

DISSERTATION

Dielektrische Eigenschaften von Glaskeramiksystemen der Dickschichttechnik in Experiment und Modellbildung

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der technischen Wissenschaften unter der Leitung von

Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Hans Hauser

Institut 366

Institut für Sensor- und Aktuatorssysteme

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik

von

Dipl.-Ing. Thomas Fellner

Matrikelnummer 8226218

Pfadenhauergasse 2/40, 1140 Wien

Wien, im Jänner 2004

DI 

Kurzfassung

Im Rahmen dieser Arbeit werden die dielektrischen Eigenschaften von Glaskeramiksyste-men in Abhängigkeit von Temperatur und Frequenz untersucht und ein phänomenologisches Modell zur Simulation der Daten entwickelt.

Glaskeramiksyste-me sind in der Dickschichttechnik als Dielektrika niedriger Permittivität gebräuchlich. In der gebrannten Schicht ist eine hochschmelzende kristalline Phase in einer Glasmatrix eingebettet. Die dielektrischen Eigenschaften werden im wesentlichen durch thermisch aktivierte Ladungsträgerbewegung, etwa Ionenleitung in der Glasmatrix oder Platzwechselforgänge in Verbindung mit Defekten in der kristallinen Phase, bestimmt und durch die Glas- und Metallkomponenten der verwendeten Leiterpasten beeinflusst.

Für die Untersuchung der Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften wurden Testkondensatoren mit Pasten mehrerer Hersteller realisiert. Um ein breites Spektrum von Daten zu erhalten, wurden die Dielektrika mit Leiterpasten aus unterschiedlichen Metallsystemen (Au, Ag, PdAg oder Cu) kombiniert.

Bei Frequenzen zwischen 5 Hz und 13 MHz wurden Impedanzmessungen durchgeführt, wobei die Proben einem trockenen Luftstrom im Temperaturbereich von -55 °C bis 200 °C ausgesetzt waren. Im allgemeinen zeigten die Meßdaten eine breite Frequenzdispersion und signifikante Temperaturabhängigkeit der Kapazität und des Verlustfaktors.

Dies kann erfolgreich mittels eines phänomenologischen Modells simuliert werden, das gleichzeitig den Real- und den Imaginärteil der komplexen Kapazität aus einer Superposition von Teilfunktionen, welche mit Relaxations- und Leitungseffekten im Dielektrikum in Zusammenhang stehen, berechnet.

Die resultierenden Kenngrößen, wie Aktivierungsenergien oder Leitwert, können zur Charakterisierung und zum Vergleich der globalen Eigenschaften unterschiedlicher Dielektrika herangezogen werden.

Abstract

In this thesis, the dielectric properties of glass-ceramic systems are investigated in dependence of temperature and frequency, and a phenomenological model to simulate the data is developed.

Glass-ceramic systems are commonly used as low permittivity dielectrics in thick film technology. In the fired state, a refractory crystalline phase is embedded in a glass matrix. The dielectric properties are mainly determined by thermally activated charge carrier movement, such as ionic conduction in the glass matrix or defect related charge displacement in the crystalline phase, and they are influenced by the glass and metal components of the employed conductor inks.

For investigating the temperature and frequency dependence of the dielectric properties, sample capacitors were prepared with inks from several manufacturers. In order to obtain a wide range of data, the dielectrics were combined with conductor inks having different metal constituents (Au, Ag, PdAg, or Cu).

Impedance measurement was carried out at frequencies between 5 Hz and 13 MHz, while the sample capacitors were exposed to a stream of dried air in the temperature range from -55 °C to 200 °C. In general, the measured data exhibited wide frequency dispersion and significant temperature dependence of capacitance and dissipation factor.

This is successfully simulated by means of a phenomenological model which calculates the real and imaginary part of the complex capacitance simultaneously from a superposition of partial functions relating to relaxation and conduction effects in the dielectric.

The resulting characteristic values, such as activation energies or conductance, can be used for describing and comparing the overall properties of different dielectric compositions.

Danksagung

Ohne die Ermutigung und bereitwillige Unterstützung durch Dr. Walter Smetana wäre diese Arbeit wohl nicht begonnen und ausgeführt, und ohne den zusätzlichen Antrieb durch Ao.Univ.Prof. Dr. Hans Hauser vielleicht nicht beendet worden. Euch beiden gilt mein uneingeschränkter Dank!

Ebenso danke ich Ao.Univ.Prof. Dr. Johann Wernisch, der sich freundlicherweise kurzfristig als zweiter Begutachter zur Verfügung gestellt hat, ganz herzlich.

Dank gebührt auch Univ.Prof. Dr. Michael Vellekoop, dem Vorstand des Instituts für Sensor- und Aktuatorssysteme, an welchem ich diese Arbeit abschließen konnte.

Mein Dank gilt weiters Herrn Em.O.Univ.Prof. Dr. Gerhard Fasching, dem Vorstand des ehemaligen Instituts für Werkstoffe der Elektrotechnik, wo der experimentelle Teil dieser Arbeit durchgeführt wurde, sowie meinen früheren Kollegen an jenem Institut, neben den bereits Genannten vor allem Ao.Univ.Prof. Dr. Johann Nicolics für vielfältigen Ansporn und wertvolle Diskussionen, und ganz besonders Ing. Heinz Homolka für die tatkräftige Hilfe beim Aufbau der Meßvorrichtungen. Rückblickend sehe ich die Zeit, die ich als Assistent am Institut für WdE verbringen durfte, als eine sowohl beruflich als auch privat unvergleichliche Lebensphase, nicht zuletzt wegen des ausgesprochen guten Klimas unter den Kollegen.

Meinen Eltern, Friederike und Ing. Karl Fellner, die mir mein Studium erst ermöglicht haben, kann ich gar nicht genug danken.

Nicht zuletzt ist es mir ein Anliegen, meiner eigenen Familie für die in den vergangenen, immer wieder durch intensive Arbeitsphasen geprägten Jahren aufgebrachte Geduld zu danken. Die Widmung der vorliegenden Arbeit kann natürlich keinen Ausgleich darstellen, die Zeit, die mir in Zukunft reichlicher zur Verfügung steht, hoffentlich schon!

Casandra, Ava und Sarah gewidmet

Symbolliste

A	Proportionalitätsfaktor, Kondensatorfläche
a_l, a_{l_0}	Proportionalitätsfaktor bei der ΔC_l -Teilfunktion (Wert bei T_0)
a_p, a_{p_0}	Proportionalitätsfaktor bei der ΔC_p -Teilfunktion (Wert bei T_0)
d	Abstand der Kondensatorplatten
C_0	Kapazität des leeren Kondensators
C_1, C_2	Kapazitäten im Cole-Cole-Ersatzschaltbild
C_∞ (C_{∞})	Grenzwert der Kapazität bei höchsten Frequenzen (Wert bei T_0)
C_P	Parallelkapazität
C_s	Grenzwert der Kapazität bei niedrigsten Frequenzen
C_S	Serienkapazität
$\underline{C}, \underline{C}_{real}$	Komplexe Kapazität (des realen Kondensators)
C', C''	Real- und Imaginärteil der komplexen Kapazität
ΔC_l	Teilfunktion für einen leitfähigkeitsbedingten Kapazitätsanteil
ΔC_p	Teilfunktion für einen polarisationsbedingten Kapazitätsanteil
\vec{D}, \underline{D}	Dielektrische Verschiebung (vektoriell, komplex)
D, D_0	Diffusionskoeffizient, Werkstoffkonstante
\vec{E}, \underline{E}	Elektrische Feldstärke (vektoriell, komplex)
\vec{E}_{loc} ($\vec{E}_{loc, i}$)	Feldstärke am Ort des Dipols (des i -ten Polarisationsmechanismus)
E_{a_l}	Aktivierungsenergie für a_l (zur ΔC_l -Teilfunktion)
E_{a_p}	Aktivierungsenergie für a_p (zur ΔC_p -Teilfunktion)
E_A	Aktivierungsenergie (allgemein)
E_{G_s}	Aktivierungsenergie für G_s (zur ΔC_p -Teilfunktion)
E_τ	Aktivierungsenergie für τ
E_{τ_l}	Aktivierungsenergie für τ_l (zur ΔC_l -Teilfunktion)
E_{τ_p}	Aktivierungsenergie für τ_p (zur ΔC_p -Teilfunktion)
E_{C_∞}	Aktivierungsenergie für C_∞
ΔE_{K_l}	Aktivierungsenergie für K_l (zur ΔC_l -Teilfunktion)
ΔE_{K_p}	Aktivierungsenergie für K_p (zur ΔC_p -Teilfunktion)

f	Frequenz
f_o	Relaxationsfrequenz
f_k	Fraktilen der Gaußschen Normalverteilung
G	Leitwert
$G_s (G_{so})$	Grenzwert des Leitwerts zur ΔC_p -Teilfunktion (Wert bei T_0)
$G(\tau)$	Gewichtsfunktion einer Verteilung von Relaxationszeitkonstanten
k	Boltzmann-Konstante
k_i	Gewichtsfaktor der i-ten Teilfunktion
K	Exponent im Cole-Cole-Modell
$K_i (K_{io})$	Exponent im Cole-Cole-Modell zur ΔC_i -Teilfunktion (Wert bei T_0)
$K_p (K_{po})$	Exponent im Cole-Cole-Modell zur ΔC_p -Teilfunktion (Wert bei T_0)
L_Z	Zuleitungsinduktivität
\underline{M}	Komplexe Modulusfunktion
M', M''	Real-, Imaginärteil des komplexen Modulus
M_∞	Grenzwert des Modulus bei höchsten Frequenzen
$N(N_i)$	Anzahl der Dipole (des i-ten Polarisationsmechanismus)
N_T	Gesamtanzahl aller Teilkurven
$\vec{p} (p)$	Dipolmoment (Betrag des Dipolmoments)
\vec{P}	Elektrische Polarisierung
P_{Wirk}	Wirkleistung
R	Widerstand (bzw. Quotient aus Spannung und Strom)
R_P	Parallelwiderstand
R_S	Serienwiderstand
R_Z	Zuleitungswiderstand
$\tan \delta$	Verlustfaktor
T	Temperatur [K]
T_0	Bezugstemperatur [K]
x_i	x-Wert des i-ten Meßdatenpaars (kontrollierte Größe)
X_Z	Zuleitungsreaktanz
y_i	y-Wert des i-ten Meßdatenpaars (gemessene Größe)
$\underline{Y} = G + jB$	Admittanz
$\underline{Z} = R + jX$	Impedanz
$a(a_i)$	Polarisierbarkeit (des i-ten Polarisationsmechanismus)

a_{OP}	Polarisierbarkeit bei der Orientierungspolarisation
a	Phasenwinkel (Cole-Cole-Modell)
ε	Permittivität (Dielektrizitätskonstante)
$\underline{\varepsilon}$	Komplexe Permittivität (Dielektrizitätskonstante)
ε_0	Permittivität des leeren Raumes
ε_s	Grenzwert der Permittivität bei niedrigsten Frequenzen
$\varepsilon'_{\infty} = \varepsilon_{\infty}$	Grenzwert der Permittivität bei höchsten Frequenzen
$\varepsilon_{real}, \varepsilon'$	Realteil der komplexen Permittivität
$\varepsilon_{imag}, \varepsilon''$	Imaginärteil der komplexen Permittivität
$\Delta\varepsilon_k$	Beitrag einer Teilfunktion zur Permittivität
$\Delta\bar{\varepsilon}_k$	Beitrag einer Teilfunktion zur Permittivität (normiert mit ε_{∞})
$\varepsilon_r(\underline{\varepsilon}_r)$	(Komplexe) relative Permittivität (Dielektrizitätskonstante)
$\varepsilon'_r, \varepsilon''_r$	Real-, Imaginärteil der komplexen relativen Permittivität
$\bar{\varepsilon}'_r, \bar{\varepsilon}''_r$	Real-, Imaginärteil der komplexen relativen Permittivität (normiert mit ε_{∞})
ρ_D	spezifischer Durchgangswiderstand
σ, σ_0	spezifische Leitfähigkeit (frequenzunabhängig)
σ_i	Standardabweichung zum i-ten Meßdatenpaar
τ	Relaxationszeitkonstante
$\tau_o(\tau_i, \tau_k)$	Relaxationszeitkonstante (der i-ten/k-ten Teilfunktion)
$\tau_l(\tau_{lo})$	Relaxationszeitkonstante zur ΔC_l -Teilfunktion (Wert bei T_0)
τ_{max}	Zentrum einer Verteilung von Relaxationszeitkonstanten
$\tau_p(\tau_{po})$	Zeitkonstante zur ΔC_p -Teilfunktion (Wert bei T_0)
χ^2	Chi-Quadrat-Funktion
ω	Kreisfrequenz
$\omega_o(\omega_i)$	Relaxationskreisfrequenz (der i-ten Teilfunktion)

INHALTSVERZEICHNIS

1 Einleitung	1
2 Problemstellung	3
3 Dielektrika	4
3.1 Dickschichtdielektrika	4
3.2 Polarisierung im Dielektrikum	8
3.2.1 Der Frequenzgang der Permittivität	13
3.2.2 Kramers-Kronig-Relationen	21
3.3 Leitfähigkeit im Dielektrikum	23
4 Probenherstellung	27
4.1 Layout	27
4.2 Pastenkombinationen	29
4.3 Herstellungsparameter	31
4.4 Testbedingungen	33
5 Aufbau des Meßplatzes	35
5.1 Meßvorrichtungen und Probenhalterung	35
5.2 Vierdrahtmessung, Kalibrierung	39
5.3 Messung des Durchgangswiderstandes	41
5.4 Modellrechnung zur Datenanalyse	43
6 Voruntersuchungen	44
6.1 Struktur der Testkondensatoren	44
6.2 Meßbedingungen und Störeinflüsse	48
6.3 Berechnung der Störeinflüsse	55
7 Meßergebnisse	59
7.1 Pastenkompatibilität	60
7.2 Temperatur- und Frequenzabhängigkeit	62
7.2.1 Maximum des Verlustfaktors	64
7.2.2 Abnehmender Verlustfaktor	67
7.2.3 Mischformen	76
7.2.4 Übersicht über die Probencharakteristika	79
7.3 Weitere Ergebnisse	82
7.3.1 Reproduzierbarkeit	82
7.3.2 Messungen nach beschleunigter Alterung	82
7.3.3 Spezifischer Durchgangswiderstand	84
7.4 Zusammenfassung der Meßergebnisse	86

INHALTSVERZEICHNIS

8 Modellentwicklung	87
8.1 Modellansätze für reine Polarisationsanteile	89
8.1.1 Erweiterter Summenansatz	89
8.1.2 Teilfunktion ΔC_D: Erweiterter Cole-Cole-Ansatz	91
8.1.2.1 Basismodell	91
8.1.2.2 Diskussion und zusätzliche Erweiterungen	96
8.2 Modellansätze für leitfähigkeitsbedingte Anteile	101
8.2.1 Empirischer Modellansatz ausgehend von M	101
8.2.2 Flacherer Verlauf um das Maximum von $\text{Im } M$	103
8.2.3 Teilfunktion ΔC_I: Leitwert, leitfähigkeitsbedingte Polarisation	107
8.2.3.1 Basismodell	107
8.2.3.2 Diskussion und zusätzliche Erweiterungen	112
8.3 Kombinierte Modelle	116
9 Modellanwendung	117
9.1 Anwendung auf Proben der Gruppe A	117
9.1.1 Eingeschränkter Temperaturbereich: 125°C - 200°C	118
9.1.2 Gesamter Temperaturbereich: -55°C - 200°C	120
9.2 Anwendung auf Proben der Gruppe B	123
9.2.1 Gruppe B5	123
9.2.1.1 Gesamtverlauf des Frequenzgangs	123
9.2.1.2 Modellbildung	125
9.2.2 Gruppe B3	132
9.2.3 Gruppe B4	134
9.2.4 Gruppe B1	136
9.3 Anwendung auf Proben der Gruppe C	137
9.3.1 Gruppe C1	137
9.3.2 Gruppe C2	139
9.4 Fazit	141
10 Zusammenfassung	143
Anhang	144
A 1 Streuimpedanzen	144
A 2 Periodische Abweichungen beim Verlustfaktor	147
A 3 Kalibrierung	148
Literatur	151

1 Einleitung

Mit der Dickschichttechnik steht ein Verfahren zur Herstellung von elektronischen Schaltungen und Sensoren zur Verfügung, das sich durch eine Reihe von Vorteilen auszeichnet. Dazu gehören neben der kostengünstigen und flexiblen Fertigung vor allem die hohe Qualität und Zuverlässigkeit von Dickschichtschaltungen, die unter anderem in der - im Vergleich zu Schaltungen in konventioneller Leiterplattentechnik - geringeren Anzahl von Lötverbindungen, in der Kürze der Verbindungsleitungen und in der hohen thermischen Belastbarkeit der verwendeten Werkstoffe begründet sind.

Die vergleichsweise gute Wärmeleitfähigkeit der als Schaltungsträger verwendeten Keramiksубstrate fördert den Abtransport von Verlustwärme und den Temperatenausgleich im Substrat; auch der thermische Gleichlauf benachbarter Bauelemente ist zumeist sehr gut. Für schnelle Logikschaltungen sind die kurzen Verbindungsleitungen besonders vorteilhaft, da deren geringe parasitäre Induktivitäten und Kapazitäten eine hohe Impulsflankensteilheit und eine geringe Laufzeitverzögerung bewirken. Die reduzierte Anzahl an Kontaktstellen vermindert darüber hinaus das Auftreten von Teilreflexionen.

Diese Vorteile der Dickschichttechnik können beim Aufbau von mikroelektronischen Schaltungen und Sensoren genutzt werden. Entsprechend dem Standardverfahren der Dickschichttechnik werden die benötigten Materialien in Pastenform mittels Siebdruck auf das Substrat aufgebracht, getrocknet und gebrannt. Dabei werden nicht nur Leiterbahnen, sondern auch passive Bauelemente hergestellt. Von großer praktischer Bedeutung sind die Widerstandselemente, es werden aber auch Kapazitäten und Induktivitäten realisiert, wobei das Siebdruckverfahren als eine rein additive Technologie auch bei kleineren Stückzahlen eine günstige Fertigung ermöglicht.

Als Isolationsschichten bei Leiterbahnüberkreuzungen werden Dielektrika mit geringer Permittivität (Dielektrizitätskonstante) eingesetzt. Technologisch bedingte Grenzen bestehen unter anderem hinsichtlich der minimal erzielbaren Auflösung und Feinheit der gedruckten Strukturen, die durch die üblicherweise verwendeten Drahtsiebe begrenzt werden.

Der Tendenz zur fortschreitenden Miniaturisierung elektronischer Schaltungen wird im Bereich der Dickschichttechnik daher weniger durch eine Reduzierung der Leiterbahnbreiten als vielmehr durch die Entwicklung immer komplexerer Mehrlagenschaltungen Rechnung getragen. Bei diesen Schaltungen werden auf eine mehrlagige Dickschichtstruktur eine Anzahl monolithisch integrierter Schaltungen in ungehäuseter Ausführung aufgesetzt und durch Bonddrähte mit den gedruckten Bondpads und Leiterbahnen verbunden.

Um einen möglichst großen Teil der zur Verfügung stehenden Fläche für diese Chipbauelemente zu nutzen, wird die erforderliche hohe Anzahl an Verbindungsleitungen auf mehrere Leiterbahnebenen verteilt, die übereinander auf dem Keramiksубstrat angeordnet und durch isolierende Dielektrikumsschichten voneinander getrennt sind. Es können auch

Großsubstrate (bis etwa 6" x 10") verwendet werden, womit eine vorteilhafte Alternative zur Leiterplattentechnik zur Verfügung steht.

Die Anforderungen an die isolierenden Pasten sind bei solchen Anwendungen deutlich höher als beim Isolieren von Leiterbahnüberkreuzungen in ansonsten einlagigen Schaltungen; dies hat zur Entwicklung von besonderen Multilayer-Dielektrika geführt. Glaskeramikpasten eignen sich dafür besonders gut, weil sich ihr thermischer Ausdehnungskoeffizient gut an jenen des Keramiksubstrats anpassen läßt [1, 2].

Eine weitere Anwendung solcher Pasten mit einer besonders niedrigen relativen Permittivität ist die Herstellung von Kondensatoren mit einer Kapazität im Bereich von 0,1 bis 10 pF [3], beispielsweise für höherfrequente Analogschaltungen.

2 Problemstellung

Beim praktischen Einsatz von Dielektrikumspasten ist es wichtig, deren dielektrische Eigenschaften in einem ausreichend großen Temperatur- und Frequenzbereich zu kennen. Auch bei an sich niedriger Permittivität kann deren temperaturbedingte Änderung von großer Bedeutung sein, beispielsweise im Hinblick auf veränderte Signallaufzeiten oder für die Funktion eines abgestimmten Resonanzkreises.

Seitens der Pastenhersteller wird meist nur ein Bereich für die Permittivität, dazu eine obere Grenze des Verlustfaktors und oft auch ein Temperaturkoeffizient genannt, wobei die Angaben üblicherweise für eine Frequenz von 1 kHz gelten. Diese Daten reichen aber bei weitem nicht für eine umfassende Beurteilung der dielektrischen Eigenschaften und ihrer Temperatur- und Frequenzabhängigkeit aus.

Im Zusammenhang mit der Analyse dielektrischer Eigenschaften, vor allem von Elektrolyten und halbleitenden Metalloxiden, in neuerer Zeit auch von leitfähigen Polymeren [5] oder biologischen Materialien, sind folgende Methoden gebräuchlich (siehe Abschnitt 3.2):

Ausgangspunkt ist ein von K. S. Cole und R. H. Cole vorgeschlagener Ansatz [6] mit einem empirischen Impedanzelement, der - teils mit Abwandlungen und Erweiterungen - nach wie vor Verwendung findet [7, 8].

Die Entwicklung führte zur Impedanzanalyse oder Impedanzspektroskopie, mit deren Hilfe zur Beschreibung einer frequenzabhängigen Probenimpedanz ein Ersatzschaltbild aus diskreten Impedanzen gefunden werden kann [9]. Mit solchen Methoden wird auch in neueren Untersuchungen der Eigenschaften von Gläsern gearbeitet, siehe etwa [11].

Das Verhalten bei unterschiedlichen Temperaturen wird dabei meist getrennt vom Frequenzgang analysiert, etwa indem aus dessen graphisch dargestelltem Verlauf bei unterschiedlichen Temperaturen eine Aktivierungsenergie abgeleitet wird [12, 13].

Dickschichtpasten unterscheiden sich aufgrund ihrer mehrphasigen Zusammensetzung (Glasphasen, keramische Phasen) und infolge ihrer ungeordneten Struktur von den bisher vornehmlich untersuchten Stoffen, etwa Gläsern mit einer definierten Zusammensetzung.

Die vorliegende Arbeit hat daher zum Ziel, die dielektrischen Eigenschaften von Glaskeramikpastensystemen der Dickschichttechnik zu untersuchen und ein umfassendes Modell zu entwickeln, das deren Verhalten, insbesondere die Temperatur- und Frequenzabhängigkeit, mit möglichst wenigen Parametern beschreibt.

3 Dielektrika

Unterteilt man die in der Elektrotechnik verwendeten Werkstoffe entsprechend ihren elektrischen Eigenschaften, dann kann man die Dielektrika oder Isolatoren von den Metallen und den Halbleitern durch ihre um ein Vielfaches geringere elektrische Leitfähigkeit unterscheiden. Dielektrika haben eine ähnliche Bandstruktur wie Halbleiter, aber eine wesentlich breitere verbotene Zone, so daß nur wenige Valenzelektronen in das Leitungsband gelangen können. Fasching [14] nennt beispielsweise eine Größenordnung von einem Elektron pro Kubikzentimeter eines guten Isolators, ein Wert, bei dem keine Elektronenleitung zustandekommen kann.

Legt man eine Potentialdifferenz an ein ideales Dielektrikum an, dann kann das resultierende elektrische Feld lediglich eine Verschiebung von Ladungen bewirken. Solche verschiebbaren Ladungen sind in jedem Dielektrikum vorhanden, da ja bereits ein Atom aus geladenen Teilchen besteht. Bei der Polarisierung des Dielektrikums unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes werden positive und negative Ladungen in entgegengesetzte Richtungen verlagert, es entstehen daher Dipole. Die Stärke der Polarisierung hängt davon ab, in welchem Ausmaß und auf welche Weise eine Ladungsverschiebung möglich ist, wieviel Energie dafür erforderlich ist und wieviel Energie zur Verfügung steht. Als makroskopische Kennzahl gibt die absolute oder relative Permittivität an, wie stark ein Werkstoff polarisierbar ist.

In realen Dielektrika wird immer auch eine gewisse Leitfähigkeit beobachtet, die etwa bei Ionenkristallen auf das Vorhandensein von Kristalldefekten, die eine Diffusion von Ionen ermöglichen, zurückgeführt werden kann.

Aufgrund ihrer Eigenschaften werden Dielektrika in der Elektrotechnik zur Isolation von stromführenden Leitern und zur Herstellung von Kondensatoren eingesetzt. Beide Anwendungsgebiete sind auch in der Dickschichttechnik von Bedeutung.

3.1 Dickschichtdielektrika

Bei der Dickschichttechnik erhalten die auf ein Substrat gedruckten Pastenschichten erst nach dem Brennen ihre endgültigen Eigenschaften, die durch den gesamten Fertigungsprozeß beeinflußt werden. Die gebrannten Schichten haben hochgradig inhomogene Strukturen.

Für die Realisierung von Schichtkondensatoren sind Pasten erforderlich, die eine hohe Permittivität ergeben. Solche Pasten werden mit ferroelektrischen Keramiken hergestellt, wobei in erster Linie Systeme auf der Basis von Bariumtitanat Verwendung finden. Die relative

Permittivität erreicht damit Werte in der Größenordnung von einigen Tausend, so daß auch auf begrenzten Substratflächen ausreichend hohe Kapazitätswerte erzielt werden können. Kondensatoren mit höheren Kapazitätswerten werden bei Bedarf als Hybridbauelemente in die Schaltungen eingesetzt.

Andererseits werden zu Isolationszwecken Schichten mit einer möglichst niedrigen relativen Permittivität benötigt, um die parasitären Kapazitäten entlang den Leiterbahnen sowie die wechselseitige Beeinflussung durch kapazitive Kopplung (Übersprechen) zwischen benachbarten oder überkreuzten Leiterbahnen, oder zwischen übereinanderliegenden Leiterbahnebenen einer Mehrlagenschaltung gering zu halten. Es können Schichten mit relativen Permittivitäten von etwa zehn oder weniger hergestellt werden.

Eine geringe Permittivität ist vor allem deshalb ein wichtiges Kriterium, weil andere Parameter wie die Schichtdicke des Dielektrikums kaum beeinflußbar sind. Eine Erhöhung der Schichtdicke durch zusätzliche Drucklagen hätte zwar ebenfalls eine Verringerung der Kapazität zur Folge, man will aber, nicht zuletzt aus ökonomischen Gründen, mit der technologisch erforderlichen Mindestdicke das Auslangen finden. Diese sollte zumindest so groß sein, daß die Ausfallrate zufolge *pin-holes*, die beim Drucken entstehen können, ausreichend gering ist. Die Hersteller empfehlen oft drei Drucklagen; für die daraus resultierende Schichtdicke ist das Dielektrikum meist spezifiziert. Bei drei Lagen sollten in der Dielektrikumsschicht auch keine durchgehenden Kanalporen mehr vorhanden sein, vor allem dann nicht, wenn die drei Lagen separat gebrannt werden. Die resultierende Schichtdicke hängt unter anderem von der Pastenviskosität und von den Siebdruckparametern ab.

Die Höhe der relativen Permittivität und des Verlustfaktors von Isolationspasten gewinnt mit steigenden Frequenzen zunehmend an Bedeutung, etwa bei der Verarbeitung von Signalen mit steilen Impulsflanken in schnellen Digitalschaltungen, wo zur Erzielung hoher Schaltgeschwindigkeiten und geringer Signalverluste neben geringen ohmschen Verlusten in der Leiterbahn vor allem auch geringe parasitäre Kapazitäten gefordert werden. Um diesen Ansprüchen zu genügen, wird nach [1, 16] eine relative Permittivität von etwa 6 bis 8 (oder darunter) angestrebt.

Die Mindestanforderungen zum Verlustfaktor verlangen einen Wert von $\tan\delta \leq 0,01$. Darüber hinaus sind ein hoher Isolationswiderstand ($> 10^{10} \Omega$) und Feuchteunempfindlichkeit der dielektrischen Schicht erforderlich, weiters eine gute Druckbildwiedergabe, chemische Kompatibilität mit der verwendeten Leiterpaste und eine gute Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten an jenen des Substrats. Dieser sollte beim Drucken auf Aluminiumoxid-(Al_2O_3 -)Keramik zwischen $3 \cdot 10^{-6}$ und $8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ liegen [1].

Folgende Pastentypen kommen grundsätzlich in Frage:

- ◆ Glaspasten: Reine Glaspasten sind für Mehrlagenschaltungen ungeeignet, sie würden bei jedem Brennzyklus wieder erweichen, wobei das Einsinken einer Leiterbahn sogar zu Kurzschlüssen führen kann. Solche Pasten eignen sich jedoch für die abschließende Passivierung von Schaltungen; sie benötigen keine hohen Brenntemperaturen.
- ◆ Kristallisierende Gläser: Um ein Wiedererweichen des gebrannten Glasdielektrikums bei nachfolgenden Brennzyklen zu vermeiden, wurden kristallisierende Gläser entwickelt. Das Ausgangsmaterial solcher Dickschichtpasten ist Glaspulver, das beim ersten Sintervorgang erweicht. In der Folge setzt bei geeignetem Temperaturprofil zunächst die Keimbildungsphase, danach die Kristallisation ein [17, 18], bis das Glas zum überwiegenden Teil zu hochschmelzenden Kristalliten erstarrt ist. Zur Unterstützung dieses Prozesses können den Gläsern bereits Kristallisationskeime beigelegt sein. Zu den Nachteilen dieser Pasten zählt die geringere thermische Leitfähigkeit. Vor dem Einsetzen der Kristallisation liegt die Paste als Glasschmelze vor, die leicht verfließt und somit zu einer schlechten Strukturwiedergabe führen kann. Beim Brennen muß der glasartige Zustand lange genug andauern, um Zeit für das Entweichen von Gasblasen zu lassen, aber je schneller mit einsetzender Kristallisation die Viskosität steigt, umso besser bleibt das Druckbild erhalten. Der genaue Anteil der kristallinen Phase wird durch das Temperaturprofil beim Brennen bestimmt. Die Eigenschaften der Paste reagieren sehr empfindlich auf die Brennparameter und sind daher schwieriger zu kontrollieren. Weil der thermische Ausdehnungskoeffizient meist von jenem der Substrate abweicht, eignen sich diese Pasten eher für Leiterbahnüberkreuzungen und für Mehrlagenschaltungen mit nur wenigen Verdrahtungsebenen [1]. Da in der gebrannten Schicht sowohl die Glasphase als auch eine oder mehrere kristalline Phasen vorhanden sind, kann hier bereits von einem Glas-Keramik-System gesprochen werden.
- ◆ Glas-Keramik-Pasten: Diese Pasten enthalten als funktionelle Bestandteile wieder niedrigschmelzende Glasphasen, zusätzlich aber bereits in der Siebdruckpaste eine oder mehrere höherschmelzende keramische Phasen, die in Pulverform beigemischt sein können. Die thermische Leitfähigkeit dieser Pasten ist höher als etwa bei reinen Glaspasten oder bei kristallisierenden Gläsern. Glaskeramikpasten haben eine günstige Viskosität und sind beim Brennen vergleichsweise formstabil, ihr thermischer Ausdehnungskoeffizient läßt sich gut an jenen des Keramiksubstrats anpassen. Dies wird durch entsprechende Beimischung einer oder mehrerer keramischer Phasen (wie Al_2O_3 oder ZrO_2) als *filler* zur niedrigschmelzenden Glasphase (Glasmatrix, beispielsweise Blei-Alumino-Silicate) erzielt [1, 2]. Ein zu hoher Glasanteil kann das Entfernen der schwerflüchtigen organischen Bindemittel erschweren, während ein größerer Keramikanteil zu einer höheren Porosität führt.

Die elektrischen Eigenschaften eines Dielektrikums werden wesentlich durch die genannten Komponenten bestimmt. Zur Erzielung einer Schicht mit geringer Permittivität eignen sich viele Arten von Gläsern, nach [21] beispielsweise ein Blei-Silicat-Glas mit ZnO- und TiO₂-Beimengungen. Die relative Permittivität ϵ_r wird in erster Linie durch das Mischungsverhältnis von Glasphase und keramischer Phase bestimmt, wobei letztere oft den höheren Beitrag leistet, da beispielsweise Al₂O₃ ein ϵ_r von etwa 10 aufweist. Die Permittivität wird durch die Poren (mit einem ϵ_r von 1), die technologisch bedingt die gesinterten Schichten durchsetzen, verringert [16]. Die unter Stickstoffatmosphäre gebrannten, poröseren Dielektrikumsschichten weisen daher im allgemeinen niedrigere Permittivitätswerte auf. Poren können die Qualität der Dielektrikumsschichten verschlechtern [4], vor allem, wenn sich größere zusammenhängende Kanäle bilden. Durch hermetisch dichte Oberflächen wird aber zumindest verhindert, daß sich in den Poren - bedingt durch Feuchte - ein Wasserfilm ausbildet, der zu einer Dissoziation von Ionen aus dem Dielektrikum und in der Folge zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit und damit auch des Verlustfaktors führen kann.

Neben den festen Bestandteilen wie Gläsern oder keramischen Beimengungen enthalten Dickschichtpasten noch leichtflüchtige Lösungsmittel, die beim Trocknen entfernt werden, und schwerflüchtige organische Bindemittel, die während der Aufheizphase des Brennprozesses (*burn-out*) im gasförmigen Zustand entweichen beziehungsweise verbrennen können. Wird ein Dielektrikum allerdings zu früh dicht, dann können an jenen Stellen, wo die Bindemittelreste zu entweichen versuchen, Blasen (*blister*) entstehen. Um dies zu vermeiden, ist es ratsam, statt einer einzigen dicken Schicht mehrere dünnere Schichten zu drucken und separat zu brennen. Beim Sintern unter Stickstoffatmosphäre können sich andere Probleme ergeben, wenn der Anteil an Restsauerstoff zu gering ist. Dann erfolgt nämlich eine sauerstofflose Zersetzung der Bindemittel durch Pyrolyse, wobei überschüssiger Kohlenstoff entsteht, der bei hermetischem Dielektrikum nicht aus der Schicht zu entfernen ist und das Sintern behindern kann. Auch Blei kann sich durch Reduktion der im Glas vorhandenen Bleioxide im Dielektrikum anreichern. Schließlich können unter Stickstoffatmosphäre Sauerstoffleerstellen gebildet werden, die wie Elektronen-Donatoren wirken und eine gewisse Leitfähigkeit zur Folge haben ([4, 22, 23]).

Werden mehrere Drucklagen von Leiter- und Dielektrikumspasten in Mehrlagenstrukturen kombiniert, dann können sich daraus zusätzliche Probleme ergeben. So können beispielsweise die elektrischen und mechanischen Eigenschaften von Metallisierungen durch den Einfluß eines darunter liegenden Dielektrikums (verglichen mit einer Metallisierung unmittelbar auf dem Substrat) verändert werden. Umgekehrt können auch die isolierenden Eigenschaften von Dielektrika zum Beispiel durch eindringende Metallpartikel verschlechtert werden. Beides gilt in erhöhtem Maß beim gemeinsamen Brennen (*cofiring*) mehrerer Schichten, da hier Komponenten (Glasphasen) beider Pasten in einem Zustand geringer Viskosität vorliegen und Wechselwirkungen leichter auftreten können. Viele Pastenhersteller empfehlen daher, alle gedruckten Lagen separat zu sintern. Obwohl das bei der vorliegenden Untersuchung befolgt wurde, finden sich dennoch Proben, bei denen offensichtlich eine Interaktion von Komponenten benachbarter Pasten beim Brennen stattgefunden hat (siehe Abschnitt 7.1). Eigens für Mehrlagenschaltungen entwickelte Pastensysteme mit besonders aufeinander abgestimmten Leiter- und Dielektrikumspasten sollen verhindern, daß durch inkompatible Komponenten die Eigenschaften einer Schaltungsanordnung verschlechtert werden.

3.2 Polarisierung im Dielektrikum

Der Zusammenhang zwischen dem Vektor der dielektrischen Verschiebung \vec{D} und dem Vektor des auf ein Dielektrikum mit der Permittivität ϵ wirkenden elektrischen Feldes \vec{E} lautet

$$\vec{D} = \epsilon \cdot \vec{E} = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \vec{E} = \epsilon_0 \cdot \vec{E} + \vec{P} . \quad (1)$$

Dabei ist ϵ_0 die Permittivität des leeren Raumes, ϵ_r die dimensionslose relative Permittivität und \vec{P} die elektrische Polarisation, die den Einfluß der Materie repräsentiert.

Aus der Beziehung

$$\vec{P} = N \cdot \vec{p} = N \cdot a \cdot \vec{E}_{loc} \quad (2)$$

ist ersichtlich, daß die Polarisation von der Anzahl N der elektrischen Dipole und deren Dipolmoment \vec{p} abhängt, wobei dieses in einfachen Fällen proportional zur lokalen Feldstärke \vec{E}_{loc} am Ort des Dipols ist. Der Proportionalitätsfaktor ist die Polarisierbarkeit a .

In einem Dielektrikum existieren gleichzeitig mehrere Mechanismen, die eine Polarisation bewirken können. Jedem Mechanismus kann eine Polarisierbarkeit und ein Anteil an der Gesamtpolarisation zugeordnet werden. Diese kann durch Aufsummieren der einzelnen Teilpolarisationen gemäß

$$\vec{P} = \sum N_i \cdot a_i \cdot \vec{E}_{loc,i} , \text{ oft vereinfacht zu } \vec{P} = N \cdot \sum a_i \cdot \vec{E} , \quad (3)$$

ermittelt werden, sofern die Wechselwirkungen zwischen den Mechanismen vernachlässigt werden können.

In Abbildung 1 sind Polarisationsmechanismen schematisch dargestellt. Man unterscheidet die Elektronen-, die Ionen-, die Orientierungs- (oder Dipol-) Polarisation und eine Polarisation zufolge der Ausbildung von Raumladungszonen [14, 23, 24].

Bei der Elektronenpolarisation bewirkt das elektrische Feld eine Verschiebung der Ladungsschwerpunkte des positiv geladenen Atomkerns und der negativ geladenen Elektronenhülle. Sie ist (nahezu) temperaturunabhängig und kann Feldänderungen bis hin zu optischen Frequenzen (bis zum Ultraviolettbereich) folgen. Der Ausfall dieses Polarisationsmechanismus ist von Resonanzabsorption mit einem Verlustmaximum an der Grenzfrequenz gekennzeichnet.

Der Einfluß der Elektronenpolarisation läßt sich nach [16] durch geeignete Wahl der Glaszusammensetzung verringern, indem man eine geringe Dichte des Glases (und somit weniger polarisierbare Atome) anstrebt und Bestandteile mit großen Ionen wie Pb (Ordnungszahl 82, Atomradius $1,75 \cdot 10^{-10}$ m, [15]) vermeidet.

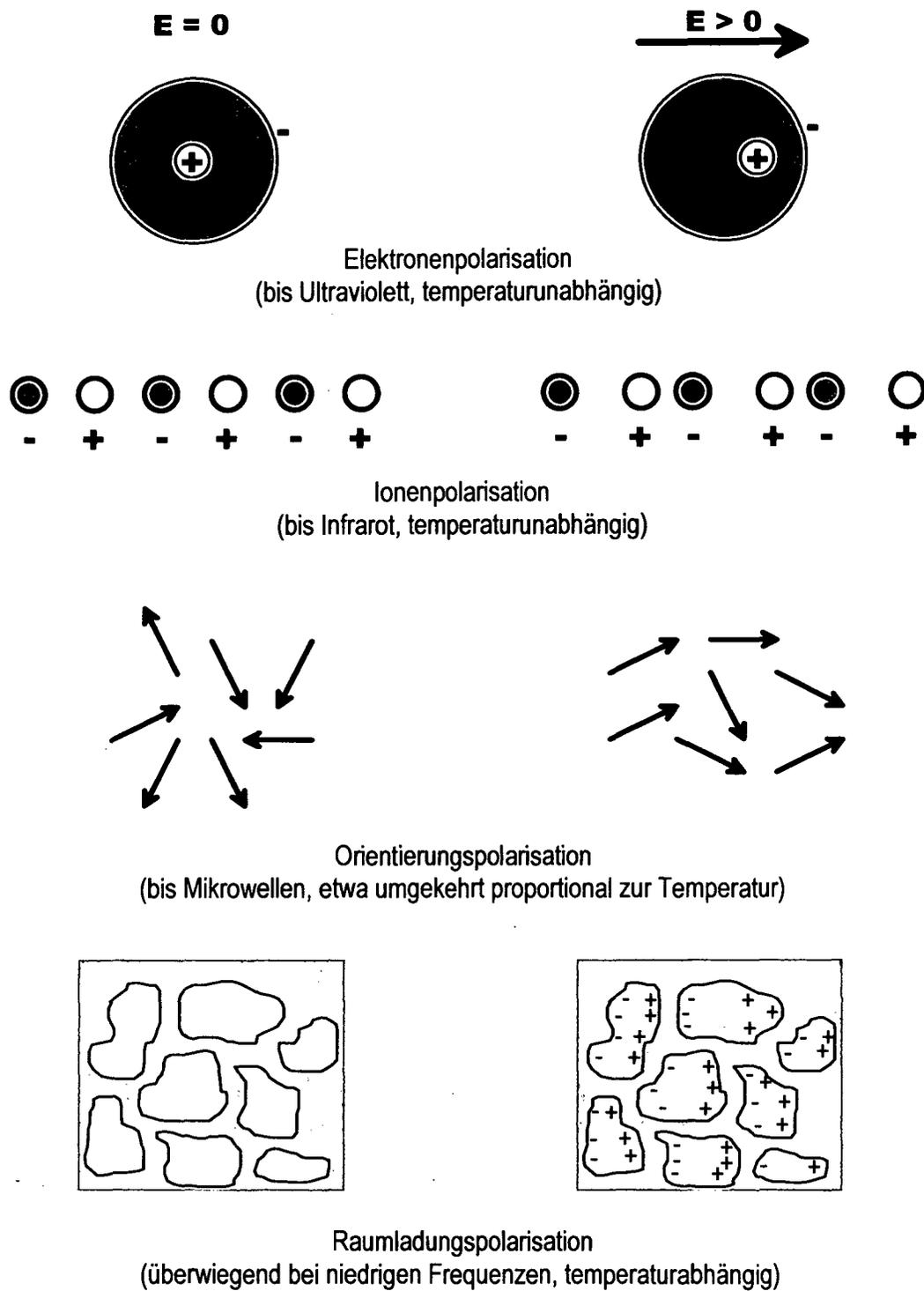


Abbildung 1: Vereinfachte Darstellung der Polarisationsmechanismen.

Die Ionenpolarisation tritt auf, wenn ein mittels Ionenbindung gebildeter Dipol unter dem Einfluß des Feldes deformiert (gedehnt) wird und damit sein Dipolmoment vergrößert. Auch diese Polarisation ist (nahezu) temperaturunabhängig und folgt dem Wechselfeld bis zur Resonanzfrequenz im Infrarotbereich. Bei Materialien wie Glas oder Keramik macht die Ionenpolarisation einen Hauptanteil aus.

Bei der Orientierungspolarisation werden bereits im Material vorhandene permanente Dipole in Feldrichtung gedreht. Bei ausreichend tiefen Temperaturen sind die Dipole „eingefroren“, es fehlt eine Auflockerung des Gitters durch thermische Bewegung [25]. In diesem Bereich ist der Temperaturkoeffizient der Polarisation - und damit der Permittivität - positiv. Bei höheren Temperaturen erfolgt die Ausrichtung der Dipole im elektrischen Feld in Konkurrenz zur Wirkung der thermischen Energie, die eine ungeordnete Verteilung der Dipole fördert. Hier erweist sich die Polarisation als annähernd umgekehrt proportional zur Temperatur. Es gilt für die Polarisierbarkeit a_{OP} [14]

$$a_{OP} = \frac{p^2}{3kT} \quad (4)$$

mit dem Dipolmoment \vec{p} , der Boltzmann-Konstante k und der Temperatur T . Dieser Polarisationsmechanismus zeigt ein Relaxationsverhalten, das heißt, die Dipole nehmen erst nach einer gewissen Zeit ihre endgültige Lage entsprechend der Feldrichtung ein. Bis zu Frequenzen etwa im Mikrowellenbereich können die Ionen dem Feld folgen, darüber fällt dieser Mechanismus aus. In realen Dielektrika liegt nicht nur eine einzige Relaxationsfrequenz vor, sondern eine Verteilung von Relaxationsfrequenzen, die von der Struktur des Dielektrikums abhängt. Dies führt zu verbreiterten Frequenzverläufen in der Umgebung einer mittleren Ausfallfrequenz [14, 23, 24].

Ein ähnliches Relaxationsverhalten kann auch als Folge von Ionen-„Sprüngen“ auftreten. Solche Platzwechsel von Ionen und die mit ihnen verbundenen Ladungsverschiebungen erzeugen ebenfalls Dipole, die vom Feld beeinflusst werden [16, 26]. Die wichtigste Voraussetzung ist das Vorhandensein von Defekten in der Kristallstruktur, die durch das Fehlen von Ionen an Gitterpositionen (Schottkydefekt) oder durch das Vorhandensein von Zwischengitterionen (Frenkeldefekt) gekennzeichnet sind. Diese Fehlstellen ermöglichen Platzwechselforgänge der Ionen [14]. Die Ionen bewegen sich dabei von ihrer Ausgangsposition zu einer neuen Position in der unmittelbaren Umgebung, wobei ohne die Wirkung eines elektrischen Feldes zunächst jede Bewegungsrichtung in Frage kommt. Da die Ionen dem Feld nicht beliebig rasch folgen können, kommt es zu einem Relaxationsverhalten wie bei der Orientierungspolarisation von permanenten, drehbaren Dipolen.

