Katodenpasten (ULSM, La-Sr-Manganat, Siemens), Interlayerpasten (ULSM / 8-YSZ (yttriumstabilisiertes Zirkonoxid, Tosoh) sowie eine Anodenpaste (NiO / 8-YSZ). Die eingesetzten wasserverdünnbaren Bindemittel waren Polyvinylpyrrolidonlösungen in Butylcarbitol

Die entwickelten Mischkathoden- und Anodenpasten haben für die Applikation relevante Eigenschaften. Sie sind lagerstabil und es wird keine Entmischung und Sedimentation der dispersen Phase beobachtet. Die getrockneten Schichten waren rissfrei und wiesen nach der thermischen Schichtformierung eine optimale Schichtporosität auf.

Die Kontrolle der MEA-Qualität erfolgte durch die elektrochemische Charakterisierung an einem entsprechend entwickelten Messplatz mit automatisiertem Prozessablauf zur Aufnahme der Kennlinie (Stromdichte-Spannungs-Relation).

Die Kennlinien der mit den unterschiedlichen Pastensystemen hergestellten MEA's sind nahezu identisch (s. **Abb. 28**).



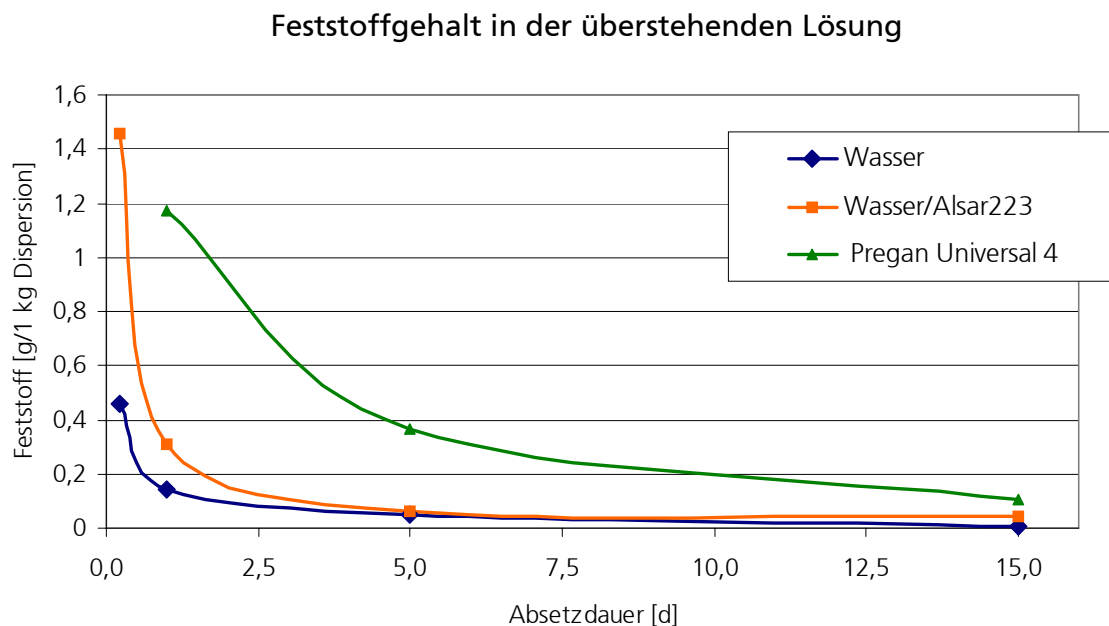
**Abb. 28:** Stromdichte-Spannungs-Charakteristik von mit Standardpasten bzw. wassermischbaren Pasten präparierten MEA's

## 6.6 Reinigung und ökologische Bilanz (AP 7.6)

### 6.6.1 Siebreinigung/Reinigungskonzept

Im Rahmen des Projektes sollte die Reinigung der von der Fa. Koenen entwickelten Siebe nach dem Druck von wasserverdünnbaren Pasten getestet werden.

Ein Dispergier- und Sedimentationstest lieferte Informationen über das Absetzverhalten der wasserverdünnbaren Paste FK 1205 W in verschiedenen Reinigungsmitteln. Dazu wurden in Anlehnung an die Abschätzung im Vorhaben 1 (Verdrucken von 1kg Paste, 50 Drucke, 6 l Reinigungsmedium) entsprechende Mengen der wasserverdünnbaren Paste in verschiedenen Reinigungsmitteln dispergiert. Nach einer Absetzdauer von 5 Stunden, 1 Tag, 5 Tagen und 15 Tagen wurden Proben aus der überstehenden Lösung entnommen und auf ihren Feststoffgehalt überprüft (**Abb. 29**).



**Abb. 29:** Sedimentationstest der FK 1205 W in verschiedenen Reinigungsmitteln

Bei einem Eintrag von 11,7 g Paste in 2 kg entionisiertes Wasser setzten sich innerhalb von 5 Stunden 89% der Feststoffe am Boden ab. Nach 1 Tag waren nur noch 3,4% der Feststoffe in der überstehenden Lösung und nach 15 Tagen sind es weniger als 0,2%. Bei Zusatz des Sprüh-Reinigungsmittels Alsar (5 Ma-% in Wasser) verläuft die Sedimentation deutlich langsamer. Alsar 223 wirkt als Schmutzträger, wodurch die Schwebstoffe länger in der Lösung gehalten werden. Nach einer Absetzdauer von 15 Tagen ist noch 1% des wasserunlöslichen Feststoffes in der überstehenden Lösung enthalten.

Ein Vergleich mit dem in der Industrie üblichen Reinigungsmittels Pregan Universal 4 ergab, dass hier die Sedimentation deutlich verzögert wird. Des weiteren wird durch leichte Bewegung sofort wieder ein Teil der bereits abgesetzten Pastenbestandteile aufgewirbelt, so dass ein Abtrennen der überstehenden Lösung vom Sumpf erschwert wird. Weitere Nachteile von Pregan Universal 4 sind der unangenehme Geruch und niedrige Flammpunkt, der die Handhabung erschwert (Explosionsschutz).

Weiterführend wurde in einer Siebwaschanlage Typ 355/Ex (Badvolumen ca. 20 l) die Reinigung der mit Paste verunreinigten Siebe mit Wasser bzw. Wasser/0,5%Alsar223 getestet, wobei pro Waschgang im Mittel ein Pasteneintrag von 0,64 g FK 1205 W erfolgte.

Beim Reinigen mit reinem Wasser wurden keine befriedigenden Wascheffekte erzielt. Auch Nachwaschen über die eingebaute Filteranlage hatte keinen verbessernden Einfluss. Es blieb ein fester, nur durch manuelles Nachwaschen entfernbare Schmutzfilm auf dem Sieb zurück. Nach ca. 15 Waschgängen waren einzelne Siebmaschen zugesetzt.

