



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 103 09 689 B4 2005.04.07

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: 103 09 689.2

(22) Anmeldetag: 27.02.2003

(43) Offenlegungstag: 16.09.2004

(45) Veröffentlichungstag
der Patentreteilung: 07.04.2005

(51) Int Cl.⁷: H05K 1/03
H05K 3/46

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden.

(71) Patentinhaber:

Bundesanstalt für Materialforschung und
-prüfung (BAM), 12205 Berlin, DE; W.C. Heraeus
GmbH, 63450 Hanau, DE; SIEGERT TFT GmbH,
07629 Hermsdorf, DE; VIA electronic GmbH, 07629
Hermsdorf, DE

(74) Vertreter:

Anwaltskanzlei Gulde Hengelhaupt Ziebig &
Schneider, 10179 Berlin

(72) Erfinder:

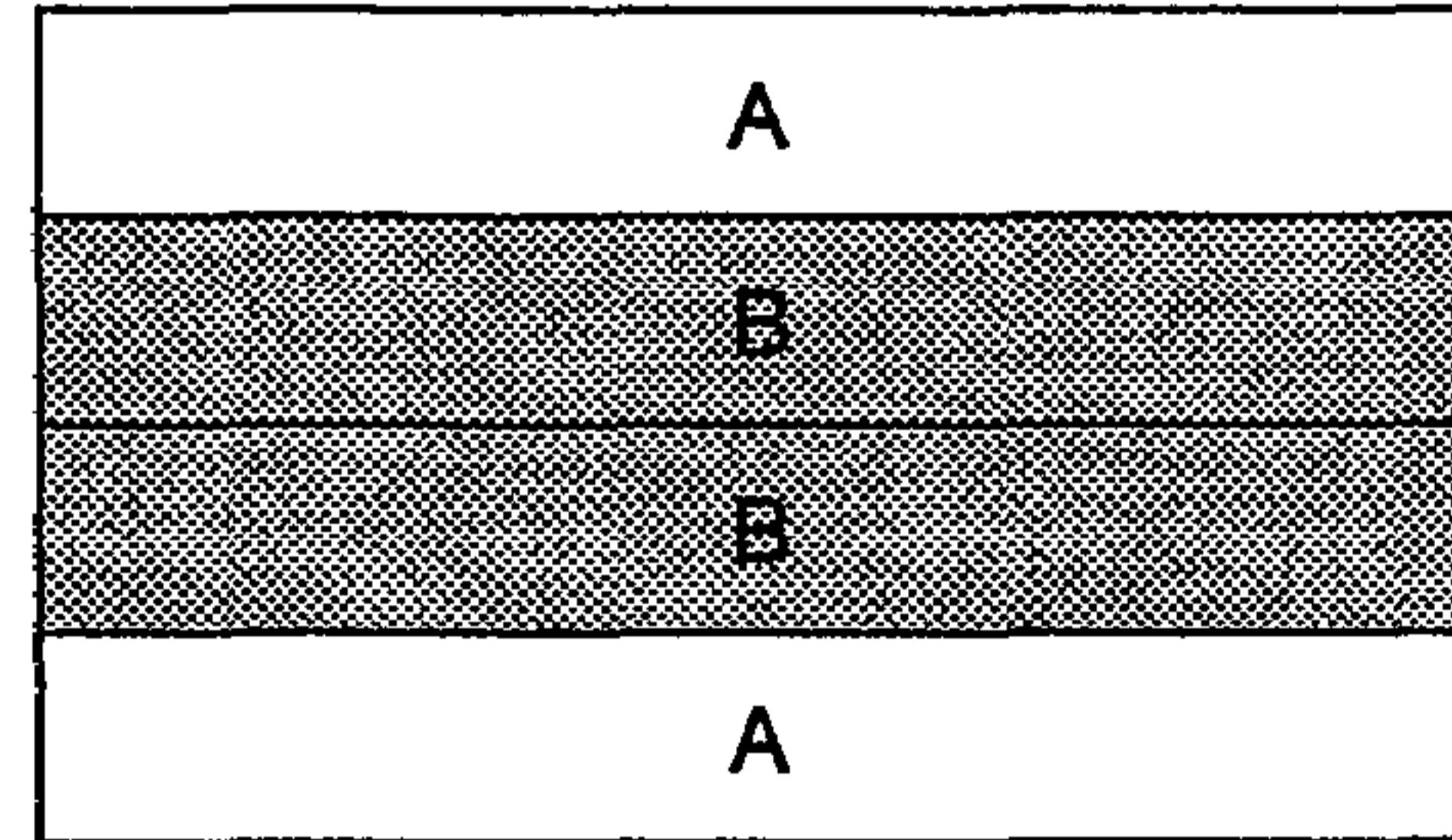
Schiller, Wolfgang, Dr., 12557 Berlin, DE;
Gemeinert, Marion, 12683 Berlin, DE; Ulrich, Fritz,
13156 Berlin, DE; Kuchenbecker, Petra, 13158
Berlin, DE; Brode, Wolfgang, 07629 Hermsdorf,
DE; Bechtold, Franz, 91056 Erlangen, DE; Modes,
Christina, 60439 Frankfurt, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

US 45 85 706 A
US 54 74 741
WO 00/04 577 A1
JP 06-1 72 017 A
JP 06-0 97 656 A

(54) Bezeichnung: **Keramische Platte mit monolithischem Schichtaufbau und Verfahren zu seiner Herstellung**

(57) Hauptanspruch: Keramische Mehrlagenplatte, bestehend aus Innenlagen mit Leiterstrukturen und mit Durchkontaktierungen versehenen Außenlagen, wobei der Verbund durch Sintern von keramischen Grünfolien mit unterschiedlicher Zusammensetzung und unterschiedlichem Gefüge hergestellt wird und die Außenlagen eine höhere Sintertemperatur als die Innenlagen aufweisen, dadurch gekennzeichnet, dass die Platte aus wenigstens drei dichtgesinterten Schichten besteht, umfassend vor dem Sintern ein Gemisch aus 40–90 Vol-% Glaspulvern und 60–10 Vol-% keramischen Pulvern, wobei die Pulver der Außenlagen im ungesinterten Zustand eine Partikelgröße von 0,05–3,5 µm haben mit einem D_{50} -Wert der Partikelgröße von <1 µm, und im gesinterten Zustand bei einer Sintertemperatur T_s der beiden äußeren Schichten im Bereich von 800 bis 910°C eine röntgenamorphe glasige Struktur auf zumindest einer Außenfläche aufweisen, mit einer Porengröße D_{50} von <2 µm und einer Oberflächenrauheit R_a von 0,05–0,25 µm, und die Innenlagen im ungesinterten Zustand eine Teilchengröße von 0,05 bis 10 µm haben, und die Innenlagen bei einer Temperatur von 650 bis...



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine keramische Mehrlagenplatte mit monolithischen Mehrschichtaufbau nach einer modifizierten LTCC-Multilayer-Technologie als Verdrahtungsträger für passive und aktive elektronische Bauelemente sowie ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Platte, wobei diese für hochauflösende Beschichtungen, vorzugsweise mittels Dünnfilmtechnik oder Feinstlinien-Dickschichttechnik, geeignet sein soll.

[0002] Ein Entwicklungsziel in der Hybrid-Mikroelektronik und Mikrosystemtechnik ist die fortschreitende Miniaturisierung hochintegrierter Baugruppen durch Anwendung neuer effizienter Techniken. Glaskeramische Komposit-Werkstoffe in Form von Gießfolien erlangen hier zunehmend an Bedeutung, da es mit ihrer Hilfe gelingt, ein hermetisch dichtes Packaging von Mikrokomponenten, z. B. aktiven und passiven elektronischen Bauelementen sowie Sensorelementen einschließlich deren elektrische Verbindung zu realisieren. Grund dafür ist vor allem die Eignung dieser Gießfolien für die sogenannte LTCC-Multilayer-Technologie (LTCC= Low Temperature Co-fired Ceramic).

[0003] Die LTCC-Technologie umfasst folgende Verfahrensschritte:

- Herstellung einer keramischen Grünfolie, die organischen Binder und weitere organische Hilfsstoffe enthält
- Stanzen der Folienteile und der Durchkontaktierungslöcher
- Bedrucken der Grünfolien mit elektrischen Leiterbahnstrukturen und Befüllen der Durchkontaktierungslöcher (jeweils mittels Metallisierungspasten)
- Übereinanderstapeln der metallisierten Folien und Laminieren zu einem Schichtverbund
- Ausbrennen der organischen Hilfsstoffe (Entbindern) und Sintern (Co-firing) zu einem monolithischen Schichtverbund.

[0004] Die in den Folien verarbeiteten glaskeramischen Kompositwerkstoffe müssen eine Sintertemperatur unterhalb der Schmelzpunkte der im Co-firing eingesetzten Leiterbahn-Metalle aufweisen, z.B. für Silber (Schmelzpunkt: 962 °C) unterhalb 950 °C.

[0005] Bei der klassischen LTCC-Technologie tritt beim Sintern des Schichtverbundes eine laterale Schwindung von 12 bis 20 % mit einer Schwindungstoleranz von 0,2 bis 1 % auf („unconstrained sintering“ bzw. „freies“ Sintern). Für die präzise und zuverlässige Gestaltung der dreidimensionalen Leiterbahnstrukturen in Feinlinientechnik in Verbindung mit einer Nutzenfertigung im Großformat ($\geq 6 \times 6$ Zoll) und der Flip-Chip-Technik zur Aufbringung der Halbleiterbauelemente auf die Oberfläche des gesinterten monolithischen Schichtverbundes (Substrat) ist es erforderlich, dass die laterale Schwindung reduziert wird, um die geforderten geringen Schwindungstoleranzen einhalten zu können.