An einen Defekt im Kristall passen sich aber auch die umliegenden Gitterionen an, was als Summe kleinerer Ladungsverschiebungen betrachtet werden kann. Bei einem Platzwechsel eines Ions folgen diese Gitteranpassungen mit einer gewissen Verzögerung, weil sie das Zusammenwirken mehrerer Ionen erfordern. Bis zu Frequenzen im Mikrowellenbereich können sie jedoch mit dem Feld mithalten. Durch diese Bewegung gegen das elektrische Feld entstehen bei jedem Platzwechselforgang Verluste, die im Bereich niedrigerer Frequenzen nahezu frequenzunabhängig sind [4].

Ob ein ähnliches dielektrisches Relaxationsverhalten auch durch *hopping* von Elektronen (oder Polaronen, siehe auch Abschnitt 3.3) verursacht werden kann, ist nicht gesichert [26].

Der vierte Polarisationsmechanismus wird vielfach als Raumladungs- (*space-charge*) oder Grenzflächenpolarisation (*interfacial polarization*) bezeichnet [4, 16, 23, 24, 29]. Er wird durch Ladungsträger verursacht, die sich im Kristallgitter oder im Glas über größere Distanzen als ihre unmittelbare Umgebung frei bewegen können. Diese Ladungsträger driften unter dem Einfluß des angelegten Feldes durch das Dielektrikum. Wie es zu freien Ladungsträgern im Dielektrikum und damit zur Leitfähigkeit kommt, wird im Abschnitt 3.3 behandelt. Für die Polarisation ist jener Fall von Bedeutung, bei dem keine gleichförmige, durchgehende Stromleitung möglich ist.

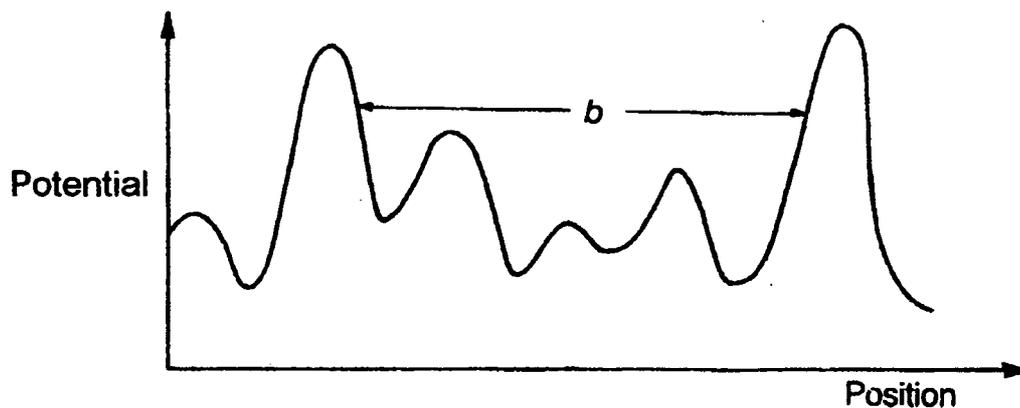


Abbildung 2: Potentialbarrieren in der Umgebung eines Ladungsträgers beschränken dessen Bewegung auf einen Bereich der Länge b [23].

Werden die Ladungsträger in ihrer Bewegung durch das Dielektrikum behindert, dann bilden sich an den Barrieren Raumladungen aus. Solche Barrieren können Potentialwälle in der Gitterumgebung eines Ladungsträgers (Abbildung 2) oder - in größerem Maßstab - Korn- oder Phasengrenzen (Abbildung 1) sein, etwa Grenzen zwischen Bereichen unterschiedlicher Leitfähigkeit. Die Raumladungen folgen dem elektrischen Feld und tragen somit zur gesamten Polarisation bei, was makroskopisch als eine Erhöhung der Kapazität beobachtet wird. Da die Raumladungen auf das polarisierende Feld mit einer gewissen Verzögerung reagieren, ist auch dieser Polarisationsmechanismus durch ein Relaxationsverhalten charakterisiert. Abhängig von der Art der Ladungsträger und von der Struktur des Dielektrikums ergibt sich eine bestimmte charakteristische Zeitkonstante, die Relaxationszeitkonstante τ . Wird ein Wechselfeld angelegt, dann können die Ladungsverschiebungen diesem Feld nur bei vergleichsweise niedrigen

Frequenzen folgen, da sie mit größeren Masseverlagerungen verbunden sind als die drei zuvor genannten Mechanismen. Die Ausfallfrequenz, ab der die Polarisierbarkeit des Dielektrikums deutlich abnimmt, kann aus dem Kehrwert der Relaxationszeitkonstante τ berechnet werden.

Auf ihrem Weg müssen die Ionen auch eine oder mehrere kleinere Potentialbarrieren überwinden, wobei es sich um einen thermisch aktivierten Diffusionsprozeß [23] handelt. In die Relaxationszeitkonstante τ geht daher der Kehrwert des Diffusionskoeffizienten D ein, dessen Temperaturabhängigkeit entsprechend $D = D_0 \cdot \exp(-E_A/kT)$ durch einen Boltzmannfaktor gekennzeichnet ist [14, 19] (D_0 ist eine Werkstoffkonstante, E_A die für die Diffusion erforderliche Aktivierungsenergie, die von der Höhe der zu überwindenden Potentialbarrieren bestimmt wird). Somit gilt

$$\tau = A \cdot e^{\frac{E_A}{kT}}; \quad (5)$$

die Relaxationszeitkonstante nimmt mit steigender Temperatur ab (A ist ein materialabhängiger Faktor, der auch D_0 enthält). Daniel [26] nennt als Beispiele für plausible Werte bei eher schneller Diffusion in einem Festkörper etwa 10^{-14} s für A und eine Aktivierungsenergie von (umgerechnet) $8 \cdot 10^{-20}$ J. Die Ausfallfrequenz $f = 1/2\pi\tau$ würde demnach bei Temperaturen bis über 100°C noch im Frequenzbereich dieser Untersuchung (siehe Abschnitt 4.4) liegen.

Für das Entstehen von Raumladungen genügt es bereits, wenn im Dielektrikum Zonen mit unterschiedlichen dielektrischen Eigenschaften (Leitfähigkeit, relative Permittivität) in Feld- (Drift-) Richtung aufeinanderfolgen. Als einfachsten Fall kann man einen Zweischichtkondensator betrachten, bei dem zwei Zonen mit unterschiedlicher relativer Permittivität und spezifischer Leitfähigkeit zwischen den Elektroden in Serie liegen. Hier stellt sich im statischen Zustand ein Gleichgewicht mit konstantem Ladungstransfer ein (Gleichstromleitfähigkeit). Bei zunehmender Frequenz können die Ladungsträger dem elektrischen Feld nicht mehr folgen. Es setzt ein durch Relaxation bestimmtes Verhalten ein, mit dem ein Ansteigen des Verlustfaktors einhergeht; die Gesamtkapazität nimmt mit zunehmender Frequenz ab (siehe Abschnitt 3.2.1). Von einem ausschließlich durch ohmsche Leitfähigkeit bestimmten Verlustfaktor kann daher nur bei $\omega = 0$ gesprochen werden, bei $\omega > 0$ addieren sich der ohmsche und der dielektrische Anteil zum gesamten Verlustfaktor.

Das Maxwell-Wagner-Modell (auch *effective medium model* genannt) erweitert das Schichtmodell zu einem Modell, bei dem das Dielektrikum zwei unterschiedliche Phasen aufweist: Die Berechnung erfolgt anhand idealisierter Annahmen, etwa daß kugel-, ellipsoid- oder zylinderförmige Partikel einer leitfähigen zweiten Phase in einer ansonsten homogenen dielektrischen ersten Phase eingebettet sind. In Abhängigkeit von der Form und Lage der eingebetteten leitfähigen Phase ergeben sich für den Frequenzgang des Verlustfaktors unterschiedliche charakteristische Verläufe [30].

In realen Dielektrika sind die Phasen nicht so gleichförmig verteilt. Auch das Innere einer beispielsweise in eine Glasmatrix eingebetteten keramischen Phase ist, etwa im Hinblick auf die spezifische Leitfähigkeit, nicht homogen, weil an den Korngrenzen Interaktionen mit der umgebenden Matrix stattfinden. Die Leitfähigkeit wird dadurch abhängig von der Korngröße.

Auch metallische Einschlüsse im Dielektrikum können als eine leitfähige zweite Phase angesehen und ihr Einfluß auf die Polarisierung auf die gleiche Weise berechnet werden. Sie bewirken ebenfalls eine Erhöhung der Permittivität [4].

3.2.1 Der Frequenzgang der Permittivität

Da in jedem Dielektrikum mehrere Polarisationsmechanismen zugleich wirksam sind, kommt es zu einer (frequenzabhängigen) Überlagerung der Teilpolarisationen. Die Polarisationsbeiträge können zu einer Gesamtpolarisation aufsummiert werden, die die makroskopisch meßbare Permittivität bestimmt. Sowohl Relaxation als auch Resonanzabsorption verursachen eine Frequenzabhängigkeit der Permittivität und des Verlustfaktors, wobei diese beiden Verläufe miteinander korrelieren.

Deshalb wird eine komplexe Permittivität

$$\underline{\varepsilon} = \varepsilon_o \cdot \underline{\varepsilon}_r = \varepsilon_{real} - j \varepsilon_{imag} = \varepsilon' - j \varepsilon'' = \varepsilon_o \cdot (\varepsilon'_r - j \varepsilon''_r), \quad (6)$$

definiert, wobei ε' und ε'' deren Real- und Imaginärteil sowie ε'_r und ε''_r der Real- und Imaginärteil der (dimensionslosen) komplexen relativen Permittivität sind. Gemäß der Beziehung $\underline{D} = \underline{\varepsilon} \cdot \underline{E}$ bestimmt ε' jenen Teil der dielektrischen Verschiebung \underline{D} , der mit dem Feld \underline{E} in Phase liegt. Der Verlustfaktor $\tan \delta$ kann als Quotient von ε'' und ε' berechnet werden.

ε'_r und ε''_r sind in Abbildung 3 in Abhängigkeit von der Frequenz dargestellt (aus [23], siehe auch [29, 31]). Man erkennt den unterschiedlichen Charakter des Frequenzgangs von ε'_r in der Umgebung der Ausfallfrequenzen, je nachdem, ob Resonanzabsorption oder ein Relaxationsverhalten vorliegt.

Unabhängig davon weist ε''_r bei jeder Ausfallfrequenz ein Maximum auf, das entsprechend der Beziehung $P_{Wirk} = \omega \cdot |\varepsilon''| \cdot \underline{E}$ (Wirkleistung P_{Wirk} bei der Kreisfrequenz ω und der Feldstärke \underline{E}) zugleich ein Maximum der Verluste im Dielektrikum bedeutet [14].

Auf die Resonanzabsorption soll hier nicht näher eingegangen werden, da diese nicht im untersuchten Frequenzbereich wirksam ist. Eine Herleitung der relevanten Zusammenhänge ist beispielsweise in [23] zu finden.

Das Relaxationsverhalten kann mit den durch Debye unter idealisierten Annahmen für die Orientierungspolarisation abgeleiteten Dispersionsrelationen beschrieben werden [14]. Der Frequenzgang der Raumladungspolarisation besitzt denselben Verlauf.

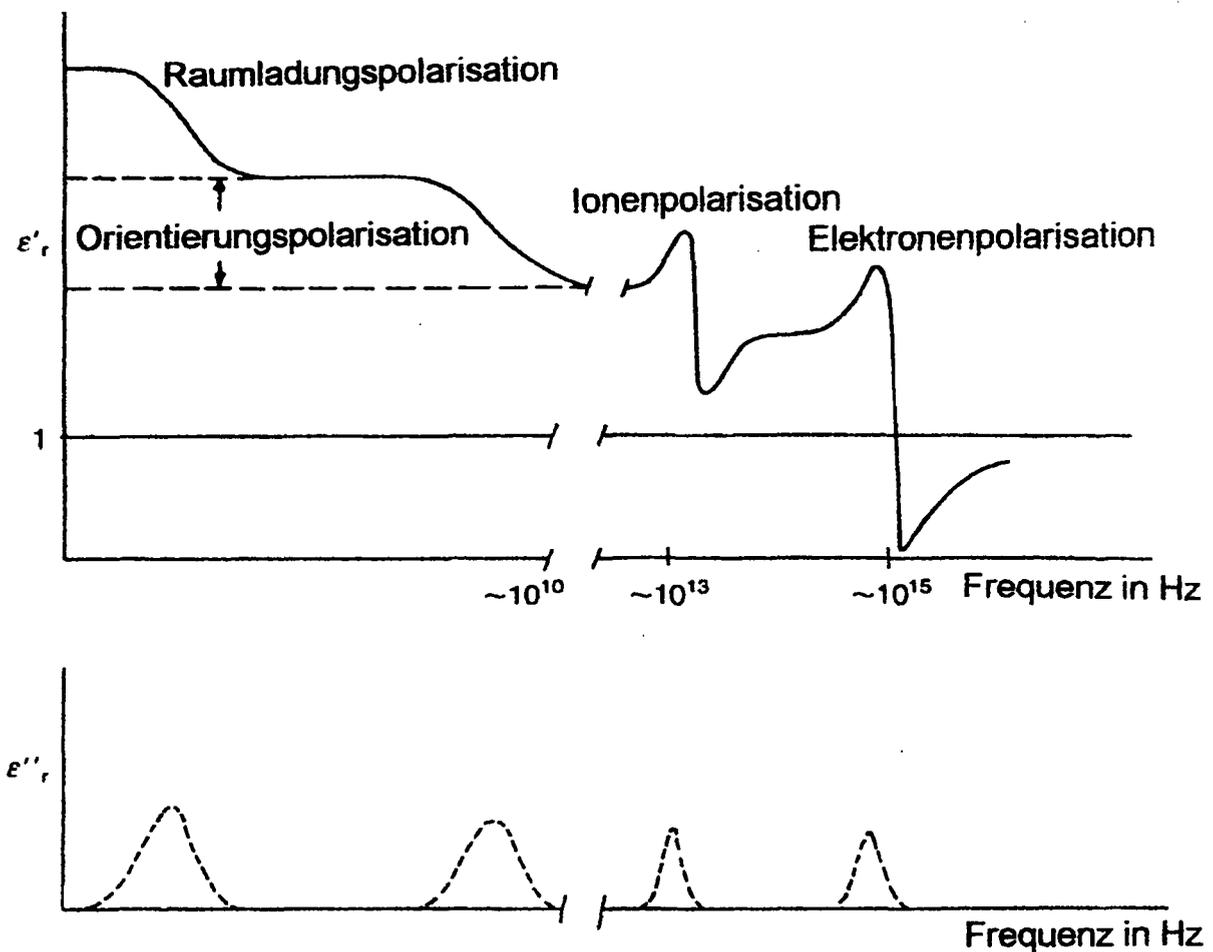


Abbildung 3: Frequenzgang des Real- und des Imaginärteils der komplexen relativen Permittivität [23].

Aus der von Debye errechneten Dispersionsfunktion

$$\underline{\varepsilon} = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + j\omega\tau} \quad (7)$$

folgt für den Realteil der Permittivität

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (8)$$

und für den Imaginärteil

$$\varepsilon'' = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \cdot \omega \tau. \quad (9)$$

Mit τ wird hier wieder die Relaxationszeitkonstante bezeichnet, ε_s bedeutet den Wert der Permittivität bei niedrigsten Kreisfrequenzen ω (das heißt, bei Frequenzen weit unterhalb der Ausfall- oder Relaxationskreisfrequenz $1/\tau$) und ε_∞ den Wert, dem sich die Permittivität bei sehr hohen Frequenzen nähert. ε'' geht in beiden Richtungen der Frequenzachse gegen Null, wie Abbildung 4 zeigt.

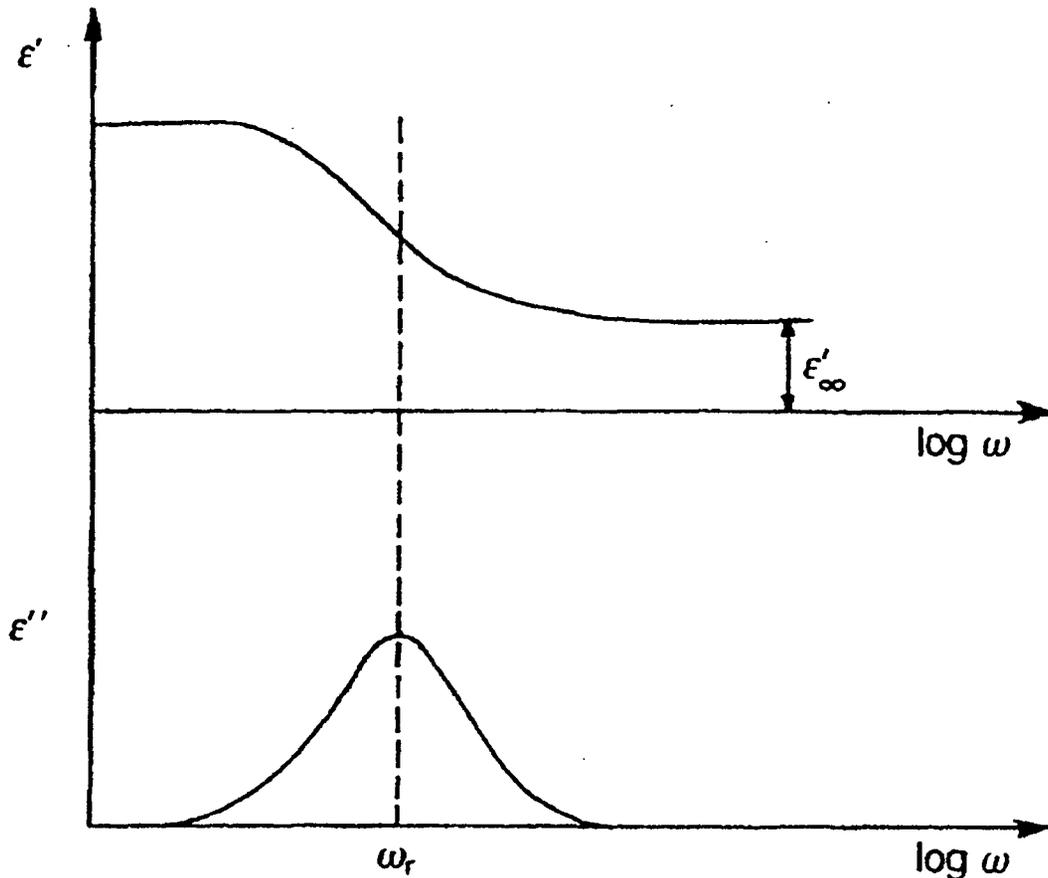


Abbildung 4: Frequenzverlauf des Real- und Imaginärteils der komplexen Permittivität nach Gleichung 8 und 9 [23].

Der Bruchterm auf der rechten Seite von Gleichung 7 repräsentiert jenen Anteil an der Gesamtpolarisation, der auf den Relaxationsmechanismus zurückgeht. Die Beiträge anderer Mechanismen wie der Elektronenpolarisation oder der Ionenpolarisation können bei Bedarf durch geeignete zusätzliche Terme berücksichtigt werden [14]. Wenn deren Ausfallfrequenzen weit oberhalb des betrachteten Meßbereiches liegen, tragen sie lediglich zu einer Erhöhung von ε' bei, die in den frequenzunabhängigen Wert $\varepsilon'_\infty = \varepsilon_\infty$ einfließt.

Bei der Berechnung der Permittivität müßte eigentlich berücksichtigt werden, daß für die Polarisationsmechanismen nicht das außen anliegende, sondern das lokale Feld am Ort der Ladungsträger ausschlaggebend ist. Diese Unterscheidung ist besonders wichtig, wenn man die Mikrostruktur des Dielektrikums in die Betrachtungen einbeziehen will. Hier soll sie außer acht bleiben, da die Strukturen etwa in der Glasphase eines Dickschichtdielektrikums viel zu komplex sind, als daß für eine Berechnung brauchbare Ansätze gefunden werden könnten.

Die inhomogenen Strukturen in Dickschichtdielektrika lassen a priori nicht erwarten, daß die reale Permittivität einen derart idealisierten Frequenzgang aufweisen könnte, wie ihn die Gleichungen 7 bis 9 definieren. Man kann vielmehr davon ausgehen, daß die Relaxationszeitkonstante durch die einen Ladungsträger umgebende Struktur beeinflusst wird (zum Beispiel welche Bewegungsmöglichkeiten ein Ion vorfindet; welche Art und Anzahl von Gitterfehlstellen vorhanden sind). Es wird demnach zumindest mehrere Polarisationsbeiträge mit unterschiedlichen Zeitkonstanten geben, die jeweils nur für einen Teilbereich des Dielektrikums oder nur für einen Teil der Ladungsträger gelten. Die entsprechenden Polarisationsanteile können aufsummiert werden, um die Gesamtpolarisation beziehungsweise die Permittivität zu erhalten.

Bei mehreren Anteilen mit Relaxationscharakter gilt ein analoger Zusammenhang wie in Gleichung 7, sodaß für die Permittivität eine Summenfunktion der Gestalt

$$\underline{\varepsilon} = \varepsilon_{\infty} + \sum_{i=1}^n \frac{k_i \cdot (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})}{1 + j\omega\tau_i} \quad (\text{mit } \sum_{i=1}^n k_i = 1) \quad (10)$$

angesetzt werden kann (vergleiche [32]). Jede der n Teilfunktionen innerhalb der Summe ist entsprechend ihrem Beitrag zur gesamten Polarisation mit einem Gewichtungsfaktor k_i bewertet und weist jeweils ein Maximum des Imaginärteils bei der zugehörigen Kreisfrequenz $\omega_i = 1/\tau_i$ auf, wobei τ_i die Relaxationszeitkonstante des i -ten Anteils bedeutet. Der Summenverlauf erscheint wegen der entlang der Frequenzachse verteilten Relaxationskreisfrequenzen gegenüber der idealen Debye-Charakteristik verbreitert (siehe Abbildung 5).

In Gläsern und anderen amorphen Strukturen beobachtet man statt mehrerer diskreter τ_i überhaupt eine kontinuierliche Verteilung der Relaxationszeitkonstanten. Schaumburg [29] spricht von einem verschmierten Bereich mit Raumladungs- und Orientierungspolarisation, den es besonders in Gläsern und vielen Keramiken gibt. Auch hier zeigt die resultierende Permittivität einen stark verbreiterten Frequenzverlauf.

Eine solche kontinuierliche Verteilung der Relaxationszeitkonstanten kann nach [9, 27, 33] rechnerisch durch Einführung einer Gewichtsfunktion $G(\tau)$ anstelle der k_i von Gleichung 10 und durch den Übergang von einer Summe von Teilfunktionen zu einem Integral über den gesamten Bereich möglicher Zeitkonstanten berücksichtigt werden.

Für die komplexe Permittivität folgt daraus:

$$\underline{\varepsilon} = \varepsilon_{\infty} + \int_0^{\infty} G(\tau) \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + j\omega\tau} d\tau. \quad (11)$$

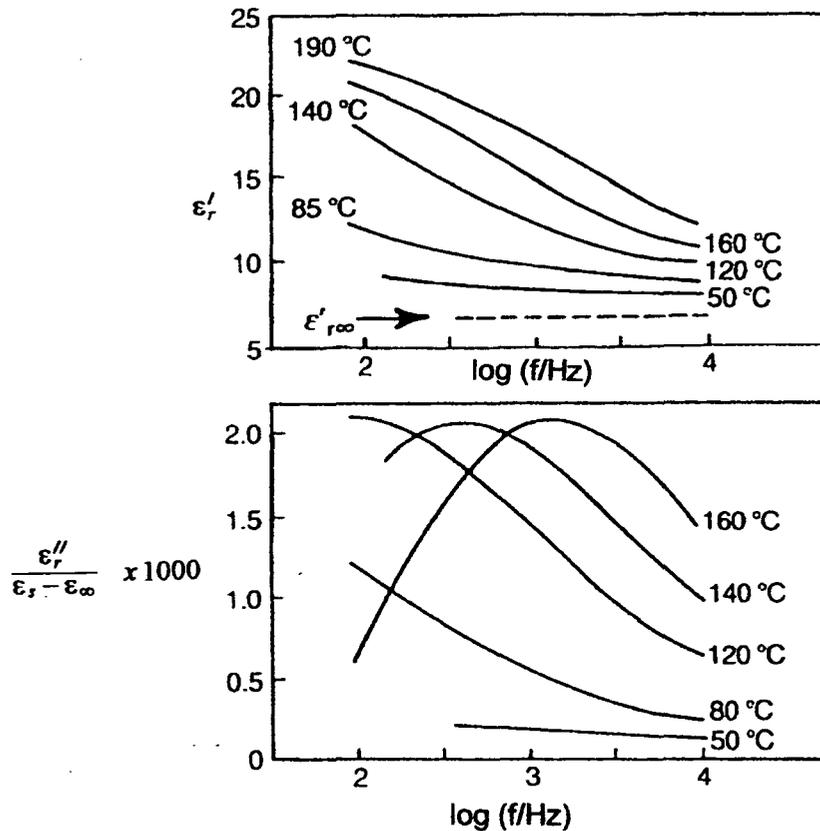


Abbildung 5: Frequenzverlauf des Real- und Imaginärteils der komplexen relativen Permittivität bei einem Glas [23].

Die Funktion $G(\tau)$ gibt demnach an, mit welcher Gewichtung eine Teilfunktion mit der Relaxationszeitkonstante τ an jener Änderung der Permittivität beteiligt ist, die insgesamt durch den betrachteten Polarisationsmechanismus bewirkt wird.

Es ist physikalisch einsichtig, daß bei vielen realen Dielektrika ein gewisser Bereich von Zeitkonstanten bevorzugt auftreten wird. Aus dieser Überlegung heraus sind unterschiedliche Ansätze für $G(\tau)$ entwickelt worden, die im wesentlichen davon ausgehen, daß eine bestimmte Relaxationskreisfrequenz ω_o im Zentrum der Verteilung liegt und die Teilfunktionen umso geringere Beiträge liefern, je weiter ihr ω_i auf der Frequenzachse von ω_o entfernt liegt.

Ein in der Impedanzanalyse häufig verwendetes empirisches Modell nach K. S. Cole und R. H. Cole, das im folgenden erläutert wird, führt zu einer derartigen Verteilung [24].

In Abbildung 6 sind dazu einige charakteristische Kurvenverläufe dargestellt.

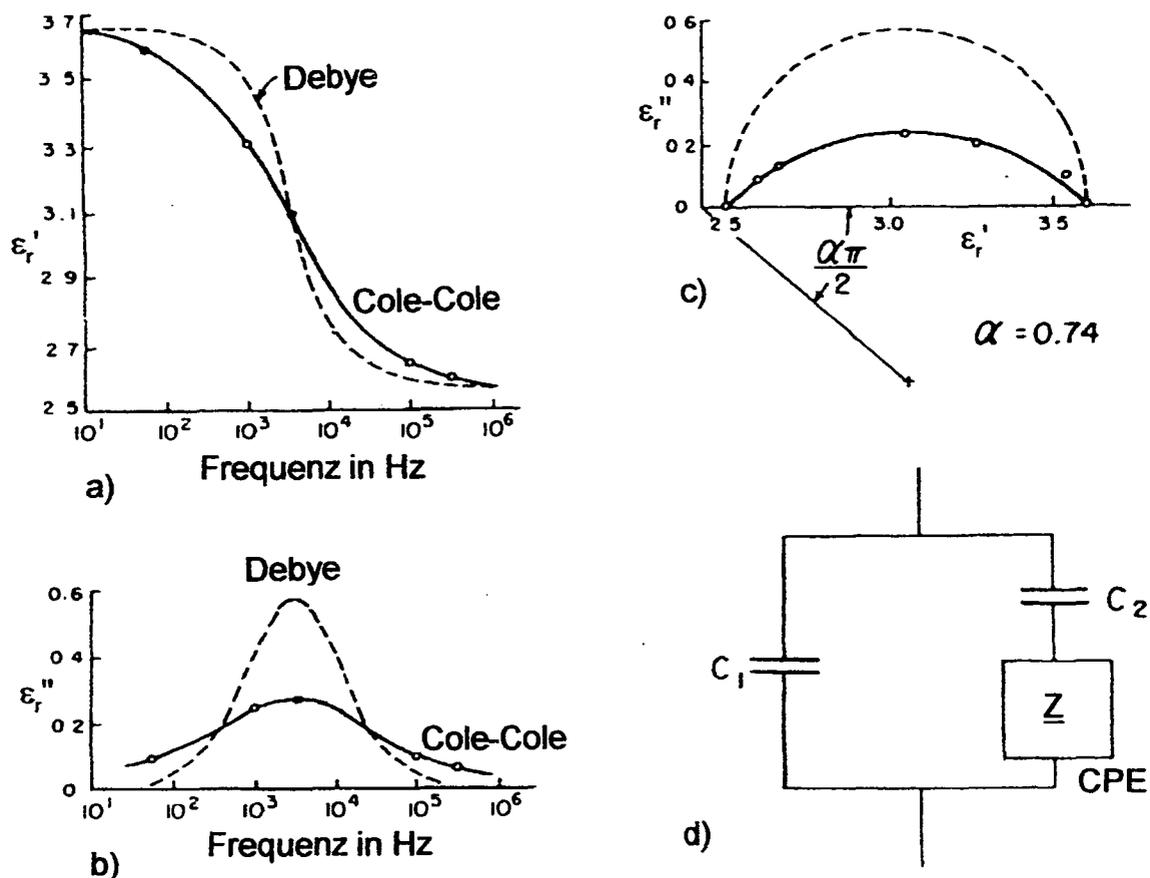


Abbildung 6: Debye- und Cole-Cole-Modell (nach [24]):
 a), b) Relaxationsspektren, c) Ortskurve und d) Ersatzschaltbild.

Die Abbildungen 6a und 6b zeigen den Frequenzgang des Real- und des Imaginärteils der relativen Permittivität nach dem Cole-Cole-Modell im Vergleich mit dem idealen Debye-Verlauf.

Abbildung 6c stellt die zugehörigen Ortskurven in der ϵ'' - ϵ' -Ebene mit der Kreisfrequenz ω als Kurvenparameter dar. Man erkennt, daß beide Ortskurven die Form von Kreisbögen aufweisen; während aber das Debye-Modell einen vollständigen Halbkreis ergibt, liefert das Cole-Cole-Modell einen kürzeren, tieferliegenden Bogen, der dessen flacherem und verbreiterem Frequenzverlauf entspricht. Auch hierbei handelt es sich aber um einen exakten Kreisbogen, dessen Mittelpunkt umso weiter unterhalb der reellen Achse liegt, je deutlicher die Abweichung vom Debye-Verlauf ist.

Abbildung 6d zeigt das äquivalente Ersatzschaltbild eines Kondensators, dessen frequenzabhängige Impedanz dem Cole-Cole-Verlauf entspricht.

Das Ersatzschaltbild enthält ein von K. S. Cole und R. H. Cole eingeführtes empirisches Impedanzelement „CPE“ (*constant phase element*), das eine Impedanz $\underline{Z} = A \cdot (j\omega)^{-a}$ (mit einem konstanten Phasenwinkel) besitzt.

Die Admittanz des gesamten Ersatzschaltbildes lautet damit (C_0 bezeichnet die Kapazität des leeren Kondensators)

$$\underline{Y} = j\omega C_1 + \frac{j\omega C_2}{1 + C_2 A (j\omega)^{1-a}} = j\omega C_0 \cdot \underline{\varepsilon} \quad (12)$$

Daraus ergibt sich für die Permittivität

$$\underline{\varepsilon} = \frac{C_1}{C_0} + \frac{C_2/C_0}{1 + C_2 A (j\omega)^{1-a}} = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau_o)^K} \quad (13)$$

Es handelt sich demnach um eine dem Debyeschen Dispersionsansatz (siehe Gleichung 7) verwandte Funktion, die sich, wenn man $\varepsilon_\infty = C_1/C_0$ und $\varepsilon_s = (C_1 + C_2)/C_0$ setzt, nur mehr durch den Exponenten $K = 1 - a$ (mit $0 < a < 1$) über dem frequenzabhängigen Term $j\omega\tau_o$ vom Debyeschen Ansatz unterscheidet. Bei logarithmischer Skalierung der Frequenzachse ergibt sich ein symmetrischer Verlauf mit der mittleren Kreisfrequenz

$$\omega_o = 2\pi \cdot f_o = \frac{1}{\tau_o} = a^{-1} \sqrt{C_2 A} \quad (14)$$

Für $a = 0$ bzw. $K = 1$ resultiert der „ideale“ Debye-Verlauf. Erst durch das „CPE“ genannte Element, das den Parameter a einbringt, erhält man jenen verbreiterten Frequenzgang, der eine kontinuierliche Verteilung der Zeitkonstanten anstelle einer einzelnen Relaxationszeitkonstante repräsentiert.

Das Ersatzschaltbild kann durch Hinzunahme weiterer Schaltelemente, zum Beispiel zur Berücksichtigung des Einflusses einer Zuleitungs- oder Elektrodenimpedanz auf die Meßwerte, ergänzt werden, wie dies beispielsweise bei der Impedanz- oder Admittanz-Analyse zur schrittweisen Verbesserung des Modells erfolgt. Insbesondere bei Dielektrika mit höherer Permittivität (mit oft nur einem einzigen ausgeprägten Polarisationsmechanismus) liefert diese Methode gut interpretierbare Ergebnisse [34].

K. S. Cole und R. H. Cole geben, wie oben gezeigt wurde, nicht unmittelbar eine Verteilungsfunktion $G(\tau)$ der Relaxationszeitkonstanten an, sondern eine empirische Funktion für die Frequenzabhängigkeit der komplexen Permittivität. Aus dieser kann aber die Verteilungsfunktion berechnet werden [33], sie ist in Abbildung 7 dargestellt.

Abbildung 7 zeigt außer dem Debye- und dem Cole-Cole-Modell auch noch andere Verteilungsfunktionen (aus [33]). Nicht dargestellt ist hier eine weitere Alternative, nämlich eine Gaußsche Normalverteilung der Relaxationszeitkonstanten um den Wert τ_o , der wie zuvor das Zentrum bildet. Um eine symmetrische Verteilung um dieses Zentrum zu erzielen, muß es sich allerdings um eine Normalverteilung entlang einer logarithmischen Skala handeln. Zwischen der Gaußschen und der Cole-Cole-Verteilung besteht hinsichtlich der erzielten Kurvenform kein ausgeprägter Unterschied, die Gaußsche Verteilung zeigt lediglich einen steileren Abfall für sehr kleine und sehr große Quotienten τ/τ_o [28].

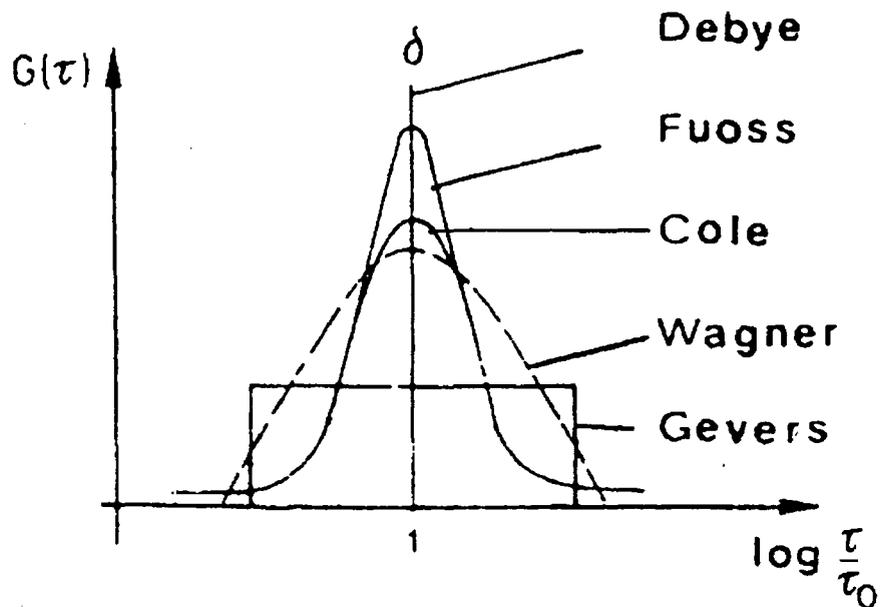


Abbildung 7: Vergleich unterschiedlicher Verteilungsfunktionen [33].

Die Kreisbogenform der Ortskurve in der ε'' - ε' -Darstellung (Abbildung 6c) ist besonders unempfindlich gegenüber den unterschiedlichen Verteilungsfunktionen. Selbst eine extrem vereinfachende Annahme wie die rechteckige Gevers-Verteilung (siehe Abbildung 7), bei der zwischen zwei Grenzwerten alle τ_i gleich gewichtet, außerhalb davon jedoch gar nicht vorhanden sind, liefert im Rahmen der Meßgenauigkeit immer noch einen Kreis, bei dem lediglich der Mittelpunkt versetzt ist [33].

Bei begrenzter Meßgenauigkeit besteht also eine unvermeidbare Mehrdeutigkeit hinsichtlich der zur Beschreibung der Meßdaten verwendbaren Modelle [9]. Angesichts dieses Umstandes kann einerseits keines der dargestellten Modelle als den anderen grundsätzlich überlegen bezeichnet werden; eine kritische Auswahl muß erst dann getroffen werden, wenn die zu beschreibenden Daten mit sehr hoher Genauigkeit vorliegen. Andererseits lassen sich nur mit großer Vorsicht aus der erfolgreichen Anwendung eines bestimmten Modellansatzes Schlußfolgerungen darüber ableiten, inwieweit die dem Modell zugrundeliegenden physikalischen Phänomene auch auf die untersuchten Proben zutreffen.

Viele Versuche, solche Modelle nicht nur empirisch, sondern auf der Basis von mikrostrukturellen oder molekularen Eigenschaften der Dielektrika zu erstellen, können bei einzelnen Proben mit gut definierten Eigenschaften erfolgreich sein. Wenn sich aber die Wirkungen vieler Einzeleffekte überlagern, lassen sich gültige Aussagen oft nur zu einigen wenigen grundlegenden Zusammenhängen treffen.

Weitere empirische Dispersionsmodelle sind in [6, 7, 8] zu finden. Sie stellen zumeist Modifikationen und Ergänzungen des Cole-Cole-Modells dar. Einige Ansätze berechnen nur den Imaginärteil der relativen Permittivität, weil dieser mit den in der Praxis oft leichter meßbaren Verlusten eines Dielektrikums zusammenhängt.

Dabei bleibt außer acht, daß die beiden Teile der komplexen Permittivität durch die im folgenden Abschnitt behandelten Kramers-Kronig-Relationen miteinander verknüpft sind. Eine umfassende Analyse sollte stets beide Teile der komplexen Permittivität einbeziehen.

3.2.2 Kramers-Kronig-Relationen

Der Realteil und der Imaginärteil der komplexen Permittivität sind keine voneinander unabhängigen Größen, sondern sie hängen über Dispersionsrelationen, die sogenannten Kramers-Kronig-Relationen, zusammen. Diese Relationen sagen nichts über physikalische Eigenschaften aus, sondern sie ergeben sich aus rein mathematischen Überlegungen.

Sie gelten für eine komplexe Funktion, wie etwa die Permittivität $\underline{\varepsilon}(\omega)$, die das Verhalten eines von außen angeregten Systems (hier des Dielektrikums) beschreibt, unter den folgenden Voraussetzungen [25, 27, 35]:

- ◆ Das System muß linear sein und es darf sich im betrachteten Zeitraum nicht ändern.
- ◆ Kausalitätsprinzip: Die Antwort des Systems darf nicht der Anregung vorauslaufen; die Antwort ist (im wesentlichen) nur eine Reaktion auf die Anregung, nicht etwa auf zusätzliche Störfaktoren.
- ◆ Stabilität: Das System muß nach Abklingen der Reaktion wieder in seinen ursprünglichen Zustand zurückkehren.

Wenn diese Bedingungen erfüllt sind, dann gelten völlig unabhängig vom untersuchten Material für den Imaginärteil und den Realteil der komplexen Funktion die von Kramers und Kronig beschriebenen Relationen.

Für die komplexe Permittivität $\underline{\varepsilon}(\omega)$ ergeben sich die folgenden Gleichungen, wobei die durch den Buchstaben H gekennzeichneten Integrale den Cauchyschen Hauptwert bezeichnen (siehe die ausführliche Herleitung in [25]):

$$\operatorname{Im} \underline{\varepsilon}(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \cdot H \int_0^{\infty} \frac{\operatorname{Re} \underline{\varepsilon}(x) - 1}{x^2 - \omega^2} dx \quad \text{und} \quad (15)$$

$$\operatorname{Re} \underline{\varepsilon}(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \cdot H \int_0^{\infty} \frac{x \operatorname{Im} \underline{\varepsilon}(x)}{x^2 - \omega^2} dx \quad . \quad (16)$$

Diese Dispersionsrelationen bedeuten, daß eine der komplexen Teilfunktionen aus der jeweils anderen Teilfunktion berechnet werden kann, wenn deren gesamter spektraler Verlauf etwa aus Messungen hinlänglich genau bekannt ist. Bei der Untersuchung von Meßdaten wird die Berechnung der Kramers-Kronig-Transformierten üblicherweise durch numerische Integration der Datenwerte erfolgen. Andererseits kann mit den genannten Gleichungen aber auch eine vorgegebene Funktion, die beispielsweise zur Modellierung von Meßdaten verwendet werden soll, mittels analytischer oder numerischer Integration auf Konformität mit den Kramers-Kronig-Relationen geprüft werden.

In Analogie zu den in [10] angegebenen Gleichungen für die Impedanz $Z(\omega)$ werden in der vorliegenden Arbeit die folgenden modifizierten Formen der Kramers-Kronig-Relationen für die komplexe Permittivität verwendet:

$$\varepsilon_r''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_r'(x) - \varepsilon_r'(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad \text{und} \quad (17)$$

$$\varepsilon_r'(\omega) - \varepsilon_r'(\infty) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{x\varepsilon_r''(x) - \omega\varepsilon_r''(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad . \quad (18)$$

Dabei repräsentiert der Wert $\varepsilon_r'(\infty) = \varepsilon_\infty$ wie schon zuvor in Gleichung 7 den Wert der - rein reellen - Permittivität bei hohen Frequenzen. In dieser Form beziehen die Kramers-Kronig-Relationen alle jene Polarisationsanteile ein, die den Verlauf der komplexen Permittivität innerhalb des begrenzten Meßbereiches beeinflussen, während in ε_∞ die höherfrequenten Polarisationsmechanismen (etwa die Elektronenpolarisation, siehe auch Abbildung 3), die im Meßbereich nur mehr einen Beitrag zum Realteil, nicht aber zum Imaginärteil leisten können, zusammengefaßt sind. Eine Voraussetzung für die Anwendung der Kramers-Kronig-Relationen ist ja das Vorliegen einer komplexen Funktion; für rein reelle Funktionsanteile können sie daher nicht gelten. Frequenzunabhängige Anteile in $\underline{\varepsilon}(\omega)$ können keine Entsprechung in der jeweils anderen komplexen Teilfunktion haben, da sie den Zähler des Integranden zu Null machen. Jene Anteile, die in einem Frequenzbereich wirksam sind, der teils innerhalb und teils außerhalb des Meßbereiches liegt, müssen in ihrem gesamten Frequenzbereich bekannt sein, um die Integration von Null bis Unendlich korrekt durchführen zu können. In der Praxis wird dazu meist eine Extrapolation ausgehend von den gemessenen Daten nötig sein, falls eine Ausweitung des Meßbereiches nicht möglich ist.

Weiters enthalten die Zähler der Integranden - gegenüber den Gleichungen 15 und 16 - nun zusätzliche Subtrahenden, nämlich $\varepsilon_r'(\omega)$ beziehungsweise $\omega\varepsilon_r''(\omega)$, die dazu beitragen sollen, Singularitäten innerhalb des Integrals zu vermeiden.

Bei der Nullstelle $x = \omega$ des Nenners $x^2 - \omega^2$ wird nun zugleich auch der Zähler zu Null. Bei einfacheren $\underline{\varepsilon}(\omega)$ -Funktionen, wie etwa der Debye-Dispersion, kann dieser Nenner-Term sogar weggekürzt werden. Die Subtrahenden im Zähler der Integranden von Gleichung 17 und 18 sind in Bezug auf die Integrationsvariable x konstant. Da mit $K = \text{const.}$ generell

$$\int_0^{\infty} \frac{K}{x^2 - \omega^2} dx = 0 \quad (19)$$

gilt, resultiert aus der Differenzbildung im Integranden keine Veränderung des Ergebnisses der bestimmten Integration.

Die Kramers-Kronig-Relationen können ein wertvolles Hilfsmittel bei der Bewertung von Meßdaten [35, 36] und bei der Entwicklung von Modellen sein. Allerdings sind sie, wie erwähnt, nicht ausreichend, falls eine komplexe Teilfunktion nicht alle Informationen enthält oder eine Einflußgröße nicht auf beide Teile einer komplexen Funktion wirkt. Ein Beispiel dafür ist ein parallel zu einer Kapazität wirksamer ohmscher Widerstand, der nur im Imaginärteil der Permittivität als Term proportional zu $1/\omega$ aufscheint. In einem solchen Fall transformiert die entsprechende Kramers-Kronig-Relation lediglich den Relaxationsanteil vom Imaginärteil zum Realteil, nicht aber diesen resistiven Anteil. Das ist auch physikalisch korrekt, da rein ohmsche Verluste nur den Imaginärteil der komplexen Permittivität betreffen.