Beim Einsatz des kommerziellen Additivs für Spritzreinigung Alsar 223 (0,5 Ma-% in entionisiertem Wasser) wurden bis zu einem Pasteneintrag von ca. 100 g der FK1205W bei jeweils 2 min Waschdauer die besten Reinigungsergebnisse erzielt. Alsar verbessert die Benetzung der Oberflächen und führt so zu einem besseren Wascheffekt. Zur Vermeidung des Auftrocknens von Additivresten und Pastenbestandteilen sind ein Nachspülprozess (z. B. Tauchen der Siebe in ein Wasserbad - 6l) und ein Klarspülprozess (Übersprühen mit reinem Wasser) erforderlich. Die bei der Reinigung auftretende Quellung der Beschichtungsfilme wird vor dem Wiedereinsatz durch Trocknen (Wärmeschränk; 2 min bei 70°C) beseitigt, da eine zunehmende Quellung die mechanische Stabilität der Beschichtung verringert bzw. zu einer verstärkten Haftung von Pastenresten führt. Diese gestaffelte Reinigungstechnologie wird in auch in anderen kommerziellen Siebwaschanlagen, z. B. in ESC Perfecta PC-Siebwaschautomaten realisiert. Es wurden 180 Siebreinigungen ohne Wechsel der Waschflüssigkeit und unverändert gutem Wascheffekt durchgeführt.

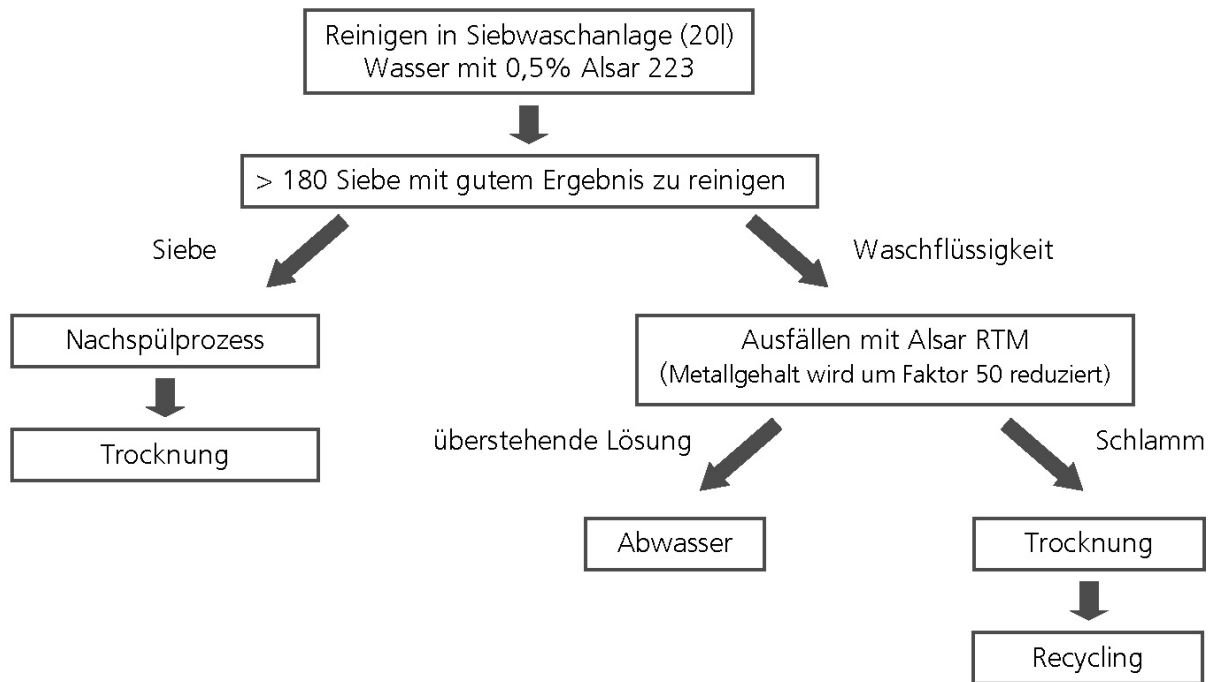
Anlagentechnisch bedingt setzen sich die aus der Waschflüssigkeit separierenden Feststoffe nicht bevorzugt in dem dafür vorgesehenen Einschub ab, sondern bilden einen Belag auf allen Bodenflächen der Siebwaschanlage. Nach Abtrennen des Überstandes muss somit der gesamte Rückstand als „Sumpf“ gesammelt werden.

Zur Ausflockung der in der überstehenden Spülflüssigkeit dispergierten Stoffe wird der Demulgator Alsar RTM angeboten. Entsprechend der Produktinformation wurden der abgetrennten überstehenden Reinigungslösung ca. 2,5 Ma-% Alsar RTM entsprechend der Produktinformation beigefügt (Neueren Informationen zufolge reichen auch 0,25Ma-%). Unter starkem Rühren (15 min) wurden die im Reinigungsmedium enthaltenen Schmutzpartikel adsorptiv an die Wirkstoffe von Alsar RTM gebunden und ausgeflockt. In den Waschlösungen, die vor bzw. beim Reinigen der Siebe bzw. nach der Behandlung mit Ausflockmitteln anfallen, wurden der Metallgehalt (Ag, Pd, Bi, Li, Pb, Zn), Fluoridgehalt und TOC (Total Organic Carbon) quantitativ bestimmt.

**Tab. 13** zeigt, dass sich mit der Ausflockung der in der Spülflüssigkeit dispergierten Stoffe mit Alsar RTM der Metallgehalt in der Lösung um das ca. 50-fache verringerte und nur noch 2,17 mg/l betrug.

**Tab. 13:** Analyse der in den Waschlösungen enthaltenen Verunreinigungen

Bestandteile [mg/l]	Ausgangsflüssigkeit Wasser/Alsar	überstehende Waschlösung nach ca. 150 Waschprozessen	Waschlösung nach Ausflockung mit Alsar RTM und Filtration
Ag	< 0,02	23,9	0,23
Bi	0,88	13,8	0,87
Li	< 0,05	0,68	0,24
Pb	< 0,01	50,1	0,33
Pd	0,06	0,21	0,06
Zn	0,02	17,1	0,44
Σ Metalle		105,79	2,17
F	< 0,1	20	1,3
TOC	4730	5800	5270



**Abb. 30:** Reinigungskonzept

Die Reinigung der von der Fa. Koenen entwickelten Siebe nach dem Siebdruck der wasserverdünnbaren LTCC-Pasten, die im Vergleich zur Leitpaste einen anderen Druckträger (modifiziertes 801026) enthält, wurde ebenfalls getestet. Die Versuche wurden analog zur Reinigungsprozedur für die FK 1205W durchgeführt. Mit einer Reinigungslösung Wasser/0,5%Alsar223 wurden auch für die LTCC-Pasten nach 180 Waschgängen ohne Wechsel der Waschflüssigkeit in der Siebwaschanlage noch zufriedenstellende Ergebnisse erhalten.