Stand der Technik

[0006] Es sind Techniken bekannt, bei denen der Schichtverbund in lateraler Richtung wesentlich geringer schwindet als in axialer Richtung. Beispielsweise erfolgt ein Co-firing von Laminaten aus keramischen Folien verschiedener Zusammensetzung, bei denen die äußeren Folienlagen nicht sintern. Das nicht sinternde Material haftet aufgrund der Laminierung und einer partiellen Interdiffusion fest an dem sinternden und verhindert dadurch die laterale Schwindung („constrained sintering“ bzw. „zero-x/y-shrinkage“). Die Schwindung der inneren Schichten findet deshalb nur in axialer Richtung statt. Allerdings muss die ungesinterte Lage anschließend in einer Nachbearbeitung entfernt werden („Opferfolienprinzip“ gemäß US 5,474,741).

[0007] Eine weitere Möglichkeit, die laterale Schwindung zu unterdrücken, besteht darin, während des Sinterns einen Druck in axialer Richtung auf den Schichtverbund auszuüben, was einen hohen technischen Aufwand bedeutet und eine jeweilige Anpassung des Druck-Temperatur-Regimes an das Sinterverhalten der verwendeten Werkstoffe erfordert (US 4,585,706). Auch die Kombination von Opferfolien mit Drucksintern ist bekannt.

[0008] Andere Verfahren integrieren mehrere schwindungshemmende Folienlagen in den Schichtverbund, wobei diese entweder porös bleiben oder durch ein speziell zugesetztes Glas und aus den Basislagen eindifferierende Bestandteile verdichten sollen.

[0009] Aus der JP-06-097656 A (Abstract) ist die Herstellung eines laminierten Körpers bekannt, bei der eine Grünfolie der inneren Schicht bei einer niedrigeren Temperatur gesintert wird als eine Folie der äußeren Schicht, deren Sintertemperatur höher ist, wodurch eine laterale Schwindung verhindert wird und somit die Lei-

terbahnen nicht versetzt und Verbindungsfehler vermieden werden.

[0010] Tamaki et al. (JP 06-172017) beschreiben den Aufbau eines Laminates aus zwei Folientypen unterschiedlicher Zusammensetzung mit verschiedenen Sintertemperaturen und weisen nach, dass mit steigender Differenz der Sintertemperaturen die laterale Schwindung des Verbundes abnimmt.

[0011] Aus der WO 00/04577 A1 ist ein Laminat aus zwei Folientypen bekannt zur Integration von passiven elektrischen Bauelementen. Nachteilig hierbei ist, dass zunächst die äußeren Basislagen dicht sintern und erst danach die inneren Funktionsschichten. Dadurch ist der notwendige Gasaustritt aus den Poren der Innenlagen sehr erschwert und führt zu hohen Restporositäten der Schichtverbunde.

[0012] Allen o. g. Schriften, die verschiedene Varianten der zero-x/y-shrinkage-Technik betreffen, ist gemeinsam, dass sie keine technische Lehre enthalten, auf welchem Wege eine Substratoberfläche mit geringer Rauheit erreichbar und für eine hochauflösende Beschichtungstechnik geeignet wäre. Über die chemische Resistenz der Substratoberflächen, die gleichermaßen für eine Dünnfilmprozessierung wichtig ist, wird ebenfalls keine Aussage getroffen.

[0013] Die elektrische, dreidimensionale Verbindung der aktiven und passiven Bauelemente ist nach dem Stand der Technik durch siebdrucktechnische Aufbringung von Leiterbahnen und von Durchkontaktierungen aus Metallen hoher elektrischer Leitfähigkeit, wie Gold und Silber, in einem Brand möglich. Mit der Erhöhung des Integrationsgrades der aktiven elektronischen Bauelemente besteht die Notwendigkeit, die Leiterzugbreite weiter zu reduzieren. Gleichzeitig steigen die Anforderungen an die Oberflächengüte der Leiterbahnen, um insbesondere die Verluste bei hohen Frequenzen zu reduzieren.

[0014] Bekannt sind Verfahren, bei denen die hohe Oberflächengüte des Substrates durch eine nach der abgeschlossenen Sinterung der LTCC-Keramiken durchgeführte aufwändige mechanische Nachbearbeitung (Schleifen und Polieren) erzeugt wird und die Leiterbahnen in Dünnfilmtechnik oder in ähnlicher Feinstrukturierung ausgeführt sind. Gleichzeitig besteht dadurch die Möglichkeit, auch andere funktionelle Strukturen in Dünnfilmtechnik aufzubringen. Die Kosten der mechanischen Bearbeitung sind allerdings beträchtlich und das unterschiedliche Abtragungsverhalten von Keramik und Metall (Durchkontaktierungen) an der Oberfläche bereitet zusätzliche Probleme. Die chemische Resistenz der so behandelten Oberfläche ist außerdem für chemische Prozesse wie in der Dünnfilmtechnik üblich unzureichend. Da die betreffenden LTCC-Substrate durch „freies“ Sintern hergestellt wurden, genügen sie auch nicht den eingangs erwähnten Toleranzforderungen.

[0015] Andere technische Lösungen, indem ein Fenster in die oberste Folienlage eingebracht und dieses mit einer Glaspaste gefüllt wird, welche nach dem Co-firing die für die Dünnfilmtechnik erforderlichen geringen Rauheiten aufweist, benötigen zusätzliche Prozessschritte, und es ergeben sich Einschränkungen für das Schaltungsdesign. Außerdem bildet die zwischen der Glasfläche und der restlichen Substratoberfläche entstehende Kante, über welche die Anschlussmetallisierungen zu den Dünnfilmstrukturen verlaufen müssen, eine mögliche Fehlerquelle.

Aufgabenstellung

[0016] Aufgabe der Erfindung ist es, einen keramischen Mehrschichtverbund (Mehrlagenplatte) mit geringer lateraler Schwindung und geringer lateraler Schwindungstoleranz bereitzustellen und gleichzeitig wenigstens eine ebene und glatte Oberfläche des fertig gesinterten keramischen Körpers zu erzielen, die für hochauflösende Beschichtungen, vorzugsweise mittels Dünnfilmtechnik oder Feinstlinien-Dickschichttechnik geeignet ist, wobei die genannten Nachteile des Standes der Technik vermieden werden. Eine weitere Aufgabe besteht in der Bereitstellung eines entsprechenden Herstellungsverfahrens dafür.

[0017] Erfindungsgemäß ist die keramische Mehrlagenplatte mit monolithischem Schichtaufbau, der in einem Schichtverbund aus keramischen Gießfolien in seinem Inneren metallische Leiterbahnen in wenigstens einer Ebene trägt und an seinen Außenseiten wenigstens zwei mit den Leiterbahnen verbundene Kontaktstellen (Durchkontaktierungen) aufweist, und wobei die Außenlagen eine höhere Sintertemperatur aufweisen als die Innenlagen, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Merkmale gemäß Anspruch 1 hat.

[0018] Die erfindungsgemäße Platte hat einen Restporengehalt von gleich oder kleiner 1,0 % und einer Porengröße $D_{50} < 2 \mu\text{m}$ bei einer lateralen Schwindung des Schichtverbundes von 0–2 % und einer minimalen Schwindungstoleranz von nicht mehr als 0,1 %. Die Oberflächenrauheit nach dem Sintern beträgt 0,05–0,25 μm als Mittenrauhwert R_a auf zumindest einer Außenfläche.

[0019] Bevorzugte Merkmale sind in den Unteransprüchen enthalten. Zum besseren Verständnis der Erfindung dienen die folgenden Definitionen. Unter D_{50} wird der Medianwert der Partikel- bzw. Porengrößenverteilung verstanden. Die minimale Schwindungstoleranz ist der dreifache Wert der Standardabweichung σ der lateralen Schwindung (x,y -Schwindung). Die Sintertemperatur T_s ist die Dichtbrandtemperatur, d.h. diejenige Temperatur, die bei einer Haltedauer von 10 min zu einem dichten Körper mit einer Restporosität < 5 % führt. Unter Mittenrauhwert R_a ist der nach dem Brennen des Schichtverbundes bei T_s durch Messungen mit einem Tastschnitgerät ermittelte mittlere Wert von 10 Messungen gemäß DIN EN ISO 4288 von 4/1998 zu verstehen.

[0020] Ein bevorzugter keramischer Körper hat eine Oberflächenrauheit nach dem Sintern von 0,05–0,15 µm als Mittenrauhwert R_a auf zumindest einer Außenfläche.

[0021] Ein bevorzugter keramischer Körper hat eine laterale Schwindung (x/y -Schwindung) des Schichtverbundes von maximal 0,5 % und eine Schwindungstoleranz von nicht mehr als 0,04 %.

[0022] Weiterhin ist bevorzugt, dass die äußere(n) Schicht(en) des keramischen Körpers einen Restporengehalt von gleich oder kleiner 0,3 % und eine Porengröße <1,2 µm aufweist.

[0023] Bevorzugte Glaspulver für die Bildung des keramischen Körpers sind aus der Gruppe ausgewählt, bestehend aus Alkali-Borosilikatgläsern $Me_2^I O \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2$, Alumo-Borosilikatgläsern $Me^{II}O \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2$, Alumosilikatgläsern $Me^{II}O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$, Lanthan-Borat-Titanat-Gläsern ($Me^{II}O \cdot La_2O_3 \cdot B_2O_3 \cdot TiO_2$ und Erdalkali-Lanthan-Borat-Gläsern ($Me_2^I O \cdot Me^{II}O \cdot La_2O_3 \cdot B_2O_3$, worin $Me^I = Li, Na, K$ und Gemische davon, sowie $Me^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba, Zn$ und Gemische davon sind, und Gemische der Gläser.

[0024] Die eingesetzten keramischen Pulver sind vorzugsweise ausgewählt unter oxidischen Stoffen, nitridischen Stoffen oder Gemischen davon, vorzugsweise unter kristallinen Stoffen wie Al_2O_3 , AlN , Mg_2SiO_4 , SiO_2 , TiO_2 , Zn_2SiO_4 , ZrO_2 , $ZrSiO_4$, Celsian, Mullit, Spodumen, Titanaten, Zirkonaten und Gemischen davon.

[0025] Besonders bevorzugt sind Al_2O_3 , SiO_2 , Mg_2SiO_4 , Zn_2SiO_4 , $ZrSiO_4$, Mullit, und Calciumtitannat und Gemische davon.