Bei einer Implementation der numerischen Integration im Computer wird trotz der zur Vermeidung von Singularitäten modifizierten Gleichungen 17 und 18 zumeist eine Berücksichtigung der charakteristischen Frequenz ω , bei der der Nenner zu Null wird, vorteilhaft sein. Dies kann beispielsweise durch eine Zweiteilung der Integration in die Bereiche $0 < x < \omega$ und $\omega < x < \infty$ geschehen, wobei alle vier Integrationsgrenzen offene Intervallgrenzen darstellen. Bei der numerischen Integration muß außerdem auf eine ausreichende Rechentiefe geachtet werden, da sonst Artefakte den Kurvenverlauf stören können (vergleiche die Fig. 9, 11 und 12 in [36]).

3.3 Leitfähigkeit im Dielektrikum

Im Abschnitt 3.2 ist bereits diskutiert worden, daß in einem realen Dielektrikum frei bewegliche Ladungsträger existieren können. Wird die Bewegung dieser Ladungsträger behindert, dann können sie über die Bildung von Raumladungen zur Gesamtpolarisation des Dielektrikums beitragen. Es gibt jedoch auch in einem Dielektrikum hoher Güte immer eine geringe Anzahl von Ionen, die bis zu den Elektroden gelangen und damit eine Stromleitung bewirken können.

In einem Kristallgitter erfolgt dieser Ladungstransport durch die Ionendiffusion, die durch Gitterfehlstellen ermöglicht wird. Infolge der Fehlstellen existieren Ionen, die nicht an das Gitter gebunden sind und die über weitere Defekte (wie Leerstellen oder Zwischengitterplätze) durch das Dielektrikum diffundieren können, wenn ausreichend viele benachbarte Defekte vorhanden sind, um eine durchgehende Ionenleitung zwischen den Elektroden zu ermöglichen. Auch die Leerstellen können als Ladungsträger betrachtet werden, die in der umgekehrten Richtung diffundieren.

In einem Glas kommen als Ursache der Leitfähigkeit hauptsächlich die Netzwerk wandler in Frage [31], die am wenigsten fest in die räumlich vernetzten Strukturen aus SiO_2 , B_2O_3 oder Al_2O_3 eingebaut sind. Unter den gebräuchlichsten Netzwerk wandlern sind die kleineren

Alkalimetallionen, wie Li^+ , Na^+ und K^+ , besonders mobil, während etwa größere Erdalkalimetalle, das sind Ca^{++} , Sr^{++} oder Ba^{++} , eher blockierend wirken [2, 23]. Komponenten wie Li_2O , Na_2O , K_2O sollten also vermieden werden, wenn man ein Glas mit geringer Leitfähigkeit - und damit geringen Verlusten - schaffen will.

Zu den Defekten, die bei niedrigen Frequenzen zu einer Leitung beitragen, gehören auch Sauerstoffleerstellen. Sauerstoffleerstellen wirken als Donatoren [4], was die Leitfähigkeit durch das Vorhandensein zusätzlicher Ladungsträger fördern kann. Sie treten nach [23] insbesondere in halbleitenden Oxiden auf.

Auch Elektronen können einen Beitrag zur Leitfähigkeit leisten. Dies ist durch einen im allgemeinen als *hopping* bezeichneten Platzwechselfvorgang möglich, bei dem ein Elektron eine Potentialbarriere durchqueren kann, ohne ins Leitungsband wechseln zu müssen [4]. Dieser Platzwechsel wird besonders erleichtert, wenn Ionen des gleichen Typs einen um 1 verschiedenen Oxidationszustand haben, aber auf äquivalenten Gitterplätzen sitzen. Dies ist am ehesten bei Oxiden der Übergangsmetalle zu beobachten [23]. Ein Ion mit einer zusätzlichen positiven Ladung (zum Beispiel Ni^{3+} anstelle von Ni^{2+}) zusammen mit der dadurch polarisierten unmittelbaren Umgebung im Ionengitter bildet ein Polaron. Dieses Polaron kann thermisch angeregt werden und zum Beispiel vom Ni^{3+} - in den Ni^{2+} -Zustand übergehen. Dabei wird ein Elektron eines normal geladenen Ions (Ni^{2+}) aufgenommen, wodurch der eigentliche Ladungstransport erfolgt.

Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit σ wird im allgemeinen als

$$\sigma(T) \sim \frac{1}{T} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \quad (20)$$

angegeben [19, 23], wobei der Term $1/T$ einen - gegenüber dem Exponentialterm mit der Aktivierungsenergie E_A - praktisch vernachlässigbaren Einfluß ausübt. Die Interpretation der Aktivierungsenergie ist je nach Leitungsmechanismus unterschiedlich. Beispielsweise bezeichnet sie bei Ionenkristallen die zur Bewegung der Ladungsträger und - wenn erforderlich - zur Generierung von Defekten benötigte Energie. Nach Fasching [14] wird bei tieferen Temperaturen die Diffusion von Ionen durch die Aktivierungsenergie vorangetrieben, bei höheren Temperaturen (in einem Beispiel ab 500 °C) erfolgt außerdem eine Bildung von zusätzlichen Fehlstellen, wodurch die Leitfähigkeit weiter erhöht wird. Bei Gläsern mit Ionenleitung wird E_A als jene Energie interpretiert, die für eine Verlagerung eines Ions zu einem benachbarten Platz benötigt wird.

Beim *hopping* von Elektronen mit Hilfe von Polaronen bleibt das Gitter zwar unverändert und damit die Konzentration der Ladungsträger temperaturunabhängig, aber ihre Beweglichkeit ist über den Boltzmannfaktor thermisch aktiviert, wodurch wieder eine Temperaturabhängigkeit nach Gleichung 20 entsteht [23].

Wie im folgenden gezeigt wird, ergibt eine frequenzunabhängige Leitfähigkeit σ_o zusammen mit einer ebenfalls frequenzunabhängigen Permittivität $\epsilon_s = \epsilon_\infty$ bereits ein System mit einer eigenen charakteristischen Zeitkonstante, entsprechend einer Parallelschaltung eines Widerstandes mit einem Kondensator [9].

Aus der Admittanz

$$\underline{Y} = (\sigma_o + j\omega \varepsilon_\infty \varepsilon_o) \cdot \frac{A}{d}, \quad (21)$$

wobei A die Elektrodenfläche und d die Schichtdicke eines Testkondensators bedeuten, folgt für die komplexe relative Permittivität

$$\underline{\varepsilon}_r = \varepsilon_\infty - \frac{j\sigma_o}{\omega \varepsilon_o}. \quad (22)$$

Mit der Definition einer Relaxationszeitkonstante

$$\tau = \frac{\varepsilon_o \varepsilon_\infty}{\sigma_o} \quad (23)$$

erhält man

$$\underline{\varepsilon}_r = \varepsilon_\infty - \frac{j\varepsilon_\infty}{\omega \tau}. \quad (24)$$

$\varepsilon_r' = \varepsilon_\infty$ bleibt demnach konstant, während ε_r'' (das nach [14] die Wirkverluste repräsentiert) mit abnehmendem ω stark ansteigt, wie die Abbildung 8 in einer Prinzipdarstellung mit beliebig gewählten Zahlenwerten zeigt. Ein ähnlicher Verlauf läßt sich auch bei gemessenen Daten beobachten, wo er ein charakteristisches Anzeichen für das Vorhandensein einer leitfähigen Phase im Dielektrikum sein kann.

Der konstante Realteil in Gleichung 24 stellt keinen Widerspruch zu den Kramers-Kronig-Relationen dar, da bei der Transformation von ε_r'' zu ε_r' ein zu $1/\omega$ proportionaler Term wegfällt (siehe Abschnitt 3.2.2).

Als Reziprokwert von $\underline{\varepsilon}_r$ ist die sogenannte komplexe Modulusfunktion

$$\underline{M} = \frac{1}{\underline{\varepsilon}_r} = M' + jM'' = M_\infty \frac{j\omega\tau}{1 + j\omega\tau} \quad (25)$$

definiert, die ebenfalls in Abbildung 8 dargestellt ist.

Der Frequenzgang von M'' zeigt ein Maximum ähnlich jenem, das sich bei ε_r'' für den Fall eines dielektrischen Relaxationsverhaltens ergeben hat (siehe Abbildung 3). Analog zur relativen Permittivität (siehe Gleichung 11) kann auch hier eine Verteilungsfunktion $G(\tau)$ eingeführt werden [9]. Die Integralformel für die Modulusfunktion eines realen Materials lautet dann

$$\underline{M} = \int_0^\infty G(\tau) \frac{j\omega\tau}{1 + j\omega\tau} d\tau. \quad (26)$$

Die Modulusfunktion kann bei der Analyse von Dielektrika mit nicht vernachlässigbarer Leitfähigkeit vorteilhaft verwendet werden, da sie im Gegensatz zu ε_r'' für $\omega \rightarrow 0$ keine infiniten Werte annimmt.

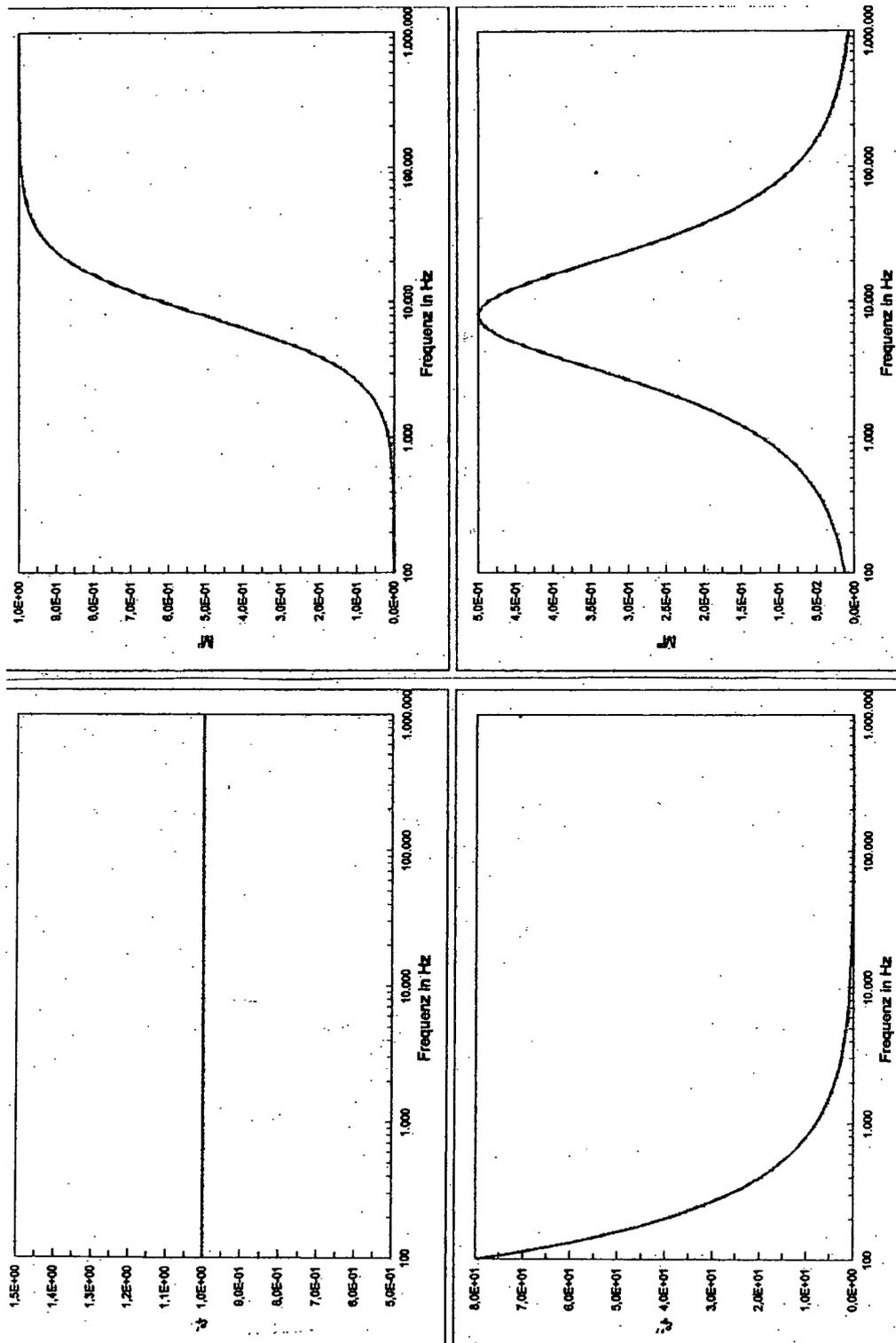


Abbildung 8: Grundsätzlicher Frequenzverlauf von $\underline{\epsilon}_r$ und $\underline{\mu}$ bei Vorhandensein einer Phase mit der Leitfähigkeit σ_o (Zahlenwerte beliebig).

4 Probenherstellung

Um eine ausreichende Basis für die Entwicklung von Modellen zu erhalten, wurden Testkondensatoren mit einer Auswahl handelsüblicher Dielektrikums- und Leiterpasten hergestellt, wobei auch Pasten unterschiedlicher Hersteller kombiniert wurden. Bei allen Proben wurden die Kapazität und der Verlustfaktor in Abhängigkeit von Meßtemperatur und Meßfrequenz bestimmt. Diese Messungen wurden nach mehreren Stufen beschleunigter Alterung wiederholt. Weiters wurde der Durchgangswiderstand der Dielektrika anhand ausgewählter Proben gemessen. Im folgenden sind das Layout, die Pastenkombinationen, die Herstellungsparameter der Testsubstrate und die Versuchsbedingungen für die Messungen sowie für die beschleunigte Alterung angegeben.

4.1 Layout

Grundsätzlich könnte für die Untersuchung ein Layout ähnlich einer Mehrlagenschaltung verwendet werden, um realistische Bedingungen zu schaffen. Bei Mehrlagenschaltungen treten Probleme mit parasitären Kapazitäten vor allem zwischen Leiterbahnen auf, die in benachbarten Leiterbahnebenen angeordnet sind und parallel zueinander verlaufen. Übliche Designrichtlinien für Mehrlagenschaltungen fordern daher, solche Parallelführungen von Leiterbahnen möglichst zu vermeiden [37]. Würde eine Versuchsschaltung aber mit Leiterbahnen hergestellt, die sich in übereinanderliegenden Ebenen im rechten Winkel überkreuzen, dann ergäbe sich eine relativ geringe Gesamtfläche des Testkondensators. Nachteilig wäre weiters der dominierende Einfluß geometrischer Faktoren - wie des Querschnittsprofils der Leiterbahnen - auf die Verteilung des inhomogenen elektrischen Feldes und damit auf die gemessene Kapazität. Diese würde in hohem Maß durch Streufelder bestimmt. Die Eigenschaften der Pasten selbst, insbesondere die relativen Permittivitäten und Verlustfaktoren, würden in den Hintergrund treten.

Aufgrund dieser Überlegungen wird eine Teststruktur gewählt, die eine weitestgehend homogene Feldverteilung bewirkt. Damit werden eine einfache Berechnung der dielektrischen Kenngrößen und ein Vergleich der Eigenschaften unterschiedlicher Dielektrikumpasten ermöglicht.

Es bleibt lediglich die etwas schwieriger zu bestimmende Dicke der gebrannten Dielektrikumsschicht als Unsicherheitsfaktor, der sich zwar nicht bei der Kapazitätsmessung auswirkt, aber entsprechend der Formel $\epsilon_r = C \cdot d / (\epsilon_o \cdot A)$ in die Berechnung der relativen Permittivität eingeht. Eine genaue Bestimmung von ϵ_r ist immer problematisch, da Streu- und

Randeffekte nie völlig ausgeschlossen werden können. Der Verlauf der Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der Permittivität wird durch eine Ungenauigkeit dieser Art aber nicht verfälscht.

Die Abbildung 9 zeigt die verwendete Kondensator-teststruktur.

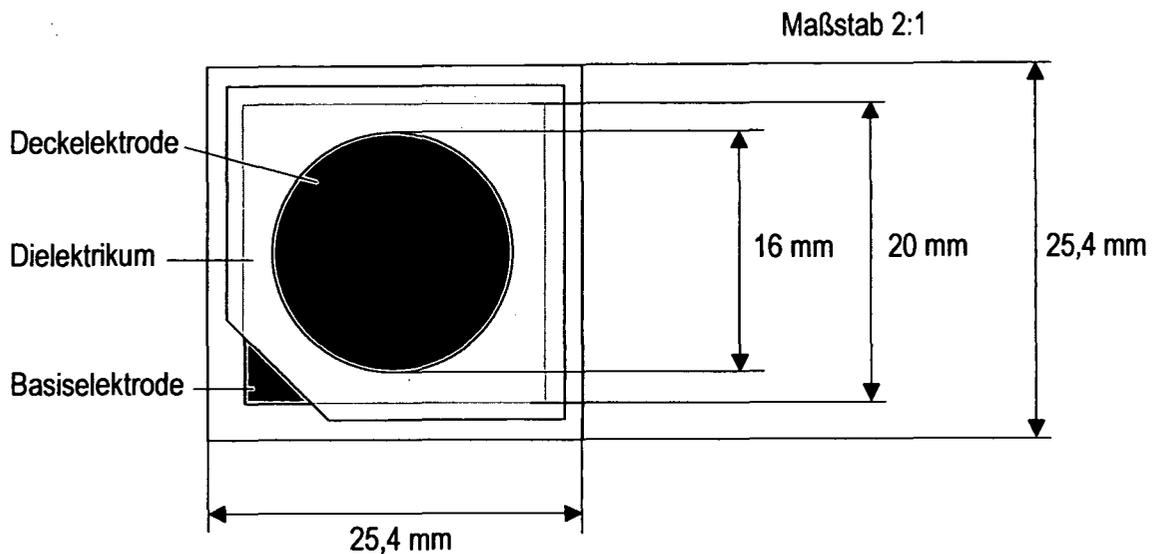


Abbildung 9: Testlayout für die Messung von Kapazität und Verlustfaktor.

Das Testlayout entspricht dem Vorschlag von [2], ist aber mit einer Substratfläche von 1" x 1" nur halb so groß. Es zeigt sich nämlich beim Drucken von größeren Flächen (wie bei den Standardsubstraten der Größe 2" x 2"), daß die Siebspannung an den Substratkanten (nahe den Rakelenden) von jener in der Mitte des Substrats (beziehungsweise der Rakelmitte) abweicht. Dadurch kann die Schichtdicke der aufgedruckten Paste örtlich stärker variieren als bei einem Testlayout, das von der Rakel deutlich überragt wird. Beim Drucken mehrerer Lagen kann sich dieser Effekt noch verstärken. Auch die Substratwölbung hat bei einem kleineren Substrat einen geringeren Einfluß auf den Druckprozeß. Eine kleinere Substratfläche ermöglicht aber nicht nur eine einheitlichere Schichtdicke, sondern verringert auch die Ausfallrate wegen der geringeren Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von *pin-holes* im Dielektrikum. Außerdem erreicht ein kleineres Kondensatorelement bei der Messung unter temperierten Bedingungen rascher eine über die gesamte Fläche ausgeglichene Temperatur.

Nachteilig bei dem kleineren Kondensator-Testlayout sind vor allem die um etwa einen Faktor 4 geringeren Kapazitätswerte, die für die Messungen zur Verfügung stehen.

Der spezifische Durchgangswiderstand soll möglichst ohne den verfälschenden Einfluß der Oberflächenleitfähigkeit und bei homogenem elektrischem Feld ermittelt werden. Dies wird mit einer Schutzringelektrodenanordnung nach [2] erreicht, die in Abbildung 10 dargestellt ist.

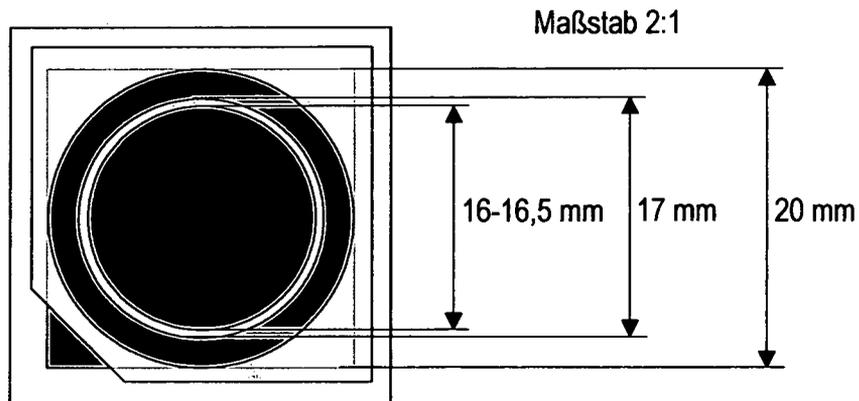


Abbildung 10: Testlayout für die Messung des Durchgangswiderstandes.

Wie bei der Kapazitätsmessung werden Substrate der Größe 1" x 1" verwendet. Auf der Dielektrikumsschicht ist innen die Deckelektrode (als Meßelektrode) und außen die Schutzringelektrode angeordnet. Diese liegt während des Meßvorgangs auf dem gleichen Potential wie die Meßelektrode, wodurch der Verlauf der elektrischen Feldlinien im Inneren des Dielektrikums homogener wird.

4.2 Pastenkombinationen

Tabelle 1 zeigt eine Übersicht über die Pastenkombinationen des Versuchsprogramms. Von jeder Kombination wurden 8 bis 10 Kondensatoren gedruckt, in Summe etwa 600 Proben. Diese hohe Anzahl an Pastenkombinationen und das daraus resultierende breite Angebot an unterschiedlichen Meßresultaten soll, wie erwähnt, für eine ausreichende Basis bei der Entwicklung von Modellansätzen sorgen, damit diese auch für andere, hier nicht getestete Pasten Gültigkeit besitzen können.

Hersteller		Au-System	Ag-System	PdAg-System	Cu-System
EMCA	Dielektrikum	C 8300	C 8006	C 8006	---
	zusätzlich *	C 8006	C 8300	C 8300	---
	Leiterpaste	C 4150	C 3448	C 3425-1	---
	zusätzlich getestete Leiterpasten	ESL 8883 Heraeus C 5010 SD DuPont 5723	ESL 9912-A Heraeus C 4140 DuPont 6163	ESL 9635-B Heraeus C 1214 DuPont 7474	---
ESL	Dielektrikum	4905-CH	4905-CH	4905-CH	4906
	Leiterpaste	8883	9912-A	9635-B	2312
	zusätzlich getestete Leiterpasten	EMCA C 4150 Heraeus C 5010 SD DuPont 5723	EMCA C 3448 Heraeus C 4140 DuPont 6163	EMCA C 3425-1 Heraeus C 1214 DuPont 7474	Heraeus C 7229 V DuPont 9153
	Dielektrikum	IP 9117	IP 9117	IP 9117	9219D, 9319D
Heraeus	Leiterpaste	C 5010 SD	C 4140	C 1214	C 7229 V
	zusätzlich getestete Leiterpasten	EMCA C 4150 ESL 8883 DuPont 5723	EMCA C 3448 ESL 9912-A DuPont 6163	EMCA C 3425-1 ESL 9635-B DuPont 7474	ESL 2312 DuPont 9153
	Dielektrikum	5704	5704	5704	4575D
DuPont	Leiterpaste	5723	6163	7474	9153
	zusätzlich getestete Leiterpasten	EMCA C 4150 ESL 8883 Heraeus C 5010 SD	EMCA C 3448 ESL 9912-A Heraeus C 4140	EMCA C 3425-1 ESL 9635-B Heraeus C 1214	ESL 2312 Heraeus C 7229 V

* Die für Au-Systeme optimierte Paste EMCA C 8300 und die für Ag-haltige Systeme vorgesehene Paste EMCA C 8006 wurden zusätzlich mit den Leiterpasten der jeweils anderen Systeme kombiniert.

Tabelle 1: Übersicht über empfohlene (fett gedruckt) und zusätzlich getestete Pastenkombinationen.

Über die genaue Zusammensetzung kommerzieller Pasten werden von den Herstellern keine Angaben gemacht. Den Pasten-Datenblättern konnten daher lediglich folgende Informationen entnommen werden:

Die Paste Heraeus IP 9117 ist nach [38] ein hermetisches Dielektrikum, das bereits während des Brennprozesses eine völlige Trennung der Leiterbahnebenen bewirken soll. Dies soll unter anderem ermöglichen, unterschiedliche Metalle für die beiden Leiterpasten zu verwenden, ohne daß ein Batterieeffekt auftritt, der zu *blister*-Bildung und schlechter Haftung führen kann. Als Bereich für ϵ_r wird 8 - 10 angegeben.

Auch die Paste DuPont 5704 ist nach [39] auf Hermetizität optimiert, obwohl sie weniger Glas enthalten soll. Eine kristalline Phase ist dieser Paste beigemischt (*crystalline-filled*). ϵ_r soll etwa 9 - 10, bei der Paste DuPont 4575 etwa 6 - 8 betragen.

Die Paste ESL 4905-CH enthält eine während des Brennens kristallisierende Phase. Durch einen geringeren Anteil an Lösungs- und Bindemitteln sollen eine bessere Randdefinition von Durchkontaktierungslöchern und eine höhere Schichtdicke erzielt werden. Ihr ϵ_r soll zwischen 7 und 10 liegen. Von der ESL 4906 ist nur der Bereich für ϵ_r von 6 - 9 bekannt [40].

Die Paste EMCA C 8300 besteht aus zwei unterschiedlichen Glasphasen und einem kristallinen *filler*. Sie soll ein ϵ_r von 6 - 8 ergeben. Bei der Paste EMCA C 8006 soll ϵ_r in Kombination mit Pd-Ag-Leiterpasten 9 - 11, mit Goldpasten 8 - 10 betragen [41].

Für die Messung des Durchgangswiderstandes wurden alle Dielektrikumspasten in Kombination mit den vom Hersteller empfohlenen Pd-Ag- bzw. Cu-Leiterpasten herangezogen. Der Vollständigkeit halber wurde auch die (besonders für Au-Systeme optimierte) Paste EMCA C 8300 in die Messungen einbezogen.

4.3 Herstellungsparameter

Die Prozeßparameter entsprechen jenen des Standard-Dickschichtverfahrens, wobei die Herstellung in einem klimatisierten Reinraum erfolgte. Alle wesentlichen Parameter sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Wie von den meisten Herstellern empfohlen, wurden drei Lagen der Dielektrikumspasten gedruckt, um die erforderliche Schichtdicke und Dichtheit zu erzielen. Jede Lage wurde separat gebrannt, um das restlose Entfernen der Bindemittel zu erleichtern beziehungsweise eine *blister*-Bildung hintanzuhalten.

Wegen der starken Oxidationsneigung von Kupfer müssen die Kupfersysteme unter Stickstoffatmosphäre gebrannt werden. Der Anteil an Restsauerstoff darf 10 ppm nicht überschreiten, andererseits können einige ppm die Beseitigung organischer Bindemittel erleichtern. Bei Verwendung ausreichend reinen Stickstoffs (5.0) konnten an der besonders kritischen Ausgangsseite des Durchlaufofens Werte bis unter 2 ppm Sauerstoff erzielt werden.

Reinraumklima	20 °C und 50 % Luftfeuchte
Substratmaterial	96 % - Al ₂ O ₃ - Keramik, Fa. Hoechst Ceramtec
Siebschablonenmaterial	30 µm dicker Kapillardirektfilm, Fa. Murakami
Siebmaterial	Edelstahlsiebe, Ausrichtwinkel 22,5°
Siebmaschenzahl pro Zoll	325 für Elektroden- und Dielektrikumsschichten, Ausnahme: 200 für Cu-Metallisierungen
Siebdruckmaschine	De Haart SPSA-5
Trockenprozeß	Trockenschrank bei 150 °C, Dauer 10 Minuten
Brennprozeß	5-Zonen-Durchlaufofen Explorer, Fa. BTU, bei Standardtemperaturprofilen der Dickschichttechnik: maximale Temperatur für Edelmetallpastensysteme 850 °C, für Kupferpastensysteme 900 °C unter Stickstoffatmosphäre.

Tabelle 2: Übersicht über die Herstellungsparameter.

Die resultierenden Schichtdicken der gebrannten Dielektrika sind in Tabelle 3 angeführt, wobei aber aus verschiedenen Gründen keine exakten Angaben möglich sind: Die Messungen mittels Nadelabtastung (Gerät SLOAN Dektak) oder Lichtschnittmikroskop weisen eine Meßungenauigkeit im µm-Bereich auf. Zusätzlich ist durch die Oberflächenrauigkeit der Pasten die Ablesung erschwert. Außerdem ist die Schichtdicke nicht an allen Stellen des Substrats gleich, da beim Drucken die Planparallelität zwischen Sieb und Substrat schon aufgrund der Substratwölbung nicht völlig gewährleistet werden kann.

Die Schichtdickenangaben ermöglichen infolge dieser Ungenauigkeit leider keine exakte Berechnung von ϵ_r aus den gemessenen Kapazitätswerten.

Dielektrikumpaste	Schichtdicke in μm (3 Lagen separat gebrannt)
EMCA C 8300	36 bis 40
EMCA C 8006	32 bis 35
ESL 4905-CH	46 bis 49
Heraeus IP 9117	43 bis 47
DuPont 5704	38 bis 40
ESL 4906	ca. 47
Heraeus 9219D	ca. 55
Heraeus 9319D	ca. 51
DuPont 4575D	ca. 55

Tabelle 3: Schichtdicken der Dielektrika.

4.4 Testbedingungen

Tabelle 4 bietet eine Übersicht über die Parameter der Messungen und der beschleunigten Alterung. Die Meßreihen bei jeder Alterungsstufe sind jeweils als vollständige faktorielle Experimente angelegt, wobei anfangs bei 10 Temperaturwerten und 13 Frequenzen die Kapazität und der Verlustfaktor gemessen werden. Damit wird sowohl hinsichtlich der Temperaturen als auch hinsichtlich der Frequenzen ein für Hybridschaltungen technisch interessanter Bereich abgedeckt.

Während und nach der beschleunigten Alterung wird die Anzahl der Temperaturwerte auf drei reduziert. Die Frequenzen sind in Schritten von je einer halben Dekade abgestuft, da für die Frequenzabhängigkeit der Meßgrößen eine logarithmische Charakteristik erwartet wird. Bei den im Klimaschrank gelagerten Proben ist ein Akklimationszeitraum von mindestens einem Tag einzuhalten, bevor mit den Messungen begonnen wird.

Aufgrund der großen Anzahl von Pastenkombinationen stehen für jede der vier Lagerungsarten teils nur 2 Proben je Kombination zur Verfügung. Es können daher eher qualitative als quantitative Ergebnisse über das Alterungsverhalten erwartet werden.

Meßreihe unmittelbar nach dem Brennen der Proben (<i>as fired</i>)		
10 Temperaturwerte:	-55 bis +125 °C	in 20 °C - Schritten
13 Frequenzwerte: (bei jeder Temperatur)	10 - 31,6 - 100 - 316 Hz 1 - 3,16 - 10 - 31,6 - 100 - 316 kHz 1 - 3,16 MHz	logarithmisch von 10 Hz bis 10 MHz in Schritten von halben Dekaden; Gerät: Hewlett-Packard <i>Impedance Analyzer 4192A</i>
Beschleunigte Alterung		
Trockene Lagerung	50 °C, 100 °C, 150 °C	Trockenschränke von Heraeus
Feuchtelagerung	85 °C bei 85 % relativer Feuchte	Klimaschrank von Brabender
Nach 200 h, 400 h und 800 h beschleunigter Alterung		
3 Temperaturwerte:	-55 , +25 , +125 °C	
13 Frequenzwerte:	wie oben: logarithmisch von 10 Hz bis 10 MHz	
Ergänzende Messungen bei einzelnen Proben nach 1600 h beschleunigter Alterung		
10 Temperaturwerte:	-55, -15, 25, 65, 105, 125, 145, 165, 185, 200 °C	
Frequenzwerte:	wie oben; zusätzliche Einzelfrequenzen zwischen 5 Hz und 13 MHz	

Tabelle 4: Meßtemperaturen und Meßfrequenzen; Alterungsbedingungen.

Im Lauf der Analyse der Meßdaten entstand der Bedarf, bei einigen ausgewählten Proben ergänzende Messungen in einem erweiterten Temperaturbereich durchzuführen. Diese Meßbedingungen sind der Vollständigkeit halber ebenfalls in Tabelle 4 wiedergegeben.

5 Aufbau des Meßplatzes

Die Kapazität und der Verlustfaktor eines Dielektrikums hängen gewöhnlich in hohem Maß vom Umgebungsklima ab, da sich beispielsweise Feuchtigkeit in den Poren des Dielektrikums niederschlagen und die dielektrischen Eigenschaften verändern kann. Wenn zeitlich rasch aufeinanderfolgende Messungen bei Temperaturen abwechselnd unter und über dem Gefrierpunkt durchgeführt werden, ist die Gefahr einer Verfälschung der Ergebnisse zufolge Kondensation von Feuchte besonders hoch. Um diese Fehlerquelle auszuschließen, werden die Substrate mittels eines trockenen Luftstroms, den ein Thermostream-Gerät erzeugt, temperiert, wobei die Temperaturen bei jedem Substrat nur in einer Richtung, von den niedrigen zu den hohen Werten, durchlaufen werden.

Um bei der großen Probenanzahl die Messungen mit hoher Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit durchführen zu können, wurde ein rechnerunterstützter Meßplatz aufgebaut. Dieser ermöglicht eine automatisierte Messung jedes Testsubstrates bei der gewünschten Variation der kontrollierten Parameter wie Temperatur und Frequenz. In der Probenhalterung ist ein Thermoelement eingebaut, womit die Temperatur am Substrat laufend gemessen und mittels eines adaptiven Algorithmus geregelt wird. Vom Benutzer muß vor dem Beginn der Meßserie eine Kalibrierung des Meßgerätes mit der verwendeten Probenhalterung durchgeführt werden. Anstelle des hier verwendeten *Impedance Analyzers* können an diesem Meßplatz auch andere Meßgeräte mit IEEE-488-Bus-Schnittstelle eingesetzt werden.

Die Meßdaten werden im Rechner verwaltet und können mit geeigneten Methoden analysiert werden. Neben der graphischen Aufbereitung zählen vor allem iterative Verfahren der Modellrechnung, wie sie beispielsweise die nichtlineare Approximation nach dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus [44] darstellt, dazu.

5.1 Meßvorrichtungen und Probenhalterung

Der Meßplatz (siehe Abbildung 11) beinhaltet einen PC als Steuerrechner, ein Thermostream-Gerät zur Temperierung der Proben und austauschbare Kombinationen von Meßgeräten, Adaptern und Probenhalterungen. Für die vorliegenden Untersuchungen wird der *Impedance Analyzer* Modell 4192A der Firma Hewlett-Packard verwendet. Das Thermostream-Gerät der Firma froilabo, Frankreich, hat die Bezeichnung C.T.C. System.

Die Probe befindet sich bei der Messung in einer eigens konstruierten Halterung mit vier Federkontaktstiften für die Vierdraht-Meßmethode, die über 1 Meter lange abgeschirmte Koaxialkabel mit dem *Impedance Analyzer* verbunden sind.

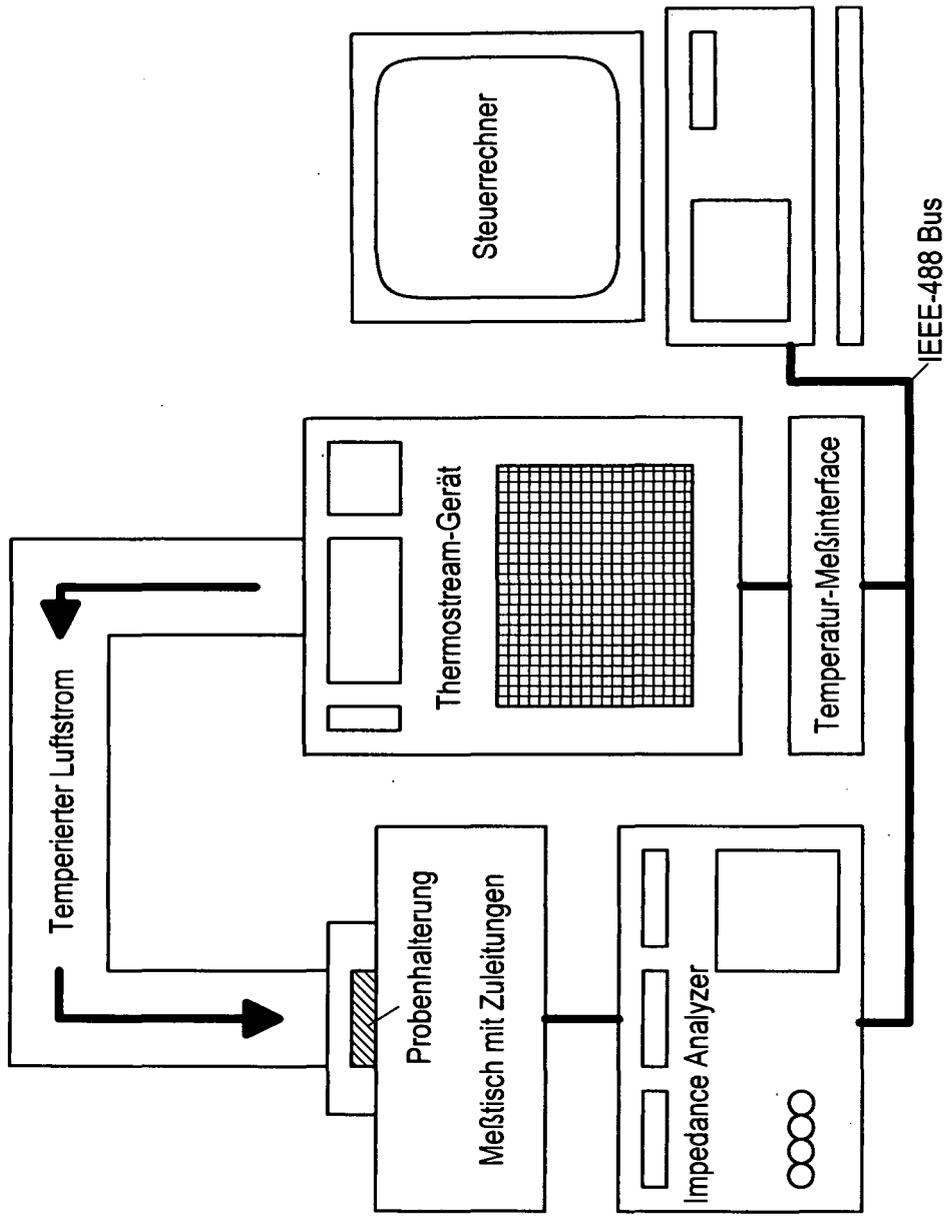


Abbildung 11: Konfiguration des computerunterstützten Meßplatzes.

Das Thermostream-Gerät benötigt eine Druckluftversorgung, die im Labor für Dickschichttechnik durch einen Kompressor mit Trockeneinrichtung erzeugt wird. Die Druckluft wird über Adsorptionstrockner geleitet. Damit erzeugt das Gerät einen trockenen Luftstrom, der auf Temperaturen zwischen etwa $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ und über $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ geregelt werden kann.

Der Luftstrom wird in eine Meßkammer eingeblasen, die aus einem am C.T.C. System angebrachten Oberteil und einer Basisplatte gebildet wird (siehe Abbildung 12). In diese Basisplatte wird die Probenhalterung eingesetzt, deren Umgebung zur besseren Abdichtung mit Silikonkautschuk ausgelegt ist, auf dem der Oberteil aufliegt. Innerhalb des Oberteils ist eine Kunststoffkappe angebracht, welche die Probenhalterung enger umschließt, um das zu temperierende Luftvolumen in der Probenumgebung noch weiter zu verringern. Der Zustrom temperierter Luft erfolgt zur Mitte des Substrates hin. Eine Abluftöffnung ist seitlich am Oberteil vorgesehen.

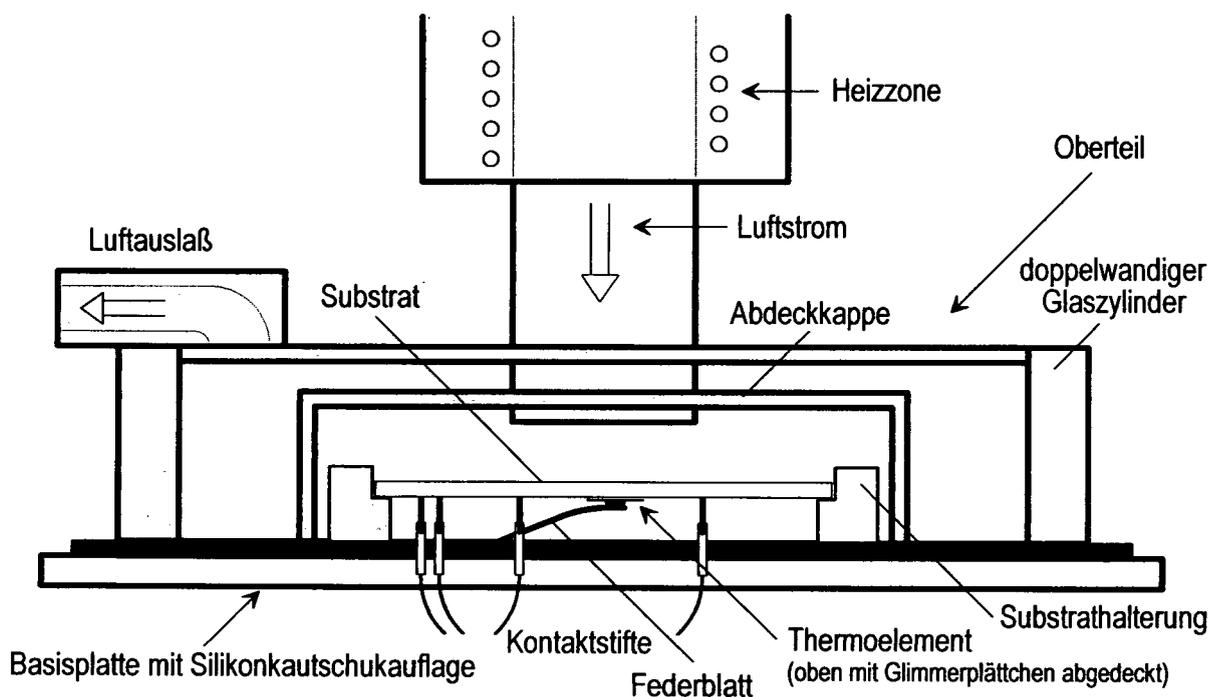


Abbildung 12: Probenhalterung und Meßkammer, Temperatursensor.

Die Proben werden mit der bedruckten Seite nach unten in die Halterung eingelegt und mittels eines Haltebügels fixiert. Die unterhalb der Probe angeordneten Kontaktstifte sind in ihren Hülsen federnd gelagert und drücken mit ihren abgerundeten Enden gegen die Probe. Abbildung 13 zeigt die Positionen der Kontaktstifte auf den freiliegenden metallisierten Bereichen des Substrates. Entsprechend dem Prinzip einer Vierdrahtmessung sind zwei Strom- und zwei Spannungskontakte vorhanden (siehe Abschnitt 5.2).

Unter dem Substrat befindet sich eine Blattfeder, an deren Ende ein Thermoelement vom Typ K (Chromel-Alumel) angebracht ist, um die Temperatur an der Substratoberfläche messen zu können. Da das Thermoelement dabei an die Deckelektrode der fixierten Probe gedrückt wird, mußte zur galvanischen Isolierung ein Glimmerplättchen auf das Thermoelement geklebt werden. Der Thermoelementdraht wird durch den Boden der Probenhalterung zum Eingang für externe Temperaturmessung am C.T.C. System geführt.

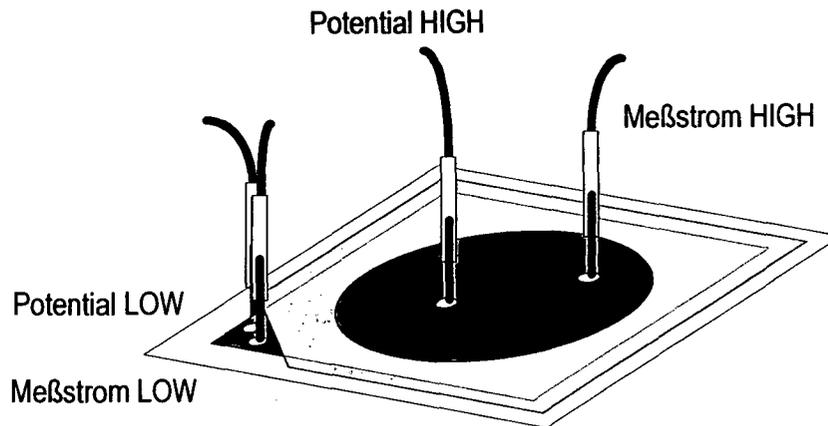


Abbildung 13: Anordnung der Federstifte auf den Testsubstraten (Prinzipdarstellung).

Der Luftstrom, der von oben auf die Substratrückseite trifft, wird durch den Haltebügel aus Draht nahezu nicht behindert. Da die Temperatur auf der bedruckten Seite gemessen wird, ist gewährleistet, daß der Schichtkondensator bereits vor dem Thermoelement die gewünschte Temperatur erreicht hat. Eine gleichförmige Verteilung der Temperatur über die gesamte Substratfläche sollte ebenfalls vorliegen. Bei Vergleichsmessungen an 2" x 2" großen Substraten wurde eine stationäre Abweichung von etwa 1 °C an den Substratecken gegenüber der Substratmitte beobachtet, die bei den 1" x 1" großen Substraten dieser Versuchsreihe noch unterschritten werden sollte. Während längerer Meßreihen unterliegt die Temperaturregelung des Thermostream-Geräts einer erwärmungsbedingten Drift, die durch Maßnahmen in der Meßsoftware ausgeglichen wird. Damit kann eine Temperaturabweichung von weniger als 0,5 °C vom Sollwert während jener Zeit eingehalten werden, in der die Meßfrequenzen durchlaufen werden.