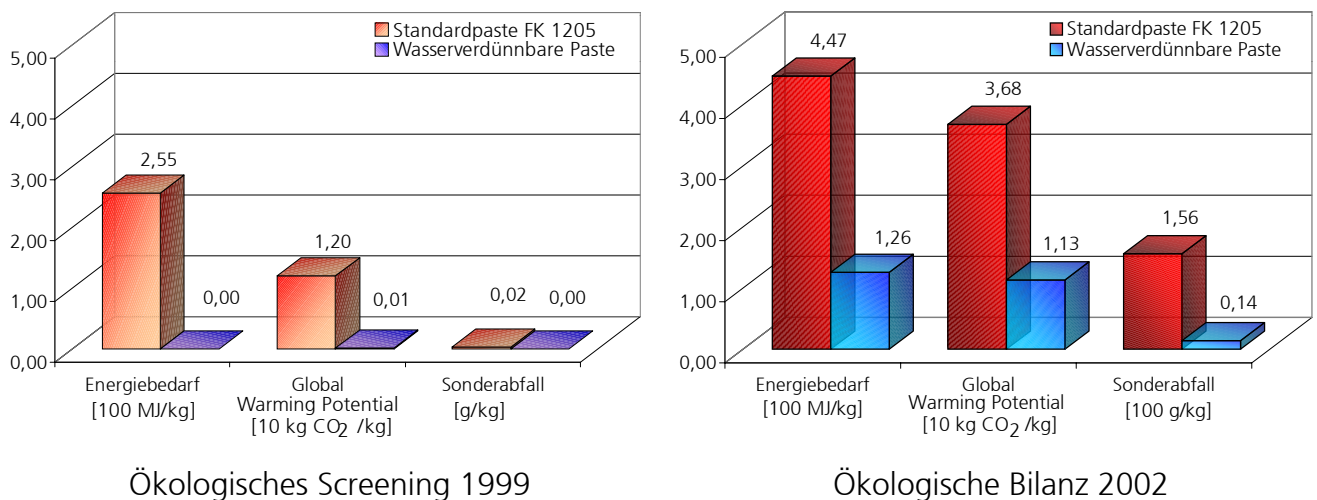
### 6.6.2 Ökologische Bilanz

Die ökologische Bewertung der Pasten erfolgte in Zusammenarbeit mit dem IVV speziell für die Paste FK 1205 und FK1205W und wurde in den Berichten des IVV dargelegt.

Der Vergleich der Standardpaste und wasserverdünnbaren Paste zeigt insbesondere in den betrachteten Parametern Energie, Global Warming Potential und Sonderabfälle einen enormen Vorteil für die wasserverdünnbare Paste. Nur beim Wasserverbrauch und einigen wassergetragenen Emissionen aus der Siebreinigung zeigt die wasserverdünnbare Paste naturgemäß etwas schlechtere Werte, wobei die betrachteten Werte geringfügig sind. Eine Ausflockung von Pastenbestandteilen aus dem Waschwasser, die zum Zeitpunkt der

Datenübergabe ans IVV noch nicht betrachtet wurde, verbessert das Ergebnis für FK 1205W sehr wahrscheinlich. Der Einsatz stickstofffreier Binder kann zusätzlich die N-Belastung des Abwassers aus der Siebreinigung bei FK 1205W verbessern. Ein solcher Binder steht am Ende des Projektes auch für die FK1205W zur Verfügung.

Gegenüber dem Screening (**Abb. 31** links) haben sich in den dort betrachteten Kategorien die Vorteile der FK 1205W gegenüber FK 1205 vergrößert (**Abb. 31** rechts).



**Abb. 31:** Vergleich ökologisch relevanter Parameter – FK1205 / FK1205W

Eine Übertragbarkeit der ökologischen Ergebnisse auf andere Pasten ist möglich, wenn man davon ausgeht, dass für jede Paste der herkömmliche Binder durch den Binder auf Basis von PVP/BC ersetzt wird. Der Feststoffgehalt (anorganische Bestandteile) zwischen den verglichenen Pasten bleibt immer gleich. Auch die Hilfsstoffe, die bei der Pastenherstellung und –anwendung eingesetzt werden sowie der Energiebedarf der Prozesse sind vergleichbar zwischen Standard und wasserverdünnbarer Paste. Weiterhin sind in der FK1205W, im Vergleich zu anderen im IKTS hergestellten Pasten, die meisten wasserlöslichen (LiF, PbF<sub>2</sub>, ZnF<sub>2</sub>) und damit belastenden Stoffe enthalten, so dass beim Übergang auf andere Pastensysteme, die diese Stoffe nicht mehr beinhalten, die ökologische Bilanz nur besser ausfallen würde.

Beim Übergang auf andere Polymere oder deutlich andere Polymeranteile ist die qualitative Übertragbarkeit eingeschränkt, da die Ergebnisse in einigen Wirkungskategorien von der Polymerherstellung beeinflusst werden.

## 6.7 Zusammenfassung

Im Bearbeitungszeitraum wurde ein Pastensystem, bestehend aus Leit-, Widerstands- und Abdeckpaste, zur Metallisierung von AlN-Substraten auf wasserverdünnbarer Basis mit PVP-Binder realisiert. Bei Lagerung der Paste über 12 Monate bleiben die Eigenschaften der gedruckten Schichten vergleichbar.

AlN-Multilayer wurden nicht realisiert. Modifizierte Polyvinylalkohole, die vom IPF als Bindemittel zur Verfügung gestellt wurden, sind aufgrund der ungünstigen Eigenschaften (Absetzverhalten, Gel-Bildung) für den Siebdruck nicht geeignet. Ausgewählte W-Metallisierungspasten (Standardpasten und wassermischbare Pasten) wurden auf Folien auf Basis wässriger Schlicker gedruckt und laminiert. Die erhaltenen Lamine weisen die Delaminationszonen und Risse auf. Aufgrund dieser technischen Schwierigkeiten bei der Herstellung von wasserlöslichen Folien bei der Firma ANCeram konnten die Pasten für AlN-Multilayer nicht entwickelt bzw. optimiert werden. Für diese zu entwickelnden Pasten stehen die wasserlöslichen Druckträger PVP/BC und modifiziertes 801026 zur Verfügung.

Ein LTCC-Multilayerpastensystem (Via-, Innerlayer-, Toplayerpaste) wurde entwickelt und Multilayer aufgebaut. Die Eigenschaften der neu entwickelten Pasten entsprechen weitestgehend denen der kommerziellen Pasten. Untersuchungen zur Siebreinigung bei Einsatz dieser wasserverdünnbaren Pasten wurden mit zufriedenstellendem Ergebnis durchgeführt.

Es wurde eine wasserverdünnbare Aktivlotpaste entwickelt.

Weiterhin wurde ein wassermischbares Pasten-Set für die Herstellung von MEA's zum Aufbau von Festoxid-Brennstoffzellen (SOFC) entwickelt.

Ein Reinigungs- und Recyclingkonzept wurde erstellt, die entwickelten Produkte (Pasten/Siebe) werden entsprechend vermarktet.