[0026] Die metallischen Leiterbahnen sind vorzugsweise aus Silber; dabei sind Zulegierungen z.B. von Pd und/oder Pt bis maximal 20 Gew-% möglich. Weiterhin sind Kombinationen von Ag (innere Leiterbahnen) und Au (äußere Leiterbahnen) möglich.

[0027] Überraschenderweise wurde gefunden, dass bei einem keramischen Schichtverbund aus keramischen Grünfolien deutliche Verbesserungen dabei erzielt werden, wenn die Folien im Inneren bei einer niedrigeren Temperatur sintern als die äußeren und die Glasphase nach dem Dichtsintern kristallisiert. Die äußeren Schichten sintern bei einer zweiten, höheren Temperatur dicht. Dadurch wird zum einen die laterale Schwindung des Schichtverbundes weitgehend unterdrückt, und es kann ein Körper mit geringen lateralen Schwindungstoleranzen < 0,1 % erzeugt werden.

[0028] Die Sintertemperaturen der inneren und der äußeren Schichten unterscheiden sich vorzugsweise um wenigstens 50 K, besonders bevorzugt um wenigstens 100 K.

[0029] Die Komposit-Bestandteile für die äußere Schicht werden so aufbereitet, dass ihre Partikelgrößen in der keramischen Gießfolie unter 3 µm vorliegen. Die Glasphase dieser äußeren Schicht kristallisiert bis zum Abschluss des gesamten Brennprozesses nicht aus und bleibt auch beim Abkühlen der Sinterprodukte glasig. Dadurch werden in den äußeren Schichten ein nahezu porenfreies, feinkörniges Dispersphase/Matrix-Gefüge und auf der Oberfläche eine glasige Brennhaut mit sehr geringer Oberflächenrauheit ausgebildet. Diese glatte Oberfläche kann für eine direkte Aufbringung von Funktionsstrukturen mittels hochauflösender Beschichtung, vorzugsweise mittels Dünnfilmtechnik oder Feinstlinien-Dickschichttechnik, genutzt werden, ohne den fertig gesinterten Körper vorher einer mechanischen Oberflächenbehandlung unterziehen zu müssen.

[0030] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer keramischen Platte mit monolithischem Schichtaufbau. Das Verfahren besteht darin, dass

- wenigstens zwei erste keramische, metallisierbare Grünfolien hergestellt werden, die jeweils Teilchen eines Gemisches von Glaspulver und keramischem Pulver umfassen mit Teilchengrößen im Bereich von 0,05 bis 3,5 µm und die eine Sintertemperatur von 800–910 °C haben,
- wenigstens eine zweite keramische metallisierbare Grünfolie hergestellt wird, die Teilchen eines Gemisches von Glaspulver und keramischem Pulver umfasst, mit Teilchengrößen im Bereich von 0,05 bis 10 µm

und die eine Sintertemperatur von 650–800 °C hat,

und nach dem Stapeln und Laminieren der ersten Folien a) und der zweiten Folien b) übereinander, wobei die ersten Folien a) jeweils die Außenseiten des erhaltenen Schichtverbundes bilden, der Schichtverbund bei einem ersten Sinterschritt im Bereich von 650–800 °C für einen Zeitraum von max. 60 min getempert wird, bei der die zweite Schicht b) kristallisiert und sinteret, und anschließend einer zweiten Sintertemperatur im Bereich von 800–900 °C für einen Zeitraum von 10 min bis 60 min unterworfen wird, bei der die ersten Schichten a) dicht sintern aber nicht kristallisieren.

[0031] Ein solches Verfahren arbeitet unter Verwendung von keramischen Gießfolien A (Bezeichnung siehe **Fig. 1**), die ein Kompositpulver A enthalten, welches ein kristallines/keramisches Material und ein kristallisatonsfestes, chemisch resistentes Glas umfaßt. Dadurch tritt bei der Gießfolie A nach ihrem Dichtsintern eine Kristallisation der Glasphase A nicht auf. Es bildet sich eine dichte, glatte; glasurartige Brennhaut, die eine hohe chemische Resistenz aufweist.

[0032] Die Gießfolie B besteht aus einem Kompositpulver B, welches ein kristallines/keramisches Material und ein gezielt kristallisierbares Glas B umfasst. Die Gießfolie B zeigt nach ihrem Dichtsintern eine weitgehende Kristallisation der Glasphase B.

[0033] Die Grünfolien werden aus einem Schlicker hergestellt, der ein verschlickertes Rohstoffgemenge aus vorzugsweise 60 bis 80 Vol-% eines Glaspulvers und vorzugsweise 20–40 Vol-% eines keramischen Pulvers umfasst. Auch weitere Zuschlagstoffe wie Farbstoffe und Keimbildner können enthalten sein.

[0034] Nach dem Formstanzen der Folien A und B einschließlich der Durchkontaktierungslöcher (vias) erfolgt die Metallisierung der grünen Folien A und B durch Füllen der vias und Siebdruck der Leiterbahnen. Anschließend erfolgt das Stapeln der Gießfolien, wobei die "kristallisierenden" Folien B in der Mitte des Stapsels platziert werden, die Folien A die Außenlagen bilden und der Folienstapel vorzugsweise symmetrisch aufgebaut wird. Der Stapel wird dann zu einem Schichtverbund laminiert und die organischen Hilfsstoffe bei Temperaturen < 600 °C ausgetrieben (Entbindern). Danach erfolgt das Brennen des Schichtverbundes bei der Sintertemperatur von 650 bis 800 °C, was zur Dichtsinterung der inneren Schichten B und zur Kristallisation der Glasphase B in dieser Schicht führt. Dabei erfolgt überraschend eine Schwindung nahezu nur in axialer Richtung. Die folgende weitere Temperaturerhöhung bis zur Sintertemperatur von 800–900 °C führt zu einer voranschreitenden Kristallisation der Glasphase B.

[0035] Das Brennen des Schichtverbundes bei der höheren Sintertemperatur von 800–900 °C führt zur Dichtsinterung der äußeren Schichten, wobei die Glasphase der äußeren Schichten auch nach dem anschließenden Abkühlen der Sinterprodukte nicht kristallisiert und eine glatte Brennhaut auf der Oberfläche des Schichtverbundes ausgebildet wird, die überraschenderweise eine so hohe Qualität aufweist, dass ein Mittenrauhwert von 0,05–0,25 µm auf wenigstens einer Oberfläche der äußeren Schicht erreicht wird. Die Schwindung erfolgt nahezu nur in axialer Richtung.

[0036] Der erzeugte Schichtverbund ist schematisch in **Fig. 1** skizziert, wobei die Metallisierung zur Vereinfachung weggelassen wurde.

[0037] Die Sintertemperaturen der Gießfolien A und B unterscheiden sich wenigstens um 30–40 K, vorzugsweise um 50 K, bevorzugter um 100 K und mehr, um die erfindungsgemäße geringe laterale Schwindung zu erzielen

[0038] Das Laminieren der Grünfolien wird vorzugsweise isostatisch Unter Verwendung von sogenannten Insets durchgeführt, um Kavitäten (cavities), Kanäle und Durchbrüche mit geringen Toleranzen in den Schichtverbund integrieren zu können. Infolge der geringen lateralen Schwindung bleiben diese Toleranzen auch nach dem Sintern geringer als bei herkömmlichen Verfahren.

[0039] Die Metallisierung wenigstens der zweiten Grünfolie erfolgt allgemein durch übliches Aufbringen von metallischen Leiterbahnen. Das Einbringen von vertikalen Leiterbahnen (vias) erfolgt für alle Grünfolien.

[0040] Die Grünfolien werden durch Foliengießen aus einem Schlicker hergestellt. Der Schlicker enthält neben üblichen Hilfsstoffen zur Schlickerherstellung ein Rohstoffgemenge aus 40–90 Vol.-% eines Glaspulvers, vorzugsweise 60 bis 80 Vol.-%, und 60–10 Vol.-% eines keramischen Pulvers. Das Rohstoffgemenge kann weitere Zuschlagstoffe enthalten, wie übliche Farbkörper und Keimbildner.

[0041] Als Glaspulver im Verfahren wird ein Glas auf Basis von Alkaliborosilikatgläsern $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{O-B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ oder Alumosilikatgläsern $\text{Me}^{\text{II}}\text{O-Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ($\text{Me}^{\text{I}}=\text{Ca, Ba, Zn}$) oder Alumoborosilikat-gläsern $\text{Me}^{\text{II}}\text{O-Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ oder Lanthan-Borat-Titanat-Gläsern $(\text{Me}^{\text{II}}\text{O})\text{-La}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ oder Erdalkali-Lanthan-Borat-Gläsern $(\text{Me}_2^{\text{I}}\text{O})\text{-Me}^{\text{II}}\text{O-La}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ worin $\text{Me}^{\text{I}}=\text{Li, Na, K}$ und Gemische davon, sowie $\text{Me}^{\text{II}}=\text{Mg, Ca, Sr, Ba}$ oder Zn , und Gemische davon sind, oder Gemische dieser Gläser eingesetzt. Die Auswahl wird nach üblichen, dem Fachmann auf diesem Gebiet bekannten Prinzipien durchgeführt, um entweder ein gewünschtes Kristallisationsverhalten bei den entsprechenden Temperaturen oder eine Kristallisationsstabilität des Glases zu erhalten. Das gleiche betrifft das Mischungsverhältnis mit den zugesetzten keramischen Pulvern.

[0042] Als keramische Pulver werden oxidische Stoffe, nitridische Stoffe oder Gemische davon eingesetzt, vorzugsweise Al_2O_3 , AlN , Mg_2SiO_4 , SiO_2 , TiO_2 , Zn_2SiO_4 , ZrO_2 , ZrSiO_4 , Celsian, Mullit, Spodumen, Titanaten, Zirkonaten und Gemische davon.