Die Meßfrequenzen werden entsprechend den Programmvorgaben nacheinander am *Impedance Analyzer* eingestellt. Das Meßgerät wartet, bis ein zuverlässiger Meßwert ermittelt werden kann, wofür bei den niedrigeren Frequenzen etwa eine Sekunde benötigt wird. Danach werden die Meßwerte angezeigt und an den Computer übertragen. Im Anschluß an die Messung bei der höchsten vorgegebenen Frequenz wird der nächste Temperaturwert für die Regelung ausgegeben.

5.2 Vierdrahtmessung, Kalibrierung

Die Meßwerte können wahlweise als Impedanz $\underline{Z} = R + jX$ (Seriensatzschaltbild) oder als Admittanz $\underline{Y} = G + jB$ (Parallelersatzschaltbild) ermittelt werden. Diese Basisdaten werden anschließend in die für die Anzeige ausgewählten Größen, beispielsweise in die Kapazität C und den Verlustfaktor $\tan \delta$ umgerechnet.

Da die Meßgenauigkeit gerade bei den hier untersuchten Proben mit geringer Permittivität von großer Bedeutung ist, werden der Meßvorgang und die Kalibrierung im folgenden eingehender behandelt.

Die Methode der Vierdrahtmessung ermöglicht durch die Trennung der Zuleitungen für die Stromzufuhr von den für die Potentialmessung benötigten Leitungen, daß eine Messung unbeeinflusst von Zuleitungs- und Kontaktwiderständen durchgeführt werden kann. Diese Methode wird bei dem hier verwendeten *Impedance Analyzer* (Hewlett-Packard 4192A) noch um eine Abschirmung erweitert (*Four Terminal Pair-Konfiguration*), in welcher der gesamte Meßstrom in entgegengesetzter Richtung fließt, um kein Magnetfeld entstehen zu lassen und dadurch die Induktivität der Zuleitungen zu minimieren [42]. Diese Meßanordnung ist in Abbildung 14 schematisch dargestellt.

Da die Probenhalterung in der Meßkammer des Thermostream-Gerätes liegen muß, müssen die Zuleitungen eine gewisse Länge haben. Dennoch kann der *Impedance Analyzer* durch Kalibrieren viele Störeinflüsse zufolge parasitärer Impedanzen an den Zuleitungen und an den Kontaktstiften eliminieren, wenn die Länge der Leitungen (wie hier) genau 1 m beträgt.

Außer den Zuleitungen weist auch die Probenhalterung parasitäre Impedanzen auf, die die Messung beeinträchtigen können. Um deren Einfluß zu kompensieren, wird vor dem Beginn der Messungen eine Kalibrierung durchgeführt. Soll mit dem Seriensatzschaltbild gemessen werden, dann ist zur Kalibrierung anstelle der Probe eine Kurzschlußverbindung mit möglichst niedriger Impedanz in die Probenhalterung einzusetzen (*ZERO SHORT*), während beim Parallelersatzschaltbild die *HIGH*- und *LOW*- Kontaktpaare offenbleiben (*ZERO OPEN*), wobei aber die beiden *HIGH*- Anschlüsse und die beiden *LOW*- Anschlüsse untereinander verbunden sein müssen.

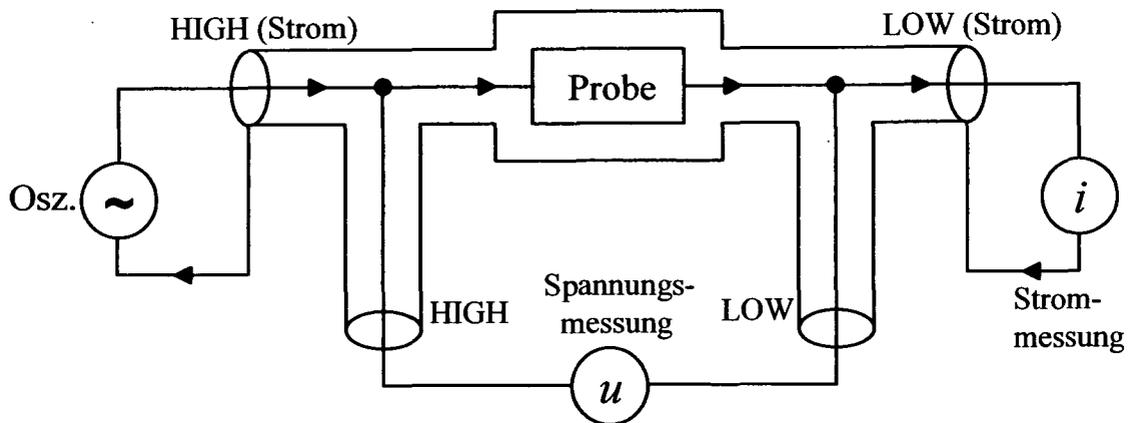


Abbildung 14: Schemadarstellung der Probe mit Zuleitungen [42].

Die Kalibrierung erfolgt bei den gleichen Geräteeinstellungen wie die eigentliche Messung. Der Oberteil der Meßkammer des Thermostream-Gerätes wird abgesenkt, um möglichst die gleichen Bedingungen wie bei der Messung herzustellen.

Bei der automatischen Kalibrierung werden die parasitären Impedanzen durch Messung ermittelt und im *Impedance Analyzer* gespeichert (beim Serienerersatzschaltbild beispielsweise als R_{SHORT} und X_{SHORT}). Bei allen folgenden Messungen werden diese Offsetwerte von den gemessenen R - und X - Werten subtrahiert.

Die Substrate für die Kalibrierung unter *ZERO OPEN*- und *ZERO SHORT*- Bedingungen sind mit einer Metallisierung bedruckt, die die gleiche Größe wie die quadratischen Basiselektroden aller anderen Testsubstrate aufweist (siehe Abbildung 15).

An dem Substrat für die *ZERO OPEN*- Kalibrierung ist ein Teil der Metallisierung entfernt worden, um eine ausreichende Distanz zwischen den *LOW*- und den *HIGH*- Elektroden herzustellen und gleichzeitig durch die verbleibende Metallisierung eine möglichst niederohmige Verbindung zwischen den dem gleichem Potential zugeordneten Federkontakten zu gewährleisten.

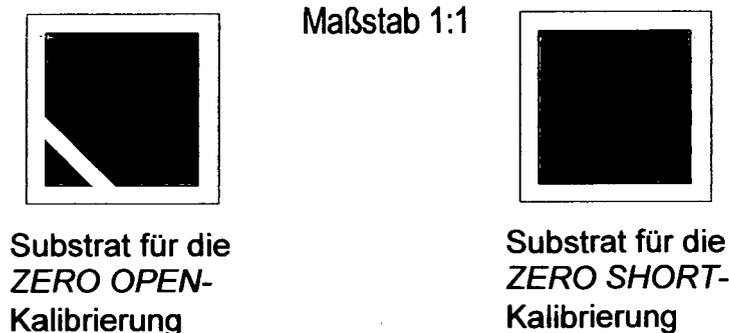


Abbildung 15: Substrate für die *ZERO OPEN*- und *ZERO SHORT*-Kalibrierung (Prinzipdarstellung).

Es sind Versuche mit Kupfer- und Goldmetallisierung durchgeführt worden, die in elektrischer Hinsicht gleich gute Resultate erbracht haben. Die kupfermetallisierten Substrate erfordern aber in regelmäßigen Abständen eine möglichst schonende Beseitigung der an der Oberfläche gebildeten Oxidschichten, wofür beispielsweise ein Glasfaserstift verwendet wurde. Da die Goldmetallisierung korrosionsfest ist, wurde diesen Substraten der Vorzug gegeben, um auch bei den abschließenden Messungen nach einer länger dauernden Temperaturlagerung der Testsubstrate möglichst dieselben Kalibrierbedingungen wie am Beginn herzustellen und die Vergleichbarkeit der Ergebnisse sicherzustellen.

Die Kalibrierung könnte freilich auch auf eine andere Weise, beispielsweise mit Drahtbrücken an den Kontaktstiften, durchgeführt werden. Bei diesbezüglichen eigenen Versuchen konnten aber keine besseren Ergebnisse als mit den oben beschriebenen Substraten erzielt werden.

5.3 Messung des Durchgangswiderstandes

Diese Messungen wurden an Proben mit einer Schutzringelektrode (siehe Abbildung 10) durchgeführt [43], wodurch ein homogener Feldverlauf im Dielektrikum gewährleistet sein sollte.

Entsprechend der in Abbildung 16 dargestellten Meßschaltung wird an die Elektroden eine Spannung von 500 V angelegt und der Strom mit einem Tera-Ohm-Meter (Milli-TO2 der Firma Dr. Thiedig + Co., Berlin) gemessen. Die Schutzringelektrode liegt dabei auf dem gleichen Potential wie die Meßelektrode.

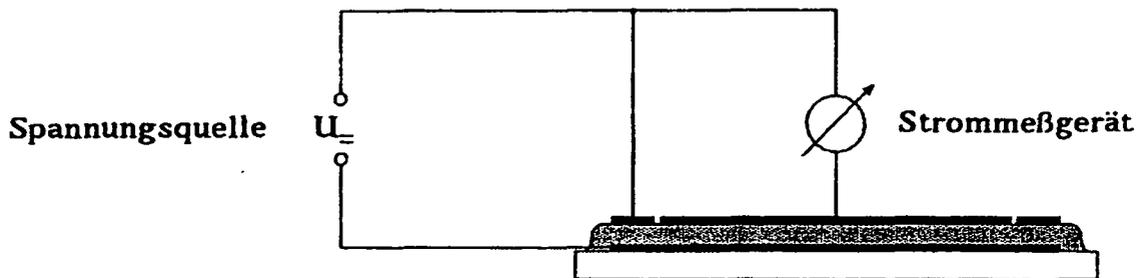


Abbildung 16: Meßschaltung zur Bestimmung des Durchgangswiderstandes [43].

Wie die Erfahrung zeigte, ändert sich der gemessene Widerstandswert im Verlauf der Messung zum Teil beträchtlich. Vor allem innerhalb der ersten Minute ist ein starker Anstieg der angezeigten Werte zu beobachten. Dies läßt sich durch Aufladevorgänge im Dielektrikum nach dem Anlegen der Spannung erklären [2].

Daraus folgt, daß der tatsächliche Durchgangswiderstand größer als der nach einer begrenzten Zeit gemessene Widerstand ist. Die Wartezeit wurde bei den vorliegenden Untersuchungen mit fünf Minuten festgelegt. Die danach gemessenen Werte waren um höchstens einen Faktor 3 höher als jene nach einer Minute Meßzeit.

Im Fall eines Durchschlags wurde die Messung ersatzweise mit einer Spannung von 100 V durchgeführt. Solche Probleme können durch das Vorhandensein von *pin-holes* in der Dielektrikumsschicht, besonders in dem kritischen Bereich über der Kante der Basiselektrode, verursacht werden.

5.4 Modellrechnung zur Datenanalyse

Im Computer werden die Meßdaten und alle Parameter wie Meßtemperatur, Meßfrequenz und Alterungsdauer verwaltet. Für die Modellrechnungen wird auf den sogenannten Levenberg-Marquardt-Algorithmus zurückgegriffen [44]. Dabei handelt es sich um ein iteratives Verfahren, das als eine Weiterentwicklung der Ausgleichsrechnung betrachtet werden kann. Bei der klassischen Ausgleichsrechnung (oder Regression) dürfen Modellfunktionen zwar nichtlinear (zum Beispiel Polynome) sein, aber es sind nur Linearkombinationen solcher Funktionen erlaubt, wobei lediglich die Linearkoeffizienten variable Parameter für die Ausgleichsrechnung bilden können. Das Modell muß also eine lineare Abhängigkeit von seinen Parametern aufweisen. Beim Levenberg-Marquardt-Algorithmus gibt es keine derartige Einschränkung. Beliebige Parameter einer Modellfunktion können variiert werden, auch wenn sie in einem Exponenten oder im Argument einer nichtlinearen Funktion stehen. Es kann auch mit mathematisch recht aufwendigen Modellansätzen gearbeitet werden, allerdings benötigt der Algorithmus dafür die partiellen Ableitungen der Modellfunktion nach allen Parametern. Die für die vorliegende Arbeit vorgenommene Implementierung läßt weiters eine obere und untere Beschränkung der Parameter zu und kann auch zwei Modellfunktionen (zum Beispiel Kapazität und Verlustfaktor) zugleich einbeziehen.

Bei der Modellrechnung wird durch schrittweise Variation der Parameter eine Zielfunktion minimiert, und zwar, sofern die den Meßdaten x_i, y_i zugeordneten Standardabweichungen σ_i zur Verfügung stehen, die sogenannte χ^2 - (Chi-Quadrat-) Funktion.

Diese Funktion wird bei jedem Iterationsschritt gemäß $\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{y_i - y_{\text{Modell}}(x_i)}{\sigma_i} \right)^2$ berechnet.

Da die hier untersuchten Proben jedoch eine hohe Streuung der Kapazitätswerte selbst bei gleicher Pastenkombination zeigen (siehe Abbildung 40 in Abschnitt 7.3.1), ist eine Berechnung von Mittelwert und Standardabweichung nicht sinnvoll; die Standardabweichung wäre viel größer als die zu analysierende Änderung der Kapazität. Setzt man daher alle $\sigma_i = 1$, so entspricht die Zielfunktion χ^2 einer (für C und $\tan\delta$ unterschiedlichen) Summe der Fehlerquadrate, die unter anderem von der Anzahl und Größenordnung der Meßwerte abhängig ist, was leider Vergleiche von χ^2 -Werten unterschiedlicher Proben erschwert. Da Fehler oft proportional zu den Meßwerten sind, können diese selbst bei Bedarf als Schätzwerte für die fehlenden σ_i herangezogen werden.

Um Redundanzen und Interaktionen zwischen einzelnen Modellparametern erkennen zu können, werden deren Standardfehler mitberechnet. Dabei werden ebenfalls Schätzwerte für die Standardabweichung der Meßdaten benötigt, die hier aus dem aktuellen Zwischenergebnis der iterativen Modellrechnung ermittelt werden können.

Damit die angestrebte Minimierung der Zielfunktion χ^2 insbesondere bei komplexeren Modellen mit einer Anzahl variabler Parameter nicht in Nebenminima endet, wird die Modellrechnung mehrmals mit jeweils veränderten Anfangsbedingungen durchgeführt.

6 Voruntersuchungen

Vor dem Beginn des eigentlichen Versuchsprogramms wurden mittels Messungen an einer Reihe ausgewählter Proben die Meßbedingungen überprüft, um für die nachfolgenden vollständigen Meßreihen optimale Bedingungen herstellen zu können. Außerdem wurde die Struktur der Proben untersucht.

6.1 Struktur der Testkondensatoren

Mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskop (REM) und Mikrosonde wurden Dielektrikumsschichten und Kondensatorquerschnitte untersucht.



Abbildung 17: Oberfläche einer gebrannten Dielektrikumsschicht.
Paste EMCA C 8006, REM-Aufnahme, 1000 fach.

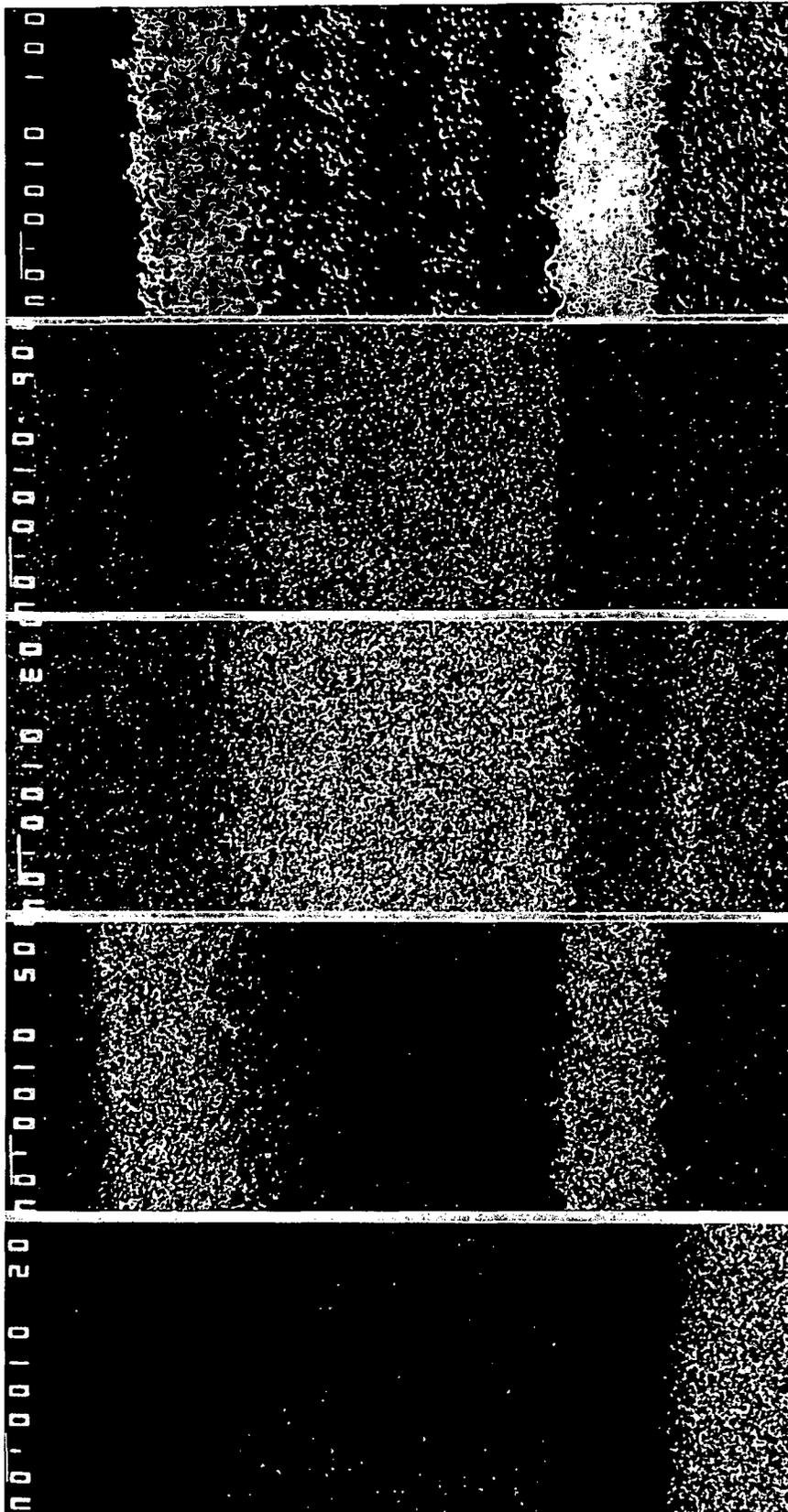
Abbildung 17 zeigt eine REM-Aufnahme der Oberfläche einer der getesteten Dielektrikumspasten. Man erkennt eine in das Glas eingebettete kristalline Phase, wie es für eine Glaskeramikpaste zu erwarten war (siehe Abschnitt 3.1). Die Kristallite können isoliert und vollständig von einer dünnen Glasphase umgeben, oder aber durch Sintern mit benachbarten Kristalliten zu einer räumlichen Struktur verbunden sein. In den Zwischenräumen und an der Oberfläche einer solchen dreidimensionalen Struktur sorgt die Glasphase für eine ausreichende Dichtigkeit.

Als nächster Schritt wurde der Querschnitt eines Testkondensators (Dielektrikumspaste EMCA C 8006 in Kombination mit der Palladium-Silber-Leiterpaste EMCA C 3425-1) im 5°-Schrägschliff präpariert und mit der Mikrosonde analysiert (Abbildungen 18 und 19). Auf dem Al_2O_3 -Keramik-Substrat, das am rechten Bildrand zu erkennen ist, befinden sich (von rechts nach links gesehen) die Basiselektrode, eine dreilagige Dielektrikumsschicht und die Deckelektrode. Jede dieser fünf Drucklagen wurde separat gebrannt.

Ein Vergleich der beiden Metallisierungen (Abbildungen 18a und 19a) zeigt, daß sich die Deckelektrode den Oberflächenunebenheiten des Dielektrikums anpaßt und dadurch auch selbst eine erhöhte Rauheit aufweist. Der Übergang zwischen der oberen Metallisierung und dem Dielektrikum ist nicht scharf ausgeprägt. Die Leiterpaste dringt über oberflächliche Vertiefungen und Poren mehrere Mikrometer tief in das Dielektrikum ein. Dies wird auch durch die Elementverteilung von Silber (siehe Abbildung 18d) bestätigt. Es kann daher keine genaue Dielektrikumsschichtdicke angegeben werden, man muß vielmehr von einer effektiven Dicke sprechen.

In der Dielektrikumsschicht fallen zwei porenreiche Zonen auf, die sich an den Grenzschichten zwischen den einzelnen Drucklagen befinden. Sie entstehen beim Sintern der Pasten, wobei sich ein Wachstum größerer Poren auf Kosten der kleineren vollzieht. Diese Poren haben eine relative Permittivität von 1 und verringern damit die wirksame Permittivität. In nach außen offenen Poren kann sich Feuchtigkeit niederschlagen und die elektrischen Eigenschaften des Dielektrikums verschlechtern. Weiters können Metallpartikel in das Dielektrikum gelangen und sich in den Poren ansammeln.

Wie die mit der Mikrosonde ermittelten Elementverteilungen zeigen, enthält die Dielektrikumsschicht unter anderem Aluminium, Wismut und Silizium. Diese Elemente liegen in oxidischer Form vor, wobei Aluminium als Bestandteil einer keramischen Phase (Al_2O_3) anzusehen ist. Darauf deutet der Konzentrationsgradient von Aluminium in Richtung zum Substrat hin, der während des Brennprozesses durch ein Absinken der festen Kristallite in der Glasschmelze entstanden sein kann. Wie ein Vergleich der *linescans* (Abbildung 19) zeigt, ist dieser Gradient einzig bei Aluminium ausgeprägt. Die Oxide der anderen Elemente bilden Bestandteile der Glasfritte. Das Aluminiumoxid-Keramiksubstrat (96 % Al_2O_3) zeigt die zu erwartende hohe Al-Konzentration. An der Grenzschicht zwischen dem Substrat und der Metallisierung der Basiselektrode zeigt sich eine erhöhte Wismutkonzentration, die wie folgt erklärt werden kann: In der Leiterpaste ist eine Glasfritte enthalten, die zur Haftung beiträgt. Sie gelangt beim Brennen durch Kapillarwirkung und die Einwirkung der Schwerkraft zum Substrat. Die Gläser von Leiterpasten enthalten oft Beimengungen wie Wismut, um die Benetzung der Metallpartikel zu ermöglichen.



18a:
Querschnitt einer
Kondensatorstruktur
im 5°-Schrägschliff
(REM-Aufnahme, 72fach)

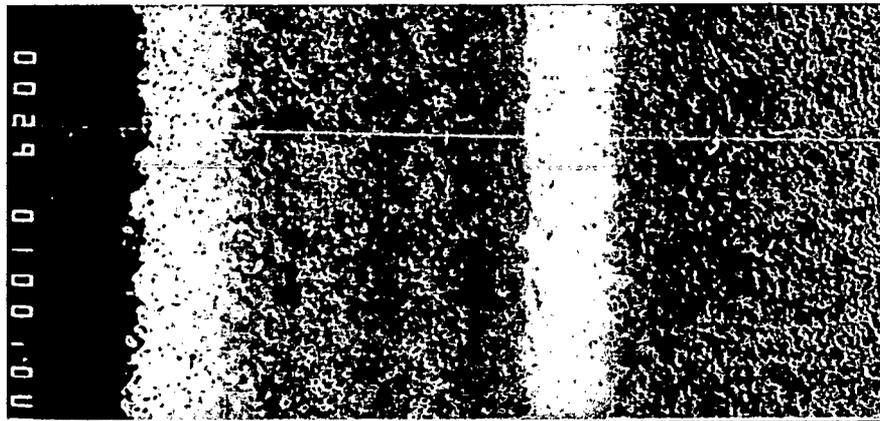
18b:
Si-Elementverteilung

18c:
Bi-Elementverteilung

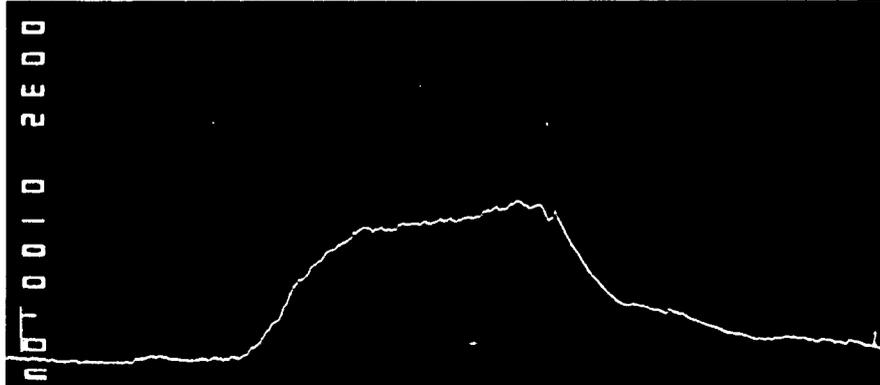
18d:
Ag-Elementverteilung

18e:
Al-Elementverteilung

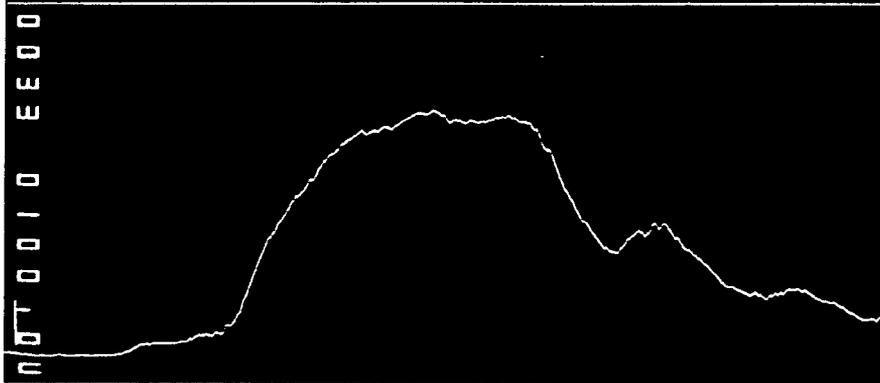
Abbildung 18: REM-Aufnahme eines Probenquerschnitts, Elementverteilungen;
Pasten EMCA C 8006 und EMCA C 3425-1, 72 fach.



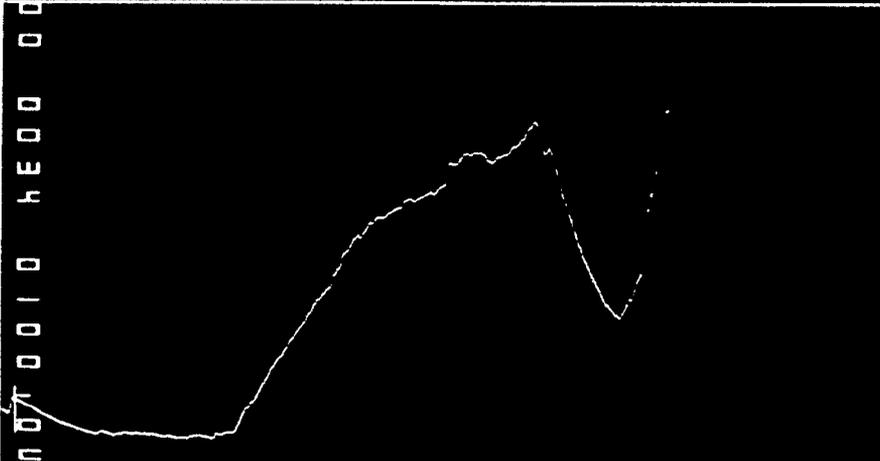
19a:
Querschnitt einer
Kondensatorstruktur
im 5°-Schrägschliff
(REM-Aufnahme, 60fach)



19b:
Si-linescan



19c:
Bi-linescan



19d:
Al-linescan

Abbildung 19: REM-Aufnahme eines Probenquerschnitts, *Linescans*;
Pasten EMCA C 8006 und EMCA C 3425-1, 60 fach.

6.2 Meßbedingungen und Störeinflüsse

Die Testkondensatoren weisen infolge der niedrigen Permittivität der in dieser Untersuchung verwendeten Dielektrikumpasten vergleichsweise geringe Kapazitätswerte und Verlustfaktoren auf, sodaß die zu messende Impedanz häufig nahe den Meßgrenzen des *Impedance Analyzers* liegt. Es ist also damit zu rechnen, daß Meßgenauigkeiten und Störeinflüsse in stärkerem Ausmaß Einfluß auf die Meßergebnisse nehmen als dies bei üblichen Dickschichtkondensatoren der Fall ist. Aus diesem Grund wurden zunächst mit Hilfe von Probemessungen bei Raumtemperatur (in der Thermostream-Meßkammer) die auftretenden Meßfehler analysiert sowie geeignete Geräteeinstellungen und Meßbedingungen ermittelt. Dabei erfolgte bei jeder einzelnen Meßfrequenz eine Kalibrierung der Meßanordnung (siehe Abschnitt 5.2).

Zuvor war jenes Ersatzschaltbildes zu wählen, nach dem der *Impedance Analyzer* die Meßwerte ermitteln sollte [42]: Beim Parallelersatzschaltbild wird die Admittanz \underline{Y} gemessen, als anzuzeigende Größen können dann unter anderem die Parallelkapazität C_P und der Verlustfaktor $\tan\delta$ ausgewählt werden, die aus \underline{Y} berechnet werden. Wählt man das Serienerersatzschaltbild, dann wird die Impedanz \underline{Z} gemessen und etwa als Serienkapazität C_S und Verlustfaktor $\tan\delta$ dargestellt. Der Verlustfaktor als angezeigte Größe hat Vorteile gegenüber dem Widerstand R_P oder R_S des jeweiligen Ersatzschaltbildes, da er vom Ersatzschaltbild unabhängig ist und oft eine deutlich geringere Frequenzabhängigkeit aufweist. Hingegen sind ab einem Verlustfaktor von etwa 0,03 und darüber zunehmende Unterschiede zwischen den Kapazitätswerten C_P und C_S zu bemerken. Der *Impedance Analyzer* kann zwar auch eine automatische Auswahl des Ersatzschaltbildes in Abhängigkeit vom momentanen Meßwert treffen; um zusätzliche Fehlerquellen beim späteren Umrechnen auf einheitliche Meßwerte auszuschalten, erschien es aber vorteilhaft, ein Ersatzschaltbild fest vorzuwählen.

Die Wahl fiel auf das Serienerersatzschaltbild, wie durch folgende Überlegung begründet wird: Zu den Eigenheiten der Meßanordnung zählen die langen Zuleitungen, die für die Kontaktierung der in der Meßkammer befindlichen Proben benötigt werden. Am *Impedance Analyzer* kann zwar eine Einstellung vorgenommen werden, die eine Kalibrierung der Anordnung auch mit einer Kabellänge von einem Meter erlaubt, aber eine vollständige Eliminierung des Zuleitungseinflusses ist kaum zu erreichen. Da die Zuleitungsimpedanz $R_Z + jX_Z$ mit der Probe in Serie liegt, kann sie beim Serienerersatzschaltbild leichter rechnerisch berücksichtigt beziehungsweise eliminiert werden.

Anschließend wurden Messungen an Proben durchgeführt, die alle Dielektrikumpasten jeweils in Kombination mit einer Leiterpaste desselben Herstellers umfaßten. Die folgenden Abbildungen 20 bis 22 zeigen die Resultate für drei ausgewählte Pastenkombinationen mit unterschiedlicher Charakteristik des Frequenzverlaufs. Die Abbildungen umfassen den gesamten Meßfrequenzbereich von 10 Hz bis 10 MHz, wobei die Meßpunkte durch gerade Linien verbunden sind.

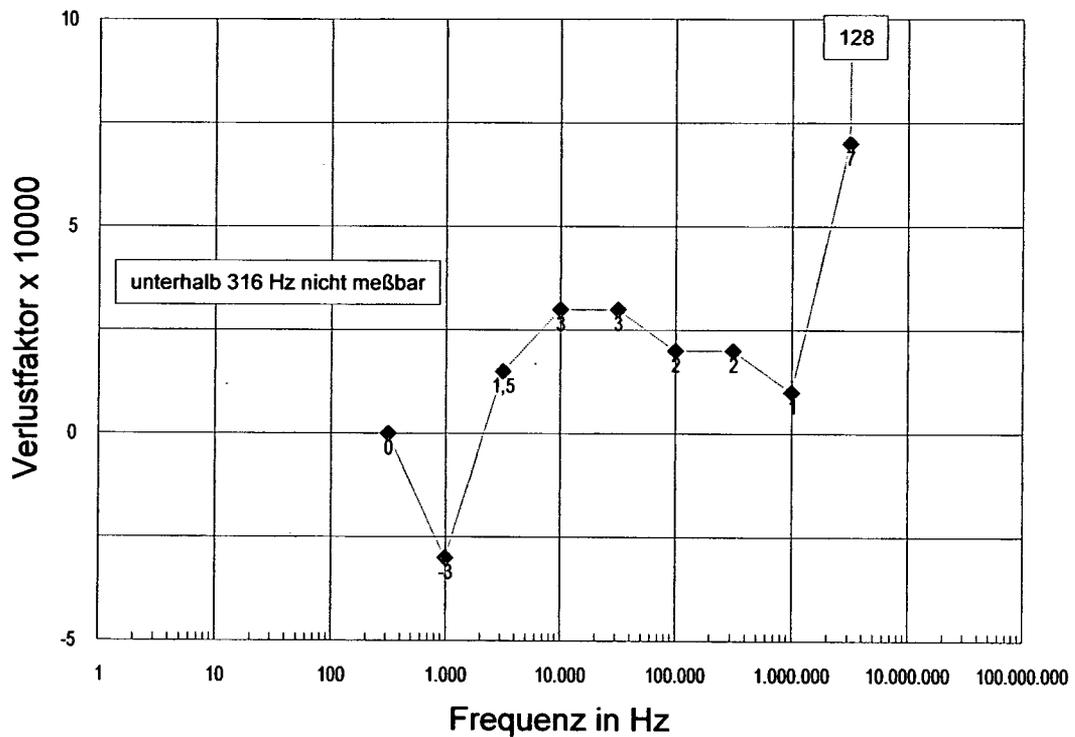
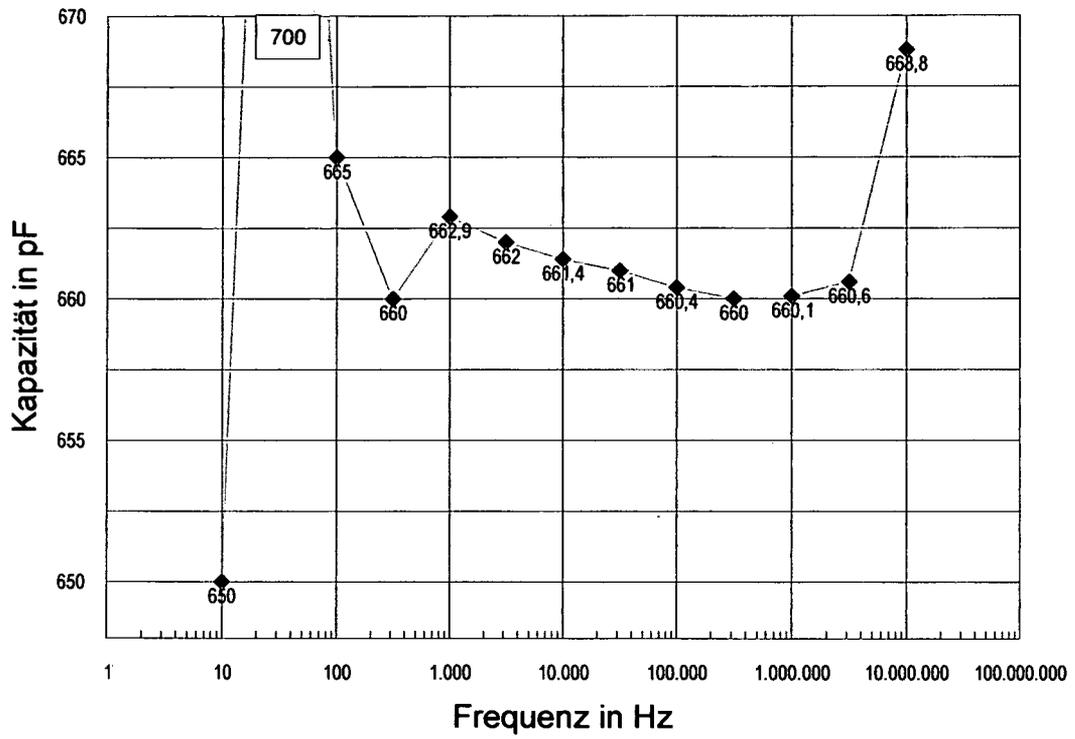


Abbildung 20: Dielektrikumpaste EMCA C 8006 und Leiterpaste EMCA C 3425-1 (PdAg), Messungen mit Einzelfrequenzkalibrierung.

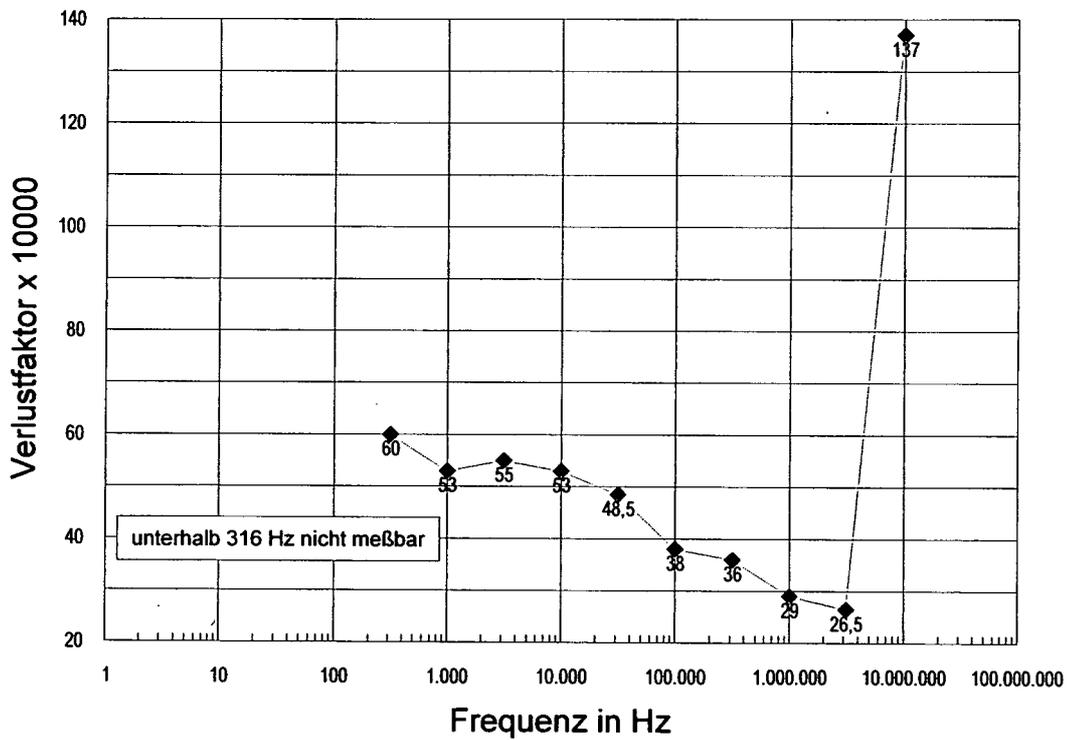
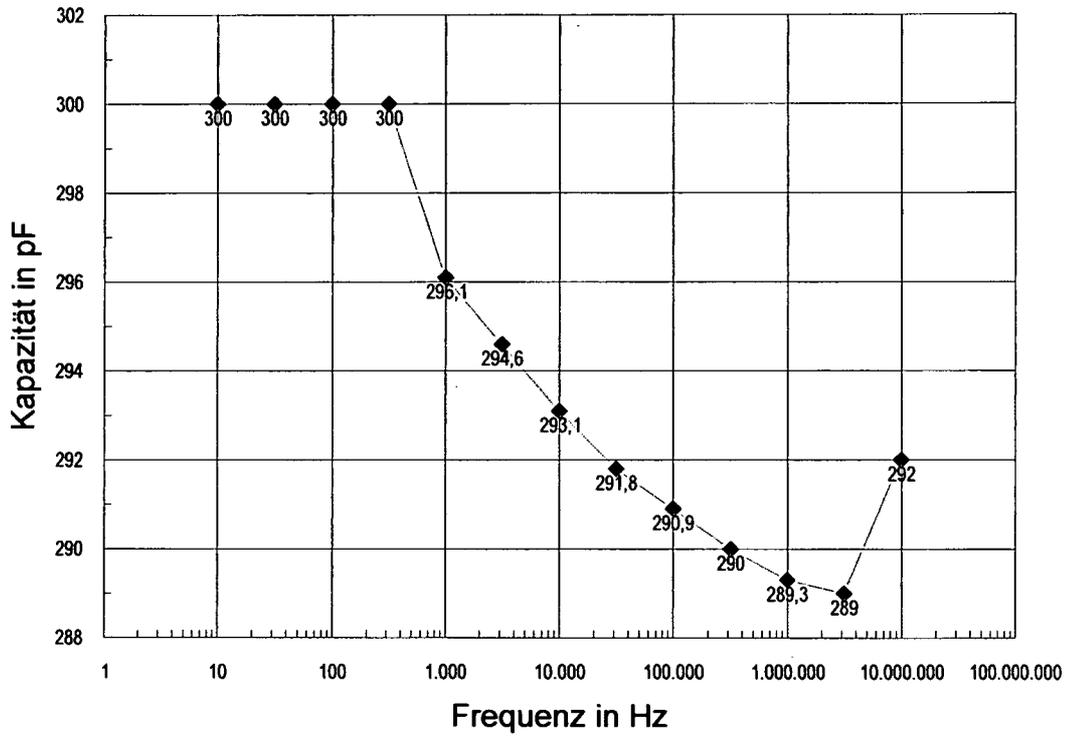


Abbildung 21: Dielektrikumpaste ESL 4906 und Leiterpaste ESL 2312 (Cu), Messungen mit Einzelfrequenzkalibrierung.

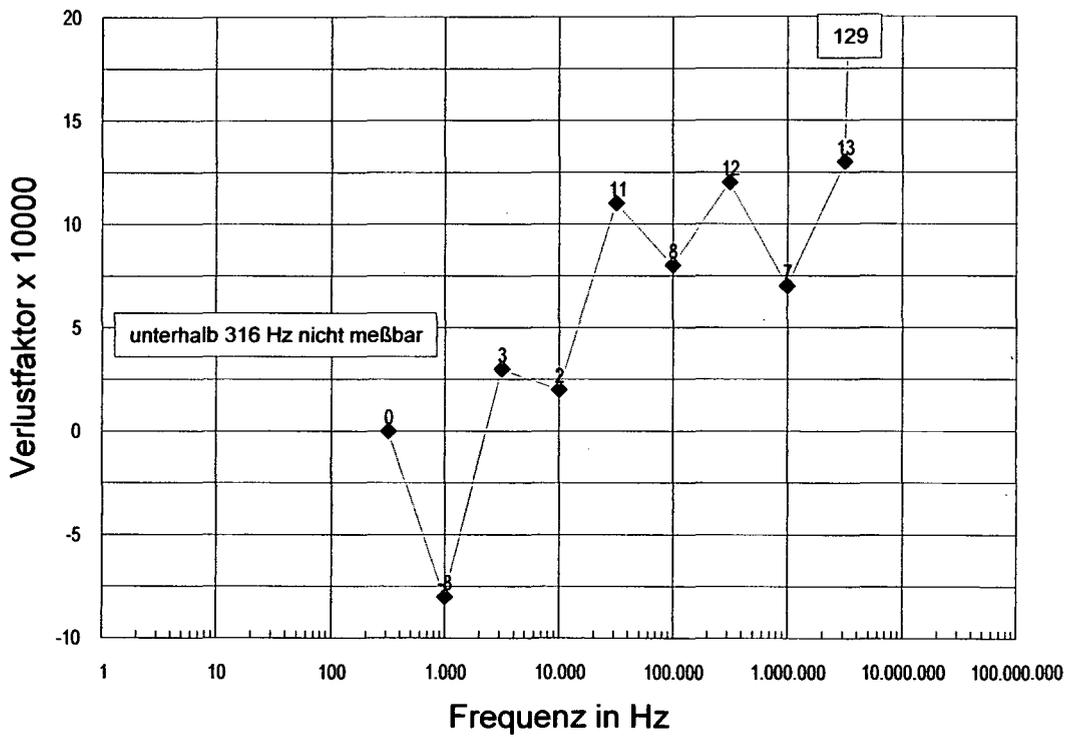
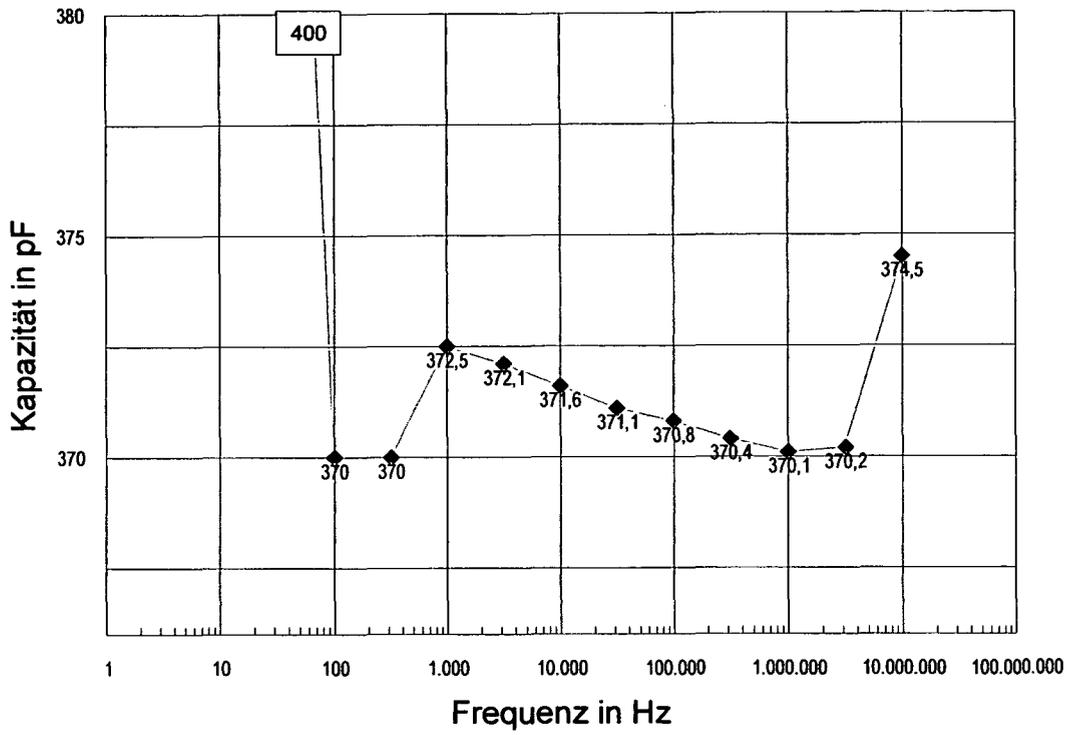


Abbildung 22: Dielektrikumspaste Heraeus IP 9117 und Leiterpaste Heraeus C 1214 (PdAg), Messungen mit Einzelfrequenzkalibrierung.