## 7 Voraussichtlicher Nutzen, Verwertung und Vermarktung

### 7.1 Wirtschaftlichkeit

Der **Tab. 14** sind die wirtschaftlichen Vorteile der Reinigung mit Wasser zu entnehmen:

**Tab. 14:** Wirtschaftlicher Vergleich

	Lösungsmittelgemisch	Wasser / Alsar 223
Reinigungsmenge / 1 kg Paste	6 l	6 l
Preis / l	5 €	> 0,19 €
Entsorgung / l	6,5 €	< 0,7 € <ul style="list-style-type: none"> <li>• 5 l mit Vorfluterqualität</li> <li>• geringerer Entsorgungsaufwand</li> </ul>
Reinigungsanlage	7,5 T€	7,5 T€
Siebe	x €	x € <ul style="list-style-type: none"> <li>• Stahl (V2A) / Polyester</li> <li>• gegenüber Wasser resistent</li> </ul>
Siebbibliothek	600 Siebe	300 Siebe (= 15 T€) bei 2 Mio € Umsatz Hybridschaltkreise

Durch Dekantieren des mit wenig Paste verschmutzten organischen Reinigungsmittels (auf 4–5 l kommen ca. 2,5 g Paste) könnte dieses dem Reinigungsprozess wieder zugeführt werden. Dadurch könnte Lösemittel gespart werden. In der Praxis wird die Reinigungsanlage komplett entleert und der Feststoff im anschließenden Recycling der Rückgewinnung zugeführt. Dabei werden ca. 4,4 l des Lösemittels verbrannt, weil eine fraktionierte Destillation dieses Gemisches zu teuer ist.

Bei der Reinigung mit Wasser werden ca. 5 l mit Vorfluterqualität erhalten, d.h. sie dürfen gemäß gesetzlicher Bestimmungen maximal mit 2,5 g Paste verunreinigt sein. Eine Rückgewinnung der Paste aus dem Reinigungsprozess ist hier nicht möglich, weil der Reinigungseffekt gerade darin besteht, dass sich der organische Binder in der Reinigungsflüssigkeit Wasser löst.

Die Wirtschaftlichkeit der Verwendung von Wasser als Reinigungsmittel ist in **Tab. 14** ausgewiesen. Auch sind die bisher eingesetzten Siebgewebe gegenüber Wasser resistent, so

dass nach Rücksprache mit der Fa. Koenen bei Verwendung einer wasserträglichen Siebemulsion keine erhöhten Siebpreise resultieren werden. Eine Neuinvestition betrifft die Siebreinigungsanlage sowie die schrittweise Umstellung der Siebbibliothek auf Siebe mit wasserträglicher Emulsion.

Anmerkung:

Das vorfluterqualifizierte Wasser von 5 l kann natürlich für den folgenden Reinigungszyklus weiter verwendet werden, indem man die Reinigungsflüssigkeit auf 6 l auffüllt. Allerdings ist das vorfluterqualifizierte Wasser mit verschiedenen rheologischen Additiven anreichert (z. B. Tenside), die den Siebreinigungseffekt negativ beeinflussen können. Und exzellent gereinigte Siebe sind für die Hochleistungssiebdrucktechnik, mit der man Druckstrukturen von 50 µm z. B. auf Substraten von 6 Zoll x 6 Zoll störungsfrei realisieren will, von fundamentaler Bedeutung.

## **7.2 Verwertung und Vermarktung**

Die Werbung zu den neu entwickelten Produkten erfolgt über Plakate, Exponate, Veröffentlichungen in Fachzeitschriften und Internet sowie über persönliche Kundenkontakte.

Auf folgenden Messen und Tagungen waren die Partner mit ihren Ergebnissen vertreten:

- PCIM 2001, Nürnberg
- SMT 2001, Nürnberg
- IMAPS 2001, Baltimore (USA)
- Productronica 2001, München
- PCIM 2002, Nürnberg
- SMT 2002, Nürnberg
- Electronica 2002, München

Eine Vermarktung wird nur für die Produkte des IKTS (AIN-, SOFC-Pasten) erfolgen.

Eine breite Einführung der Produkte in den Pastenmarkt ist möglich durch Lizenzvergabe an Pastenfirmer.

Siebe mit wasserbeständigen Siebemulsionen werden bereits von der Fa. Koenen auf dem Markt angeboten.

Die Ergebnisse und die aktuellen Pastenformulierungen werden bei zukünftigen Neuentwicklungen am IKTS weitgehendst Anwendung finden.

Bei folgenden Firmen wurden die im Vorhaben hergestellten Pasten, Siebe und Fertigprodukte untersucht und beurteilt:

Radeberger Hybridelektronik (AIN-Pasten)

Via Elektronik (LTCC-Pasten)

ANCeram (AIN-Pasten, Cofiring-Pasten für AIN-Folien, AMB-Paste)

Koenen (Siebtechnik generell)

Fachhochschule München

Die industrielle Testung der Pasten bei diesen Firmen war durchweg erfolgreich, ein Hemmnis beim Übergang zu wasserverdünnbaren Pasten in der Industrie wäre nur die Erstellung neuer Siebbibliotheken in den Betrieben, wobei ein Ersatz der bestehenden Siebe ein langfristiger Prozess wäre.

Prinzipielles Interesse an den Produkten bekundeten auch die Firmen Kerafol (SOFC-Pasten), Lust Hybridtechnik (AIN-Pasten), Elbau (AIN-Pasten) und Siemens A&D (AIN-Fertigprodukte).

## **8 Fortschritte bei anderen Stellen auf diesem Gebiet**

Von der Breite des Pastenspektrums weltweit können nur die Pastenfirmer Heraeus und Du Pont als Vergleichseinrichtungen genannt werden. Von diesen Firmen gibt es keine Exponate bzw. Publikationen, die auf eine Umstellung auf wasserverdünnbare Pasten hindeuten.

## 9 Veröffentlichungen

### 9.1 Vorträge und Poster

Dr. B. Mussler, Dr. P. Otschik, Dr. C. Kretzschmar, Dr. W. Schaffrath,  
"Water soluble metallization pastes for AlN - a new ecological approach",  
Vortrag gehalten von B. Mussler auf der Messe/Kongress SMT/ES&S/Hybrid 2000,  
Nürnberg, 28.06.2000.

C. Kretzschmar, P. Otschik, W. Schaffrath, B. Mussler, J. Goldhan,  
"Water soluble metallization pastes for AlN - a new ecological approach",  
Berlin 2000 (IKTS-Poster)

S. Stolle, C. Kretzschmar, P. Otschik, J. Goldhan  
„Wasserverdünnbares Pastensystem für AlN-Substrate“  
Vortrag gehalten von S. Stolle auf der Deutschen IMAPS-Konferenz  
München 2001

S. Stolle, C. Kretzschmar, P. Otschik  
"Water soluble paste systems"  
Vortrag angemeldet für IMAPS Europa, Friedrichshafen 2003

### 9.2 Publikationen

Dr. B. Mussler, Dr. P. Otschik, Dr. C. Kretzschmar, Dr. W. Schaffrath,  
"Water soluble metallization pastes for AlN - a new ecological approach",  
VDE-Verlag, Proceedings SMT/ES&S/Hybrid 2000, Nürnberg, 419-426, Juni 2000.