Ausführungsbeispiel

[0043] Die Erfindung soll nachstehend durch Beispiele näher erläutert werden. In der dazugehörigen Zeichnung zeigen:

[0044] **Fig. 1:** einen keramischen Körper mit monolithischem Schichtaufbau,

[0045] **Fig. 2:** Diagramm der lateralen Schwindung als Funktion der Temperatur der LTCC-Werkstoffe von Beispiel 1,

[0046] **Fig. 3:** Diagramm der Schwindungsraten als Funktion der Temperatur der LTCC-Werkstoffe von Beispiel 1,

[0047] **Fig. 4:** Diagramm der lateralen Schwindung als Funktion der Temperatur der LTCC-Werkstoffe von Beispiel 2.

[0048] **Fig. 5:** Diagramm der Schwindungsraten als Funktion der Temperatur der LTCC-Werkstoffe von Beispiel 2

Ausführungsbeispiel 1

[0049] Auf folgende Weise wird eine keramische Platte, die sich durch einen monolithischen Mehrschichtaufbau und eine glasurartige Brennhaut auszeichnet, hergestellt. Der Körper ist aufgebaut wie in **Fig. 1** gezeigt und hergestellt aus den keramischen Folien A und B. Die Grünfolie B enthält kristallisierende Glasphase und sintert zwischen 650 und 800 °C. Die Grünfolie A enthält kristallisationsstabile Glasphase und sintert zwischen 800 und 910 °C. Der Körper hat mindestens eine Oberfläche mit einer glasigen Brennhaut mit hoher Oberflächenqualität.

a) Herstellung der keramischen Grünfolie für die äußeren Schichten der keramischen Platte

[0050] Aus 72 Vol.-% eines kommerziellen Pulvers aus Kaliumborosilikatglas A1 (gemäß Tabelle 1) und 28 Vol.-% eines kommerziellen kristallinen Pulvers aus Korund (gemäß Tabelle 2) wird durch gemeinsames Mahlen (Trocken- und Nassmahlung) und anschließende Sprühtrocknung ein Pulvergemisch hergestellt, dessen Partikelgrößen unter 3,5 µm vorliegen, charakterisiert durch einen D_{50} -Wert von 0,60 µm und einen D_{90} -Wert von 1,93 µm. Die Partikelgröße wird hier wie im folgenden jeweils mittels Laserstreuulichtmethode unter Verwendung eines „Mastersizer S“ der Fa. Malvern nach DIN EN 725-5 von 3/1996 bestimmt. Aus dem Pulver wird durch Zusatz kommerzieller Lösungs-/Dispergiermittel, Bindemittel, Weichmacher und Dispergatoren ein homogener Gießschlicker hergestellt. Dieser Schlicker wird mittels Doctor-Blade-Verfahren in einer Netzsch-Foliengießanlage Typ 355.70 zu einer keramischen Folie vergossen, deren Dicke nach dem Trocknen beispielsweise 140 µm beträgt. Diese keramische Grünfolie A zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus: Die organischen Hilfsstoffe der Grünfolie können durch langsames Erhitzen bis 600°C vollständig ausgetrieben werden. In **Fig. 2** und **3** ist das Sinterverhalten dieses Werkstoffs (Kurve 2) charakterisiert. Eine uniaxial gepresste Probe aus der o.g. Pulvergemisch wurde hierzu kontinuierlich mit 10 K/min aufgeheizt und der Verlauf der lateralen Schwindung und die Schwindungsrate als Funktion der Temperatur dilatometrisch aufgezeichnet. Bei diesem dynamischen Sinterversuch in einem Hochtemperaturdilatometer Typ 802-S der Firma Bähr GmbH beginnt die Schwindung bei ca. 750 °C und endet bei ca. 950 °C. Das Maximum der Schwindungsrate liegt bei 850 °C.

[0051] Einzelschichten oder Laminate einer entsprechenden Gießfolie können nach dem Austreiben der organischen Bestandteile bei 900 °C und einer Haltedauer von 10 min dicht gesintert werden. Das bedeutet, dieser Werkstoff, hier als BAM-LTCC 160 bezeichnet (siehe Tabelle 3), besitzt eine Dichtbrandtemperatur (= Sintertemperatur T_s) von 900°C. Die röntgenografische Phasenanalyse des gesinterten Schichtverbundes zeigt nur Korund und Glas, also ist keine Kristallisation der Glasphase beim Sintern und Abkühlen eingetreten. Die gesinterten Substrate besitzen eine glasige Brennhaut, die sich durch eine geringe Rauheit R_a : 0,12 µm, R_t : 1,5 µm und Welligkeit W_t : < 5 µm/cm auszeichnet. Die chemische Resistenz dieses LTCC-Substrates erwies sich bei den nasschemischen Prozessen der fotolithografischen Strukturierung im Rahmen der Dünnfilm-Beschichtung deutlich besser als die herkömmlicher LTCC-Produkte. Definition der Kenngrößen zur Oberflächenbeschaffenheit R_a (Mittenrauhwert), W_t (Wellentiefe) und R_t (Maximale Rauhtiefe): in DIN EN ISO 4287 von 10/1998 „Geometrische Produktspezifikation (GPS) – Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren – Benennungen, Definitionen und Kenngrößen der Oberflächenbeschaffenheit“. Bestimmung der Oberflächenkennwerte R_a , R_t und W_t mittels Tastschnittverfahren gemäß DIN EN ISO 4288 von 4/1998 unter Verwendung eines Hommel-Testers T2000 der Hommelwerke GmbH.

[0052] Die Folien BAM-LTCC 160 werden zum Aufbau der Außenschichten des keramischen Körpers eingesetzt.

b) Herstellung der keramischen Grünfolien für die inneren Schichten der keramischen Platte

[0053] Aus 60 Vol.-% eines Calcium-Lanthan-Boratglasses B1 (gemäß Tabelle 1) und 40 Vol.-% eines kommerziellen kristallinen Pulvers aus Korund (gemäß Tabelle 2) wird durch gemeinsames Mahlen ein Pulvergemisch hergestellt, dessen Partikelgröße unter 10 µm vorliegt. Aus dem Pulver wird durch Zusatz kommerzieller Lösungs-/Dispergiermittel, Bindemittel, Weichmacher und Dispergatoren ein homogener Gießschlicker hergestellt. Dieser Schlicker wird mittels Doctor-Blade-Verfahren in einer Netzsch-Foliengießanlage Typ 355.70 zu einer keramischen Folie vergossen, deren Dicke nach dem Trocknen beispielsweise 140 µm beträgt. Diese keramische Grünfolie B zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus:

Die organischen Hilfsstoffe der Grünfolie können durch langsames Erhitzen bis 600°C vollständig ausgetrieben werden. In den Abb. 1 und 2 ist das Sinterverhalten dieses Werkstoffs (Kurve 1) charakterisiert. Eine uniaxial gepresste Probe aus der o.g. Pulvergemisch wurde hierzu kontinuierlich mit 10 K/min aufgeheizt und der Verlauf der lateralen Schwindung und die Schwindungsrate als Funktion der Temperatur dilatometrisch aufgezeichnet. Bei diesem dynamischen Sinterversuch in einem Hochtemperaturdilatometer Typ 802-S der Firma Bähr GmbH beginnt die Schwindung bei ca. 625 °C und endet bei ca. 725 °C. Das Maximum der Schwindungsrate liegt bei 690 °C.

[0054] Bei 730, 785 und 875 °C werden mittels Differential-Thermoanalyse (Aufheizrate 5 K/min) Kristallisationsvorgänge beobachtet. Die röntgenografische Phasenanalyse zeigt bei Proben, die 10 min bei 900 °C getempert wurden, Lanthanborat (Hoch-LaBO₃) und Calciumalumoborat (CaAl₂B₂O₇).

[0055] Einzelschichten oder Laminate der entsprechenden Gießfolien können nach dem Austreiben der organischen Hilfsstoffe bei 700 °C und 10 min Haltedauer dicht gesintert werden. Bei einer anschließenden Temperaturerhöhung tritt keine weitere Schwindung auf, aber es erfolgt die erwünschte Bildung der oben genannten kristallinen Phasen, die erheblich zur Refiringstabilität des Schichtverbundes beitragen.

[0056] Die hier genannte Folie CLB/K (siehe Tab. 3) wird zum Aufbau der Innenschichten des keramischen Körpers eingesetzt.

[0057] In Fig. 2 ist die laterale Schwindung als Funktion der Temperatur der LTCC-Werkstoffe dieses Beispiele 1 dargestellt.

[0058] Darin zeigt die Kurve 1 einen LTCC-Werkstoff CLB/K zum Aufbau der inneren Schichten, und die Kurve 2 einen LTCC-Werkstoff BAM-LTCC 160 zum Aufbau der äußeren Schichten des keramischen Körpers (dynamische Dilatometerkurven, Heizrate 10 K/min).