Wie die Abbildungen 20 bis 22 zeigen, ergeben die Messungen tatsächlich einen sehr breiten dispersiven Verlauf, der einer „verschmierten“ Verteilung der Relaxationsfrequenzen entspricht, wie sie für amorphe Strukturen charakteristisch ist.

Darüber hinaus fallen einige weitere Merkmale auf, die einer Erklärung bedürfen:

- ◆ „Gerundete“ Kapazitätswerte bei niedrigen Frequenzen: Bei Frequenzen unter 100 Hz gibt das Meßgerät nur eine Ziffer, im Bereich bis 1000 Hz zwei Ziffern der Kapazität an, bei den höheren Frequenzen erfolgt die Anzeige hingegen vierstellig. Der Verlustfaktor wird in den niedrigen Frequenzbereichen mit Auflösungen von 10^{-2} und 10^{-3} (ansonsten 10^{-4}) angezeigt. Diese Begrenzung erfolgt automatisch durch den *Impedance Analyzer*, der die Anzahl der signifikanten Dezimalstellen anhand der Probenimpedanz ermittelt. Infolge der geringen Kapazitäten der hier untersuchten Proben ist die Impedanz insbesondere bei niedrigen Frequenzen sehr hoch. Bei den meisten Proben wirkt sich das dahingehend aus, daß erst ab etwa 300 Hz überhaupt eine Anzeige des Verlustfaktors erfolgt.
- ◆ Anstieg bei hohen Frequenzen: Im Bereich der höchsten Meßfrequenzen steigen sowohl die Kapazität als auch der Verlustfaktor deutlich an, obwohl auch bei diesen Frequenzen eine Kalibrierung vorgenommen wurde. Dieser Effekt kann auf nicht kompensierbare Streuimpedanzen zurückgeführt werden, wie im Anhang A 1 gezeigt wird. Bei etwa 3 MHz endet der von diesem Anstieg (nahezu) nicht betroffene mittlere Frequenzbereich, der die zuverlässigsten Meßdaten liefert.
- ◆ Periodische Schwankungen des Verlustfaktors entlang der Frequenzachse: Der Verlustfaktor unterliegt im mittleren Frequenzbereich Schwankungen, die eine Periodizität entlang der Frequenzachse aufweisen. Zufallsbedingte Abweichungen, etwa infolge der Neukalibrierung bei jeder Meßfrequenz scheiden damit als Ursache für die Störungen aus (Anhang A 2).
- ◆ Negative Werte des Verlustfaktors: Ein negativer Verlustfaktor deutet auf unvollständige Kalibrierung der Leitungsimpedanzen hin (Anhang A 3).

Um allfällige zusätzliche Ungenauigkeiten infolge wiederholter Kalibrierung zu vermeiden, erscheint es vorteilhaft, diese nur bei einer einzigen Frequenz vorzunehmen und für alle anschließend gemessenen Proben beizubehalten. Es würde ohnehin einen hohen Aufwand bedeuten, bei mehreren Frequenzen neu zu kalibrieren und danach alle Meßtemperaturen des Versuchsprogramms zu durchlaufen. Außerdem bestünde infolge der häufigen Temperaturwechsel in Verbindung mit dem Öffnen der Meßkammer und dem Wechsel zwischen Kalibrier- und Testsubstraten verstärkt die Gefahr von Betauung der Proben. Diese kaum kontrollierbare Fehlerquelle könnte die etwas genaueren Ergebnisse bei einer mehrfachen Kalibrierung oder einer Einzelfrequenzkalibrierung wieder zunichte machen.

Als optimale Kalibrierfrequenz wurde 100 kHz ermittelt (Anhang A 3); alle folgenden Messungen wurden damit durchgeführt. Abbildung 23 zeigt die Kapazität und den Verlustfaktor in Abhängigkeit von der Frequenz und der Temperatur für eine Probe mit der Dielektrikumpaste EMCA C 8300. Dabei sind die Meßpunkte durch Symbole gekennzeichnet, die mit strichlierten Linien verbunden sind. Den unterschiedlichen Temperaturen entsprechen unterschiedliche Farben und Symbole.

Die Kalibrierung bei 100 kHz hat eine scheinbare Erhöhung des Verlustfaktors bei 300 Hz und darunter zur Folge. Dies ist aber kaum nachteilig, da auch die Kapazitätsmeßwerte in diesem Bereich so stark gerundet werden, daß die frequenz- und temperaturabhängige Änderung bei den meisten Proben fast völlig überdeckt wird und dieser Frequenzbereich nicht für eine Analyse herangezogen werden kann. Bei Pasten mit besonders geringer Permittivität ist sogar eine Erhöhung des Verlustfaktors bis 3 kHz erkennbar.

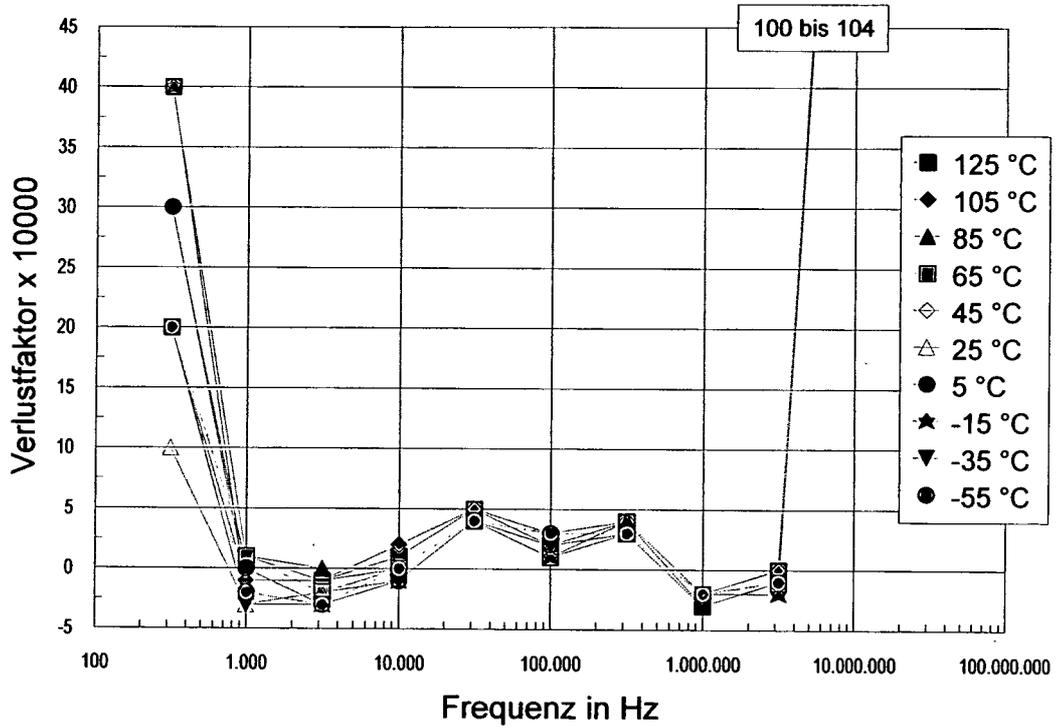
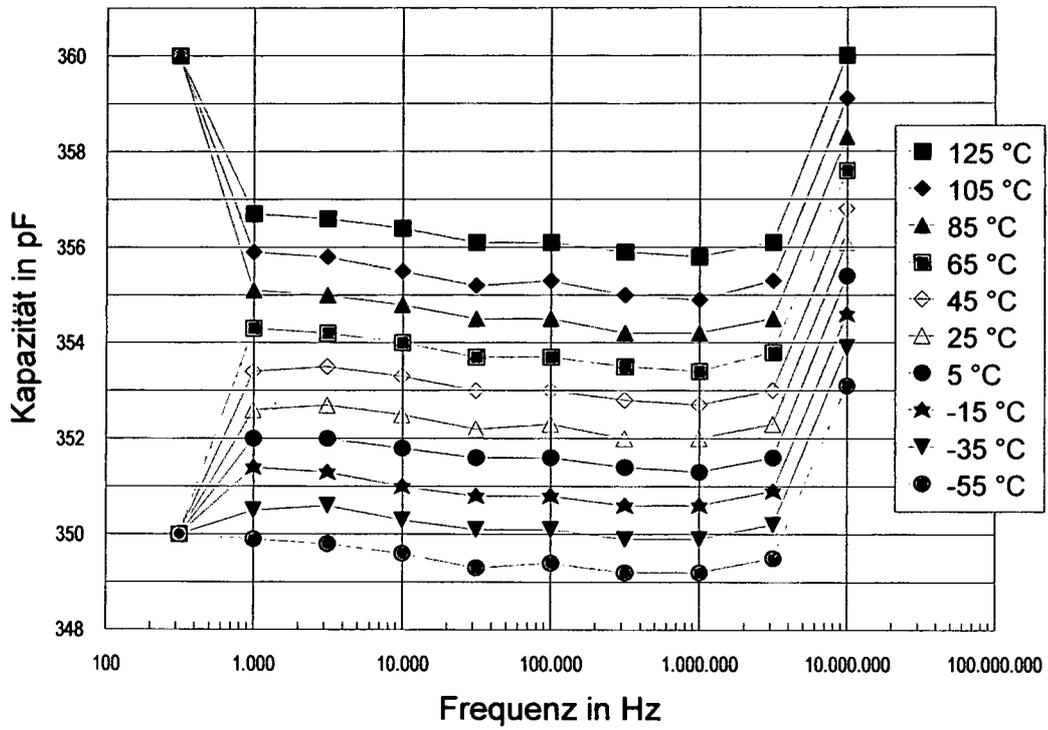


Abbildung 23: Dielektrikumpaste EMCA C 8300 und Leiterpaste EMCA C 4150 (Au), Kalibrierung bei 100 kHz.

6.3 Berechnung der Störeinflüsse

Um in allgemeiner Form die Meßgenauigkeiten und Störeinflüsse vom eigentlichen dielektrischen Verhalten unterscheiden zu können, wird ein universelles Basismodell benötigt, das für Dielektrika unterschiedlichster Charakteristik anwendbar ist. Dieses Basismodell wird um jene Komponenten erweitert, die die Störeinflüsse repräsentieren. Abbildung 24 zeigt ein Ersatzschaltbild, bei dem der reale verlustbehaftete Kondensator durch eine komplexe Kapazität $\underline{C}_{real}(T)$ repräsentiert wird. Die Streuimpedanzen der Zuleitungen werden durch L_Z und R_Z wiedergegeben. Der Kalibrierfehler bei tiefen Frequenzen erweist sich als umgekehrt proportional zu ω und kann daher wie ein Parallelwiderstand R_P angesetzt werden.

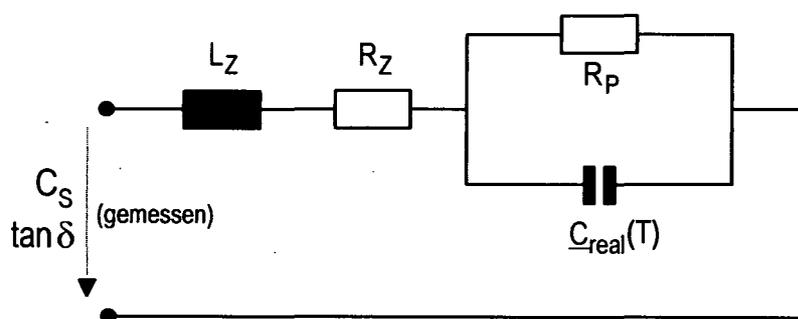


Abbildung 24: Ersatzschaltbild mit Streuimpedanzen (R_Z, L_Z) und Berücksichtigung des Kalibrierfehlers (R_P). $\underline{C}_{real}(T)$ bedeutet die temperaturabhängige komplexe Kapazität des verlustbehafteten (realen) Dielektrikums.

Die genannten Störeinflüsse sind - ebenso wie die Schwankungen des Verlustfaktors - temperaturunabhängig und dadurch von den eigentlichen Probeneigenschaften zu unterscheiden. Sie können rechnerisch aus den Meßdaten eliminiert oder in Modellansätze für die Kapazität einbezogen werden. Um die Störungen berechnen und allenfalls kompensieren zu können, muß der temperaturabhängige Verlauf von \underline{C}_{real} durch eine geeignete Modellfunktion möglichst exakt nachgebildet werden.

Es gilt

$$\underline{C}_{real} = \epsilon_0 \cdot \frac{A}{d} \cdot \underline{\epsilon}_r = C_0 \cdot \underline{\epsilon}_r = C_0 \cdot (\epsilon_r' - j\epsilon_r'') = C' - jC'' \quad (27)$$

Hierin bedeuten $\underline{\epsilon}_r$ die komplexe relative Permittivität, C_0 die Kapazität des leeren Kondensators, A die Kondensatorfläche und d die Dielektrikumsschichtdicke, die dem Abstand

der Kondensatorelektroden entspricht. Da diese Abmessungen - und damit auch C_0 - nicht exakt bekannt sind, wird die Größe

$$C_\infty = C_0 \cdot \varepsilon_\infty = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_\infty \cdot \frac{A}{d} \quad (28)$$

eingeführt; darin bedeutet ε_∞ den Grenzwert der Permittivität bei hohen Frequenzen. C_∞ kann in einem Modell als variabler Parameter angesetzt werden, der die drei Größen A , d und ε_∞ zusammenfaßt und bei der Modellrechnung mitberechnet wird. Zugleich kann damit eine Redundanz von Modellparametern vermieden werden, die sonst beispielsweise zwischen C_0 und ε_∞ auftreten würde, da beide in gleicher Weise die Kapazität beeinflussen.

$\underline{\varepsilon}_r$ muß zur Einführung von C_∞ mit ε_∞ normiert werden, was im folgenden durch je einen Querstrich über dem Realteil und dem Imaginärteil symbolisiert wird:

$$\underline{C}_{real} = C_0 \cdot \varepsilon_\infty \cdot \frac{\underline{\varepsilon}_r}{\varepsilon_\infty} = C_\infty \cdot (\overline{\varepsilon}_r' - j\overline{\varepsilon}_r''), \quad \text{worin } \overline{\varepsilon}_r' = \frac{\varepsilon_r'}{\varepsilon_\infty} \quad \text{und} \quad \overline{\varepsilon}_r'' = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_\infty}. \quad (29)$$

Ein universeller Ansatz zur Berechnung der komplexen Permittivität $\underline{\varepsilon}_r$ basiert auf der in Abschnitt 3.2.1 angegebenen Summenformel (siehe die Gleichungen 8 bis 10).

Die beiden Gleichungen für den normierten Real- und Imaginärteil von $\underline{\varepsilon}_r$ lauten demnach

$$\overline{\varepsilon}_r' = \frac{\varepsilon_r'}{\varepsilon_\infty} = \frac{1}{\varepsilon_\infty} \left(\varepsilon_\infty + \sum_{k=1}^n \frac{\Delta\varepsilon_k}{1 + \omega^2\tau_k^2} \right) = 1 + \sum_{k=1}^n \frac{\Delta\overline{\varepsilon}_k}{1 + \omega^2\tau_k^2}, \quad \text{mit} \quad \sum_{k=1}^n \Delta\overline{\varepsilon}_k = \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_\infty} - 1, \quad (30)$$

$$\overline{\varepsilon}_r'' = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_\infty} = \sum_{k=1}^n \frac{\Delta\overline{\varepsilon}_k \cdot \omega\tau_k}{1 + \omega^2\tau_k^2}. \quad (31)$$

Jede Teilfunktion (Index k) der beiden Summen entspricht einem idealen Debye-Verlauf mit der Relaxationszeitkonstante τ_k und leistet einen Beitrag entsprechend der (ebenfalls mit ε_∞ normierten) Differenz $\Delta\overline{\varepsilon}_k$. Im einfachsten Fall werden die Relaxationszeitkonstanten bei der Modellrechnung auf bestimmte Werte festgelegt und nur die einzelnen „Gewichtsfaktoren“ $\Delta\overline{\varepsilon}_k$ sowie C_∞ ermittelt. Damit passen sich die Modellkurven jedem beliebigen gemessenen Verlauf an, auch den beim Verlustfaktor bzw. beim Imaginärteil der Kapazität auftretenden Schwankungen (siehe Abschnitt 6.2).

Zur komplexen Kapazität \underline{C}_{real} kommen nun noch die im Ersatzschaltbild (Abbildung 24) dargestellten Serien- und Parallelimpedanzen, sodaß für die gesamte gemessene Impedanz

$$\underline{Z}_{gemessen} = (j\omega\underline{C}_{real} + \frac{1}{R_p})^{-1} + j\omega L_z + R_z \quad (32)$$

folgt. Für die Meßgrößen C_s und $\tan\delta$ (entspricht dem Serienerersatzschaltbild-Modus des *Impedance Analyzer*, siehe Abschnitt 5.2) ergibt sich mit

$$\underline{Z}_{gemessen} = R_s + \frac{1}{j\omega C_s} \quad \text{und} \quad \tan\delta = \omega R_s C_s \quad (33)$$

schließlich

$$C_S = \frac{\left(\frac{1}{R_p} + \omega C_{\infty} \bar{\epsilon}_r''\right)^2 + (\omega C_{\infty} \bar{\epsilon}_r')^2}{\omega^2 \left\{ C_{\infty} \bar{\epsilon}_r' - L_Z \left[\left(\frac{1}{R_p} + \omega C_{\infty} \bar{\epsilon}_r''\right)^2 + (\omega C_{\infty} \bar{\epsilon}_r')^2 \right] \right\}} \quad \text{und} \quad (34)$$

$$\tan \delta = \frac{R_Z \left[\left(\frac{1}{R_p} + \omega C_{\infty} \bar{\epsilon}_r''\right)^2 + (\omega C_{\infty} \bar{\epsilon}_r')^2 \right] + \frac{1}{R_p} + \omega C_{\infty} \bar{\epsilon}_r''}{\omega \left\{ C_{\infty} \bar{\epsilon}_r' - L_Z \left[\left(\frac{1}{R_p} + \omega C_{\infty} \bar{\epsilon}_r''\right)^2 + (\omega C_{\infty} \bar{\epsilon}_r')^2 \right] \right\}} \quad (35)$$

Damit konnten die Störgrößen quantitativ bestimmt werden. Bei unterschiedlichen Proben ergaben sich folgende Werte:

Serieninduktivität: $5 \cdot 10^{-9} \text{ H} < L_Z < 8 \cdot 10^{-9} \text{ H}.$

Serienwiderstand: $0,5 \, \Omega < R_Z < 0,6 \, \Omega.$

Mit diesen Ergebnissen lassen sich die Störeinflüsse aus den Meßdaten durch Rückrechnen eliminieren. Ein Beispiel für die erfolgreiche Eliminierung des hochfrequenten Anstiegs bei 10 MHz zeigt Abbildung 34 (Abschnitt 7.2). Dabei überträgt sich allerdings jede Ungenauigkeit auf die korrigierten Meßdaten. Da der Einfluß der Streuimpedanzen unterhalb von 3 MHz vernachlässigbar ist, muß eine rechnerische Korrektur auch nicht unbedingt erfolgen. Es ist ausreichend, die inkorrekten Datenwerte bei der Analyse zunächst außer acht zu lassen. Sind die grundlegenden Modellparameter ermittelt, dann kann durch das zusätzliche Einbeziehen der Serienimpedanzen der Gültigkeitsbereich des Modells bis zu den Frequenzen über 3 MHz erweitert werden. Dabei läßt sich wieder der Resonanzeffekt durch seine Temperaturunabhängigkeit vom normalen dielektrischen Verhalten des Materials unterscheiden. Dieses Verfahren nimmt auch darauf Rücksicht, daß bei jeder Probe individuelle Meßbedingungen herrschen und sich die dielektrischen Materialkennwerte von Probe zu Probe ändern; es erscheint daher besser geeignet als eine Vorab-Eliminierung der Streuimpedanzen bei allen Proben mit stets gleichen Korrekturwerten.

Wie im folgenden gezeigt wird, kann das hier beschriebene allgemeine Modell - aufgrund seiner Konformität mit den Kramers-Kronig-Relationen - auch dazu verwendet werden, aus dem Frequenzgang des Realteils der komplexen Kapazität den Frequenzgang des Imaginärteils zu berechnen, obwohl Meßdaten nur in einem eingeschränkten Frequenzbereich vorliegen. Zur exakten Berechnung der in Abschnitt 3.2.2 angegebenen infiniten Kramers-Kronig-Integrale (Gleichungen 15 und 16) müßte nämlich der gesamte Frequenzgang bekannt sein.

Bei vielen Proben zeigte sich auch bei einer Meßtemperatur von $-55 \, ^\circ\text{C}$ eine - zumeist geringe - Frequenzabhängigkeit der Kapazität. Gerade bei dieser Temperatur wird der Verlauf des Verlustfaktors durch die störenden Schwankungen besonders stark verzerrt. Abbildung 25 zeigt die in Realteil C' und Imaginärteil C'' der komplexen Kapazität umgerechneten Meßdaten (Probe siehe Abbildung 28), wobei die einzelnen Werte (im Frequenzbereich von 3 kHz bis 1 MHz) mit strichlierten Linien verbunden bzw. durch schwarze Punkte (nur Imaginärteil) gekennzeichnet sind. Das - wenn auch nur geringfügige - Abnehmen von C' mit steigender Frequenz muß dabei gemäß den Kramers-Kronig-Relationen mit einem Imaginärteil größer als Null verknüpft sein.

Die dick durchgezogenen Linien in Abbildung 25 zeigen den Verlauf einer Modellfunktion für die komplexe Kapazität, entsprechend den Gleichungen 29 bis 31, mit 4 Debye-Teilkurven (dünne Kurvenlinien, im Realteil kumulativ dargestellt). Deren Zeitkonstanten τ_k sind so gewählt, daß ihre Maxima genau bei den Meßfrequenzen liegen (10 kHz, 31,6 kHz, 100 kHz und 316 kHz). Alle oberhalb der Meßfrequenzen wirksamen Effekte werden durch C_∞ repräsentiert.

Zur Berechnung der Modellparameter wurden ausschließlich die Meßwerte des Realteils C' verwendet, woraus sich - infolge der Kramers-Kronig-Konformität des Modells - der Imaginärteil C'' automatisch ergeben sollte. Dieser stimmt tatsächlich recht gut mit den Meßdaten überein, was bedeutet, daß der gemessene Verlustfaktor trotz der großen Schwankungen in den Meßdaten im Mittel physikalisch realistische Werte besitzt und in die weiteren Modellrechnungen einbezogen werden kann.

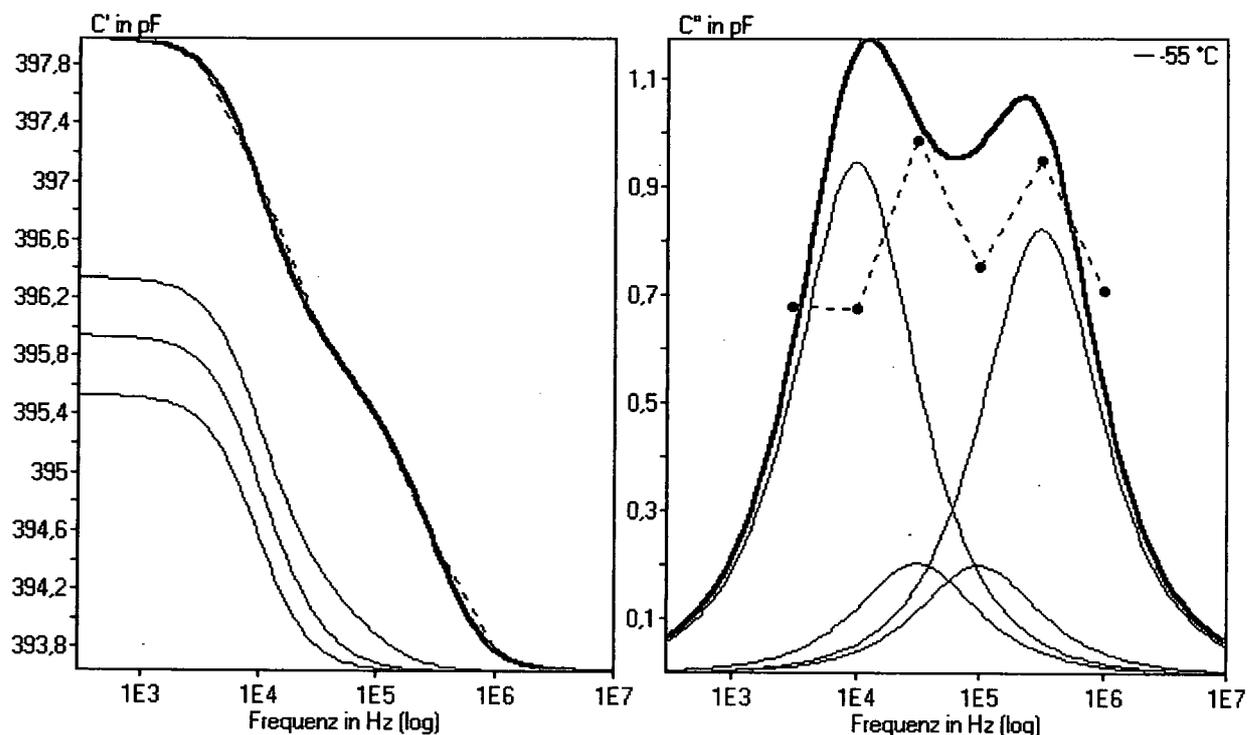


Abbildung 25: Meßtemperatur -55 °C; Heraeus IP 9117 und DuPont 5723 (Au). Die komplexe Kapazität (Modellkurve mit starken Linien) wurde ausschließlich aus den Meßwerten des Realteils C' (schwarz, strichliert verbunden) berechnet. Die vier verwendeten Debye-Teilkurven sind dünn eingezeichnet (Realteil: Teilkurven kumulativ addiert; Imaginärteil: Teilkurven separat).

7 Meßergebnisse

Mit den zuvor ermittelten Einstellungen wurde zunächst eine erste Meßreihe mit zehn Temperaturniveaus je Probe durchgeführt. In Tabelle 5 sind die aus den Meßwerten berechneten relativen Permittivitäten zusammengestellt. Erwartungsgemäß weisen die unter N₂ gebrannten Dielektrika infolge ihrer höheren Porosität sehr niedrige ϵ_r -Werte auf. Von den übrigen Pasten ergeben ESL 4905-CH und EMCA C 8300 die geringsten Werte. Die Streuung der Permittivitäten ist zum größten Teil auf die Variation der Kapazität in Kombination mit unterschiedlichen Leiterpasten zurückzuführen. Eine zusätzliche Ungenauigkeit findet über die Dielektrikumsschichtdicke Eingang in die Berechnung von ϵ_r .

Dielektrikumspaste	Relative Permittivität ϵ_r
EMCA C 8300	7 bis 8,5
EMCA C 8006	9,5 bis 12
ESL 4905-CH	6,5 bis 7
Heraeus IP 9117	9 bis 9,5
DuPont 5704	9 bis 12
ESL 4906	ca. 8
Heraeus 9219D	ca. 6
Heraeus 9319D	ca. 6
DuPont 4575D	ca. 5

Tabelle 5: Relative Permittivität der untersuchten Pasten.

7.1 Pastenkompatibilität

Abbildung 26 zeigt, daß die Meßwerte trotz gleicher Dielektrikumpaste in Abhängigkeit von der verwendeten Leiterpaste variieren. Für jede Pastenkombination mit dem Dielektrikum EMCA C 8300 sind hier Mittelwert, Standardabweichung und Streubereich des Verlustfaktors dargestellt. Damit ist ein qualitativer Vergleich möglich, wobei eine höhere Qualität durch geringe Verlustfaktoren und geringe Streuung derselben gekennzeichnet ist.

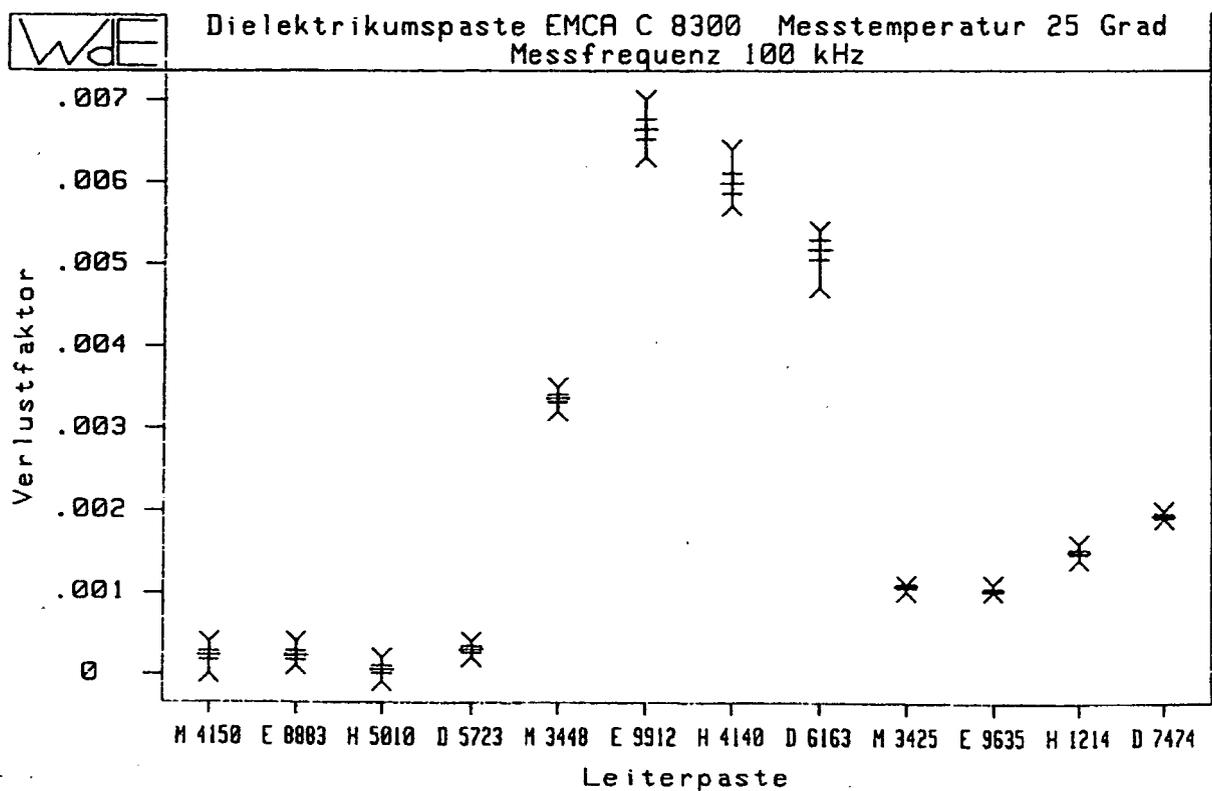


Abbildung 26: Mittelwert, Standardabweichung und Streubereich des Verlustfaktors in Abhängigkeit von der Leiterpaste (Dielektrikum EMCA C 8300, Meßtemperatur 25 °C, Meßfrequenz=Kalibrierfrequenz 100 kHz; Herstellerkürzel: M=EMCA, E=ESL, H=Heracus, D=DuPont)

Seitens der Pastenhersteller wird oft vor dem Kombinieren von Pasten gewarnt, deren Zusammensetzungen nicht aufeinander abgestimmt worden sind. Hier zeichnen die Versuchsergebnisse ein differenzierteres Bild, da vielfach mit Pasten unterschiedlicher Herkunft ebenso gute, teils sogar bessere Resultate als mit den empfohlenen Kombinationen erzielt werden konnten.

Abbildung 26 zeigt ein Beispiel dafür, nämlich die Kombination der Dielektrikumspaste EMCA C 8300 mit der Goldpaste Heraeus C 5010 SD, die einen noch geringeren Verlustfaktor als die Kombination mit der systemeigenen EMCA C 4150 ergibt. Im rechten Teil der Abbildung sind die vier Kombinationen mit PdAg-Leiterpasten angegeben, die durchschnittlich gute Resultate mit - gegenüber den Goldpasten - erhöhten Verlustfaktoren ergeben. Die Streuung ist hier allerdings geringer als bei den Goldpasten, was besser reproduzierbare Resultate erwarten läßt. Auch diese Pastenkombinationen können durchaus für den praktischen Einsatz in einer Schaltung interessant sein. Bei den vier Kombinationen mit Silber-Leiterpasten (Mitte der Abbildung) ist der Verlustfaktor hingegen auffallend hoch, hier zeigt sich offenbar eine Inkompatibilität des vom Hersteller nur für Goldpasten vorgesehenen Dielektrikums zu Pasten mit einem hohen Silberanteil.

Etwas andere Ergebnisse zeigt das Dielektrikum Heraeus IP 9117, bei welchem die vergleichsweise höchsten Kapazitäten und Verlustfaktoren gerade in Verbindung mit Goldpasten auftreten; ähnliches gilt auch für den Verlustfaktor bei der Paste DuPont 5704. Unter den Kupferpastensystemen fällt die Leiterpaste ESL 2312 auf, die in Kombination mit der zugehörigen Dielektrikumspaste ESL 4906 zu höheren Verlustfaktoren führt. Die Leiterpaste Heraeus C 7229 V hingegen scheint auch mit Pasten anderer Hersteller sehr gut kompatibel zu sein; zusammen mit dem Dielektrikum DuPont 4575D ergeben sich mit 150 pF bis 170 pF die niedrigsten Kapazitätswerte aller Pasten, sowie entsprechend niedrige ϵ_r -Werte.

Als Ursache für die Beeinflussung der Kapazität und des Verlustfaktors bei Verwendung unterschiedlicher Leiterpasten kommen chemisch-physikalische Interaktionen zwischen den beteiligten Pasten in Frage. Dabei können einerseits Reaktionen zwischen den Komponenten benachbarter Pastenschichten stattfinden, etwa zwischen unterschiedlichen Glasphasen von Leiterpasten und Dielektrikumspasten, andererseits kann es durch Diffusion zu einem Materialaustausch oder zumindest zu Konzentrationsveränderungen im Bereich der Grenzflächen kommen. Das Diffundieren leitfähiger Partikel in ein Dielektrikum, und damit verbunden die Bildung einer zweiten Phase mit hoher Leitfähigkeit, bewirkt nach [4] schon rein rechnerisch eine Erhöhung von Kapazität und Verlustfaktor. Die Kapazität steigt auch, wenn durch das Eindringen von Leiterpastenmetallen in die Grenzzone der Dielektrikumsschicht der Elektrodenabstand und damit die wirksame Dielektrikumsdicke verringert wird.

Die genannten Interaktionen werden durch höhere Umgebungstemperaturen begünstigt, wie sie vor allem während des Brennprozesses herrschen. Dabei erhöhen sich durch das Erweichen niedrigschmelzender Komponenten (Glasphasen) außerdem die Bewegungsmöglichkeiten im Vergleich zur erstarrten Struktur. Wie stark die wechselseitige Beeinflussung sein kann, hängt unter anderem davon ab, wie durchlässig die Grenzzone zwischen Leiterbahn und Dielektrikum während des Brennens ist. Hermetisch dichte Dielektrika sollten auch während des Brennens kein nennenswertes Eindringen von Partikeln aus den Leiterpasten zulassen.

Die in Abbildung 26 gezeigten hohen Verlustfaktorwerte der Paste EMCA C 8300 in Kombination mit silberhaltigen Leiterpasten sind mit der hohen Migrationsneigung von Silber erklärbar. Einerseits kann sich metallisches Silber im Dielektrikum ansammeln und dort Bereiche höherer Leitfähigkeit bilden, andererseits können Silberionen als zusätzliche Ladungsträger die Leitfähigkeit und die Polarisierbarkeit erhöhen. Da weder unter dem Rasterelektronenmikroskop noch mit der Mikrosonde signifikante Unterschiede im Gefüge oder in der Elementverteilung gegenüber der in den Abbildungen 17 bis 19 dargestellten 'durchschnittlichen' Probe (mit einer Pd-Ag-Leiterpaste) zu erkennen sind, scheinen konzentrierte silberhaltige Bereiche (etwa ähnlich den dendritischen Gebilden, die durch Ag-Migration entstehen) ausgeschlossen werden zu können. Dies deutet eher auf das Vorhandensein einer (geringen) Anzahl beweglicher Silberionen im Dielektrikum hin.

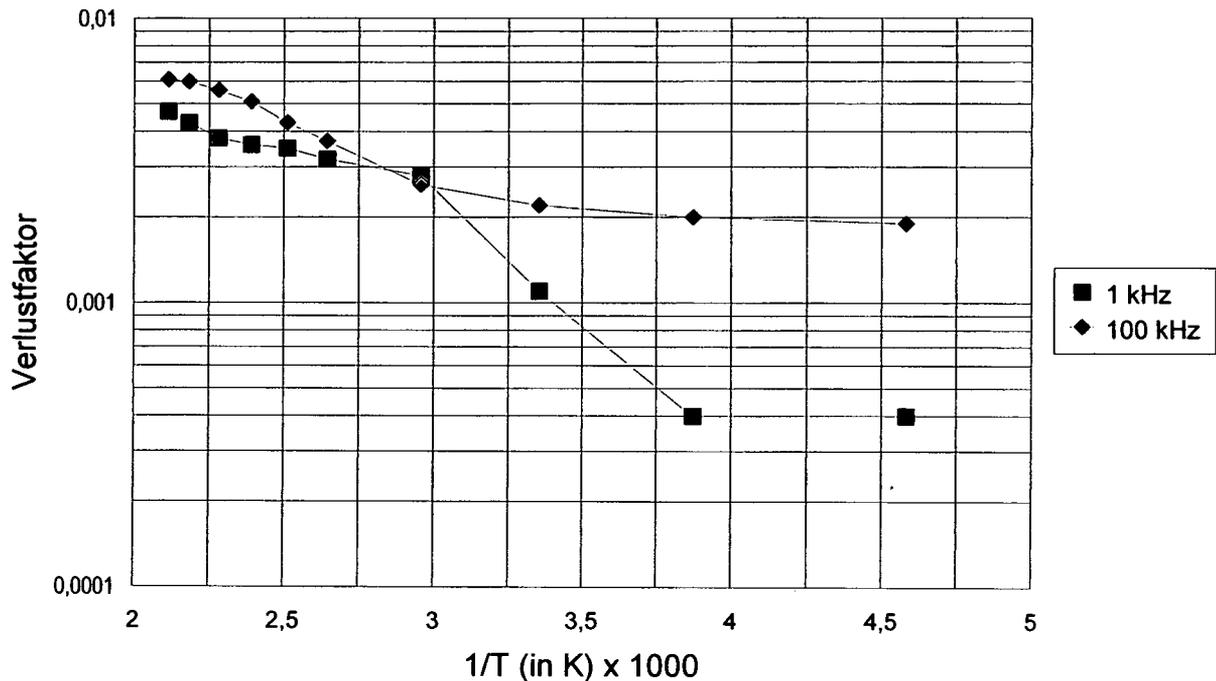
Das für Goldpasten optimierte Dielektrikum EMCA C 8300 enthält offensichtlich keine Komponenten, welche die Diffusion beziehungsweise Migration von Silber hemmen würden. Ein höherer Palladium-Anteil in der Leiterpaste kann aber eine deutliche Verbesserung bewirken, wie sich an den Ergebnissen mit den PdAg-Leiterpasten ablesen läßt, welche Silber und Palladium im Verhältnis von etwa 3 zu 1 enthalten. Dieses Beispiel zeigt auch, daß eine Messung der dielektrischen Eigenschaften offenbar ein recht empfindliches Mittel zur qualitativen Beurteilung der Pastenkompatibilität darstellt, weil bereits eine geringe Anzahl von Ladungsträgern eine gut meßbare Wirkung hervorruft.

7.2 Temperatur- und Frequenzabhängigkeit

Bei Raumtemperatur gemessene Werte eignen sich zwar für einen Überblick, aber für den praktischen Einsatz der Dielektrika werden auch Informationen über ihre Eigenschaften bei erhöhten (Betriebs-)Temperaturen benötigt. Diese Messungen an temperierten Proben stellen den umfangreichsten Teil der Untersuchungen dar. Die Ergebnisse bilden die Basis für die Entwicklung von Modellen, die auf alle getesteten Kombinationen anwendbar sind.

Bei allen Pastenkombinationen zeigt sich ein ausgeprägter Einfluß der Temperatur. Der Temperaturkoeffizient sowohl der Kapazität als auch des Verlustfaktors ist durchwegs positiv. Wie groß er jeweils ist, kann etwa für die Selektion von Pasten oder beim thermischen Design einer gegenüber Kapazitätsänderungen sensiblen Dickschichtschaltung von Bedeutung sein. Bei den hier untersuchten Pastenkombinationen liegt der Temperaturkoeffizient der Kapazität meist in dem für Gläser charakteristischen Bereich um 100 ppm/K [4], beispielsweise bei 130 ppm/K für die Pastenkombination Heraeus IP 9117 und DuPont 5723, ermittelt bei einer Frequenz von 31,6 kHz. Allerdings ist die Temperaturabhängigkeit stark nichtlinear, so daß die Angabe eines einzigen Temperaturkoeffizienten keinesfalls zur Beschreibung des thermischen Verhaltens ausreicht.

Nimmt man an, daß die Temperaturabhängigkeit des Verlustfaktors wie bei einem einfachen thermisch aktivierten Prozeß mit einer Aktivierungsenergie E gemäß $\tan \delta \sim \exp(E/kT)$ beschrieben werden kann, dann müßten die Meßpunkte in einem Arrhenius-Diagramm, bei dem der Logarithmus des Verlustfaktors über dem Kehrwert der absoluten Temperatur aufgetragen ist, auf einer Geraden liegen.



**Abbildung 27: Arrhenius-Diagramm bei zwei Meßfrequenzen.
Dielektrikumspaste Heraeus IP 9117 und Leiterpaste DuPont 5723.**

Abbildung 27 zeigt aber, daß diese Annahme höchstens in Teilbereichen erfüllt ist (siehe die linke Seite des Diagramms). Bei vielen anderen Pastenkombinationen ergibt diese Darstellung ebenfalls keine Gerade. Hier wirkt sich nämlich die Frequenzabhängigkeit der Kapazität und des Verlustfaktors aus, die den Einfluß der Temperatur zumeist weit übertrifft. Die Kapazität sinkt mit zunehmender Frequenz ab, wie auch aus der Theorie der Polarisationsmechanismen zu erwarten war (siehe Abschnitt 3.2). Der Verlustfaktor zeigt - abhängig von den Pasten - unterschiedliche Verläufe, die im folgenden Abschnitt charakterisiert werden. Der gesamte Frequenzverlauf kann einer temperaturabhängigen Verschiebung entlang der Frequenzachse unterliegen. Eine solche Überlagerung mehrerer temperaturbedingter Einflüsse erklärt auch den Verlauf im rechten Teil der Abbildung 27 (vergleiche Abbildung 28). Mit Ausnahme einiger weniger Pastenkombinationen, die nahezu keine Frequenzabhängigkeit aufweisen, ist eine getrennte Analyse von Temperatureinfluß und Frequenzgang somit nicht möglich.

Im Rahmen dieser Arbeit können nicht für alle Kombinationen von Leiterpasten und Dielektrikumpasten die Meßergebnisse im Detail wiedergegeben werden. Es hat sich jedoch gezeigt, daß eine Unterteilung der Proben in Gruppen entsprechend ihren charakteristischen Temperatur- und Frequenzverläufen möglich ist. Stellvertretend für alle Proben mit ähnlicher Charakteristik werden im folgenden exemplarische Ergebnisse dargestellt, die zusammen das gesamte Spektrum der Meßergebnisse abdecken. In Abschnitt 7.2.4 wird eine Zuordnung aller Pastenkombinationen zu den Gruppen vorgenommen (Tabelle 7).