Fraunhofer Gesellschaft, IKTS

Jahresbericht 1999

K. Kieninger; EPP Europe 10 (2002) 18.

S. Stolle, C. Kretzschmar, P. Otschik

“Water soluble paste systems”

angemeldet für IMAPS Europa, Friedrichshafen 2003

### **9.3 Internet**

Die Partner stellen die Ergebnisse im Internet dar.

Hinweise auf das Vorhaben und Artikel unter:

[www.anceram.de](http://www.anceram.de)

[www.koenen.de](http://www.koenen.de)

[www.ikts.fhg.de](http://www.ikts.fhg.de)

[www.ivv.fhg.de](http://www.ivv.fhg.de)

## Anhang

Anhang1

### Technologietest „Wasserverdünnbare Pasten“

(Bericht zum Auftrag 064 / 221127 / 411)

#### 1. Beistellung durch FhG / IKTS:

##### a) Pasten

- AgPd FK 1205 W E3
- Wid. FK 9621 W E1 (100 Ohm/sq)
- Overgl. FK 4027 W E2

##### b) Siebe

- 5 Drucksiebe Typ 5 (Fa. Koenen)

##### c) Substrate

- AlN-Substrate 2"x2" (CeramTec)

#### 2. Layouterstellung:

Es wurden in Abstimmung mit dem IKTS für 2 Teststrukturen das Layout erstellt und die entsprechenden Masken hergestellt (Layouts).

- a) Leitbahnteststruktur (1 Maske)
- b) Widerstandsteststruktur (3 Masken)

#### 3. Testplan

FhG IKTS, Abschlußbericht Metallisierungspasten Phase II, TV1, FKZ: 01RV0001

Für die beiden Teststrukturen wurden entsprechende Testpläne aufgestellt (siehe Anhang, Tabellen A1.1 und A1.2).

#### 4. Verarbeitungsbedingungen

##### **Druck**

Drucker: DEK 1750 RS  
Siebe: 200 mesh/40µm, 400 mesh/25µm  
Druckparameter: Rakelgeschwindigkeit: 50 mm/s  
Rakeldruck: 2,1 kp  
Siebabsprung: 0,8 mm  
Rakelhärte: 70° Shore

##### **Einbrand:**

Profil: 850°C – Standard (Centrotherm-Ofen)  
650°C – Sonderprofil f. FK4027 (BTU-Ofen)

#### 5. Ergebnisse

##### a) AgPd FK 1205 W E3 (Leitbahnteststruktur)

###### Verdruckbarkeit:

Die Verdruckbarkeit dieser Paste unterscheidet sich nicht von der herkömmlichen FK 1205.

Das Sieb wird während des Druckes ordnungsgemäß entleert. Das Viskositätsverhalten entspricht herkömmlichen Dickschichtpasten. Man kann im Druckverhalten praktisch keine Unterschiede zu handelsüblichen Dickschichtpasten für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - und AlN-Keramik feststellen.

###### Siebreinigung:

Die Reinigung des Siebes erfolgte mit Wasser (Temperatur ca. 20°C). Das Sieb wurde mit einer Wasserbrause ausgewaschen. Evtl. noch verbliebene Rückstände wurden mit Schwamm behandelt und danach erneut mit der Brause abgespült. Die Paste ließ sich problemlos und rückstandslos auswaschen. Die Verwendung von Wasser hat gegenüber dem Auswaschen mit einem Lösungsmittel in jeder Hinsicht Vorteile.

Die Wiederverwendungsfähigkeit des beschichteten Siebes nach einem oder mehreren Auswaschprozessen ist nach ersten Einschätzungen genauso gut wie bei herkömmlichen Sieben, die mit Lösungsmittel gereinigt werden. Die Emulsion wird während des Auswaschens mit Wasser leicht angelöst. Nach dem Trockenprozess geht sie aber in den ursprünglichen Zustand über und zeigt keine Veränderung.

#### Fine-Line-Eigenschaften

Der Druck mit dem 400 mesh-Sieb zeigte, dass eine Auflösung bis 150µm Linienbreite und –abstand problemlos zu erreichen ist.

#### Schichtdickenmessungen:

Die Tabelle A1.3 zeigt die ermittelten Mittelwerte der getrockneten und gebrannten Leitbahnen bei unterschiedlichen Leiterbahnbreiten (Siebgewebe 200 und 400 mesh) sowie die prozentuale Schwindung:

Im Vergleich zur angegebenen Spezifikation liegt die ermittelte gebrannte Schichtdicke ca. 3µm höher. Die Schwindung liegt im angegebenen Bereich an der unteren Grenze (44%).

#### Flächenwiderstand:

Mittelwert  $R_{sq}$  gemessen am Mäander 500µm breit (100 Quadrate): 23,3 mOhm

Mittelwert  $R_{sq}$  gemessen am Mäander 300µm breit (100 Quadrate): 21,1 mOhm

(Messwerte pro Mittelwert: 30)

Die ermittelten Werte liegen eindeutig unter dem in der Spezifikation geforderten Maximalwert von 25mOhm/sq.



### Lötbarkeit:

Die Lötbarkeit wird als gut eingeschätzt. Die Lotbenetzung ist immer > 95%. Bei einem ersten bzw. zweitem Lötvorgang (220°C, 5s) war die Benetzung noch nicht ausreichend. Die Ursache dafür ist nicht in der Paste zu suchen, sondern in den durch das AIN verursachten thermischen Verhältnissen.

### Ablegierfestigkeit:

Die Ablegierfestigkeit kann als sehr gut eingeschätzt werden.

Die bei der Standardpaste FK 1205 geforderten > 5 dips (je 220°C, 5s) stellt in keiner Weise ein Problem dar. Nach 10 Tauchvorgängen ist noch eine Benetzung von ca. 95% vorhanden. Selbst nach 20 Tauchvorgängen ist die Lotbenetzung noch etwa 90%.

### Haftfestigkeit:

a) Initial

27,8 N (35 Einzelwerte)

$F_{\min} = 21,1 \text{ N}$

$F_{\max} = 38,5 \text{ N}$

$v = 11,0 \%$

b) Gealtert (48h/150°C)

14,6 N (36 Einzelwerte)

$F_{\min} = 11,0 \text{ N}$

$F_{\max} = 19,2 \text{ N}$

$v = 13,2 \%$

Die Haftfestigkeitswerte liegen unter denen im Datenblatt für die spezielle Charge angegebenen Werten. Bei den Initial – Messungen ist die Trennung immer überwiegend innerhalb der Lötstelle (Fehlercode C), bei den gealterten Substraten liegt prinzipiell Fehlercode A (überwiegend ganzflächige Trennung Schicht/Träger) vor.

b) FK 9621 W E1 + Overgl. FK 4027 W E2 (Widerstands-Teststruktur)

Verwendete Siebe: 200 mesh/40µm (AgPd-Terminationpaste)

200 mesh/40µm (Widerstandspaste)

300 mesh/32µm (Overglaze)

Verdruckbarkeit und Siebreinigung:

Gleiche Einschätzung wie unter a).