[0059] In Fig. 3 sind die Schwindungsraten als Funktion der Temperatur der LTCC-Werkstoffe dieses Ausführungsbeispiels 1 dargestellt. Die Kurve 1 zeigt den LTCC-Werkstoff CLB/K zum Aufbau der inneren Schichten, die Kurve 2 den LTCC-Werkstoff BAM-LTCC 160 zum Aufbau der äußeren Schichten des keramischen Körpers (dynamische Dilatometerkurven, Heizrate 10 K/min).

c) Formschneiden und Einbringen der Durchkontaktierungslöcher (vias)

d) Metallisierung der Grünfolien und Befüllen der Durchkontaktierungslöcher (vias)

[0060] Die einzelnen Folienteile werden mit kommerziellen Pasten auf Silber-Basis (TC 7303 der Firma Heraeus GmbH & Co. KG, Hanau, Deutschland) bedruckt (Siebdruck) und die Durchkontaktierungslöcher mit Kontaktierungspasten (TC 7301, Heraeus; Deutschland) befüllt.

e) Stapeln und Laminieren der keramischen Grünfolien

[0061] Als Beispiel werden je ein ausgestanztes Folienteil der keramischen Grünfolie BAM-LTCC 160 für die untere und oberste Schicht des Mehrlagenverbundes und zwei ausgestanzte Folienteile der keramischen Grünfolie CLB/K für die inneren Schichten übereinander gestapelt. Der Stapel wird in einer uniaxialen Presse bei 70 °C, einem Druck von 26 MPa und 10 min Haltezeit laminiert.

f) Austreiben der organischen Hilfsstoffe

[0062] Der Grünkörper wird in einem Entbinderungsofen LK-312 der Firma Linn High Therm in einem Luftstrom mit einer Rate von 2 K/min auf 600 °C aufgeheizt und 20 min gehalten.

g) Sintern/Co-firing des Laminates

[0063] Der entbinderte Grünkörper wird in einem Sinterofen PEO-601 der Firma ATV Technik GmbH mit 10 K/min auf 700 °C aufgeheizt und 30 min gehalten. Anschließend erfolgt ein weiteres Aufheizen mit 2 K/min auf 900 °C. Bei 900 °C wird die Temperatur 30 min gehalten. Es erfolgt anschließend ein Abkühlen mit 10 K/min auf Raumtemperatur. Die laterale Schwindung des Körpers beträgt 1,2 %, wobei die Schwindung in x- und y-Richtung gleich ist (zero-x/y-Schwindung). Die Standardabweichung σ der lateralnen Schwindung beträgt 0,012 %, daraus ergibt sich eine Schwindungstoleranz 3σ von 0,036 % sowie eine Positionstoleranz T_p von 1,08 mils (1 mil = 10^{-3} Zoll) bzw. 27,4 µm für das hergestellte Substrat im 3-Zoll-Format. (Positionstoleranz T_p = $3\sigma \times \text{Format} / 100\%$)

[0064] Die erzeugte keramische Platte zeichnet sich durch einen monolithischen Mehrschichtaufbau und eine glasurartige Brennhaut aus. Die äußere Schicht des Verbundes (Dicke: ca. 100 µm) zeigt keine Wasseraufnahme und besitzt eine relative Dichte von 99 %. Die offene Porosität ist Null. Die lichtmikroskopische Untersuchung des Gefüges mit bildanalytischer Auswertung zeigt eine Restporosität von 0,2 %. Die Oberfläche des keramischen Körpers weist die gleichen Eigenschaften wie gesintertes BAM-LTCC 160 auf. Die gesinterten Substrate besitzen eine glasige Brennhaut, die sich durch eine geringe Rauheit: $R_a = 0,12 \mu\text{m}$, $R_t = 1,5 \mu\text{m}$ und Welligkeit: $W_t < 5 \mu\text{m}/\text{cm}$ auszeichnet. Die chemische Resistenz des keramischen Körpers ermöglicht einen problemlosen nasschemischen Dünnfilmprozess zur Außenstrukturierung.

Ausführungsbeispiel 2

[0065] Auf folgende Weise wird eine keramische Platte die sich durch einen monolithischen Mehrschichtaufbau und eine glasurartige Brennhaut auszeichnet, hergestellt:

a) Herstellung der keramischen Grünfolie für die äußeren Schichten des keramischen Körpers

[0066] Aus 70 Vol.-% eines kommerziellen Pulvers aus Barium-Alumoborosilikatglas A2 (gemäß Tabelle 1) und 30 Vol.-% eines kommerziellen kristallinen Pulvers aus ZrSiO_4 (gemäß Tabelle 2) wird durch gemeinsames Mahlen (Trocken- und Nassmahlung) und anschließendes Sprühtrocknen ein Pulvergemisch hergestellt, dessen Partikelgrößen unter 3,5 µm vorliegen, charakterisiert durch einen D_{50} -Wert von 0,92 µm, einen D_{90} -Wert von 1,92 µm und einen D_{10} -Wert von 2,9 µm. Aus dem Pulver wird durch Zusatz kommerzieller Lösungs-/Dispergiertmittel, Bindemittel, Weichmacher und Dispergatoren ein homogener Gießschlicker hergestellt. Dieser Schlicker wird mittels Doctor-Blade-Verfahren in einer Netzsch-Foliengießanlage Typ 355.70 zu einer keramischen Folie vergossen, deren Dicke nach dem Trocknen beispielsweise 130 µm beträgt.

[0067] Diese keramische Grünfolie A zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus:

Die organischen Hilfsstoffe der Grünfolie können durch langsames Erhitzen bis 600°C vollständig ausgetrieben werden. In **Fig. 4** und 5 ist das Sinterverhalten dieses Werkstoffs (Kurve 2) charakterisiert. Eine uniaxial gepresste Probe aus dem o.g. Pulvergemisch wurde hierzu kontinuierlich mit 10 K/min aufgeheizt und der Verlauf

der lateralen Schwindung und die Schwindungsrate als Funktion der Temperatur dilatometrisch aufgezeichnet. Bei diesem dynamischen Sinterversuch in einem Hochtemperaturdilatometer Typ 802-5 der Firma Bähr GmbH beginnt die Schwindung bei ca. 720 °C und endet bei ca. 910 °C. Das Maximum der Schwindungsrate tritt bei 830 °C auf.

[0068] Einzelschichten oder Laminate einer entsprechenden Gießfolie können nach dem Austreiben der organischen Bestandteile bei 875 °C und einer Haltedauer von 10 min dicht gesintert werden. Das bedeutet, dieser Werkstoff, hier als BAM-LTCC 326 bezeichnet, besitzt eine Dichtbrandtemperatur (= Sintertemperatur T_s) von 875 °C. Die röntgenografische Phasenanalyse des gesinterten Schichtverbundes zeigt nur Zirkon und Glas, also ist keine Kristallisation der Glasphase beim Sintern eingetreten. Die gesinterten Substrate besitzen eine glasige Brennhaut, die sich durch eine geringe Rauheit R_a : 0, 2 µm, R_t : 2, 0 µm und Welligkeit W_t : < 5 µm/cm auszeichnet. Die chemische Resistenz dieses LTCC-Substrates erwies sich bei den nasschemischen Prozessen der fotolithografischen Strukturierung im Rahmen der Dünnfilm-Beschichtung deutlich besser als die herkömmlicher LTCC-Produkte.

[0069] Die Folien BAM-LTCC 326 werden zum Aufbau der Außenschichten des keramischen Körpers eingesetzt.

b) Herstellung der keramischen Grünfolien für die inneren Schichten der keramischen Platte

[0070] Aus 65 Vol.-% eines Glases B2 aus dem Zusammensetzungsbereich $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (gemäß Tabelle 1) und 35 Vol.-% eines kommerziellen kristallinen Pulvers aus CaTiO_3 (gemäß Tabelle 2) wird durch gemeinsames Mahlen ein Pulvergemisch hergestellt, dessen Partikelgröße unter 10 µm vorliegt. Aus dem Pulver wird durch Zusatz kommerzieller Lösungs-/Dispergiermittel, Bindemittel, Weichmacher und Dispergatoren ein homogener Gießschlicker hergestellt. Dieser Schlicker wird mittels Doctor-Blade-Verfahren in einer Netzsch-Foliengießanlage Typ 355.70 zu einer keramischen Folie vergossen, deren Dicke nach dem Trocknen beispielsweise 130 µm beträgt. Diese keramische Grünfolie B zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus: Die organischen Hilfsstoffe der Grünfolie können durch langsames Erhitzen bis 600°C vollständig ausgetrieben werden. In **Fig. 4** und 5 ist das Sinterverhalten dieses Werkstoffs (Kurve 1) charakterisiert. Eine uniaxial gepresste Probe aus dem o.g. Pulvergemisch wurde hierzu kontinuierlich mit 10 K/min aufgeheizt und der Verlauf der lateralen Schwindung und die Schwindungsrate als Funktion der Temperatur dilatometrisch aufgezeichnet. Bei diesem dynamischen Sinterversuch in einem Hochtemperaturdilatometer Typ 802-5 der Firma Bähr GmbH beginnt die Schwindung bei ca. 670 °C und endet bei ca. 755 °C. Das Maximum der Schwindungsrate liegt bei 717 °C.

[0071] Die röntgenografische Phasenanalyse zeigt bei Proben, die 10 min bei 875 °C getempert wurden, Tieftemperatur-Lanthanborat, Rutil und Calciumtitannat.

[0072] Einzelschichten oder Laminate der entsprechenden Gießfolien können nach dem Austreiben der organischen Hilfsstoffe bei 720 °C und 10 min Haltedauer dicht gesintert werden. Bei einer anschließenden Temperaturerhöhung tritt keine weitere Schwindung auf, aber es erfolgt die erwünschte Bildung der oben genannten kristallinen Phasen, die erheblich zur Refiringstabilität des Schichtverbundes beitragen.

[0073] Die hier genannte Folie LBT/CT (s. Tab. 3) wird zum Aufbau der Innenschichten des keramischen Körpers eingesetzt.

[0074] In **Fig. 4** ist die laterale Schwindung als Funktion der Temperatur der LTCC-Werkstoffe des Ausführungsbeispiels 2 dargestellt. Darin zeigt die Kurve 1 den LTCC-Werkstoff LBT/CT zum Aufbau der inneren Schichten, und die Kurve 2 den LTCC-Werkstoff BAM-LTCC 326 zum Aufbau der äußeren Schichten des keramischen Körpers (dynamische Dilatometerkurven, Heizrate 10 K/min)

[0075] In **Fig. 5** sind die Schwindungsraten als Funktion der Temperatur der LTCC-Werkstoffe von Beispiel 2 dargestellt. Darin zeigt die Kurve 1 den LTCC-Werkstoff LBT/CT zum Aufbau der inneren Schichten, und die Kurve 2 den LTCC-Werkstoff BAM-LTCC 326 zum Aufbau der äußeren Schichten des keramischen Körpers (dynamische Dilatometerkurven, Heizrate 10 K/min)

c) Formschneiden und Einbringen der Durchkontaktierungslöcher (vias)

d) Metallisierung der Grünfolien und Befüllen der Durchkontaktierungslöcher (vias)

[0076] Die einzelnen Folienteile werden mit kommerziellen Pasten auf Silber-Basis (TC 7303 Fa. Heraeus; Deutschland) bedruckt (Siebdruck) und die Durchkontaktierungslöcher mit Kontaktierungspasten (TC 7301. Fa. Heraeus, Deutschland) befüllt.

e) Stapeln und Laminieren der keramischen Grünfolien

[0077] Als Beispiel werden je ein ausgestanztes Folienteil der keramischen Grünfolie BAM-LTCC 326 für die untere und oberste Schicht des Mehrlagenverbundes und zwei ausgestanzte Folienteile der keramischen Grünfolie LBT/CT für die inneren Schichten übereinander gestapelt.