7.2.1 Maximum des Verlustfaktors

Abbildung 28 zeigt, daß bei Proben mit der Dielektrikumpaste Heraeus IP 9117 in Verbindung mit Gold-Leiterpasten (Beispiel: DuPont 5723) der Frequenzgang des Verlustfaktors ein Maximum aufweist, das mit steigender Temperatur höher wird und sich zugleich zu höheren Frequenzen verlagert (an diesen Proben wurden ergänzende Messungen bei Temperaturen bis zu 200 °C durchgeführt).

Um den Kurvenverlauf deutlicher ersichtlich zu machen, wird versucht, die Schwankungen des Verlustfaktors zu eliminieren. Setzt man voraus, daß diese von der Temperatur unabhängig und den dielektrischen Meßgrößen annähernd additiv überlagert sind, dann kann der Großteil der Störungen durch Differenzbildung beseitigt werden: Dazu werden die bei der tiefsten Temperatur (-55 °C; hier sind die dielektrischen Effekte am geringsten) gemessenen Werte von jenen bei den anderen Temperaturen subtrahiert (Abbildung 29), was den eigentlichen Verlauf, insbesondere die temperaturabhängige Verlagerung des Maximums, klarer erkennbar macht.

Das Resultat dieser Differenzbildung kann wegen der damit verbundenen betragsmäßigen Verringerung des Verlustfaktors natürlich nicht für Modellrechnungen herangezogen werden, außer der bei -55 °C gemessene Verlauf liegt unmittelbar an der Null-Linie.

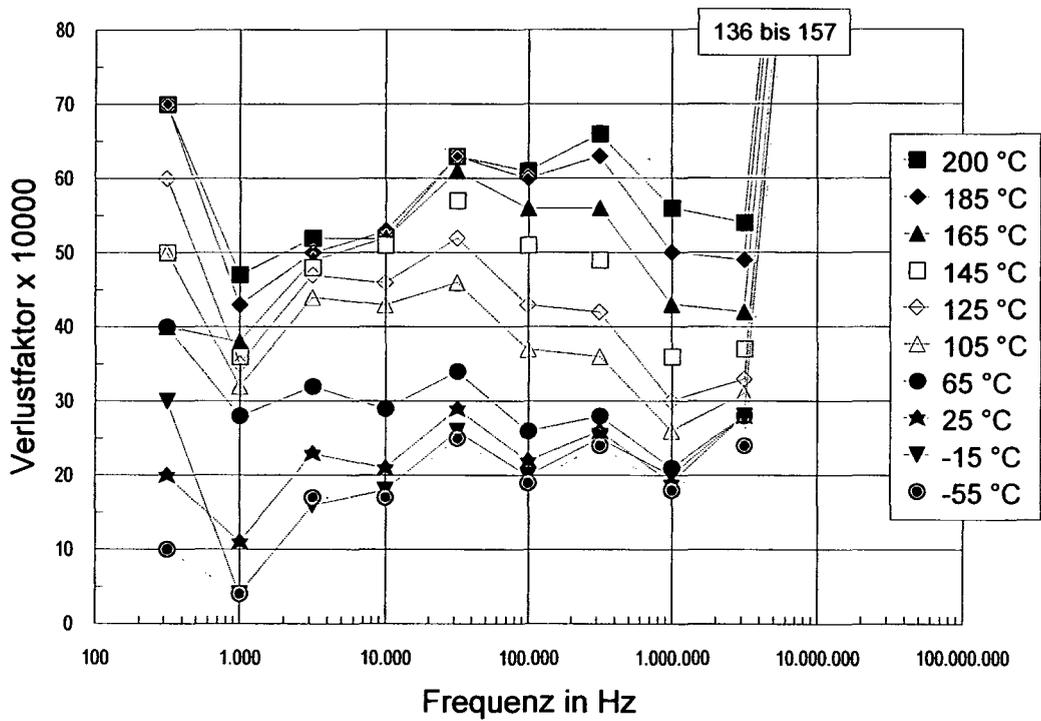
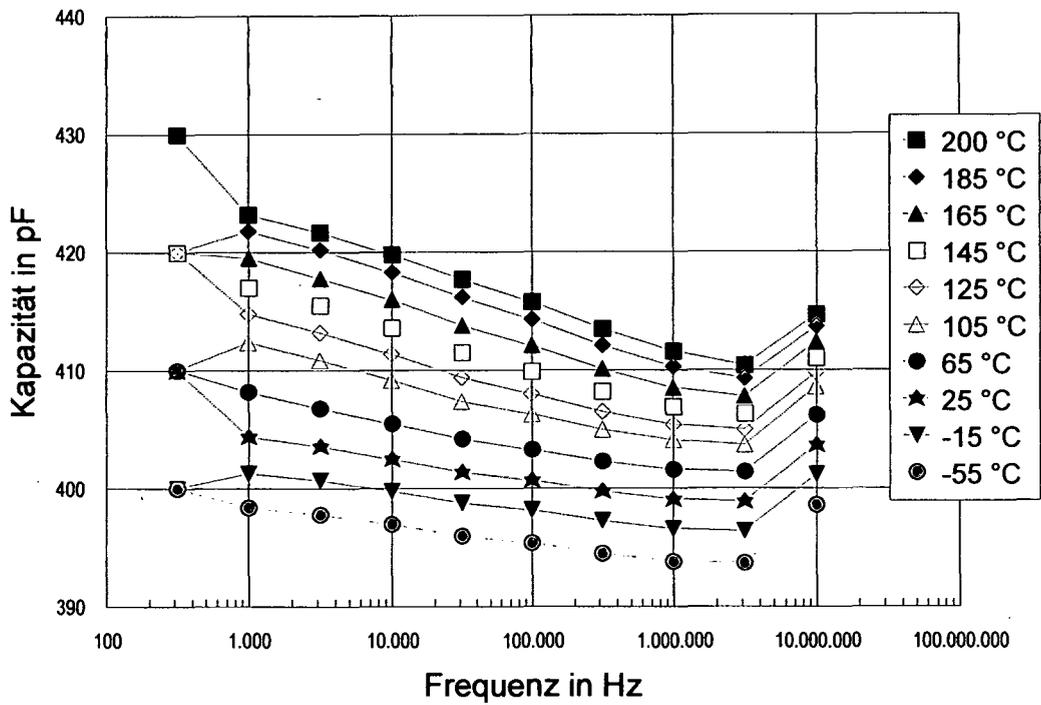


Abbildung 28: Der Verlustfaktor zeigt ein temperaturabhängiges Maximum.
Beispiel: Dielektrikumspaste Heraeus IP 9117 mit der Leiterpaste DuPont 5723 (Au).

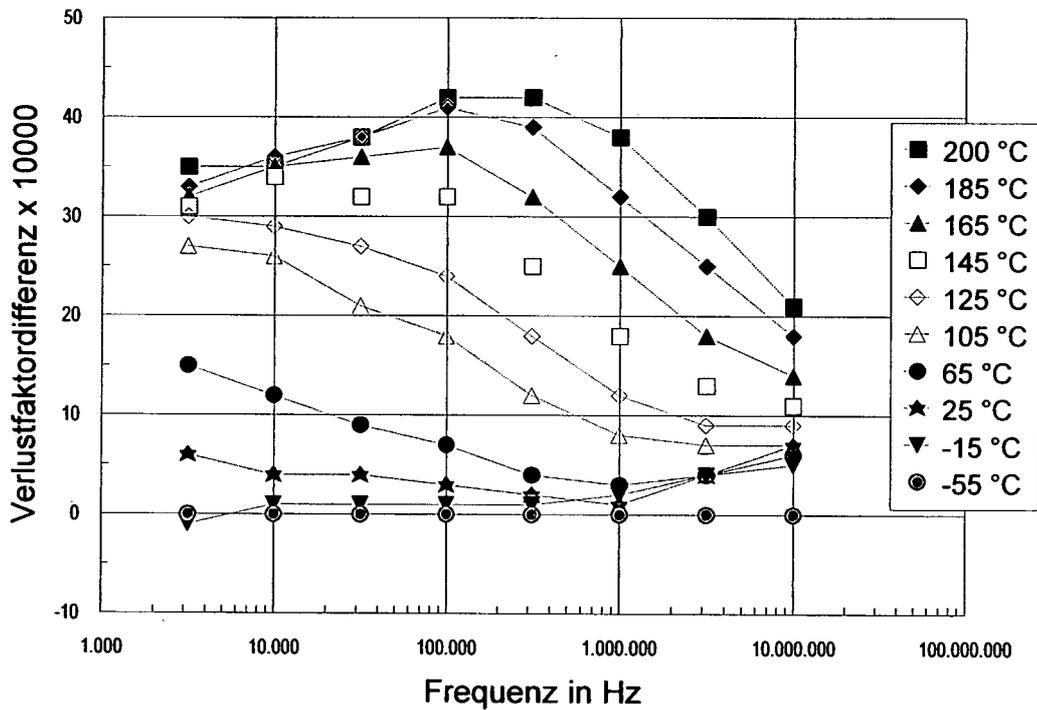
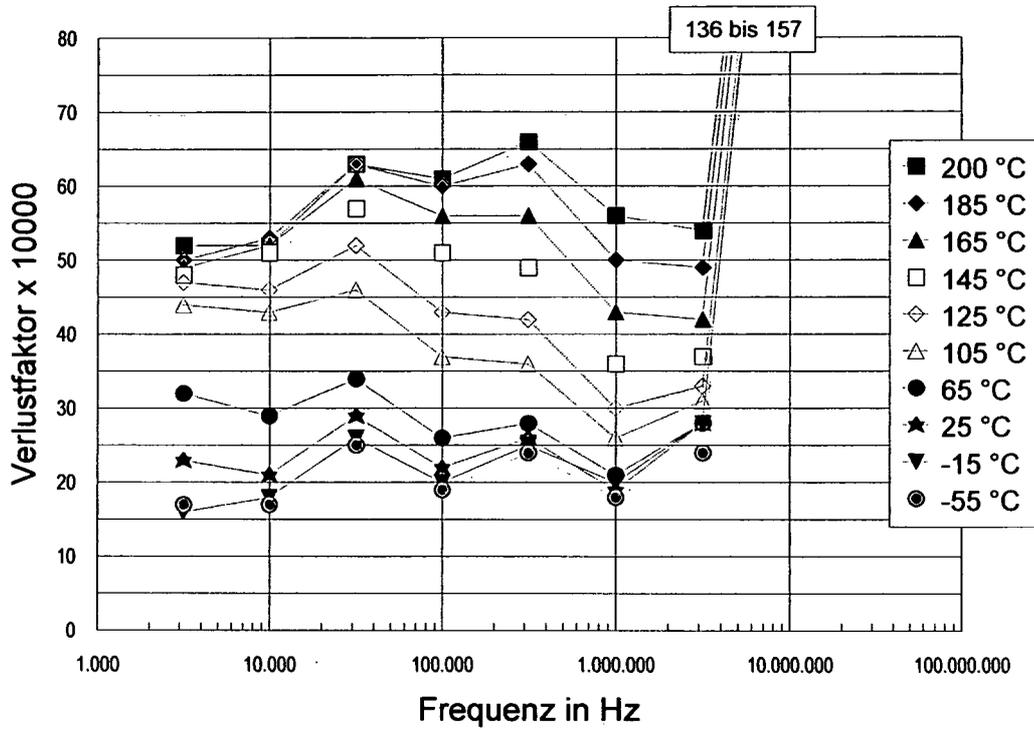


Abbildung 29: Verlauf des Verlustfaktors vor (oben) und nach (unten) der Differenzbildung. (Gleiche Probe wie bei Abbildung 28).

7.2.2 Abnehmender Verlustfaktor

Im folgenden sind einige Beispiele für einen mit steigender Frequenz stetig abnehmenden Verlustfaktor angegeben. Eine Unterscheidung nach der Stärke der Frequenzabhängigkeit auch bei gleichartiger Charakteristik erfolgt hierbei, um einen detaillierteren Überblick über alle Pastenkombinationen bieten zu können (Abschnitt 7.2.4).

Bei besonders verlustarmen Pasten erweisen sich die Schwankungen des Verlustfaktors als sehr groß in Relation zur Höhe der Meßwerte (Abbildung 23, Abbildung 30). Bei diesen Proben scheint außerdem wieder ein Maximum des Verlustfaktors bei mittleren Frequenzen aufzutreten. Eine Differenzbildung (wie im vorigen Abschnitt 7.2.1) zeigt jedoch, daß dies eine Folge der Störeinflüsse ist und kein echtes Maximum vorliegt. Das läßt sich unmittelbar aus dem mit steigender Frequenz kontinuierlich verringerten Abstand der einzelnen Kurven, insbesondere jener bei der tiefsten und der höchsten Temperatur, erkennen. Ein weiteres Indiz gegen das Vorliegen eines echten Maximums ist, daß in diesem Fall keine temperaturabhängige Verschiebung des Maximums entlang der Frequenzachse zu beobachten ist.

Ein Beispiel für mittlere Frequenzabhängigkeit des Verlustfaktors ist in Abbildung 31, eines für sehr hohe Frequenzabhängigkeit in Abbildung 32 dargestellt (bis 200 °C gemessen), wobei im letzteren Fall eine Darstellung mit einer logarithmischen Skala auch auf der Y-Achse vorteilhaft ist (Abbildung 33).

Abbildung 34 zeigt ein weiteres Beispiel für mittlere Frequenzabhängigkeit mit einem etwas steileren Verlauf im unteren Frequenzbereich. Im Unterschied zu den anderen Abbildungen sind hier übrigens die Werte bis zu einer Frequenz von 10 MHz angegeben, weil der - auch bei dieser Probe auftretende - störungsbedingte Anstieg der Meßwerte im oberen Frequenzbereich mittels der in Abschnitt 6.3 beschriebenen Korrekturmethode eliminiert worden ist.

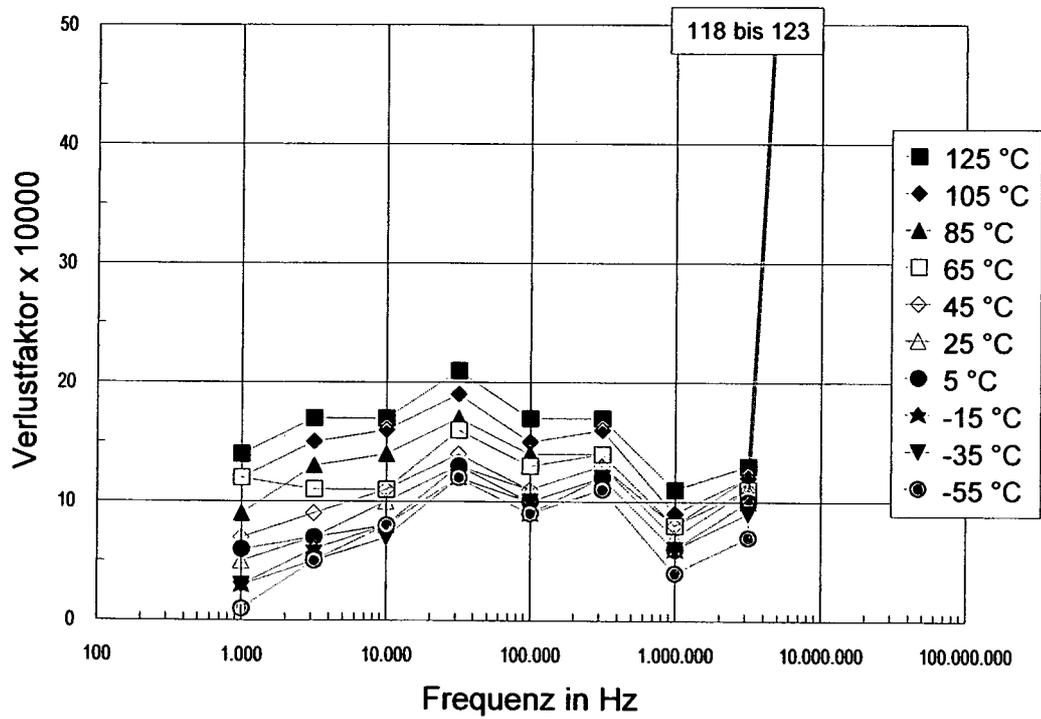
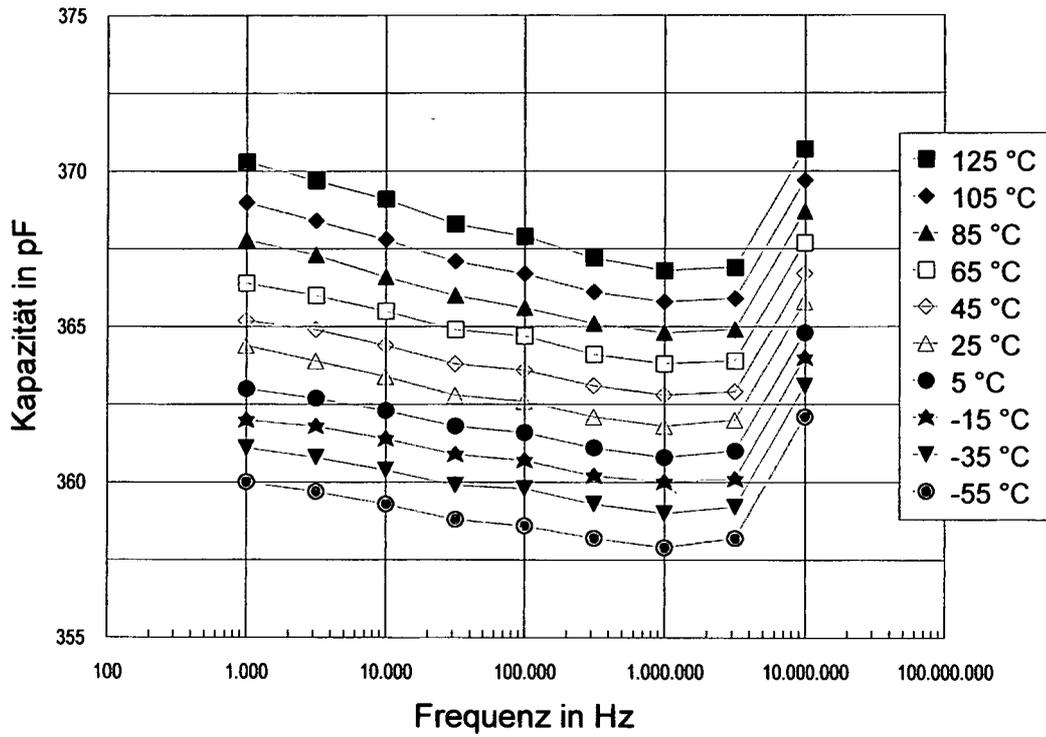


Abbildung 30: Geringe Frequenzabhängigkeit des Verlustfaktors.
Beispiel: Dielektrikumpaste Heraeus IP 9117 mit der Leiterpaste ESL 9635-B (PdAg).

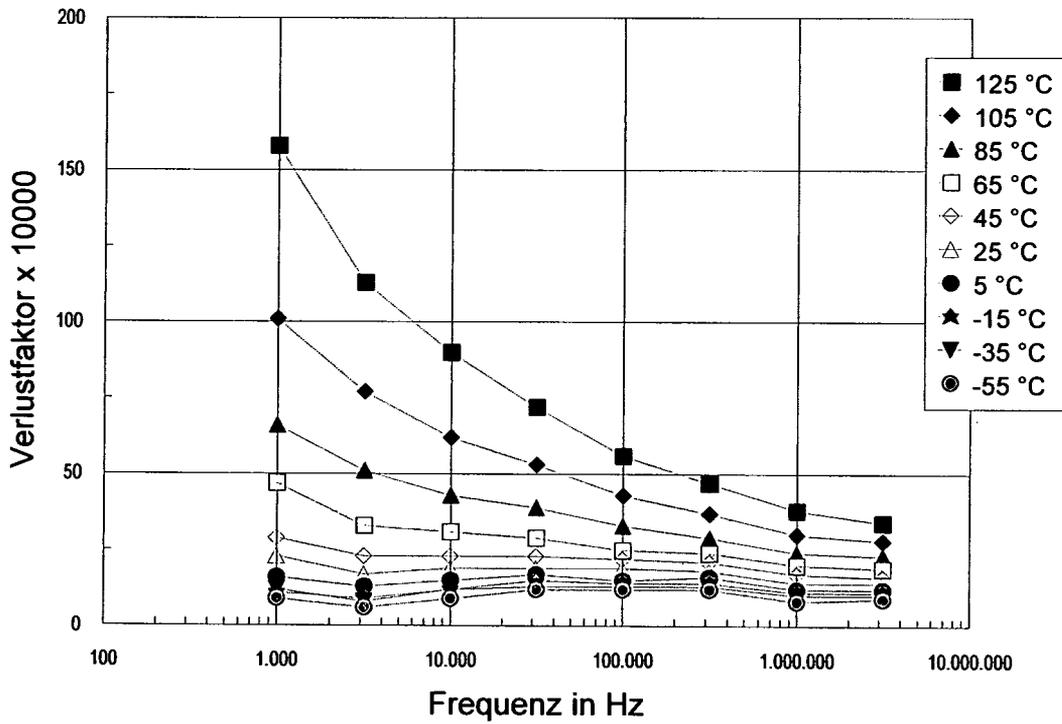
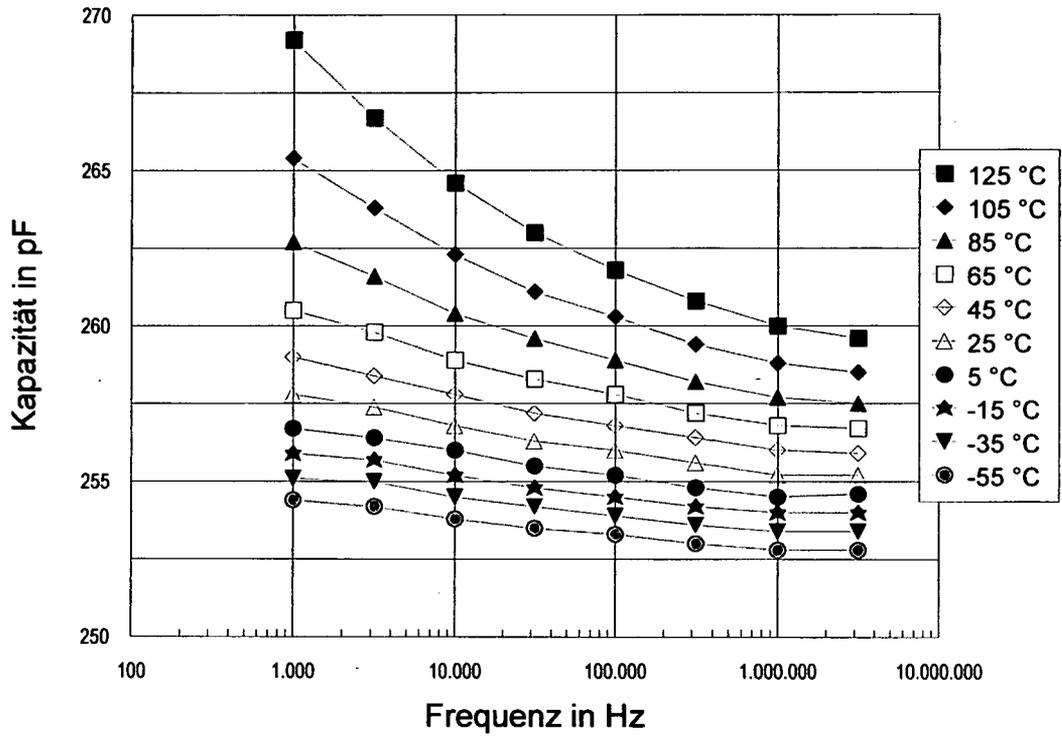
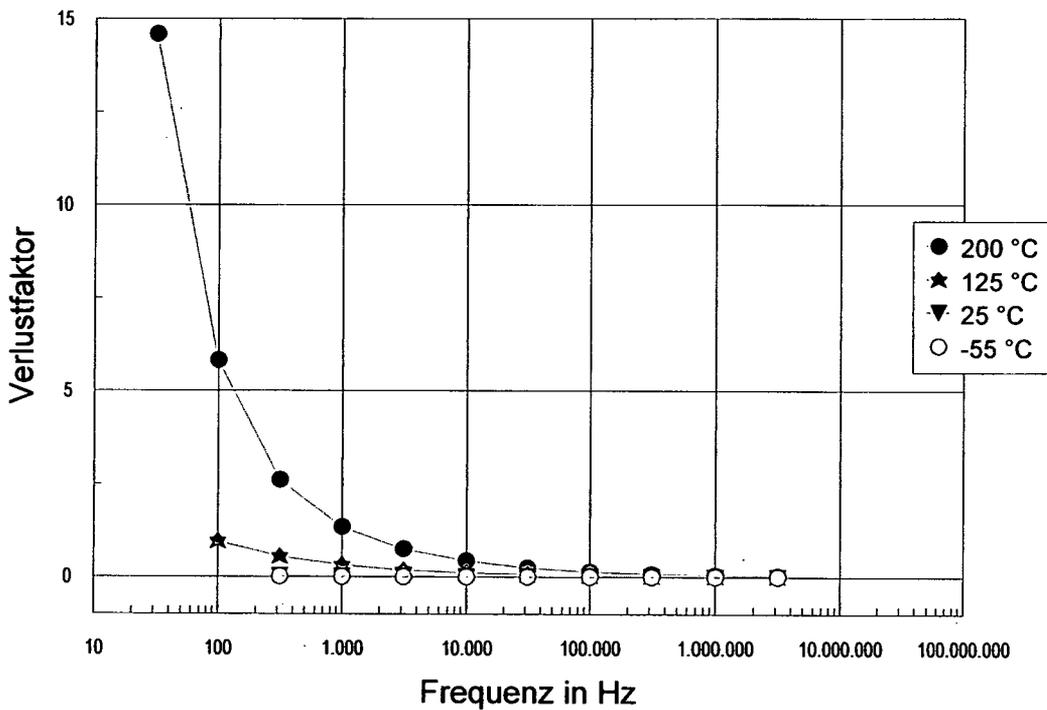
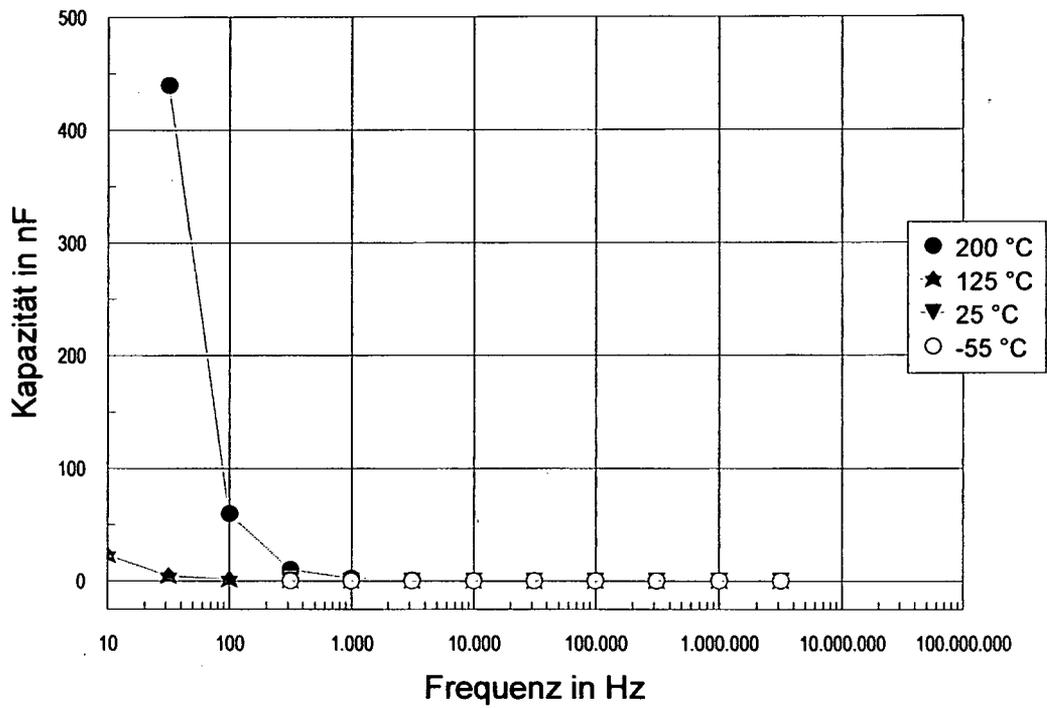


Abbildung 31: Mittlere Frequenzabhängigkeit des Verlustfaktors.
1. Beispiel: Dielektrikumspaste ESL 4905-CH mit der Leiterpaste DuPont 6163 (Ag).



**Abbildung 32: Hohe Frequenzabhängigkeit des Verlustfaktors.
Beispiel: Dielektrikumspaste EMCA C 8300 mit der Leiterpaste
ESL9912-A (Ag).**

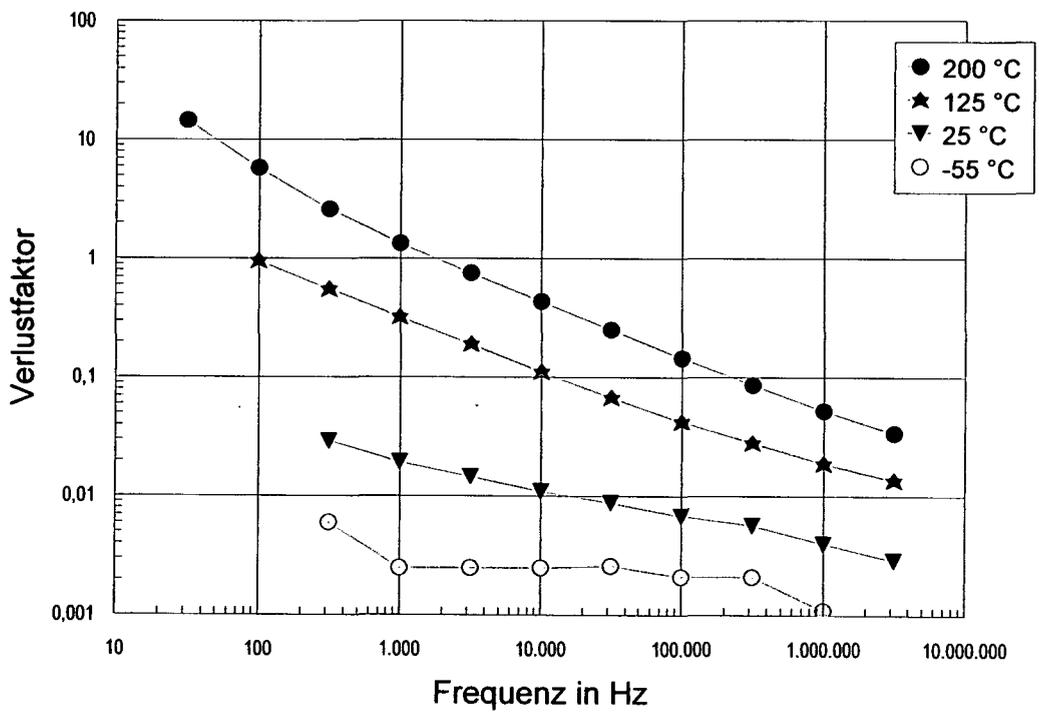
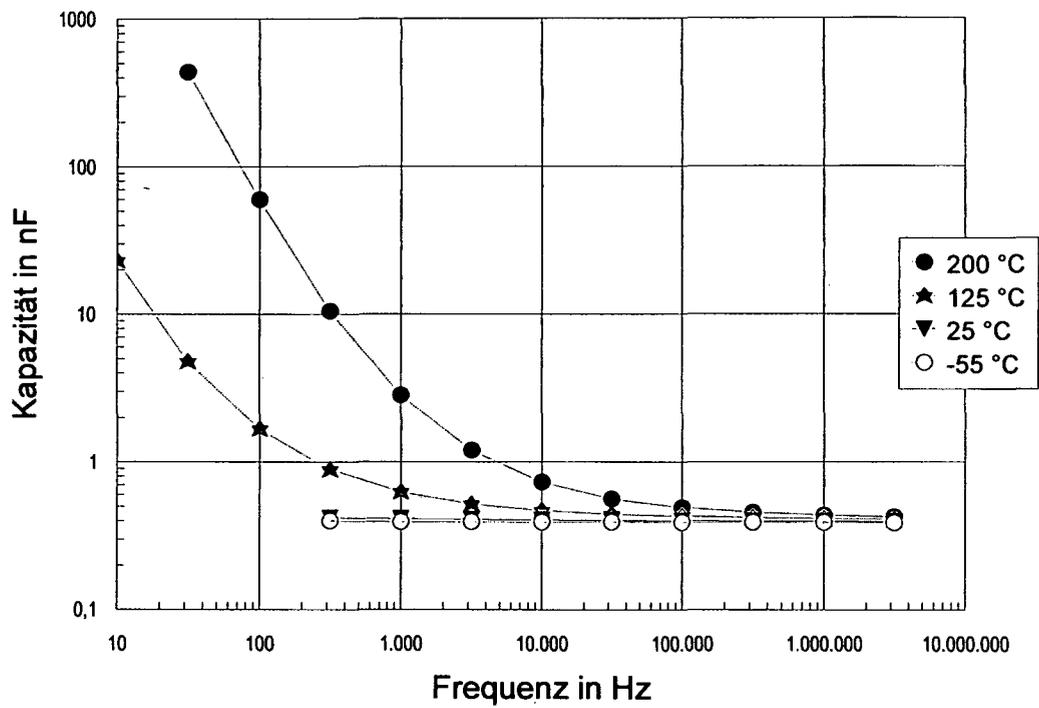


Abbildung 33: Wie Abbildung 32, aber mit logarithmischer Skalierung der Kapazität und des Verlustfaktors.

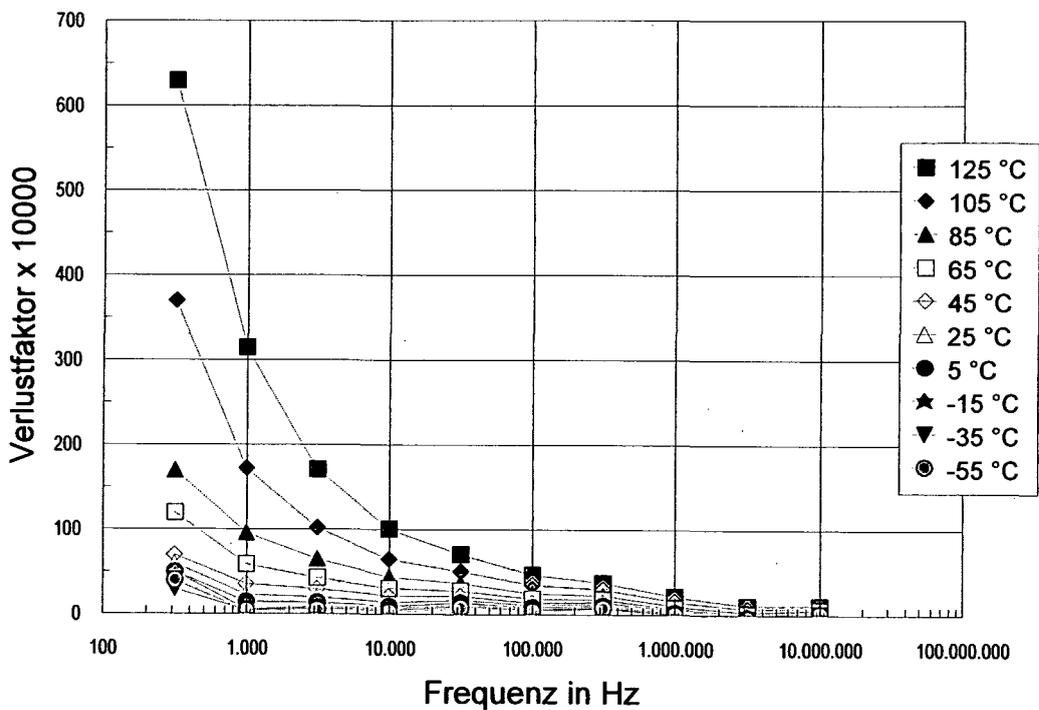
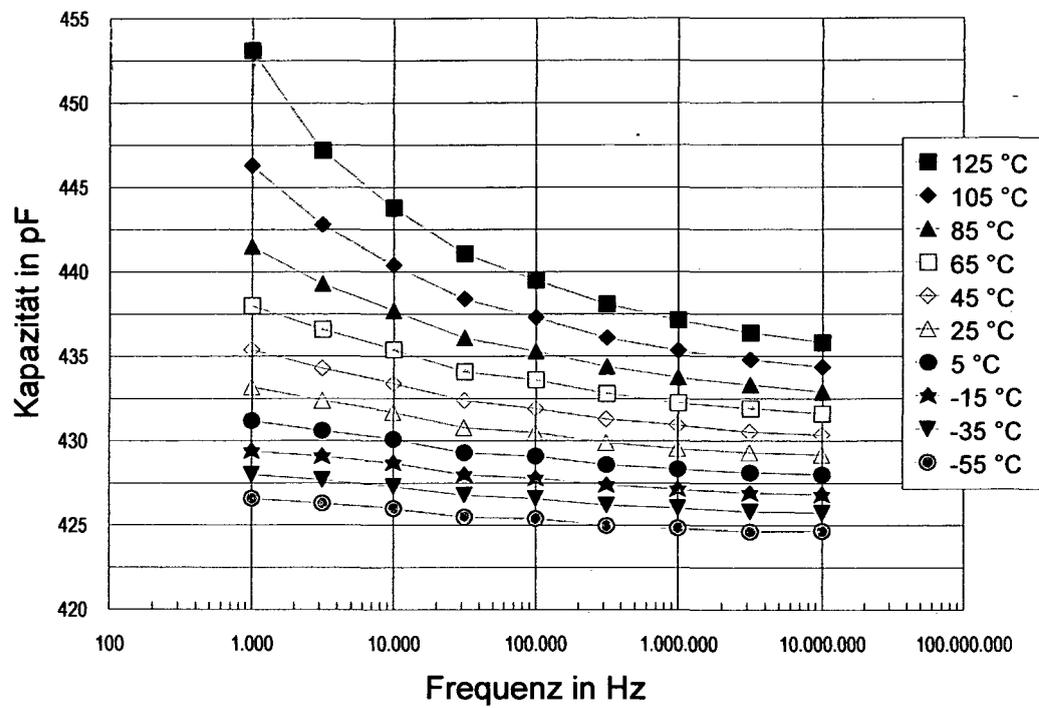


Abbildung 34: Mittlere Frequenzabhängigkeit des Verlustfaktors (mit Korrektur der Meßwerte bei 10 MHz, siehe Text). 2. Beispiel: Dielektrikumspaste EMCA C 8300 mit der Leiterpaste EMCA C 3425-1 (PdAg).

Die Ortskurven von \underline{M} zeigen oft besonders deutlich die unterschiedlichen Charakteristika der Pastenkombinationen, wie anhand einiger Beispiele in Abbildung 35 zu erkennen ist. Dabei ist allerdings nicht $\underline{M} = 1/\underline{\epsilon}$, selbst, sondern die proportionale Größe $\underline{M}/C_o = 1/\underline{C}$ (Einheit F^{-1}) dargestellt, da sich diese auch ohne Kenntnis der genauen Schichtdicke (und damit von C_o) aus den Meßdaten errechnen läßt.

Jede der farblich unterschiedenen Kurven in Abbildung 35 (wie auch bei allen nachfolgenden Ortskurven-Diagrammen) zeigt die Werte bei einer bestimmten Meßtemperatur, während die Meßfrequenzen entlang den Kurven variieren. Zur besseren Veranschaulichung ist bei den Ortskurven jeweils ein Ringsymbol um den 10 kHz-Wert eingezeichnet.

Für eine Probe mit besonders hohem und steil abfallendem Verlustfaktor (Abbildungen 32 und 33) ergibt sich bei niedrigen Frequenzen (linke Seite im Diagramm) ein zunehmend kreisbogenförmiger Verlauf, der sich dem Koordinatenursprung nähert (Abbildung 35a).

Bei den beiden Proben mit mittlerer Frequenzabhängigkeit bei unterschiedlicher Steilheit (Abbildungen 31 und 34) zeigt ein Vergleich der \underline{M}/C_o -Ortskurven (Abbildungen 35b und 35c) einen qualitativer Unterschied: Die bei unterschiedlichen Temperaturen gemessenen Verläufe überdecken einander bei der Probe von Abbildung 31, während sie bei jener von Abbildung 34 im unteren Frequenzbereich parallel verlaufen.

Abbildung 36 zeigt ergänzend ein ungewöhnliches Beispiel, bei dem oberhalb von etwa 0 °C der niederfrequente Verlustfaktor ansteigt und bei höheren Temperaturen wieder absinkt (siehe die überkreuzten Kurven). Dies könnte auf eine durch Feuchtigkeit in der Probe vergrößerte Leitfähigkeit zurückzuführen sein: Ein geringer Anteil an Wasser in der Probe würde zunächst gefrieren, bei den mittleren Meßtemperaturen flüssig werden und zu verdampfen beginnen, bis einige Minuten nach dem Auftauen, das ist nach einigen Meßtemperaturschritten, zumindest der größte Teil verdampft ist und keinen Beitrag zur Leitfähigkeit mehr leisten kann.

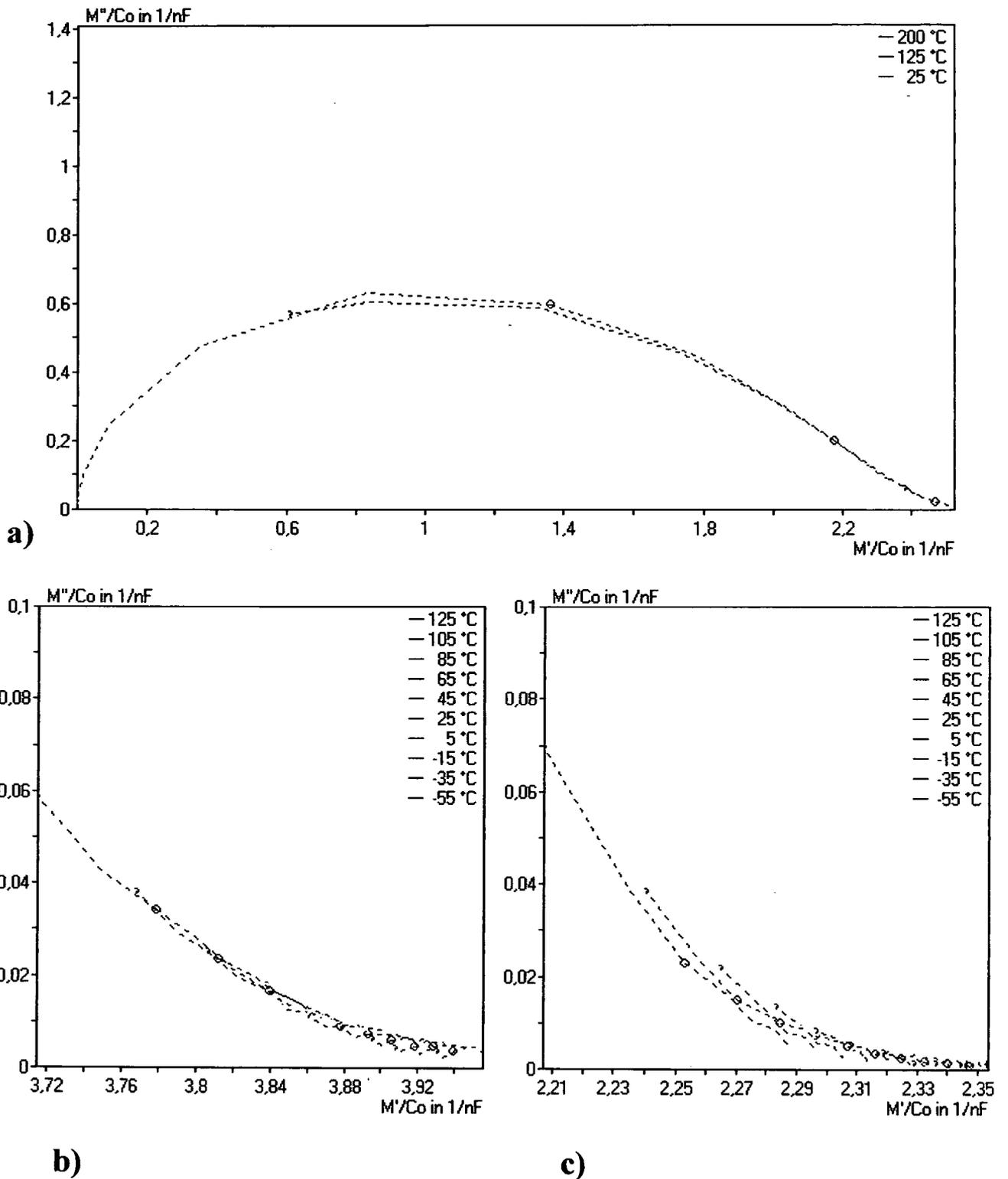


Abbildung 35: M/C_o -Ortskurven (siehe Text): a) Hoher Verlustfaktor (Daten wie Abbildung 32); b) Kurven überdecken sich (Daten wie Abbildung 31); c) Kurven verlaufen teilweise parallel (Daten wie Abbildung 34).