Die Glasurpaste zeigte am Bodengefäß starke Absetzungserscheinungen von Feststoffen. Nach dem Rühren war sie völlig homogen und konnte problemlos gedruckt werden.

Schichtdickenmessungen:

Die Tabelle A1.4 zeigt die ermittelten Mittelwerte der getrockneten und gebrannten Schichten sowie die prozentuale Schwindung:

Die ermittelte getrocknete Schichtdicke der Widerstandspaste liegt 3 bis 4 µm über dem in der Spezifikation angegebenen Maximalwert. Der ermittelte niedrige Flächenwiderstand ist zum Teil darauf zurückzuführen.

Die Schwindung liegt mit 21% im angegebenen Bereich.

Bei der Glaspaste liegen die getrockneten und gebrannten Schichtdicken genau in der Mitte der spezifizierten Bereiche. Als Ergebnis für die Schwindung ergaben sich 45%.

Flächenwiderstand:

Aus 60 Werten (5 Substrate) wurde mit Hilfe des 2x1 mm<sup>2</sup> - Widerstandes der Flächenwiderstand der Widerstandspaste ermittelt.

Der ermittelte Flächenwiderstand beträgt 57,2 Ohm/sq (Sigma: 8,8 Ohm/sq).

Dieser Wert ist sehr weit vom angegebenen Flächenwiderstand entfernt und außerdem mit einer sehr großen Streuung behaftet. Inwiefern Druck- und Einbrennbedingungen die Ursache sind, kann nicht beurteilt werden.

#### R-Änderung nach Glasurbrand:

Nach dem Einbrand der Überglasur bei 650°C wurden folgende Widerstandsänderungen ermittelt (pro Mittelwert 60 Einzelwerte):

Widerstandsgeometrie 1x1mm<sup>2</sup>: -0,05% ( $\sigma = 2,26\%$ )

Widerstandsgeometrie 1x2mm<sup>2</sup>: -0,06% ( $\sigma = 1,81\%$ )

Widerstandsgeometrie 2x1mm<sup>2</sup>: -0,54% ( $\sigma = 1,20\%$ )

Verallgemeinert kann eingeschätzt werden:

Die Mittelwerte der R-Änderungen nach dem Glasurbrand sind bei allen Geometrien völlig unkritisch. Die Streuung der Einzelwerte ist aber sehr hoch und steigt offensichtlich mit geringerer Länge bzw. kleiner werdender Fläche.

#### Temperaturkoeffizient der Widerstandspaste:

Es wurde der Hot TCR (25°C – 125°C) an Widerständen ermittelt, die mit der Overglazepaste FK 4027 W überdruckt waren (ungetrimmt!).

Die Widerstandswerte wurden mit 4W- Messung ermittelt.

Die berechneten Werte für den Hot TCR (25°C – 125°C) sind wie folgt:

(pro Mittelwert 60 Einzelwerte)

Widerstandsgeometrie 1x1mm<sup>2</sup>: +179,6 ppm/K ( $v=15,6\%$ )

Widerstandsgeometrie 2x1mm<sup>2</sup>: +169,9 ppm/K ( $v=6,3\%$ )

Widerstandsgeometrie 1x2mm<sup>2</sup>: +180,1 ppm/K ( $v=14,1\%$ )

Die ermittelten Werte liegen weit außerhalb der im Datenblatt genannten Spezifikation von +/- 100ppm/K.

### **Gesamteinschätzung:**

Als besonders **positiv** können folgende Punkte eingeschätzt werden:

- Verarbeitbarkeit aller 3 Pasten (Verdruckbarkeit, lösungsmittelfreies Auswaschen des Siebes)
- Lötbarkeit der AgPd – Paste
- Ablegierfestigkeit der AgPd-Paste
- Niedriger Flächenwiderstand der AgPd-Paste (unter Berücksichtigung der Zusammensetzung)

**Kritisch** einzuschätzen sind:

- Schlechte Haftfestigkeitswerte der FK 1205 W (Initial und nach der Alterung)
- Stark abweichender Flächenwiderstand der 100 Ohm-Paste FK 9621 W
- Große Streuung der Widerstandsänderungen nach dem Glasurbrand
- Zu hohe TCR-Werte bei der Paste FK 9621 W

Günter Reppe

Radeberg, den 30.09.2002

Anhang:

2 Layouts

4 Tabellen

Tabellen:

Tab. A1.1

**"Wasserverdünnbare Pasten"**

**Testplan "Leitbahn - Struktur"**

Paste	Maske	Sieb	Untersuchungen	Meßgerät	Substrate	Anzahl Messungen	Auswertung
AgPd FK 1205 W E3	100611.0	200/400 mesh	Verdruckbarkeit				allg. Einschätzung
		200/400 mesh	Siebreinigung (Wasser)				allg. Einschätzung
		200 mesh	Schichtdickenmessung, getrocknet	Hommel-Tester	5	je 20 Werte 100,150,200,250,300,400µm	MW Schichtdicken
		200 mesh	Schichtdickenmessung, gebrannt	Hommel-Tester	5	je 20 Werte 100,150,200,250,300,400µm	MW Schichtdicken Schwindung
		400 mesh	Schichtdickenmessung, getrocknet	Hommel-Tester	5	je 20 Werte 100,150,200,250,300,400µm	MW Schichtdicken
		400 mesh	Schichtdickenmessung, gebrannt	Hommel-Tester	5	je 20 Werte 100,150,200,250,300,400µm	MW Schichtdicken Schwindung
		200 mesh	Flächenwiderstand	Keithley	5	30 Mäander 500µm Breite 30 Mäander 300µm Breite	MW Flächenwiderstände
		200 mesh	Lötbarkeit		3		proz. Benetzung an Flächen 2x2, 1x1, 0,5x0,5
		200 mesh	Ablegierfestigkeit		5		Anzahl dips bis Ablegierung
		200 mesh	Haftfestigkeit, Initial		3	36 Werte	MW Haftfestigk., In.
		200 mesh	Haftfestigkeit, gealtert 48h; 150 °C		3	36 Werte	MW Haftfestigk., In. Gealtert