[0078] Der Stapel wird in einer uniaxialen Presse bei 70 °C, einem Druck von 26 MPa und 10 min Haltezeit laminiert.

f) Austreiben der organischen Hilfsstoffe

[0079] Der Grünkörper wird in einem Entbinderungsofen LK-312 der Firma Linn High Therm in einem Luftstrom mit einer Rate von 2 K/min auf 600 °C aufgeheizt und 20 min gehalten.

g) Sintern/Co-firing des Laminates

[0080] Der entbinderte Grünkörper wird in einem Sinterofen PEO-601 der Firma ATV Technik GmbH mit 10 K/min auf 720 °C aufgeheizt und 10 min gehalten. Anschließend erfolgt ein weiteres Aufheizen mit 2 K/min auf 875 °C. Bei 875 °C wird die Temperatur 20 min gehalten. Es erfolgt anschließend ein Abkühlen mit 10 K/min auf Raumtemperatur. Die laterale Schwindung des Körpers beträgt 0,4 %, wobei die Schwindung in x- und y-Richtung gleich ist (zero-x/y-Schwindung). Die Standardabweichung σ der Schwindung beträgt 0,03 %, daraus ergibt sich eine Schwindungstoleranz 3σ von 0,09 sowie eine Positionstoleranz T_p von 2,7 mils bzw. 68,6 μm für das hergestellte Substrat im 3-Zoll-Format (Positionstoleranz $T_p = 3\sigma \times \text{Format}/100\%$).

[0081] Die erzeugte keramische Platte zeichnet sich durch einen monolithischen Mehrschichtaufbau und eine glasurartige Brennhaut aus. Die äußere Schicht des Verbundes (Dicke ca. 100 μm) zeigt keine Wasseraufnahme und besitzt eine relative Dichte von 99 %. Die offene Porosität ist Null. Die lichtmikroskopische Untersuchung des Gefüges mit bildanalytischer Auswertung zeigt eine Restporosität von 0,5 %. Die Oberfläche des keramischen Körpers weist die gleichen Eigenschaften wie gesintertes BAM-LTCC 326 auf. Die gesinterten Substrate besitzen eine glasige Brennhaut, die sich durch eine geringe Rauheit: $R_a = 0,2 \mu\text{m}$, $R_t = 2,0 \mu\text{m}$ und Welligkeit: $W_t = < 5 \mu\text{m}/\text{cm}$ auszeichnet. Die chemische Resistenz der keramischen Platte ermöglicht einen problemlosen nasschemischen Dünnfilmprozess zur Außenstrukturierung.

Tabelle 1:

Zusammensetzung der Gläser zur Herstellung von glaskeramischen Folien in den Ausführungsbeispielen 1 und 2

- A1: Alkali-Borosilikatgläser $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$
- A2: Alumo-Borosilikatgläser $\text{Me}^{\text{II}}\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$
- B1: Erdalkali-Lanthan-Borat-Gläser $(\text{Me}_2^{\text{I}}\text{O})-\text{Me}^{\text{II}}\text{O}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$
- B2: Lanthan-Borat-Titanat-Gläser $(\text{Me}^{\text{II}}\text{O})-\text{La}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$

Glas	$\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$	B_2O_3	$\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	$\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$	La_2O_3	TiO_2
A1	80	16,5	1,5	2	-	-
A2	74	12	-	14	-	-
B1	-	55	3	28	14	-
B2	-	34	-	4	22	40

Tabelle 2:

Ausgangsstoffe der kristallinen Komponenten zur Herstellung von glaskeramischen Folien in den Ausführungsbeispielen 1 und 2

Ausgangsstoff	Für die Außenschichten	Für innere Schicht(en)
<i>Ausführungsbeispiel 1</i>		
Al_2O_3 (Korund)	Calcinierte Tonerde CT 1200 und CT 3000 (1:1) der Firma Alcoa	Calcinierte Tonerde CT 1200 der Firma Alcoa
<i>Ausführungsbeispiel 2</i>		
CaTiO_3 (Perowskit)		Calciumtitanat-Pulver CA 546010, elektronische Qualität, des Herstellers Goodfellow GmbH
ZrSiO_4 (Zirkon)	RZM Zirkonsand, Premium Grade, des Herstellers Zirkon-Minerals GmbH	

Tabelle 3:

Bezeichnung der in den Beispielen verwendeten Folien und deren Zusammensetzung (ohne organische Hilfsstoffe)

FOLIE für Außenschichten für Innenschichten

Beispiel 1 Bezeichnung	BAM-LTCC 160	CLB/K
Zusammen-	72 Vol-% Glas A1	60 Vol-% Glas B1
setzung	28 Vol-% Al_2O_3 / (CT 1200/3000)	40 Vol-% Al_2O_3 (CT 1200)
Beispiel 2 Bezeichnung	BAM-LTCC 326	LBT/CT
Zusammen-	70 Vol-% Glas A2	65 Vol-% Glas B2
setzung	30 Vol-% ZrSiO_4	35 Vol-% CaTiO_3

Patentansprüche

1. Keramische Mehrlagenplatte, bestehend aus Innenlagen mit Leiterstrukturen und mit Durchkontaktierungen versehenen Außenlagen, wobei der Verbund durch Sintern von keramischen Grünfolien mit unterschiedlicher Zusammensetzung und unterschiedlichem Gefüge hergestellt wird und die Außenlagen eine höhere Sintertemperatur als die Innenlagen aufweisen, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Platte aus wenigstens drei dichtgesinterten Schichten besteht, umfassend vor dem Sintern ein Gemisch aus 40–90 Vol-% Glaspulvern und 60–10 Vol-% keramischen Pulvern, wobei die Pulver der Außenlagen im ungesinterten Zustand eine Partikelgröße von 0,05–3,5 μm haben mit einem D_{50} -Wert der Partikelgröße von <1 μm , und im gesinterten Zustand bei einer Sintertemperatur T_s der beiden äußeren Schichten im Bereich von 800 bis 910°C eine röntgenamorphe glasige Struktur auf zumindest einer Außenfläche aufweisen, mit einer Porengröße D_{50} von <2 μm und einer Oberflächenrauheit R_a von 0,05–0,25 μm , und die Innenlagen im ungesinterten Zustand eine Teilchengröße von 0,05 bis 10 μm haben, und die Innenlagen bei einer Temperatur von 650 bis 800°C gesintert und kristallisiert sind, wobei die Sintertemperaturen von Außen- und Innenlagen sich um wenigstens 30 K unterscheiden.

2. Keramische Platte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Glaspulver ausgewählt ist unter Alkaliborosilikatgläser $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$,
Alumo-Borosilikatgläser $\text{Me}^{\text{II}}\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$,
Alumosilikatgläser $\text{Me}^{\text{II}}\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$,
Erdalkali-Lanthan-Borat-Gläser ($\text{Me}_2^{\text{I}}\text{O})-\text{Me}^{\text{II}}\text{O}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$
Lanthan-Borat-Titanat-Gläser ($\text{Me}^{\text{II}}\text{O})-\text{La}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$
worin $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ und Gemische davon, sowie $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Zn}$ und Gemische davon sind, und Gemischen dieser Gläser.

3. Keramische Platte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das keramische Pulver ausgewählt ist unter oxidischen Stoffen, nitridischen Stoffen und Gemischen davon, insbesondere Al_2O_3 , AlN , Mg_2SiO_4 , SiO_2 , TiO_2 , Zn_2SiO_4 , ZrO_2 , ZrSiO_4 , Celsian, Mullit, Spodumen, Titanaten, Zirkonaten und Gemischen davon.

4. Keramische Platte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Sintertemperaturen der inneren und der äußeren Schichten sich um wenigstens 50 K unterscheiden.

5. Keramische Platte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Sintertemperaturen der inneren und der äußeren Schichten sich vorzugsweise um wenigstens 100 K unterscheiden.

6. Verfahren zur Herstellung einer keramischen Platte mit monolithischem Schichtaufbau nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
(a) wenigstens zwei erste keramische Grünfolien hergestellt werden, die jeweils Teilchen eines Gemisches von Glaspulver und keramischem Pulver umfassen mit Teilchengrößen im Bereich von 0,05 bis 3 μm und die eine

Sintertemperatur von 800–910 °C haben,

(b) wenigstens eine zweite metallisierte keramische Grünfolie hergestellt wird, die Teilchen eines Gemisches von Glaspulver und keramischem Pulver umfasst mit Teilchengrößen im Bereich von 0,05 bis 10 µm und die eine Sintertemperatur von 650–800 °C hat,

und nach dem lateralnen Stapeln und Laminieren der ersten Folien (a) und der zweiten Folien (b) übereinander, wobei die ersten Folien (a) jeweils die Außenseiten des erhaltenen Schichtverbandes bilden, der Schichtverband bei einem ersten Sinterschritt im Temperaturbereich von 650–800 °C für einen Zeitraum von maximal 60 min unterworfen wird, bei der die zweite Schicht (b) dicht sintert und kristallisiert, und anschließend einer zweiten Sintertemperatur im Bereich von 800–910 °C für einen Zeitraum von 10 min bis 60 min unterworfen wird, bei der die ersten Schichten (a) dicht sintern und nicht kristallisieren.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallisierung wenigstens der zweiten Grünfolie durch Aufbringen von metallischen Leiterbahnen und Einbringen von vertikalen Durchkontaktierungen (vias) erfolgt.

8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Grünfolien durch Foliengießen aus einem Schlicker hergestellt werden, umfassend ein verschlickertes Rohstoffgemenge aus 60-80 Vol.-% eines Glaspulvers und 20–40 Vol.-% eines keramischen Pulvers.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Rohstoffgemenge weitere Zuschlagstoffe enthält, ausgewählt unter üblichen Farbkörpern und Keimbildnern.

10. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Glaspulver für die äußeren Folien Alkali-Borosilikatgläser $Me_2^I O \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2$, Alumo-Borosilikatgläser $Me^{II} O \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2$, und Alumosilikatgläser $Me^{II} O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ und Gemische dieser Gläser eingesetzt werden, worin $Me^I = Li, Na, K$ und Gemische davon sind, sowie $Me^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba, Zn$ und Gemische davon sind.

11. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als keramische Pulver Al_2O_3 , SiO_2 , Mg_2SiO_4 , Zn_2SiO_4 , $ZrSiO_4$, Mullit, und Calciumtitanat allein und im Gemisch eingesetzt werden.

12. Verwendung der keramischen Mehrlagenplatte nach Anspruch 1 als keramischer Multilayer für Strukturierung in Dünnfilmtechnik.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

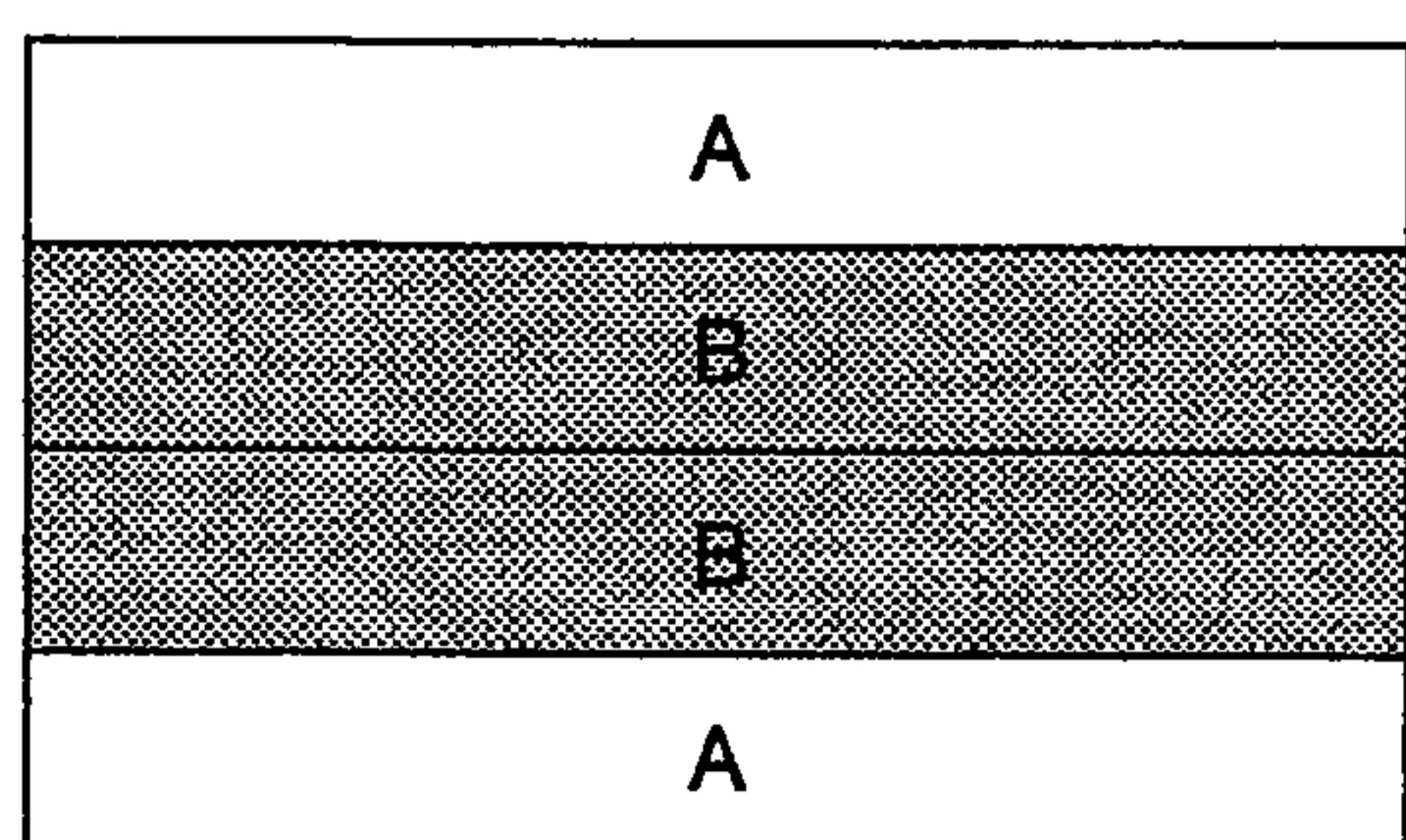


Fig. 1

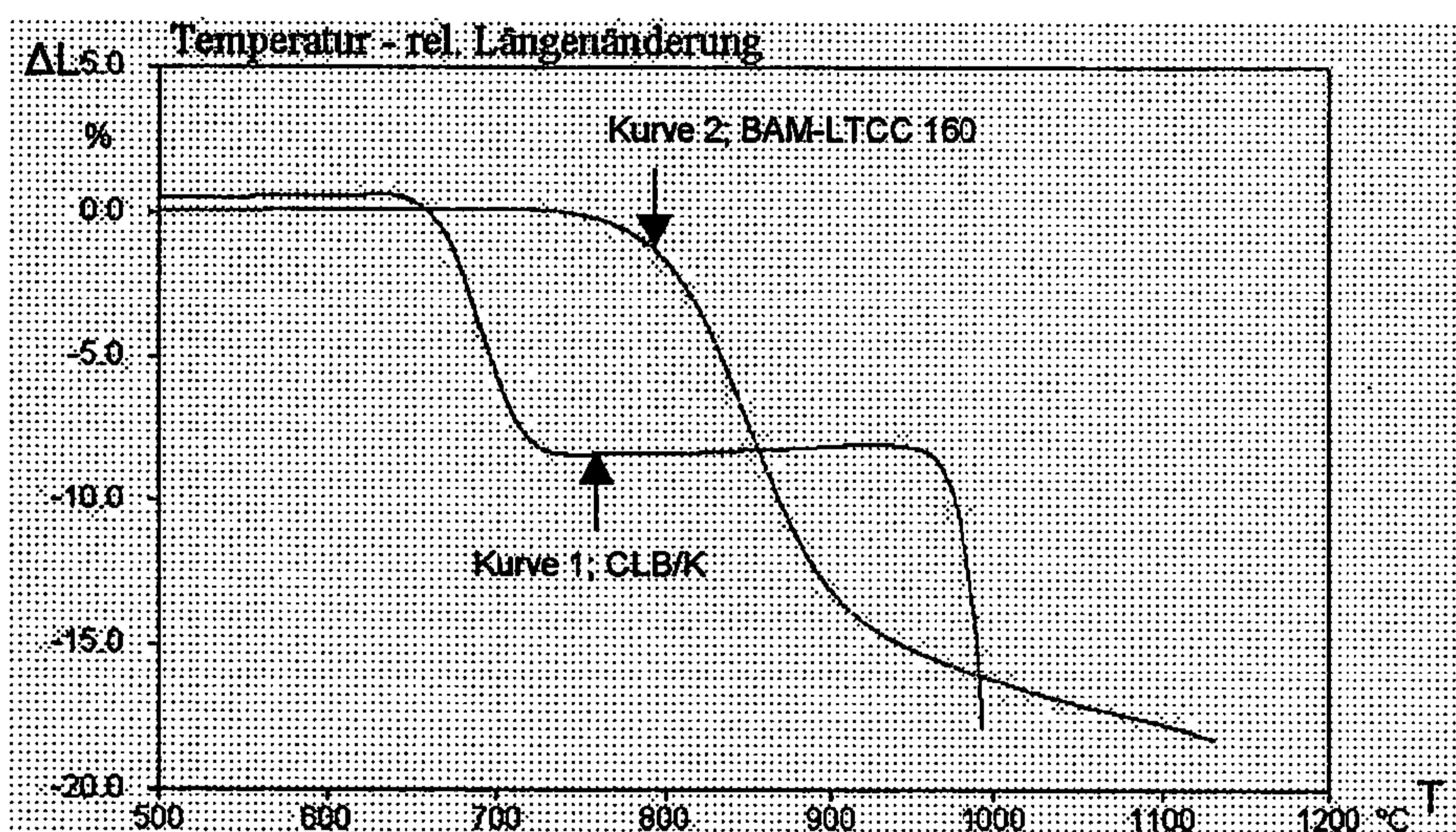


Fig. 2

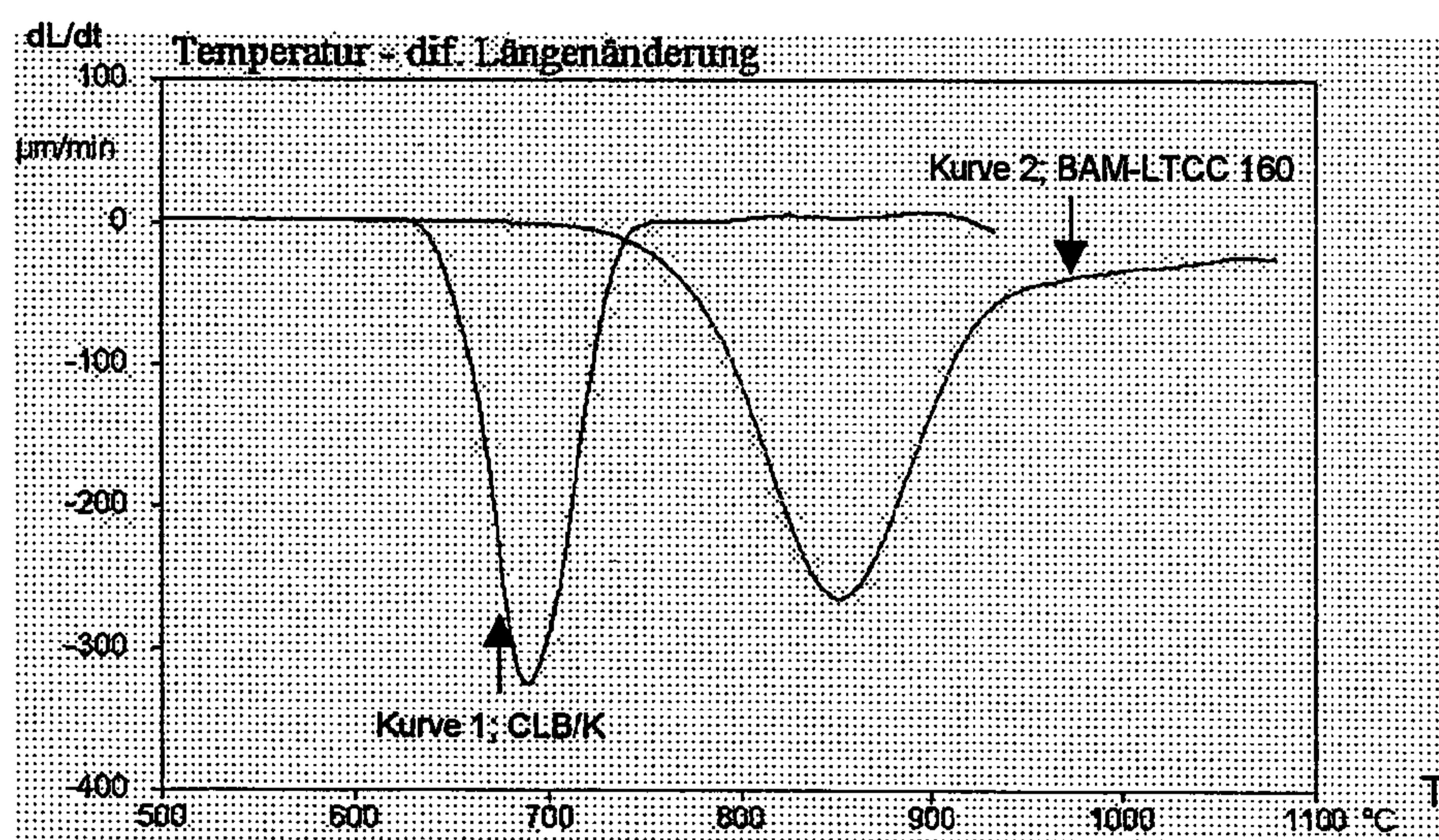


Fig. 3

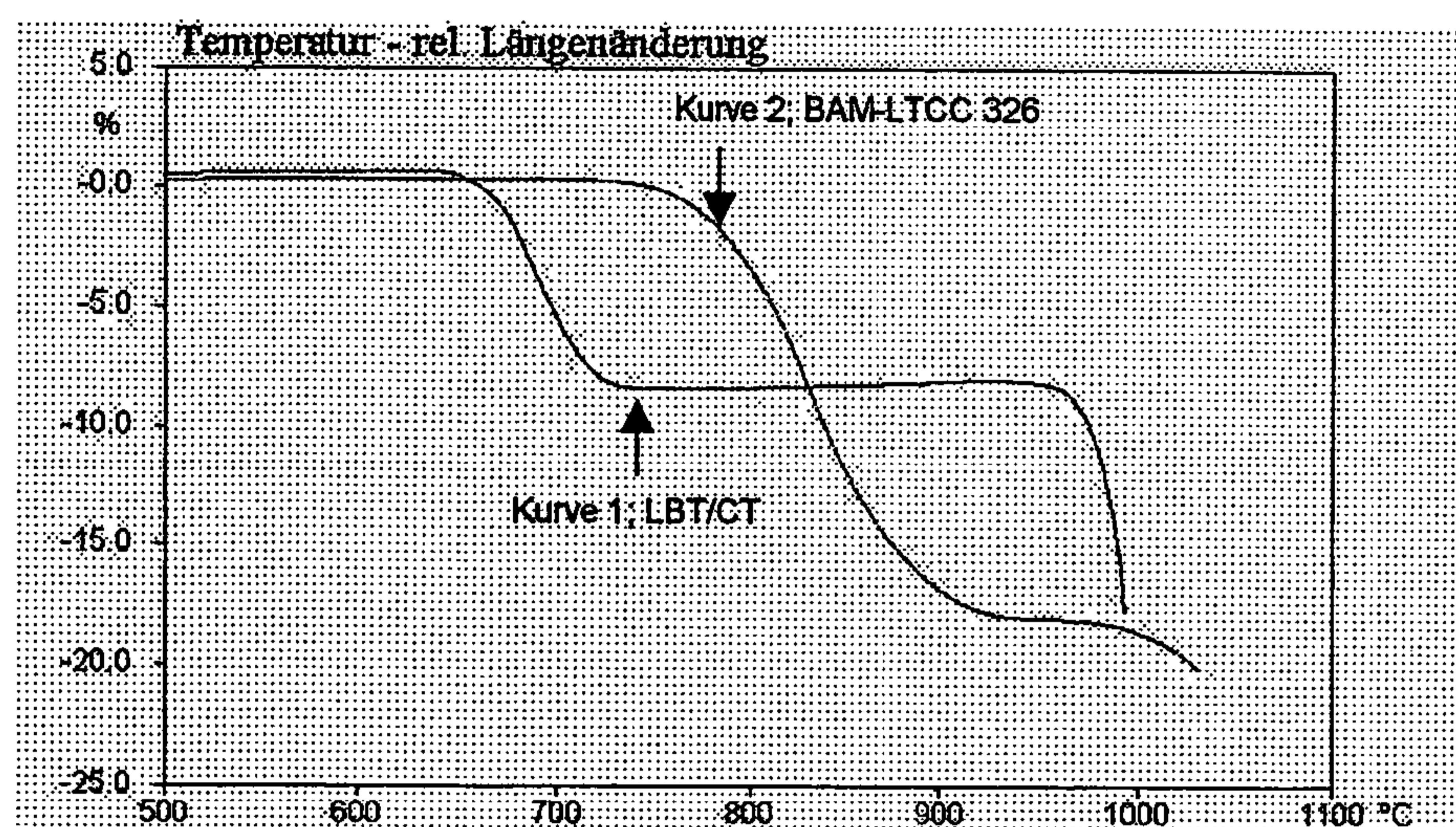


Fig. 4

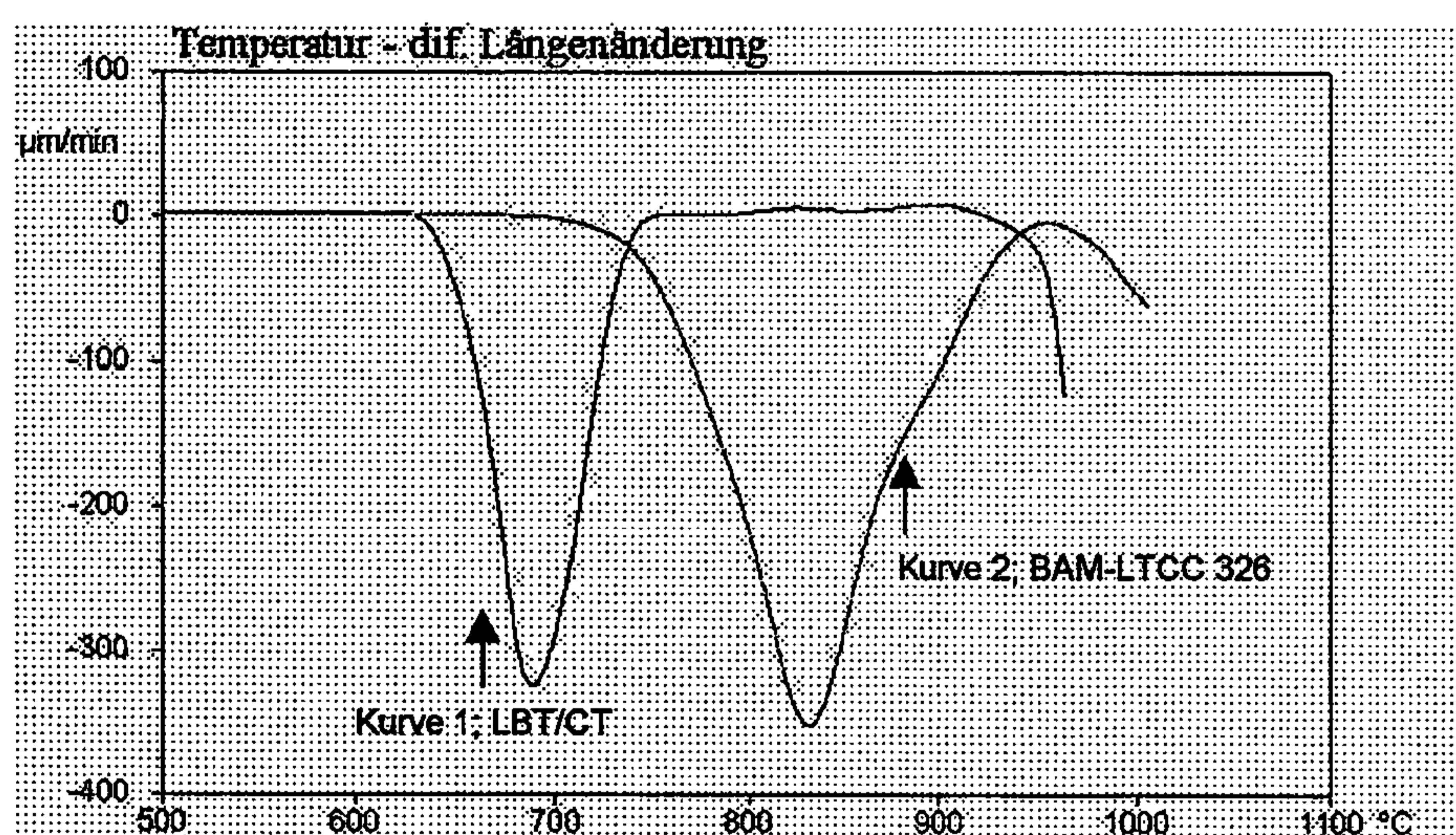


Fig. 5