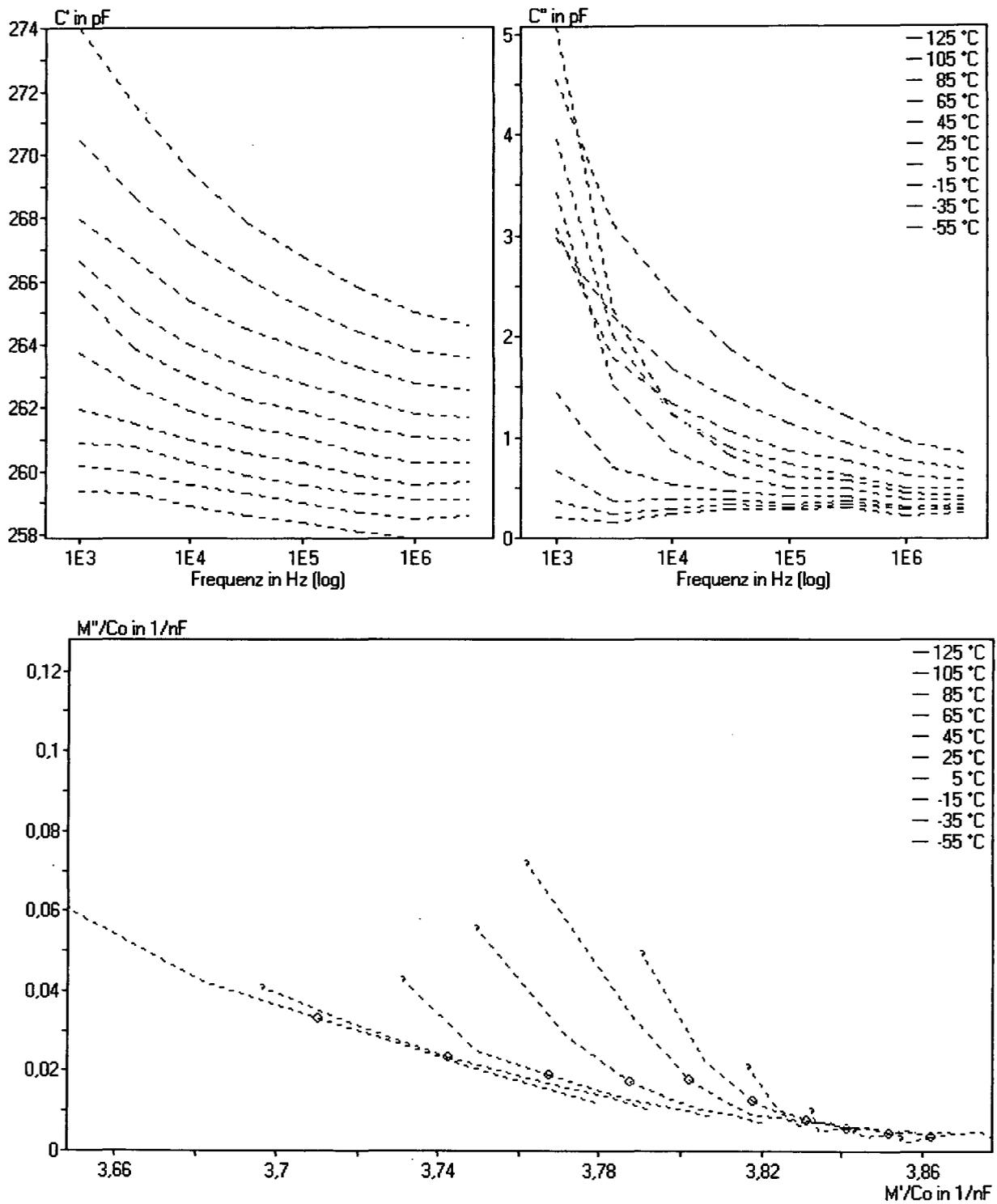


Abbildung 36: Frequenzabhängigkeit von Kapazität und Verlustfaktor (oben) sowie M'/C_0 -Ortskurve (unten). Beispiel: Dielektrikumpaste ESL 4905-CH mit der Leiterpaste DuPont 7474 (PdAg).

7.2.3 Mischformen

Bei einigen Pastenkombinationen zeigen sich Mischformen, die offenbar aus einer Überlagerung von abnehmendem Verlustfaktor und einem Maximum (Abbildung 38) oder zwei Maxima (Abbildung 39) resultieren.

Abbildung 37 zeigt für den ersten Fall, wie dabei die M/C_o -Ortskurvenschar in einem Teilbereich „aufgefächert“ wird.

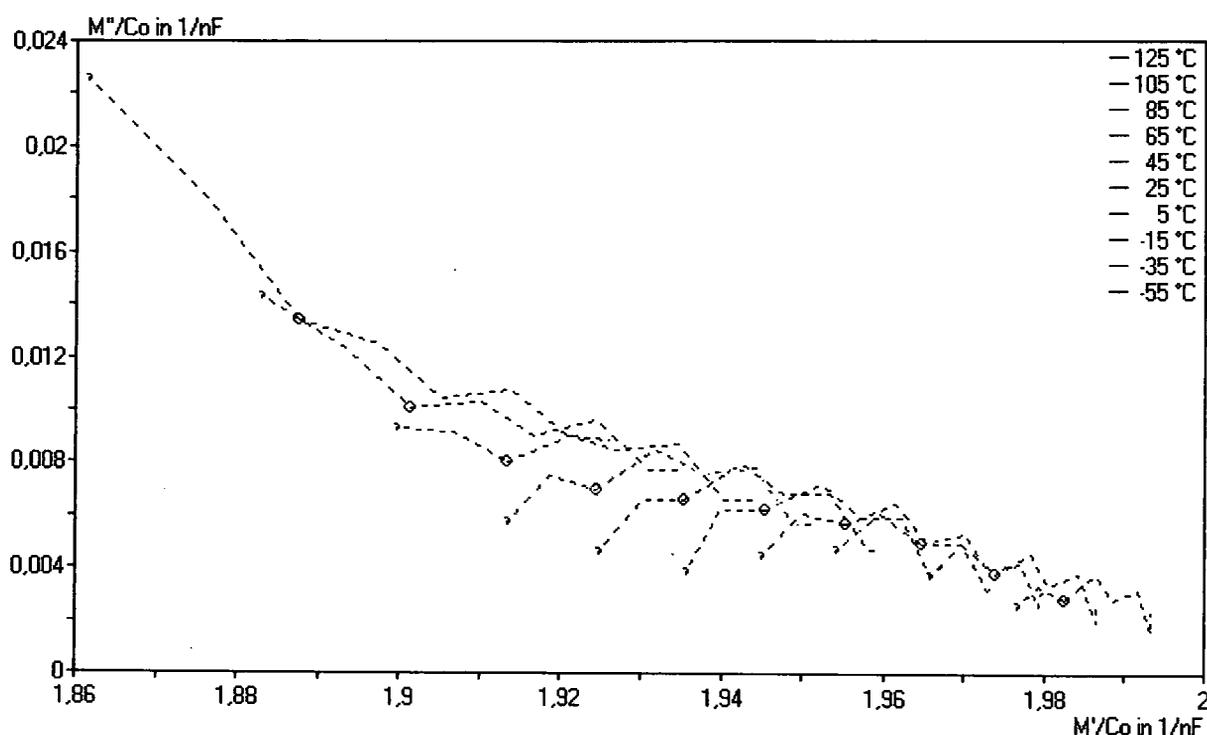


Abbildung 37: M/C_o -Ortskurvenschar zeigt ein überlagertes Maximum (Darstellung zur Verdeutlichung überhöht skaliert, Ringsymbole bezeichnen die Werte bei einer Frequenz von 10 kHz).
Beispiel: Dielektrikumspaste DuPont 5704 mit der Leiterpaste Heraeus C 4140 (Ag).

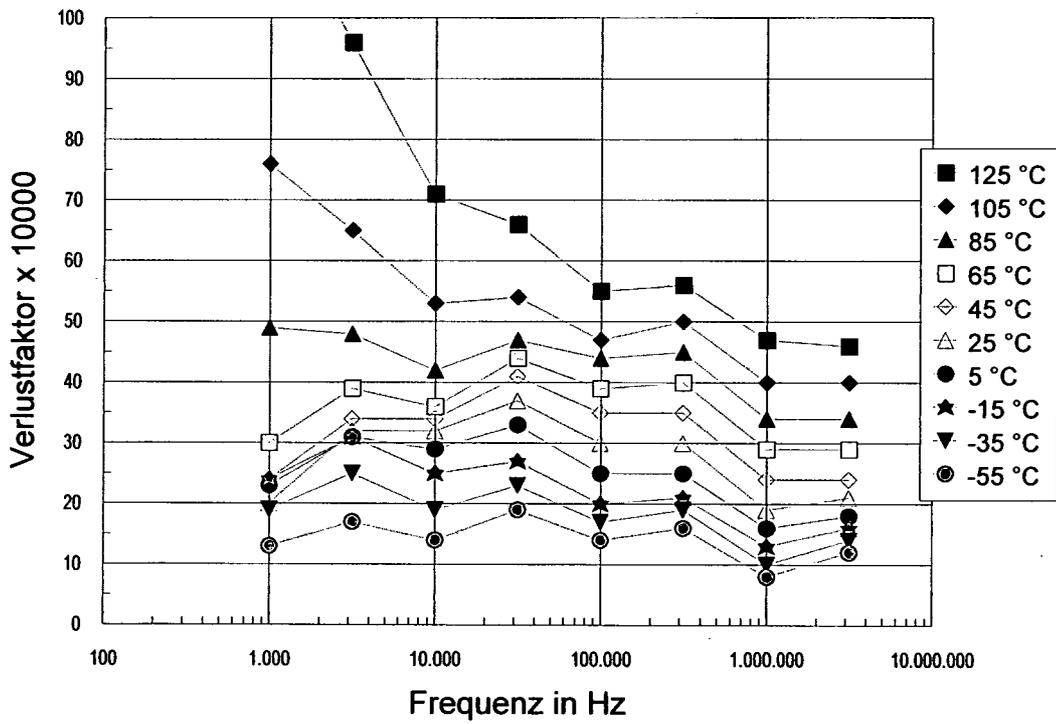
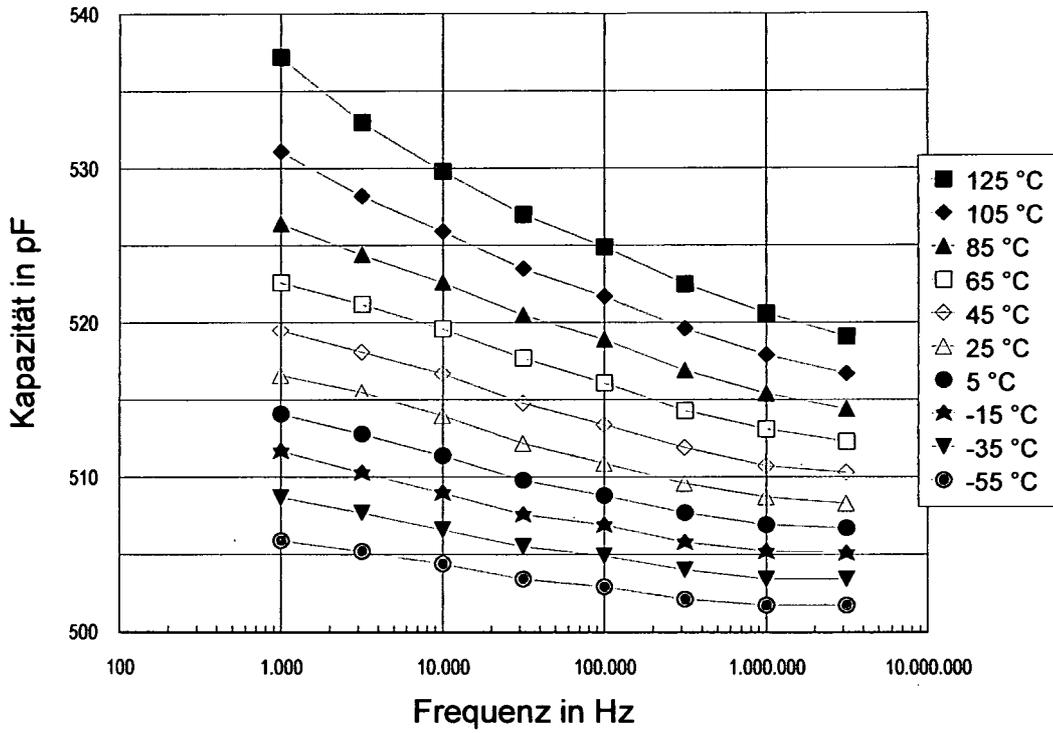


Abbildung 38: Verlustfaktor nimmt ab und zeigt ein überlagertes Maximum.
 Beispiel: Dielektrikumspaste DuPont 5704 mit der Leiterpaste Heraeus C 4140 (Ag).

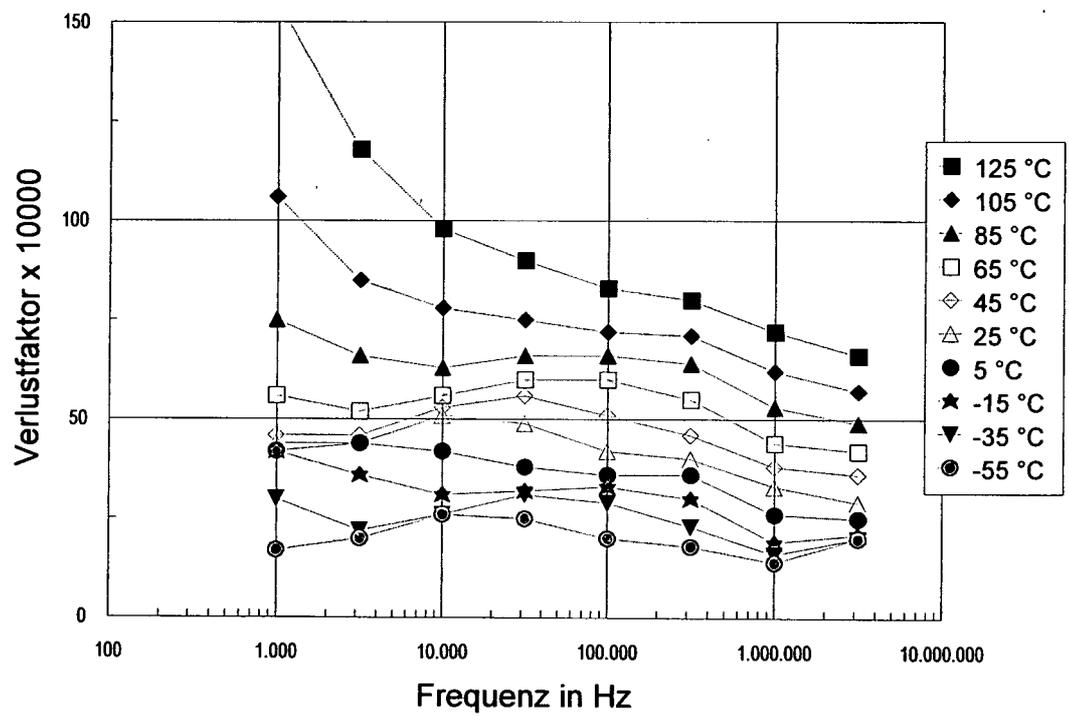
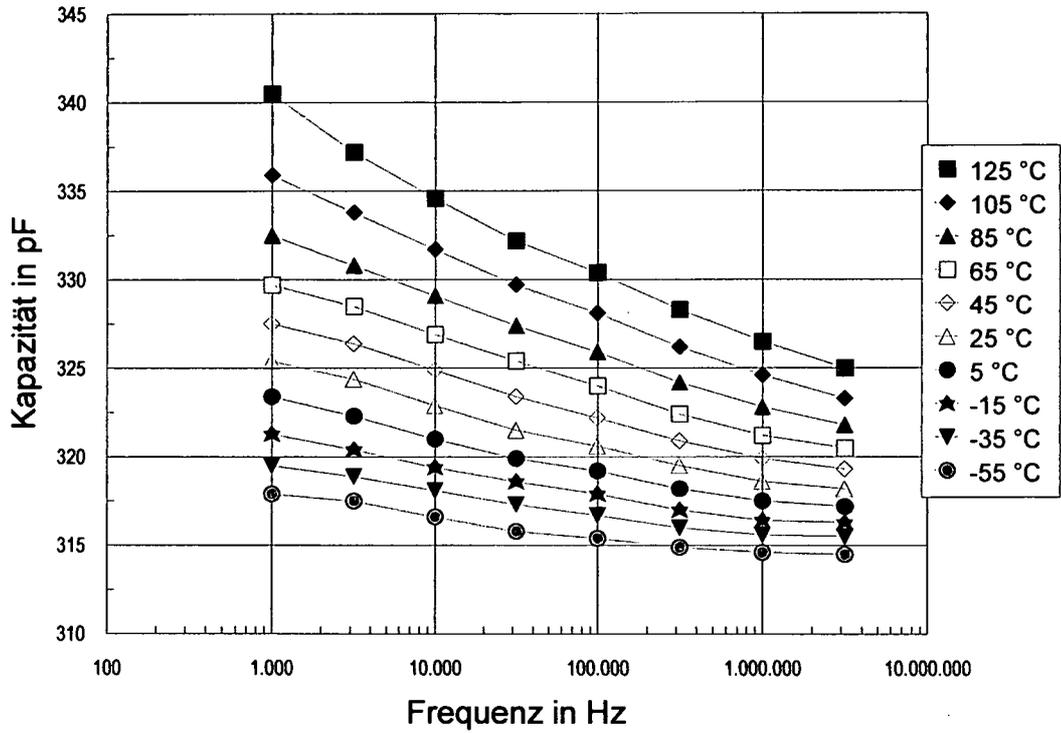


Abbildung 39: Verlustfaktor nimmt ab und zeigt zwei überlagerte Maxima. Beispiel: Dielektrikumpaste ESL 4906 mit der Leiterpaste ESL2312(Cu).

7.2.4 Übersicht über die Probencharakteristika

Die in den vorangehenden Abschnitten beispielhaft vorgestellten Proben aus verschiedenen Pastenkombinationen stellen typische Vertreter von Probengruppen mit jeweils vergleichbarer Charakteristik der Frequenz- und Temperaturabhängigkeit dar.

In Tabelle 6 sind die unterschiedlichen Gruppen definiert und zur Veranschaulichung die zugehörigen M/C_o -Ortskurvenscharen schematisch dargestellt.

Tabelle 7 ordnet jede Pastenkombination einer dieser Gruppen zu.

Gruppe A betrifft Pastenkombinationen, die - vor allem bei höheren Temperaturen - ein Maximum des Verlustfaktors zeigen, wie es oft bei Relaxationsverhalten vorkommt (Abschnitt 7.2.1).

Die **Gruppen B1 bis B5** umfassen alle Proben, bei denen der Verlustfaktor mit steigender Frequenz abnimmt, was auf (unterschiedliche hohe) Leitfähigkeit schließen läßt (Abschnitt 7.2.2):

- Der Gruppe B1 sind dabei jene Proben mit der höchsten Qualität zugeordnet, bei denen die entlang der Frequenzachse auftretenden Schwankungen des Verlustfaktors oft größer sind als die eigentlichen dielektrischen Effekte. Es ist keine eindeutige Tendenz des Verlustfaktors, sondern allenfalls ein scheinbares Maximum erkennbar.
- Die Gruppen B2 bis B4 beinhalten alle Proben, bei denen der Verlustfaktor mit steigender Frequenz unterschiedlich stark abnimmt, wobei die Proben der Gruppe B4 parallele Verläufe in der Ortskurvenschar aufweisen.
- Bei Proben der Gruppe B5 ändert sich der Verlustfaktor über mehrere Dekaden. Interessant sind die dadurch entstehenden bogenförmigen Ortskurven, auf die im Abschnitt 8.2 näher eingegangen wird.

Die **Gruppen C1 und C2** enthalten die Proben mit Mischcharakteristik (Verlauf mit ein beziehungsweise zwei überlagerten Maxima, Abschnitt 7.2.3).

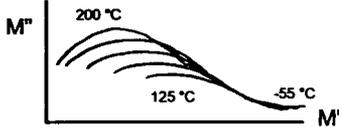
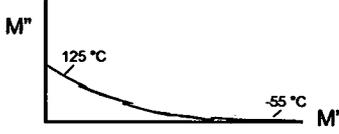
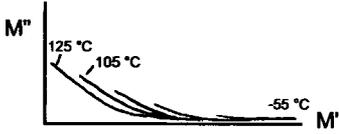
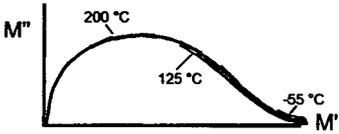
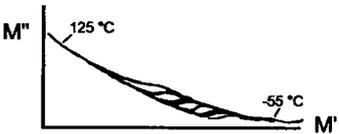
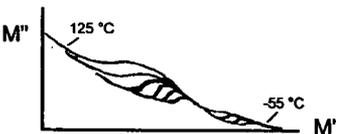
Gruppe	Charakteristik	M/C_o -Ortskurvenschar mit teils überlappenden Kurven (schematisch)	siehe auch Abbildung	
A: Maximum des Verlustfaktors	Der Verlustfaktor zeigt ein ausgeprägtes Maximum, das sich mit steigender Temperatur zu höheren Frequenzen verlagert		28,29	
B: Abnehmender Verlustfaktor	B1	Die Kapazität ist nahezu frequenzunabhängig, der Verlustfaktor nahe Null.		23
	B2	Schwache Frequenzabhängigkeit; der Verlustfaktor liegt bei 1 kHz und 125 °C unter etwa 0,01.		30
	B3	Mittlere Frequenzabhängigkeit; der Verlustfaktor beträgt bei 1 kHz und 125 °C mehr als etwa 0,01.		31,35b
	B4	Ähnlich B3, die M/C_o -Ortskurven zeigen jedoch parallele Verläufe bei niedrigen Frequenzen.		34,35c,36
	B5	Hohe Frequenzabhängigkeit, der Verlustfaktor beträgt bei 1 kHz und 125 °C mehr als 0,1.		32,33,35a
C: Mischformen	C1	Einem Anstieg wie etwa B3 ist ein temperaturabhängiges Maximum des Verlustfaktors überlagert.		37,38
	C2	Einem Anstieg wie etwa B3 sind zwei Bereiche mit Maxima des Verlustfaktors überlagert.		39

Tabelle 6: Gruppen von Proben mit vergleichbarer Charakteristik, die durch idealisierte, störungsfreie M/C_o -Ortskurven verdeutlicht werden.

Dielektrikumspasten	Leiterpasten			
Au-Systeme	EMCA C 4150	ESL 8883	Heraeus C 5010 SD	DuPont 5723
EMCA C 8300	B1 (23)	B1	B1	B1
EMCA C 8006	B1	B1	B1	B1
ESL 4905-CH	B3	B4	B4	B3
Heraeus IP 9117	A	A	A	A (28,29)
DuPont 5704	B3	B4	B3	B3
Ag-Systeme	EMCA C 3448	ESL 9912-A	Heraeus C 4140	DuPont 6163
EMCA C 8300	B5	B5 (32,33,35)	B5	B5
EMCA C 8006	B3	B3	B3	B3
ESL 4905-CH	B3	B3	B3	B3 (31,35)
Heraeus IP 9117	B2	B2	B2	B2
DuPont 5704	B4	B3	C1 (37,38)	B3
Pd-Ag-Systeme	EMCA C 3425-1	ESL 9635-B	Heraeus C 1214	DuPont 7474
EMCA C 8300	B4 (34,35)	B4	B4	B4
EMCA C 8006	B2 (20)	B2	B2	B2
ESL 4905-CH	B3	B3	B3	B4 (36)
Heraeus IP 9117	B2	B2 (30)	B2 (22)	B2
DuPont 5704	B4	B4	B4	B4
Cu-Systeme	---	ESL 2312	Heraeus C 7229 V	DuPont 9153
ESL 4906	---	C2 (21,39)	C2	C2
Heraeus 9219D	---	B2	B2	B2
Heraeus 9319D	---	B2	B2	B2
DuPont 4575D	---	B3	B3	B3
Zahlen in Klammern geben an, in welcher Abbildung die Meßwerte der Pastenkombination dargestellt sind.				

Tabelle 7: Zuordnung der Proben zu Gruppen mit gleicher Charakteristik.

7.3 Weitere Ergebnisse

7.3.1 Reproduzierbarkeit

Sowohl bei der Herstellung als auch bei der Messung folgten jeweils mehrere Proben mit gleicher Pastenkombination unmittelbar aufeinander. Abbildung 40 zeigt einige Meßergebnisse für eine solche Probenreihe, wobei die Meßtemperatur -55 °C ausgewählt wurde, weil dort die dielektrischen Einflüsse am geringsten sind und allfällige Störgrößen daher die größte Wirkung zeigen können. Es sind keine Trends in den Meßwerten zu erkennen, die auf systematische Fehler bei der Meßreihe hinweisen würden.

Bei gleichartigen Proben zeigen die Kurvenverläufe des Frequenzgangs der Kapazität eine große Ähnlichkeit, die sich auch in Abbildung 40 (oben) im konstanten Abstand zwischen den beiden Kapazitätsmeßwerten von Probe zu Probe widerspiegelt. Aber selbst bei unmittelbar nacheinander hergestellten Proben beobachtet man eine Parallelverschiebung der Verläufe zu anderen Kapazitätswerten. Als Ursache für diese Kapazitätsänderung kommen dabei Herstellungstoleranzen in Frage, in erster Linie Abweichungen in der Pastenschichtdicke, die beispielsweise durch unterschiedliche Substratwölbung verursacht werden können.

Auf den Verlustfaktor (Abbildung 40 unten) wirkt sich die Kapazitätsänderung nicht unmittelbar aus. Allerdings unterscheiden sich auch hier die Ergebnisse aufeinanderfolgender Proben wegen der bereits in Abschnitt 6.2 diskutierten Störeinflüsse in nicht reproduzierbarer Weise. Gerade die geringen Verlustfaktorwerte bei einer Meßtemperatur von -55 °C sind besonders stöempfindlich. Bei etwa 1 kHz kann noch eine durch die Kalibrierung bei 100 kHz (siehe Abschnitt 6.2) bedingte Abweichung hinzukommen, sodaß hier eine größere Streuung als bei 3,16 MHz zu beobachten ist.

7.3.2 Messungen nach beschleunigter Alterung

Die beschleunigte Alterung der Proben bei erhöhten Temperaturen hatte bei den meisten Pastenkombinationen einen vernachlässigbaren Einfluß auf die Kapazität und den Verlustfaktor sowie deren Frequenzgang. Die größte durch Temperatureinfluß bewirkte Veränderung erfahren die Proben offensichtlich bereits beim Brennen, wo bei erweichten Gläsern und hoher thermischer Energie die chemisch-physikalischen Reaktionen besonders gefördert werden.

Bei der Lagerung unter erhöhter Feuchte können Ionen aus dem Dielektrikum gelöst werden; bei silberhaltigen Leiterpasten ist die Migration von Silber ins Dielektrikum möglich. Tatsächlich haben hier einige Proben deutlichere Veränderungen erfahren, wobei tendenziell ein Ansteigen von Kapazität und Verlustfaktor zu beobachten war, allerdings immer noch mit einer Größenordnung von lediglich einigen Prozent des ursprünglichen Wertes.

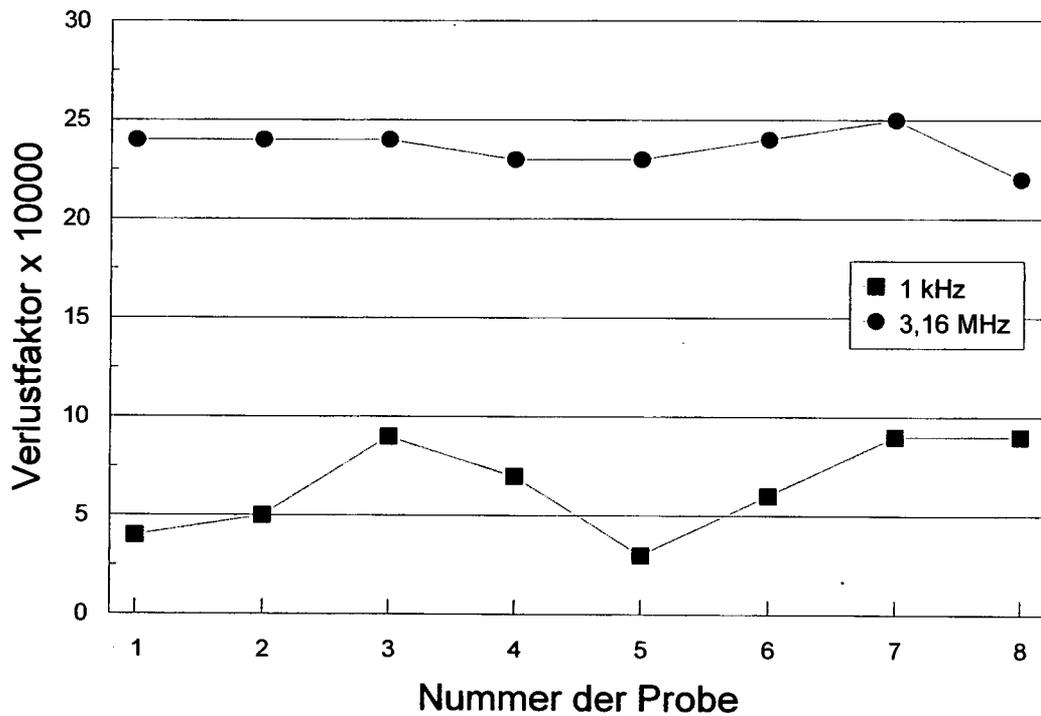
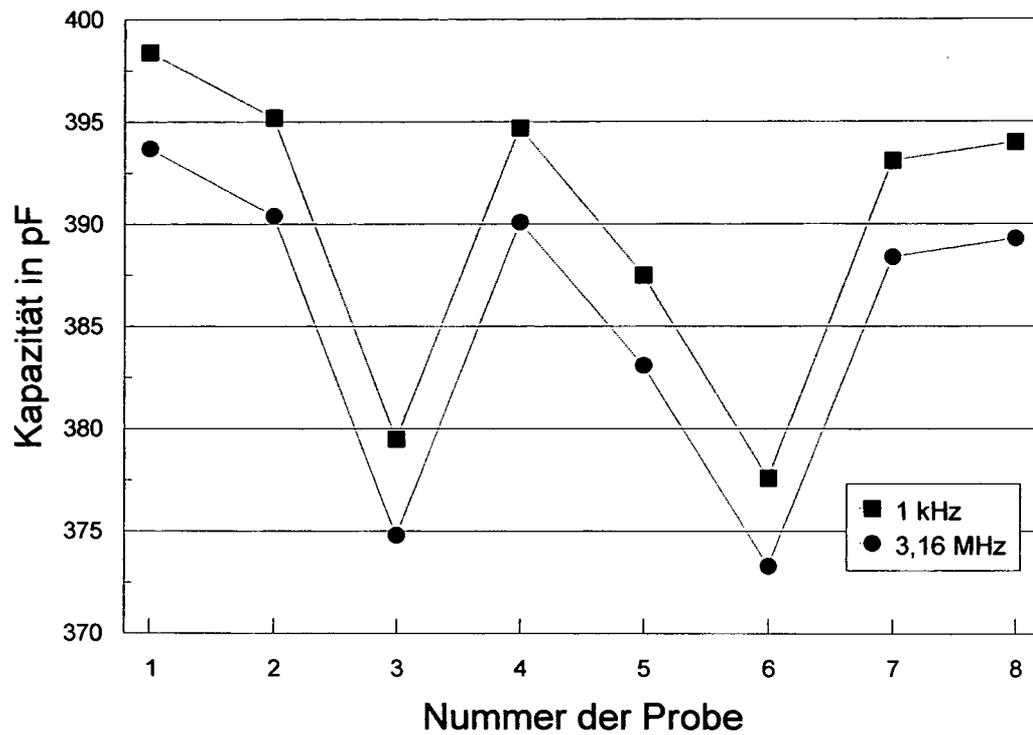


Abbildung 40: Resultate von acht aufeinanderfolgend gemessenen Proben.
 Meßtemperatur -55 °C, Dielektrikumspaste Heraeus IP 9117 mit der
 Leiterpaste DuPont 5723 (Au).

Einige Kupfersysteme zeigten im Vergleich mit anderen Pasten eine etwas höhere Empfindlichkeit gegenüber der beschleunigten Alterung. Insbesondere Kombinationen mit der Leiterpaste DuPont 9153 wiesen nach Lagerung bei erhöhter Feuchte oft deutlich höhere Verlustfaktoren auf, dennoch ist auch hier der Alterungseinfluß nicht allzu dramatisch: Bei einer Meßfrequenz von 1 kHz bleiben die Verlustfaktoren jeweils unter 0,02.

Angesichts des meist geringen Alterungseinflusses, wobei vielfach auch kein eindeutiger Trend während der in mehreren Zeitschritten durchgeführten Alterung erkennbar war, konnten für die thermisch aktivierten Veränderungen der dielektrischen Eigenschaften unterschiedlicher Pastenkombinationen keine aussagekräftigen Aktivierungsenergien berechnet werden. Der Frequenzgang von Kapazität und Verlustfaktor blieb ebenfalls nahezu unverändert, sodaß aus den Ergebnissen der beschleunigten Alterung keine zusätzlichen Erkenntnisse für die Modellbildung zu gewinnen waren.

7.3.3 Spezifischer Durchgangswiderstand

Der Durchgangswiderstand hängt von der Probengeometrie ab, wobei sich bei den hier untersuchten Proben insbesondere die Schichtdicken des gebrannten Dielektrikums - je nach verwendeter Pastenkombination - deutlich unterscheiden können.

Um die Resultate vergleichen zu können, wird daher der spezifische Durchgangswiderstand $\rho_D = R \cdot A/d = A/(G \cdot d)$ berechnet, wobei A die Elektrodenfläche bedeutet, d die Dicke der Dielektrikumsschicht, R den Quotienten aus angelegter Spannung und gemessenem Strom, und G dessen Reziprokwert, der dem Leitwert entspricht.

In Tabelle 8 sind die spezifischen Durchgangswiderstandswerte ρ_D und die Leitwerte G zusammengestellt [43]. Die Dielektrikumspasten der Kupfersysteme zeigen fast durchwegs geringere Widerstandswerte als die an Luft gebrannten Pasten. Die Ursache dafür können Sauerstoffleerstellen sein, die als Elektronen-Donatoren wirken (siehe Abschnitt 3.3), möglicherweise auch Rückstände von Bindemitteln, die beim *burn-out* unter Stickstoffatmosphäre nicht vollständig entfernt wurden (siehe Abschnitt 3.1).

Die Durchgangswiderstandswerte lassen deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Pasten erkennen, eignen sich jedoch nur bedingt für einen Vergleich mit den bei niedrigen Wechselspannungen gemessenen dielektrischen Eigenschaften: Neben den bei Gleichspannung auftretenden Aufladevorgängen im Dielektrikum kann auch eine Feldstärkeabhängigkeit die Ergebnisse beeinflussen [2].

Palladium-Silber-Pastensysteme		ρ_D in Ωm	G^* in Ω^{-1}
Dielektrikumpaste	Leiterpaste		
Heraeus IP 9117	Heraeus C 1214	$3 \cdot 10^{14}$	$1,5 \cdot 10^{-14}$
ESL 4905-CH	ESL 9635	$8 \cdot 10^{13}$	$5,5 \cdot 10^{-14}$
DuPont 5704	DuPont 7474	$4 \cdot 10^{13}$	$1,5 \cdot 10^{-13}$
EMCA C 8006	EMCA 3425-1	$3 \cdot 10^{13}$	$2 \cdot 10^{-13}$
EMCA C 8300*	EMCA 3425-1	$5 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{-12}$
* Für Goldpasten optimiertes Dielektrikum			* berechnet mit $G = A/\rho_D \cdot d$, gerundet
Kupfer-Pastensysteme		ρ_D in Ωm	G^* in Ω^{-1}
Dielektrikumpaste	Leiterpaste		
DuPont 4575 D	DuPont 9153	$1 \cdot 10^{13}$	$3,5 \cdot 10^{-13}$
Heraeus 9219 D	Heraeus 7229	$1 \cdot 10^{11}$	$3,5 \cdot 10^{-11}$
Heraeus 9319 D	Heraeus 7229	$9 \cdot 10^{10}$	$4,5 \cdot 10^{-11}$
ESL 4906	ESL 2312	$6 \cdot 10^{10}$	$7 \cdot 10^{-11}$

Tabelle 8: Pastenabhängigkeit der spezifischen Durchgangswiderstandswerte ρ_D und der daraus berechneten Leitwerte G .

7.4 Zusammenfassung der Meßergebnisse

Wie Tabelle 5 gezeigt hat, ist eine relative Permittivität im geforderten Bereich zwischen 6 und 8 (vergleiche Abschnitt 3.1) mit vielen der hier untersuchten Pasten kaum zu erreichen. Auch die Anforderungen an den Verlustfaktor ($\tan\delta \leq 0,01$) können bei manchen Pastenkombinationen, insbesondere bei höheren Temperaturen, nicht mehr erfüllt werden.

Im praktischen Einsatz der Pasten in einer Dickschichtschaltung ist weiters eine hohe Temperaturabhängigkeit von Nachteil. Wie in Abschnitt 7.2 gezeigt wurde, lassen sich mit wenigen Einzelmessungen keine zuverlässigen Aussagen über den Temperaturgang machen, da die temperaturabhängige Verschiebung der Frequenzverläufe (zu höheren Frequenzen hin) einen zusätzlichen, oft sogar überwiegenden Einfluß ausübt. Die Temperaturabhängigkeit kann daher nur als Teil eines Gesamtmodells korrekt betrachtet und berechnet werden.

Die Basis für ein solches Gesamtmodell stellen die in Abschnitt 7.2 zusammengefaßten Messungen bei variabler Temperatur und Frequenz dar, deren Ergebnisse entsprechend der Charakteristik der Frequenzverläufe (vor allem des Verlustfaktors) in mehrere Gruppen unterteilt werden konnten, die durch exemplarische Proben repräsentiert werden.

Die Modellrechnungen können sich dabei nur auf die Daten einzelner Proben stützen. Eine Mittelwertbildung mit den Resultaten mehrerer Proben gleicher Pastenkombination ist nach den in Abschnitt 7.3 diskutierten Erkenntnissen nicht zielführend, da von Probe zu Probe eine Parallelverschiebung der Kapazitätsverläufe auftritt, deren Größenordnung etwa jener der frequenzbedingten Kapazitätsänderung entspricht, so daß durch eine Mittelwertbildung jegliche Information über letztere verloren gehen würde.

8 Modellentwicklung

Die Meßergebnisse deuten darauf hin, daß der Verlauf von Kapazität und Verlustfaktor sowohl durch Polarisation als auch durch Leitfähigkeit im Dielektrikum beeinflusst wird. Diese beiden Effekte werden zunächst so weit wie möglich getrennt behandelt und die Teilansätze anschließend zu einem Gesamtmodell kombiniert. Das Hauptziel dabei ist nicht nur eine möglichst exakte Anpassung an einzelne gemessenen Frequenzgänge (dafür würde ein Summenansatz mit frei anpaßbaren Teilkurven genügen, siehe Abschnitt 6.3), sondern ein Modell zu erhalten, das die unterschiedlichsten Meßergebnisse zu beschreiben vermag und die Möglichkeit bietet, die Wirkung der einzelnen Teileffekte zu bewerten bzw. ihnen einen Anteil am Gesamtverlauf zuzuordnen.

Dabei erfolgt die Formulierung der Modellansätze nicht mit den Meßgrößen C_S und $\tan\delta$, sondern mit der komplexen Kapazität $\underline{C} = C' - jC''$ (vergleiche Abschnitt 6.3, Gleichung 29), wodurch die dielektrischen Effekte klar dem Realteil C' und Imaginärteil C'' zugeordnet werden können. (Zwischen den beiden Meßgrößen besteht wegen $C_S = C'/(1 + \tan^2\delta)$ und $\tan\delta = C''/C'$ eine wechselseitige Beeinflussung, die durch das Umrechnen auf C' und C'' beseitigt wird.) Bei der Modellrechnung werden der Real- und der Imaginärteil der komplexen Kapazität gleichzeitig berechnet. Alle Teilansätze - abgesehen von jenem für rein ohmsche Leitfähigkeit - müssen dabei die Kramers-Kronig-Relationen (siehe Abschnitt 3.2.2) erfüllen.

Der allgemeine Summenansatz für die komplexe Permittivität (Gleichungen 30 und 31 im Abschnitt 6.3) kann sich zwar an beliebige Meßdaten anpassen, ist aber auch im wesentlichen auf den Bereich der Meßfrequenzen beschränkt, weil nur dort ausreichende Informationen für eine Modellrechnung vorliegen. Im folgenden werden daher Modellansätze behandelt, die besser dazu geeignet sind, gezielt den Frequenzgang zufolge eines Polarisations- oder Leitfähigkeitseffekts zu berechnen. Dabei soll insbesondere die Temperaturabhängigkeit des Frequenzgangs, die an den in Abschnitt 7.2 dargestellten Meßergebnissen zu erkennen ist, in einem einheitlichen Modell mit erfaßt werden.

Tabelle 9 bietet eine Übersicht über die in den nachfolgenden Abschnitten enthaltenen Überlegungen zur schrittweisen Entwicklung eines geeigneten Modells.

	Abschnitt	Gleichung	Abbildung
Modellansätze für reine Polarisationsanteile (ΔC_p)	8.1		
(anhand von Beispiel 1, Meßdaten siehe Abbildung 28)			
Erweiterter Summenansatz	8.1.1	36,37	41
Teilfunktion ΔC_p: Erweiterter Cole-Cole-Ansatz	8.1.2		
Basisansatz mit den Parametern C_s, C_∞, τ_p und K_p	8.1.2.1	38	42
Für kombinierte Modelle: Proportionalitätsfaktor a_p		39-41	
Temperaturabhängigkeit von τ_p : Aktivierungsenergie E_{τ_p}		42	43
Diskussion und zusätzliche Erweiterungen	8.1.2.2		
Temperaturabhängigkeit von a_p : Aktivierungsenergie E_{a_p}		43	
Temperaturabhängigkeit von K_p : Aktivierungsenergie ΔE_{K_p}		44	
Temperaturabhängigkeit von C_∞ : Aktivierungsenergie E_{C_∞}		45	44
Modellansätze für leitfähigkeitsbedingte Anteile (ΔC_l)	8.2		
(anhand von Beispiel 2, Meßdaten siehe die Abbildungen 32, 33)			
Empirischer Modellansatz ausgehend von M	8.2.1		
Ansatz für M'' -Maximum (analog zu Debye) mit C_∞ und τ_l		48	45
Flacherer Verlauf um das Maximum von $\text{Im } M$	8.2.2		
Ansatz analog zu Cole-Cole-Modell (mit K_l), Umformung auf C		49,51,52	
Temperaturabhängigkeit von τ_l : Aktivierungsenergie E_{τ_l}		53	46-48
Diskussion			
Teilfunktion ΔC_l: Leitwert, leitfähigkeitsbedingte Polarisation	8.2.3		
Leitwert G_s als Grenzwert von Y angesetzt, mit τ_l und K_l	8.2.3.1	54-56	
Zeitkonstante τ_l durch C_∞/G_s ersetzt		57-59	
Proportionalitätsfaktor a_l eingeführt		60-62	
Temperaturabhängigkeit von G_s : Aktivierungsenergie E_{G_s}		63	49-51
Diskussion und zusätzliche Erweiterungen	8.2.3.2		52
Kombinierte Modelle	8.3	64	

Tabelle 9: Übersicht über die Schritte der Modellentwicklung.

8.1 Modellansätze für reine Polarisationsanteile

8.1.1 Erweiterter Summenansatz

Wie in Abschnitt 3.2 dargelegt wurde, können bewegliche Ionen im Dielektrikum zur Polarisation beitragen, wobei der Frequenzgang ähnlich wie beim Vorhandensein permanenter Dipole durch ein Relaxationsverhalten charakterisiert ist.

Das bei realen Dielektrika beobachtete breitere Maximum im Frequenzgang des Verlustfaktors könnte nun beispielsweise mit Hilfe der Gaußschen Normalverteilung beschrieben werden. Ein möglicher Ansatz entstünde durch entsprechende Gewichtung der $\Delta\bar{\epsilon}_k$ der einzelnen Teilkurven in den Gleichungen 30 und 31 (Abschnitt 6.3), wobei die zugehörigen - festen - Relaxationsfrequenzen entlang der Frequenzachse logarithmisch verteilt wären. Ein solcher Ansatz mit einer gewichteten Summe hätte allerdings den Nachteil, daß für eine ausreichend „glatte“ Modellfunktion die Relaxationsfrequenzen der Teilfunktionen nahe beisammen zu liegen haben (vergleiche den stark welligen Verlauf der Summenfunktion in Abbildung 25 bei zwei Relaxationsfrequenzen je Frequenzdekade), wodurch der Rechenaufwand steigen würde.

Als Alternative dazu könnte eine Normalverteilung der Relaxationszeitkonstanten τ_k bzw. der Relaxationsfrequenzen auf der logarithmischen Frequenzachse angesetzt werden, während jede Teilkurve die gleiche Amplitude, das heißt, die gleiche - mit ϵ_∞ normierte - Gewichtung

$$\Delta\bar{\epsilon}_k = \frac{1}{N_T} \cdot \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{\epsilon_\infty} = \frac{1}{N_T} \cdot \frac{C_s - C_\infty}{C_\infty}, \text{ mit } C_s = C_o \cdot \epsilon_s \text{ und } C_\infty = C_o \cdot \epsilon_\infty, \quad (36)$$

besitzt, wobei N_T die Gesamtanzahl aller Teilkurven bedeutet.

Dieser Ansatz kann physikalisch so interpretiert werden, daß aufgrund der Bedingungen im Dielektrikum ein bestimmter Frequenzbereich besonders begünstigt ist, sodaß viele Teilkurven eine Relaxationsfrequenz in diesem Frequenzbereich aufweisen. Je weiter entfernte Frequenzen man betrachtet, desto unwahrscheinlicher wird es, noch eine weitere Teilkurve mit einer solchen Relaxationsfrequenz zu finden.