Tab. A1.2

**"Wasserverdünnbare Pasten"**

**Testplan Widerstands - Struktur**

Paste	Maske	Sieb	Untersuchungen	Meßgerät	Substrate	Anzahl Messungen	Auswertung
AgPd FK 1205 W E3	100610.0	200 mesh			15		
Wid. FK 9621 W E1	100630.0	200 mesh	Verdruckbarkeit				allg. Einschätzung
		200 mesh	Siebreinigung (Wasser)				allg. Einschätzung
		200 mesh	Schichtdickenmessung, getrocknet	Hommel-Tester	5	je 20 Werte 150,200,250,300,400µm	
		200 mesh	Schichtdickenmessung, gebrannt	Hommel-Tester	5	je 20 Werte 150,200,250,300,400µm	Schwindung
		200 mesh	R (Ohm)	Keithley	10	je 60 Werte 1x1, 1x2, 2x1	Ermittlung Rsq aus 2x1 Wid.
Overgl. FK 4027 W E2	100640.0	300 mesh	Verdruckbarkeit				allg. Einschätzung
		300 mesh	Siebreinigung (Wasser)				allg. Einschätzung
		300 mesh	Schichtdickenmessung, getrocknet	Hommel-Tester	5	je 20 Werte 200,250,300,400µm	
		300 mesh	Schichtdickenmessung, gebrannt	Hommel-Tester	5	je 20 Werte 200,250,300,400µm	Schwindung
Wid. FK 9621 W + Overgl. FK 4027 W		200 mesh + 300 mesh	R (Ohm)	Keithley	10	je 60 Werte 1x1, 1x2, 2x1	Ermittlung Rsq aus 2x1 Wid.; Ermittl. R-Änd. nach Glasurebrand
		200 mesh + 300 mesh	Hot TCR (25°C - 125°C) (R unabgeglichen)		10	je 60 Werte 1x1, 1x2, 2x1	

Tab. A1.3

**"Wasserverdünnbare Pasten"**

**Leitpaste: AgPd FK 1205 W3**

**Ermittlung Schichtdicke/Schwindung**

LB-Breite	200 mesh getrocknet [µm]	200 mesh gebrannt [µm]	200 mesh Schwindung [%]	400 mesh getrocknet [µm]	400 mesh gebrannt [µm]	400 mesh Schwindung [%]
100µm	26,0	15,4	41%	19,4	12,4	36%
150µm	32,9	17,7	46%	23,5	14,4	39%
200µm	34,7	19,7	43%	25,2	14,8	41%
250µm	37,8	20,2	46%	26,3	15,2	42%
300µm	38,3	21,1	45%	28,4	16,0	44%
400µm	39,6	21,8	45%	27,6	15,8	43%

<b>Mittelwert</b>	<b>34,9</b>	<b>19,3</b>	<b>44%</b>
-------------------	-------------	-------------	------------

Anzahl Meßwerte pro angegebenen Schichtdickenwert: 20  
Anzahl Meßwerte pro angegebenen Mittelwert: 120

Tab. A1.4

**"Wasserverdünnbare Pasten"**

**Ermittlung Schichtdicke/Schwindung**

**Widerstand FK 9621W E1**

LB-Breite	200 mesh getrocknet [µm]	200 mesh gebrannt [µm]	200 mesh Schwindung [%]
150µm	22,2	17,3	22%
200µm	25,2	19,5	23%
250µm	28,6	22,0	23%
300µm	30,0	24,3	19%
400µm	32,5	26,3	19%

<b>Mittelwert</b>	<b>27,7</b>	<b>21,9</b>	<b>21%</b>
-------------------	-------------	-------------	------------

Anzahl Meßwerte pro angegebenen Schichtdickenwert: 20  
Anzahl Meßwerte pro angegebenen Mittelwert: 100

**Glaspaste FK 4027W E2**

LB-Breite	200 mesh getrocknet [µm]	200 mesh gebrannt [µm]	200 mesh Schwindung [%]
200µm	18,6	10,4	44%
250µm	21,0	11,5	45%
300µm	23,0	12,4	46%
400µm	25,5	13,7	46%

<b>Mittelwert</b>	<b>22,0</b>	<b>12,0</b>	<b>45%</b>
-------------------	-------------	-------------	------------

Anzahl Meßwerte pro angegebenen Schichtdickenwert: 20  
Anzahl Meßwerte pro angegebenen Mittelwert: 80

## **Untersuchungsbericht zur Prozessierung Typ 2037**

### **mit wasserverdünnbaren IKTS Pasten**

#### **Charge 10536**

10.09.02 HA

27.09.02 TB

Überarbeitung 12./18.11.02 HA/TB

In Rahmen eines Verbundprojektes des IKTS wurde die Eignung von wasserverdünnbaren Pasten auf LTCC – Tape untersucht.

Dazu wurden Silber- und Palladium-Silber-Pasten vom Fraunhoferinstitut IKTS und wasserresistente Siebe der Firma Koenen verwendet. Zum Vergleich mit handelsüblichen Pasten des Fabrikates Du Pont im Hause VIA electronic GmbH wurde das frühere Serienprodukt Typ 2037 herangezogen.

Bei diesem Produkt ist es möglich, die Verarbeitbarkeit auf GreenTape® 951 unter Variation mehrerer für den LTCC-Prozess maßgeblicher Faktoren zu prüfen.

Das Produkt enthält:

- Lagen verschiedener Dicken , nämlich 114 µm (AT) und 254 µm (AX),
- Lagen mit verschiedenen Metallisierungsgraden (Bedeckung mit Paste),
- 2 verschiedene Schablonentypen für viafill
- 2 verschiedene via-Durchmesser,
- Drucke verschiedener Schichtstärken

#### **verwendetes Tape :**

Es wurde Tape 951 AX und 951 AT der Firma Du Pont verwendet.

Für die 951AX-Lagen 1, 2, 3 wurde das Tape der letzten Produktionscharge (KA03-1001) verwendet. Die Vias wurden mit der Stanze UHT MP 8200 eingebracht.

Mit der Prüffunktion „Markenabstandstoleranz“ der Druckmaschine EKRA E5 wurde die Maßhaltigkeit der Coupons gegenüber dem Sollwert überprüft. Die Positionsabweichung der

Kontrollvias lag mit 20 bis 30 µm über die Diagonale von 180mm im Bereich ausreichender Genauigkeit für gestanzte Vias in Tape 951AX.

Für die AT-Lagen musste das neue Tapelos JE04-1001 verwendet werden.

### **Viafill-Paste:**

Der Viafill wurde auf der Druckmaschine M2 durchgeführt. Hier wird im Siebdruckverfahren mit Diamantrakel auf Schablone die Viafillpaste in die Vias gedrückt.

Die AX-Lagen (1-3) wurden 2x gefüllt mit ca. 10 sec. Pause. ( Via-Durchmesser 200µm )

Füllwerkzeug: 35µm Edelstahl, lasergebohrt.

Bei nur einer Füllung war eine deutliche Unterfüllung zu erkennen.

Die Paste war anfangs vergleichsweise niedrigviskos, lief aber nicht heraus.

Konturränder wurden gut abgebildet. Das Trennvermögen der Paste aus der Edelstahlschablone war gut.

Die AT-Lagen (4, 5) wurden in einem Druckvorgang gefüllt. ( Via-Durchmesser 150µm )

Füllwerkzeug: 30µm, Nickel galvanisch aufgebaut.

Die Paste wurde in ihrer weiteren Verarbeitung immer „kittiger“. Eine vorsichtige, tropfenweise Verdünnung mit Wasser verbesserte nicht die Fließeigenschaften.

Die AT – Coupons hafteten an der Schablone. Vermutlich benetzten Pastenbestandteile mehr als gewohnt die Ränder der Öffnungen an der Schablonenunterseite.

Insgesamt waren die „Probleme“ des Viafillprozesses darüber hinaus nicht größer als mit Standardpasten.

### **Leiterbahnpasten:**

Druckmaschine E5 EKRA

Beide Pasten ließen sich gut verdrucken und zeigten eine gute Konturenschärfe.

Eine augenscheinliche Veränderung der rheologischen Eigenschaften während der Verarbeitung wurde nicht beobachtet. Die Schichtdickenprofile liegen als Anlage bei.

Schichtstärke und –profil sind mit den üblichen DP-Pasten prinzipiell vergleichbar.  
*FhG IKTS, Abschlußbericht Metallisierungspasten Phase II, TV1, FKZ: 01RV0001*



Legende                      2037=Produktnummer  
                                  01 = Lage                      sd = Schirmdruck  
                                  n/t =naß/trocken  
                                  .u2= Extension der Scan-Software

203702.. bis 203705.. und 2037sd            Ag-Paste  
203701    AgPd-Paste

Das Trennvermögen der Paste aus den Siebmaschen entsprach vom Erscheinungsbild in etwa dem jeweiligen Vergleichsmaterial DP6146 und 6142.

Durch geeignete Wahl von Druckparametern ließen sich alle Drucke, wenngleich keine herausfordernden Dichten und Strukturen enthalten sind, gut auf das Tapematerial bringen.

Der Innenseitendruck auf Lage 1 (unter der Bestückungslage aus AgPd) wird sonst mit der stärker glashaltigen Paste DP 6148 ausgeführt, da der Bedeckungsgrad über 90% liegt. Der höhere elektrische Flächenwiderstand wird durch den Vorteil aufgewogen, dass größere durchgehende Flächen metallisiert werden können. Hier wurde dennoch mit dem 6142-Äquivalent gearbeitet. Biegeversuche oder Querschliffe könnten hier Aufschluss darüber geben, ob das Tapematerial sich hinreichend und zuverlässig mit der Paste verbunden hat.

Die Trocknung nach dem Leiterbahndruck verlief komplikationslos.

Eine auffällige Abzeichnung der Siebmaschen in der gedruckten Paste trat nicht auf, weder topologisch, noch als „schattenartige“ Abbildung als Folge partieller Entmischung.

## **Laminieren**

Die Paste beeinflusste das Schrumpfen des LTCC beim Pastentrocknen nicht signifikant.

Die Passgenauigkeit bei Stapeln (Kontrolle durch Passerlöcher im Randbereich) ist mit der bekannten vergleichbar.

Beim Stapeln und Laminieren der Coupons traten ebenfalls keine Probleme auf.

Die Pasten scheinen den Laminiervorgang (isostatisches Laminieren auf ebener Unterlage) nicht nachteilig zu beeinflussen.

Das oberflächliche Erscheinungsbild der Vias lässt die Vermutung zu, dass Feststoffgehalt, Porosität und Kornspektrum der Viafill-Paste ähnlich der DP-Paste optimiert wurde.

## **Verhalten beim Sintern**

Die Platten verhielten sich beim Sintern wie üblich.

Hier musste man mit einer Verwölbung durch Schrumpfungsmismatch, mit Delaminationen oder Neigung zum Anhaften an der Brennunterlage rechnen. Diese Aspekte traten jedoch nicht ein.

## **kapazitiver Test TELEDYNE**

Gemessen wird der Kapazitätswert jedes Kontaktes der Schaltung zur kompakten leitenden Unterlage. Die Messwerte im kapazitiven Test lagen im zulässigen Bereich, jedoch an der unteren Grenze des für die letzte Produktionscharge gesetzten Wertebereiches. Dies wäre mit einer geringfügig verschiedenen Verwölbung und daraus resultierendem geringeren Abstand zum Chuck zu erklären. Ansonsten gab es keine Auffälligkeiten.

## **Belotbarkeit der AgPd-Paste**

Die Belotung nach Benetzung mit WFF und 5 sec. in ein Tauchbad mit LSN 63 Ag bei 220°C zeigte volle Benetzung und kann damit als sehr gut beurteilt werden.

## **Scriben:**

Die Ritzspur als Sollbruchstelle für die spätere Vereinzelung wird im ungebrannten Zustand in das Laminat eingebracht. Der Ritzgraben ist maßlich so dimensioniert, dass der Bruch sich ausschließlich in massiver LTCC ausbreitet. Daher liegt die Annahme nahe, dass die Pasten keinen ursächlichen Einfluss auf das Scribe- und Brechverhalten haben.

Die Laserpulstiefentiefe ( gebrannt ) beträgt wie in der Serienfertigung 0,31 ... 0,33 mm. Die Teile ließen sich gut vereinzeln.

Es kann davon ausgegangen werden, dass die Änderung des Pastensystems bei gleicher Prozessierung hinsichtlich Laserscriben keine Einflüsse auf Vereinzelung durch Snappen hat.

## **Sinterschrumpfung:**

Die Schrumpfung war geringfügig stärker gegenüber alten Chargen.

Schrumpfungswerte vgl. Anlage 2037IKTS.XLS

### **visuelle Beurteilung**

Die Innenlayerpaste zeigte unmittelbar nach dem Brand Gelbfärbung. Diese Verfärbungen (Sulfid?) sind von 6142 bekannt, scheinen jedoch hier ausgeprägter. Es kann davon ausgegangen werden, dass kein Einfluss auf das Produkt ausgeübt wird, wenn diese Paste nur als Innenlage verwendet wird. Im Produkt 2037 liegt sie ausnahmsweise außen, jedoch ohne periphere Anbindung (Kondensatorplatten und Spulen mit interner Verdrahtung).

### **Oberflächeneigenschaften der Ag-Paste**

Die Rauigkeitswerte, gemessen mit Laserprofilometer UBM, lassen den Schluss zu, dass die IKTS-Pasten kleine  $r_a$  und  $r_z$  erreichen als die DP-Pasten.

Das Profilometer ist nicht für  $r_a$  und  $r_z$  kalibriert, jedoch die Verhältnismäßigkeit von DP- und IKTS-Paste lässt diesen Schluss zu.

AgPd-Paste nicht messbar, da Messstrecke zu gering.

### **Allgemeine Verarbeitbarkeit**

Die Pasten ließen sich, bis auf kleine Probleme beim Viafill, genau so gut verarbeiten wie die Pasten der Fa. Du Pont. Die erreichten Trockenschichtdicken sind vergleichbar.

### **Reinigung der Siebe, Schablonen, Rakel...**

Mittels Zellstoff und Wasser gelang es, die Schablonen und Siebe rückstandsfrei zu reinigen, Das Handling war ungewohnt, jedoch praktikabel. Die Trocknung war materialbedingt langsamer aber durch Einsatz von Druckluft wurden auch hier gute Ergebnisse erreicht.