In Verbindung mit den Gleichungen 30 und 31 aus Abschnitt 6.3 benötigt man noch

$$\tau_k = \tau_{\max} \cdot A^{f_k}, \quad (37)$$

um die gewünschte Normalverteilung der Zeitkonstanten τ_k um ein Zentrum τ_{\max} zu erhalten, wobei die Berechnung mit Hilfe der in Tabellenform vorliegenden Fraktile f_k der Gaußschen Normalverteilung erfolgt. Der Parameter A ermöglicht eine Dehnung oder Stauchung des Frequenzgangs.

Abbildung 41 zeigt den Verlauf des Real- und Imaginärteils von $\underline{C} = C_\infty \cdot (\bar{\epsilon}'_r - j\bar{\epsilon}''_r)$, der aus einer Summe von $N_T = 49$ Teilkurven mit Exponenten f_k zwischen $-2,054$ und $+2,054$ resultiert. Die Fraktile f_k sind in diesem Fall jene x -Werte, die bei der normierten Verteilungsfunktion $F(x,0,1)$ Wahrscheinlichkeitsschritten von jeweils $0,02$ (2 %) entsprechen.

Diese Funktion verläuft in der Umgebung des Maximums auch bei einer geringeren Anzahl von Teilkurven ohne störende Welligkeit. Bei weit entfernten Frequenzen erfolgt ein Übergang: Der Frequenzgang wird hier durch den äußeren Ast der letzten Teilkurve bestimmt, der für sehr hohe bzw. sehr niedrige Frequenzen nahezu proportional zu ω^{-1} bzw. ω^1 verläuft.

Hier zeigen sich zugleich die Grenzen derartiger - zwar physikalisch plausibler - Ansätze mit einer Summe vieler kleiner Polarisationsbeiträge, die durch eine Anzahl von Teilkurven repräsentiert werden: Bei etwas weiter vom Maximum entfernten Frequenzen wird die Summenkurve - in der logarithmischen Darstellung von Abbildung 41 - zu einer einfachen Geraden mit der Steigung 1, die durch keinen Parameter des Modells mehr beeinflusst ist.

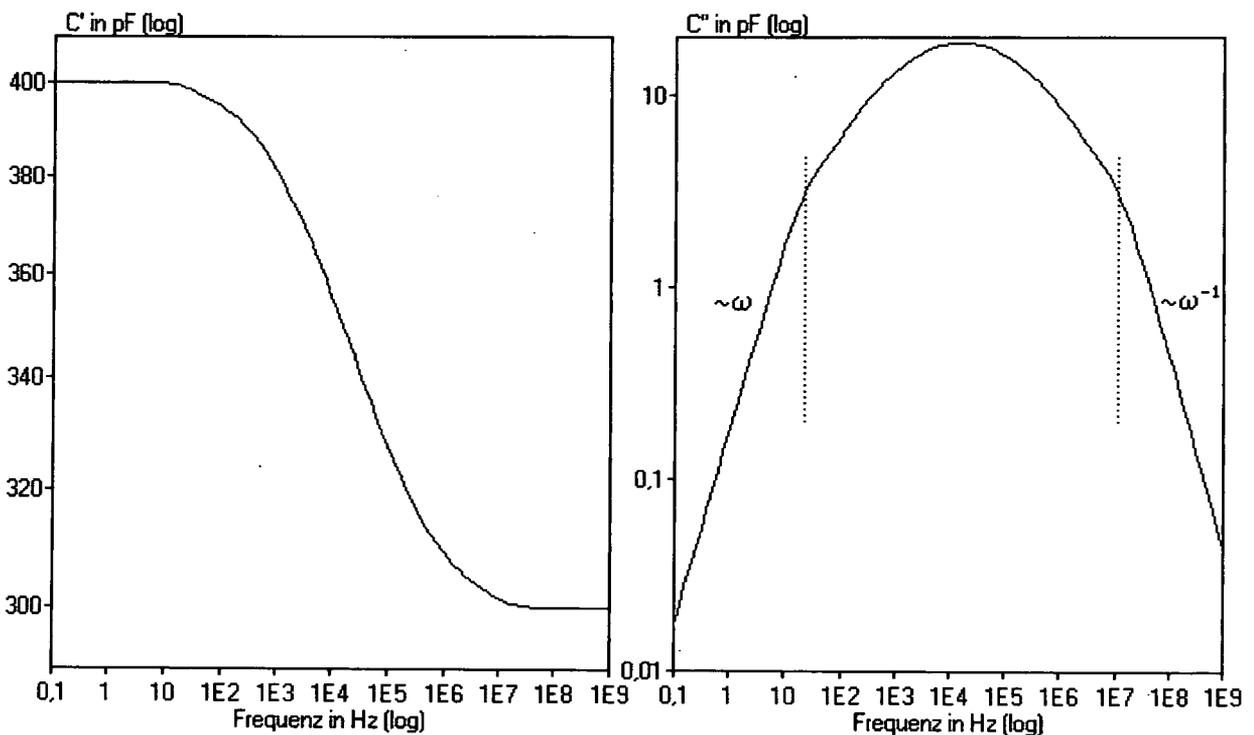


Abbildung 41: Komplexe Kapazität \underline{C} , berechnet mit dem Summenansatz mit Normalverteilung der Relaxationszeitkonstanten τ_k nach den Gleichungen 30, 31, 36 und 37 ($\tau_{\max} = 10^{-5}$ s, $A = 20$, $C_s = 400$ pF, $C_\infty = 300$ pF), Kapazität logarithmisch skaliert. Außerhalb der vertikalen punktierten Linien wird der Frequenzgang nur mehr durch die Flanken der äußersten Teilkurven bestimmt.

8.1.2 Teilfunktion ΔC_{-p} : Erweiterter Cole-Cole-Ansatz

8.1.2.1 Basismodell

Mit dem Ansatz nach K. S. Cole und R. H. Cole (siehe Gleichung 13) steht eine Funktion zur Verfügung, die für das gesamte Frequenzspektrum gilt und mit wenigen Parametern auskommt. Umgerechnet auf die komplexe Kapazität gilt:

$$\underline{C} = C_{\infty} + \frac{C_s - C_{\infty}}{1 + (j\omega\tau_o)^K} \quad (38)$$

Der Verlauf dieser Funktion ist aus Abbildung 42 ersichtlich, wobei das obere Diagramm den Frequenzgang von C' und C'' in linearer Skalierung der Kapazität darstellt, während im unteren Diagramm die Kapazität logarithmisch aufgetragen ist.

Letzteres Diagramm zeigt einen vergleichsweise schmalen gekrümmten Bereich in der Umgebung des Maximums von C'' , der zu beiden Seiten in Gerade mit der Steigung $+K$ bzw. $-K$ übergeht, wobei K der Exponent über $(j\omega\tau_o)$ ist.

Gegenüber dem idealen Debye-Verlauf ist beim Cole-Cole-Modell nicht der Bereich des Maximums verbreitert, sondern die (in der log-log-Darstellung geraden) Äste haben eine geringere Steigung. Es handelt sich also ebenfalls um einen sehr idealisierten Verlauf, der aber verglichen mit dem Normalverteilungsansatz (Abbildung 41) immerhin den Vorteil hat, daß die Steigung auch bei weit vom Maximum entfernten Frequenzen noch durch einen Parameter des Modells, eben K , bestimmt wird.

Für das hier angestrebte Ziel, eine - insbesondere auch als Teilfunktion eines Gesamtmodells geeignete - Funktion mit wenigen Parametern zu finden, stellt der Cole-Cole-Ansatz eine gute Ausgangsbasis dar. Bei Bedarf können auch (analog zur Summe von vielen Teilkurven mit Debye-Charakteristik) mehrere Cole-Cole-Kurven überlagert (summiert) werden, um ein flexibleres Modell mit immer noch verhältnismäßig wenigen Parametern zu erhalten.

Im Hinblick auf ein späteres Zusammenwirken mehrerer Teilfunktionen in einem kombinierten Modell, bei dem ein einzelner Polarisationsmechanismus nicht mehr die gesamte Kapazität (und damit auch nicht C_s), sondern lediglich einen Kapazitätsanteil ΔC bestimmt, wird ausgehend von Gleichung 38 ein Proportionalitätsfaktor a_p eingeführt, wobei für den Kapazitätsanteil $\Delta C = C_s - C_{\infty} = a_p \cdot C_{\infty}$ gilt.

Der Verlauf dieser Teilfunktion wird durch den Frequenzgang der Permittivität (siehe etwa Gleichung 13) bestimmt, auch wenn für die Simulation zweckmäßigerweise auf die komplexe Kapazität umgerechnet wird.

In analoger Weise werden ab nun der Cole-Cole-Exponent K in der Form K_p und die Relaxationszeitkonstante als τ_p geschrieben.

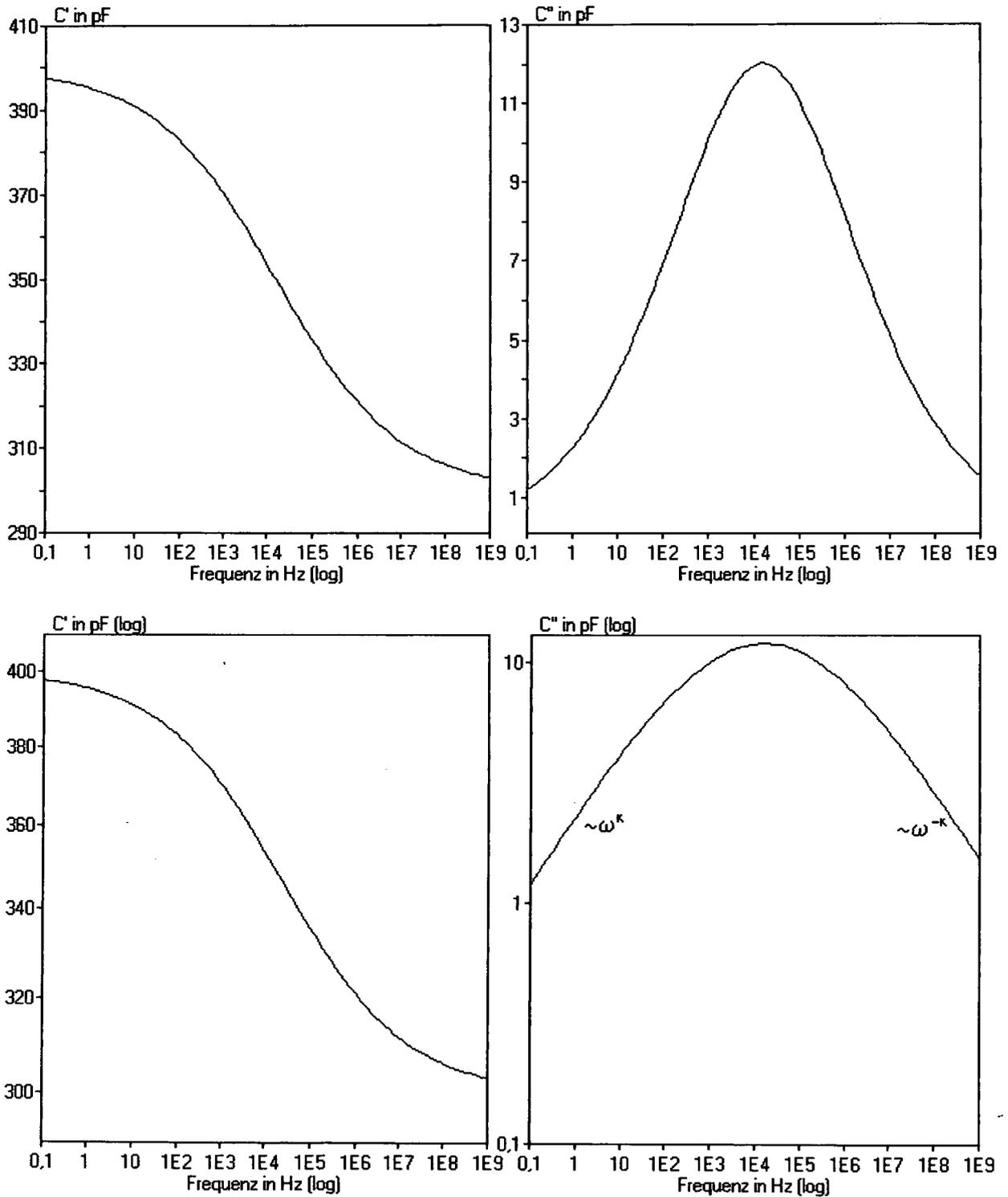


Abbildung 42: Komplexe Kapazität \underline{C} , berechnet mit dem Cole-Cole-Ansatz nach Gleichung 38 ($\tau_o = 10^{-5}$ s, $K = 0,3$, $C_s = 400$ pF, $C_\infty = 300$ pF), Kapazität linear (oben) bzw. logarithmisch (unten) skaliert.

Die gesamte Kapazität setzt sich dann aus der Summe von C_∞ und dem durch Polarisation bewirkten Zuwachs ΔC_p zusammen:

$$\underline{C} = C_\infty + \Delta C_p = C_\infty \cdot \left[1 + \frac{a_p}{1 + (j\omega\tau_p)^{K_p}} \right], \quad (39)$$

mit dem Realteil

$$C' = C_\infty + C_\infty \cdot \frac{a_p \cdot [1 + (\omega\tau_p)^{K_p} \cos K_p \frac{\pi}{2}]}{1 + 2(\omega\tau_p)^{K_p} \cos K_p \frac{\pi}{2} + (\omega\tau_p)^{2K_p}} \quad (40)$$

und dem Imaginärteil

$$C'' = C_\infty \cdot \frac{a_p \cdot (\omega\tau_p)^{K_p} \sin K_p \frac{\pi}{2}}{1 + 2(\omega\tau_p)^{K_p} \cos K_p \frac{\pi}{2} + (\omega\tau_p)^{2K_p}} \quad (41)$$

In C_∞ gehen in erster Linie die gemeinsamen Eigenschaften einer Probe ein, wie die Abmessungen oder Eigenheiten der Struktur oder der Pastenkombination, während a_p die Gewichtung für die Teilfunktion darstellt, im vorliegenden Fall also angibt, wie stark der betreffende Polarisierungseffekt den Gesamtverlauf beeinflusst.

In diese Funktion für den Frequenzgang der komplexen Kapazität soll nun auch die Temperaturabhängigkeit einbezogen werden.

Nach [4] ist ein (positiver) Temperaturkoeffizient der Kapazität vor allem bei Gläsern ausgeprägt, wo die für die Polarisierbarkeit verantwortlichen größeren Ionen wie Bi weniger von Gitterkräften beeinflusst werden als in Kristallen. Dies trifft auch auf die Glasphasen in Dickschichtpasten zu (vergleiche die Abbildungen 18c und 19c).

Die Temperaturabhängigkeit der gemessenen Kapazität resultiert im allgemeinen aus der Summenwirkung mehrerer physikalischer Einflüsse, dementsprechend können mehrere Parameter der Modellfunktion davon betroffen sein. Welche Einflüsse bei einzelnen Proben tatsächlich signifikant wirksam sind, kann mittels Modellrechnung festgestellt werden. Dazu wird als Beispiel eine Probe der Gruppe A, bei welcher ein Maximum des Imaginärteils auftritt, herangezogen (im folgenden kurz als Beispiel 1 bezeichnet, Meßresultate siehe Abbildung 28).

In jedem Fall ist die Relaxationszeitkonstante τ_p temperaturabhängig; sie steht mit der - infolge von Potentialbarrieren eingeschränkten - Bewegung der Ionen im Dielektrikum in Zusammenhang, wobei der Diffusionskoeffizient bzw. die Beweglichkeit mit steigender Temperatur zunehmen; dementsprechend sollte die Relaxationszeitkonstante sinken. Das stimmt mit der Beobachtung, daß das Maximum des Verlustfaktors bei steigender Temperatur in Richtung zu höheren Frequenzen versetzt wird, überein (Abbildung 28 und 29). Für einen solchen thermisch aktivierter Prozeß mit einer Aktivierungsenergie E_{τ_p} gilt

$$\tau_p(T) = \tau_{p0} \cdot \exp\left[\frac{E_{\tau_p}}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right], \quad (42)$$

wobei T_0 eine Bezugstemperatur ist, bei welcher $\tau_p(T) = \tau_{p0}$ wird.

Diese Schreibweise mit einer Bezugstemperatur ermöglicht es, eine Modellrechnung auch mit Daten durchzuführen, die nur bei einer einzigen Temperatur gemessen wurden, ohne daß dabei Redundanz zwischen einem Parameter und seiner Aktivierungsenergie auftreten würde. Außerdem können damit auf einfache Weise die einzelnen Parameter zum Beispiel bei Raumtemperatur (als Bezugstemperatur T_0) ermittelt oder umgekehrt für die Modellrechnung vorgegeben werden.

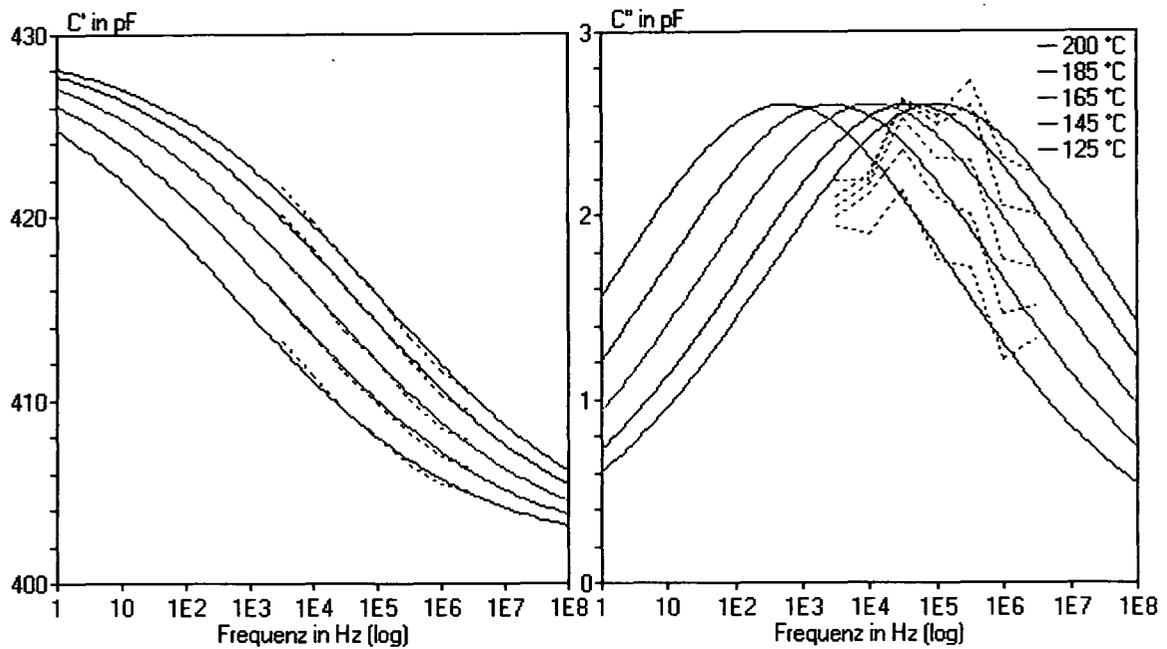
Abbildung 43 zeigt die Meßdaten und die daraus berechneten Modellkurven für Beispiel 1 (zur Modellrechnung siehe Abschnitt 5.4). Dabei wurden nur die Meßergebnisse bei höheren Temperaturen (125 °C bis 200 °C) berücksichtigt, wo der Imaginärteil von \underline{C} ausgeprägte Maxima zeigt. Aus diesem Grund wurde auch als Bezugstemperatur für temperaturabhängige Modellparameter - das betrifft in diesem Fall nur τ_{po} - der Wert $T_0 = 200$ °C gewählt.

Die Tabelle unter der Abbildung gibt die berechneten Modellparameter an. Zusätzlich sind die Standardfehler dieser Parameter enthalten, die aber lediglich abgeschätzt werden konnten, da die Meßdaten keine Standardabweichung aufweisen (eine Mittelung der Ergebnisse mehrerer Substrate war aufgrund zu großer Exemplarstreuung nicht zielführend, siehe Abschnitt 5.4). Die zur Abschätzung der Standardfehler erforderlichen Ersatzwerte für die Streuung der Meßdaten wurden aus den Differenzen zwischen Meßdaten und Modellkurven berechnet [44]. Bei den nachfolgenden Abbildungen werden die Standardfehler nur angegeben, wenn sie für die Beurteilung des Resultats der Modellrechnung von Bedeutung sind. Hohe Standardfehler treten nämlich im allgemeinen dann auf, wenn zwei (oder mehr) Parameter der Modellfunktion einen (nahezu) gleichen Einfluß auf das Rechenergebnis ausüben (Redundanz der Parameter). Solche Redundanzen können beseitigt werden, indem einzelne Parameter aus der Modellfunktion entfernt oder auf einem konstanten Wert gehalten werden.

Vergleicht man die Modellkurven mit den Meßdaten, so zeigt sich, daß Realteil und Imaginärteil von \underline{C} , die durch die Kramers-Kronig-Relationen verknüpft sind, quantitativ bereits gut zusammenpassen. Auch die Verschiebung der Kurven im Imaginärteil zufolge $\tau_p(T)$ stimmt mit jener im Realteil überein, wobei sich die Modellrechnung beim Imaginärteil vorwiegend auf die höherfrequenten (rechten) Flanken des Verlaufs stützt, denen die überwiegende Anzahl der Meßwerte angehört.

Allerdings ist mit diesem Modell noch keine vollständige Beschreibung des Frequenzgangs möglich, da die Höhe des Maximums bei allen Temperaturen gleich bleibt. $\tau_p(T)$ bewirkt nur eine Verschiebung des gesamten Verlaufs entlang der Frequenzachse, so daß bei niedrigen Temperaturen jene Kurventeile in den Meßfrequenzbereich gelangen, die bei hohen Temperaturen darüber (im Diagramm rechts außerhalb des dargestellten Bereichs) liegen.

Im übrigen kann angesichts der relativ großen Störungen, die dem Imaginärteil bei den hier vorliegenden Meßdaten überlagert sind, nicht ohne weiteres behauptet werden, daß ein Modellansatz nach Abschnitt 8.1.2 besser die Meßdaten beschreibt als ein Modell nach Abschnitt 8.1.1; letzteres hätte aber zusätzliche Nachteile wegen der temperaturbedingten Verschiebung des Frequenzganges, durch welche die „geraden“ Außenbereiche des Modellverlaufs in den Bereich der Meßfrequenzen verlagert werden können.



Pasten (Beispiel 1)	Dielektrikumspaste Heraeus IP 9117, Leiterpaste DuPont 5723 (Au)	
Darstellung	Meßwerte strichliert verbunden, Modellkurven durchgezogen	
Modell	$\underline{C} = C_{\infty} + \Delta C_p$ (Gleichungen 39 bis 42) Polarisationsansatz mit Aktivierungsenergie E_{τ_p}	
Parameter	Wert ($T_0 = 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$)	Standardfehler (Schätzwert)
C_{∞}	401,7 pF	$5,812 \cdot 10^{-13}$ pF
a_p	0,07	$4,211 \cdot 10^{-5}$
$\tau_{p0} = \tau_p(T_0)$	1,608 μs	$4,730 \cdot 10^{-7}$ μs
E_{τ_p}	$1,802 \cdot 10^{-19}$ J = 1,125 eV	$1,984 \cdot 10^{-41}$ J
K_p	0,233	$4,543 \cdot 10^{-4}$

Abbildung 43: Modellansatz mit temperaturabhängiger Zeitkonstante $\tau_p(T)$.
 Meßdaten beschränkt auf die höheren Temperaturen (125 °C bis 200 °C), bei welchen das Maximum in C'' besonders ausgeprägt ist.

8.1.2.2 Diskussion und zusätzliche Erweiterungen

Trotz der - vor allem beim Realteil - guten Übereinstimmung mit den Meßdaten ist ersichtlich, daß für ein genaueres Modell zusätzliche Erweiterungen erforderlich sind, die im folgenden erörtert werden:

Eine temperaturbedingte Erhöhung des Relaxationsmaximums (siehe den Imaginärteil der komplexen Kapazität C) kann dadurch entstehen, daß die Polarisation mit der Temperatur steigt, was etwa durch eine zunehmende Anzahl der beteiligten Ladungsträger erklärt werden kann. Beispielsweise könnten bei einer Erhöhung der Temperatur zusätzliche Ladungsträger generiert werden und zur Polarisation beitragen. Dabei handelt es sich wieder um einen thermisch aktivierten Prozeß. Die Stärke des Polarisationseffekts wird im Modell durch den Koeffizienten a_p repräsentiert, für den nun ebenfalls ein Ansatz mit einer Aktivierungsenergie E_{a_p} getroffen wird:

$$a_p(T) = a_{p0} \cdot \exp\left[-\frac{E_{a_p}}{k}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]. \quad (43)$$

Ein weiterer temperaturabhängiger Effekt ist eine Verringerung der Dispersion mit steigender Temperatur (siehe auch [28]). Das bedeutet für das Modell, daß K_p bei höheren Temperaturen größer wird, wobei aus physikalischen Überlegungen nur Werte unterhalb von 1 sinnvoll sind. Empirisch hat sich gezeigt, daß hier ebenfalls ein Exponentialterm, nämlich

$$K_p(T) = K_{p0} \cdot \exp\left[-\frac{\Delta E_{K_p}}{k}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad (44)$$

angesetzt werden kann, obwohl dies zunächst unpassend scheint, da K_p immerhin selbst einen Exponenten darstellt. Allerdings bestimmt K_p auch die Steigung der beiden Kurvenäste bei logarithmischer Skalierung und ist damit ein Maß für die („logarithmische“) Bandbreite des Frequenzgangs. Denkt man sich anstelle des Cole-Cole-Verlaufs einen äquivalenten Summenansatz von Debye-Kurven mit verteilten Relaxationsfrequenzen, dann entspricht eine Änderung der Bandbreite einem „Auseinanderziehen“ der einzelnen Debye-Kurven entlang der Frequenzachse, was wiederum auf unterschiedliche Aktivierungsenergien für die einzelnen τ_k der Teilkurven hindeutet. Das Ausmaß des „Auseinanderziehens“ wird durch die Differenz dieser Aktivierungsenergien bestimmt. Zumindest für eine geringe Temperaturabhängigkeit der Bandbreite ist daher der näherungsweise Ansatz von Gleichung 42 mit einer Energiedifferenz ΔE_{K_p} gerechtfertigt, wobei aber sicherzustellen ist, daß im gesamten Temperaturbereich die Bedingung $0 < K_p < 1$ erfüllt bleibt. Wenn - bei positiver Energiedifferenz ΔE_{K_p} - der Exponent K_p mit steigender Temperatur größer wird, was steilere Flanken beim Frequenzgang bewirkt, steigt zugleich die Höhe des Maximums an (vergleiche Abbildung 6a), was aber durch Anpassen von a_p wieder ausgeglichen werden kann. Gleiches gilt bei negativer Energiedifferenz ΔE_{K_p} , bei der der Kurvenverlauf mit steigender Temperatur flacher wird.

Betrachtet man schließlich den Realteil der komplexen Kapazität in Abbildung 43, insbesondere den höchsten Frequenzbereich, so scheint sogar C_∞ eine Temperaturabhängigkeit aufzuweisen, obwohl die eigentlich durch diesen Parameter repräsentierten hochfrequenten

Polarisationsmechanismen temperaturunabhängig sind (Abschnitt 3.2). Dies kann so erklärt werden, daß auch bei Frequenzen oberhalb des Meßbereiches immer noch Relaxationseffekte auftreten, die den beobachteten Imaginärteil der Kapazität nur dann erhöhen, wenn ihre Relaxationsfrequenz nahe dem Meßbereich liegt, während eine Beeinflussung des Realteils aber in jedem Fall erfolgt. Dies kann mittels eines temperaturabhängigen C_∞ berücksichtigt werden, wobei wieder ein Ansatz mit einer Aktivierungsenergie anwendbar ist. Der Einfluß der thermischen Ausdehnung auf die Kondensatorabmessungen und damit auf die Kapazitätswerte geht ebenfalls in $C_\infty(T)$ ein, bleibt aber in der Praxis aufgrund des geringen Ausdehnungskoeffizienten von etwa 10^{-5} K^{-1} (Keramik) bis 10^{-6} K^{-1} (Glas) [20] gegenüber dem Exponentialterm vernachlässigbar.

Somit lautet der Ansatz:

$$C_\infty(T) = C_{\infty 0} \cdot \exp\left[-\frac{E_{C_\infty}}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]. \quad (45)$$

Insgesamt sind bei diesem Modell nach Gleichung 40 bis 45 also bis zu vier Parameter und vier ihnen zugeordnete Aktivierungsenergien zu berechnen (siehe Tabelle 10).

	Parameter	Wert bei T_0	Aktivierungsenergie
$C_\infty(T)$	Grenzwert der Kapazität bei höchsten Frequenzen	$C_{\infty 0}$	E_{C_∞}
$a_p(T)$	Proportionalitätsfaktor (Gewichtung)	a_{p0}	E_{a_p}
$\tau_p(T)$	Relaxationszeitkonstante	τ_{p0}	E_{τ_p}
$K_p(T)$	Exponent von $j\omega\tau_p$ (bewirkt flacheren Frequenzgang)	K_{p0}	ΔE_{K_p}

Tabelle 10: Übersicht über die Parameter des erweiterten Cole-Cole-Modells

$$\underline{C} = C_\infty(T) + \Delta \underline{C}_p(T).$$

Tabelle 11 bietet einen Vergleich der Ergebnisse, die mit unterschiedlichen Kombinationen von Parametern erzielt wurden. Nur jene Parameter, für die in der Tabelle ein Wert angegeben ist, waren in der jeweiligen Modellvariante enthalten. Als Bewertungsfunktion diente dabei die - ungewichtete - Summe der Fehlerquadrate (also die quadratischen Abweichungen von Meßdaten und berechneten Daten), da von den Meßdaten wie erwähnt keine verwertbaren Standardabweichungen vorliegen.

Parameter (mit $T_0 = 200 \text{ }^\circ\text{C}$)								Bewertung
C_{∞} [pF]	$E_{C_{\infty}}$ [eV]	a_{po}	E_{a_p} [eV]	τ_{po} [μs]	E_{τ_p} [eV]	K_{po}	ΔE_{Kp} [eV]	[$\cdot 10^{-24}$]
401,7	-	0,07	-	1,608	1,125	0,233	-	3,93
401,9	-	0,067	0,038	1,164	0,862	0,255	-	3,24
405,4	0,001	0,052	0,051	1,838	0,438	0,33	-	2,34
403,4	-	0,063	0,11	1,848	0,422	0,267	-0,069	2,54
405,7	0,002	0,05	-	1,67	0,597	0,345	0,048	2,59
405	0,001	0,055	0,091	2,088	0,336	0,308	-0,043	2,21

Tabelle 11: Modell $\underline{C} = C_{\infty}(T) + \Delta\underline{C}_p(T)$ nach den Gleichungen 39 bis 45:
Vergleich unterschiedlicher Kombinationen von Parametern anhand der in Abbildung 43 dargestellten Meßdaten. Zur Bewertung wurde die ungewichtete Summe der Fehlerquadrate herangezogen, eine niedrigere Bewertung bedeutet bessere Annäherung an die Daten.

Es zeigt sich, daß mit mehr Parametern selbstverständlich eine bessere Annäherung an die Meßdaten erzielt werden kann. Dabei ist eine große Verbesserung allein dadurch zu erreichen, daß die temperaturabhängige Höhe des Maximums im Imaginärteil von \underline{C} berücksichtigt wird, wozu vor allem E_{a_p} , die Aktivierungsenergie von $a_p(T)$, im Modell benötigt wird.

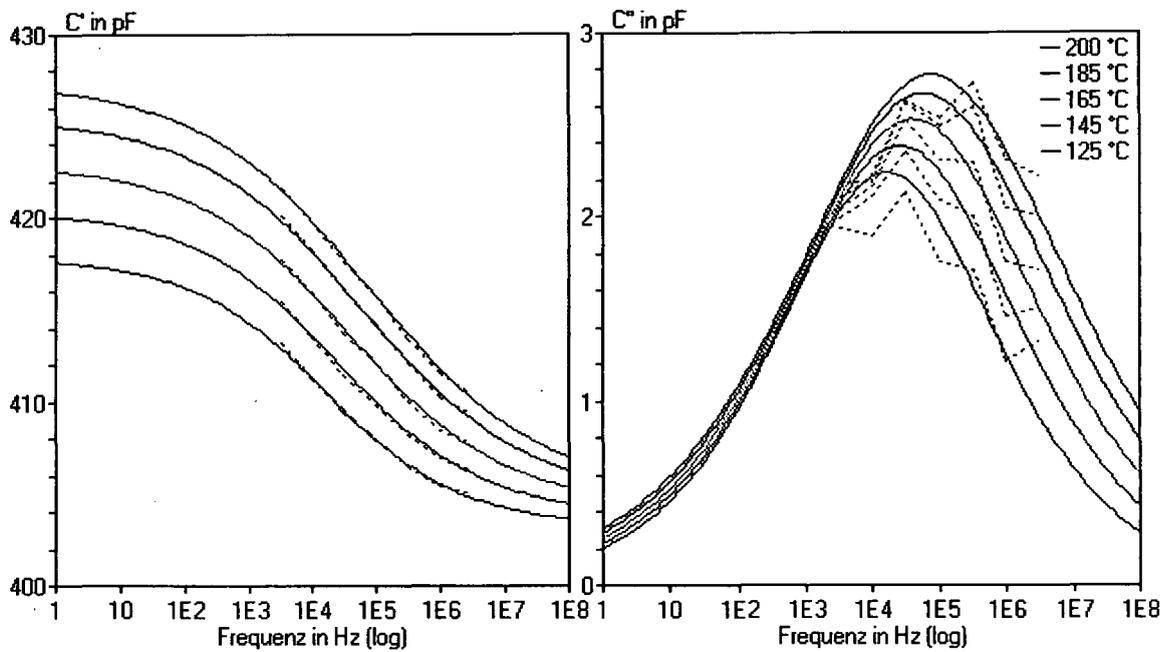
Dabei fällt auf, daß E_{τ_p} bei Modellvarianten mit wenigen Parametern größer ist, offenbar weil in E_{τ_p} der Einfluß anderer Aktivierungsenergien versteckt enthalten ist. Insbesondere hat die durch E_{τ_p} beeinflusste Verschiebung der C' -Verläufe entlang der Frequenzachse jeweils auch eine vertikale Verschiebung bei den einzelnen Meßfrequenzen zur Folge, so daß etwa eine temperaturabhängige Amplitudenänderung der Meßwerte in Ermangelung besser geeigneter Modellparameter nur über die Aktivierungsenergie E_{τ_p} simuliert werden kann.

Bezieht man jedoch weitere Aktivierungsenergien, insbesondere E_{a_p} , in den Modellansatz ein, so erhält man entsprechend geringere, aber wohl zuverlässigere Werte für E_{τ_p} , die für eine Zuordnung der an der Polarisation beteiligten Ladungsträger zu bestimmten Materialarten (wie Glas, Keramik) geeignet sein können (siehe [26]).

Außerdem stellt E_{τ_p} einen guten Vergleichsparameter zwischen unterschiedlichen Probencharakteristika dar, dessen Verfälschung - durch das Zusammenfassen mehrerer Einflüsse - vermieden werden sollte. Es erscheint daher gerechtfertigt, zur Beschreibung des gesamten Frequenzganges auch solche Parameter bzw. Aktivierungsenergien heranzuziehen, die nicht so leicht physikalisch gedeutet werden können (wie ΔE_{K_p} , die als Differenzgröße auch negativ werden kann, wie Tabelle 11 zeigt).

Abbildung 44 zeigt jene Modellvariante mit allen vier Aktivierungsenergien, mit der die beste Bewertung erzielt werden konnte.

Die in Abbildung 44 nicht dargestellten Meßwerte der gleichen Probe bei niedrigen Temperaturen (vergleiche Abbildung 28) zeigen einen Verlauf, der nicht durch das temperaturabhängige Maximum erklärt werden kann: Da bei Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur das Maximum des C'' -Verlaufs durch den Einfluß von E_{τ_p} zu niedrigsten Frequenzen verschoben ist, sollte der Imaginärteil der Kapazität innerhalb des Meßfrequenzbereichs nahe bei Null liegen; aber sogar bei -55 °C zeigt der Frequenzgang des Realteils C' etwa die gleiche (negative) Steigung wie bei höheren Temperaturen. Infolge der Kramers-Kronig-Relationen dürfen daher die diesem C' -Verlauf zugeordneten C'' -Werte nicht einfach als Null, wenn auch mit überlagerten Störungen, angesehen werden. Offenbar liegt bei diesen niedrigen Temperaturen ein zusätzlicher Effekt vor, für den erst ein erweitertes Modell, das mehrere Ansätze kombiniert, zutreffende Ergebnisse liefern kann.



Pasten (Beispiel 1)	Dielektrikumspaste Heraeus IP 9117, Leiterpaste DuPont 5723 (Au)			
Darstellung	Meßwerte strichliert verbunden, Modellkurven durchgezogen			
Modell	$\underline{C} = C_{\infty}(T) + \Delta \underline{C}_p(T)$ (Gleichungen 39 bis 45) Polarisationsansatz mit vier Aktivierungsenergien			
Parameter	Wert bei $T_0 = 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$		Aktivierungsenergie	
$C_{\infty}(T)$	C_{∞}	405 pF	$E_{C_{\infty}}$	$1,556 \cdot 10^{-22} \text{ J} = 0,001 \text{ eV}$
$a_p(T)$	a_{po}	0,055	E_{a_p}	$1,465 \cdot 10^{-20} \text{ J} = 0,091 \text{ eV}$
$\tau_p(T)$	τ_{po}	2,088 μs	E_{τ_p}	$5,38 \cdot 10^{-20} \text{ J} = 0,336 \text{ eV}$
$K_p(T)$	K_{po}	0,308	ΔE_{K_p}	$-6,922 \cdot 10^{-21} \text{ J} = -0,043 \text{ eV}$

Abbildung 44: Erweiterter Modellansatz mit vier Aktivierungsenergien; sonst wie Abbildung 43.

8.2 Modellansätze für leitfähigkeitsbedingte Anteile

Während eine frequenzunabhängige Leitfähigkeit σ_0 lediglich einen zu $1/\omega$ proportionalen Verlauf in C'' bewirkt und C' nicht beeinflusst (siehe Gleichung 22), wird bei Leitfähigkeitsmessungen an realen Proben häufig ein Frequenzgang $\sigma(\omega)$ beobachtet [5, 8]. Diese frequenzabhängige Leitfähigkeit hat nicht nur einen vom $1/\omega$ -Verlauf abweichenden Imaginärteil C'' zur Folge, sondern infolge der Kramers-Kronig-Relationen wird auch der Realteil C' beeinflusst. Im folgenden soll daher nicht nur die Leitfähigkeit $\sigma(\omega)$ für sich alleine betrachtet werden, sondern wie zuvor die gesamte komplexe Kapazität \underline{C} .

8.2.1 Empirischer Modellansatz ausgehend von \underline{M}

Nach [9] zeigt sich die Leitfähigkeit des Dielektrikums im komplexen Modulus $\underline{M} = 1/\underline{\varepsilon}$, besonders deutlich, weil dessen Imaginärteil $M''(\omega)$ dann einen Verlauf mit einem Maximum aufweist (siehe Abschnitt 3.3). Dieses Maximum liegt dort, wo der für $\omega \rightarrow 0$ ansteigende Imaginärteil $\varepsilon_r'' \sim 1/\omega$ größer wird als der Realteil ε_r' (vergleiche Abbildung 8).

Die Umrechnungsformeln ausgehend von ε_r' und ε_r'' lauten:

$$M' = \frac{\varepsilon_r'}{\varepsilon_r'^2 + \varepsilon_r''^2}, \quad (46)$$

$$M'' = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'^2 + \varepsilon_r''^2}. \quad (47)$$

Bei sehr niedrigen Frequenzen (wo $\varepsilon_r''^2 \gg \varepsilon_r'^2$ gilt) ergibt sich $M'' \sim 1/\varepsilon_r'' \sim \omega$, während bei Frequenzen weit oberhalb des Maximums $M'' \sim \varepsilon_r'' \sim 1/\omega$ gilt.

Bei den bisherigen Modellansätzen war $\underline{\varepsilon}_r$ durch \underline{C} ersetzt worden, weil der Abstand der Elektroden - und damit C_0 - nicht exakt bekannt ist; im folgenden wird in gleicher Weise anstelle von \underline{M} die proportionale Größe $\underline{M}/C_0 = 1/\underline{C}$ angesetzt, die sich vollständig aus den Meßdaten ermitteln läßt. Diese Größe wurde auch bereits zur qualitativen Analyse der Meßergebnisse herangezogen (Abschnitte 7.2.2 bis 7.2.4, Abbildungen 35 bis 37, Tabelle 6).

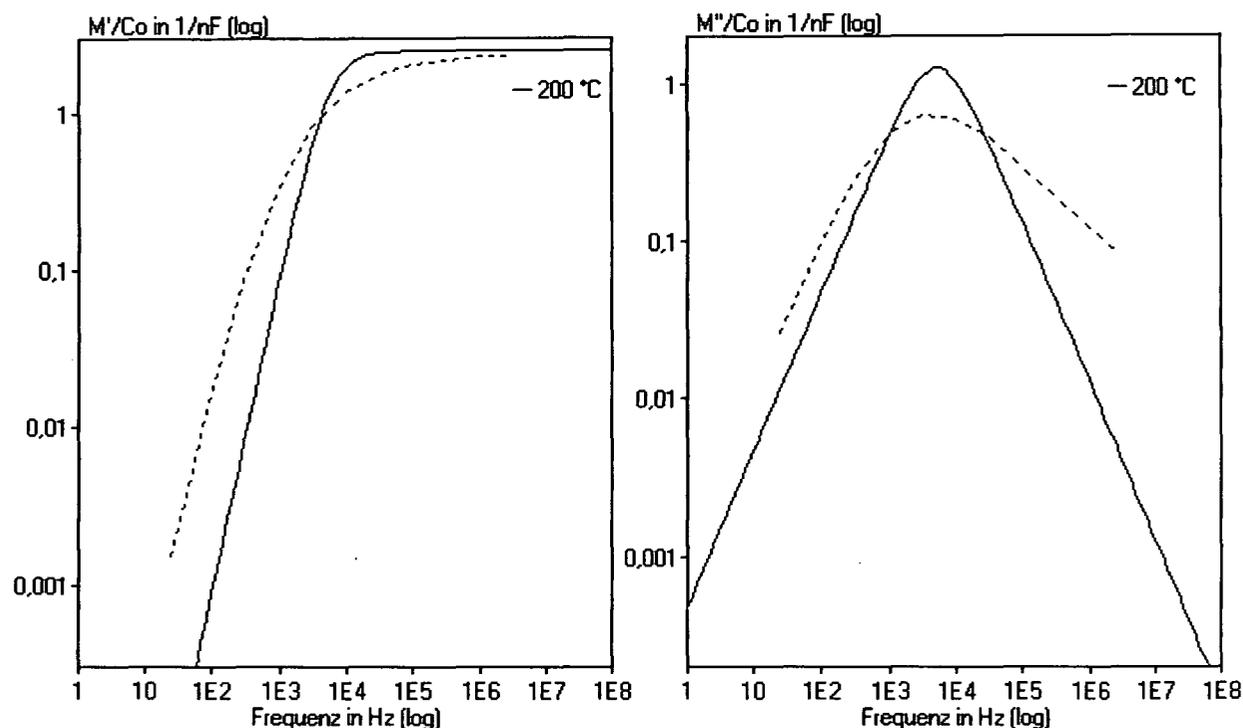
Aus Gleichung 25 folgt

$$\frac{\underline{M}}{C_0} = \frac{1}{\underline{C}} = \frac{M_\infty}{C_0} \cdot \frac{j\omega\tau_l}{1+j\omega\tau_l} = \frac{1}{C_\infty} \cdot \frac{j\omega\tau_l}{1+j\omega\tau_l}. \quad (48)$$

M_s wurde hierbei durch M_∞ ersetzt, um den Zusammenhang zu ε_∞ zu verdeutlichen. τ_l erhielt den Index l zur Unterscheidung dieser leitfähigkeitsbedingten Zeitkonstante von dem in Abschnitt 8.1 verwendeten τ_p .

Die Meßdaten einer Probe mit hoher Leitfähigkeit (vergleiche Abbildung 32 und 33), die im folgenden als Beispiel 2 bezeichnet wird, weisen tatsächlich ein solches Maximum im Frequenzgang von M'' auf. Abbildung 45 zeigt allerdings, daß dessen Breite auf der Frequenzachse größer als im idealen Fall (Gleichung 48) ist.

In den folgenden Abschnitten werden unterschiedliche Modellansätze für diesen realen Frequenzgang untersucht.



Pasten (Beispiel 2)	Dielektrikumpaste EMCA C 8300, Leiterpaste ESL 9912-A (Ag)
Darstellung	Meßwerte strichliert verbunden Modellkurven durchgezogen
Modell	„ideales“ M'' -Maximum (Gleichung 48)
Parameter	Wert
C_∞	400 pF
τ_l	30 μ s

Abbildung 45: Frequenzgang von M/C_o (siehe Text) mit Modellansatz für „ideales“ Maximum in M'' .

8.2.2 Flacherer Verlauf um das Maximum von $\text{Im } \underline{M}$

Für den Modulus \underline{M} kann, wie zuvor beim Polarisationsanteil, ein empirischer Modellansatz mit einem breiteren Maximum in M'' gefunden werden, indem die frequenzabhängigen Terme um einen Exponenten K_I ergänzt werden:

$$\underline{M} = M_\infty \cdot \frac{(j\omega\tau_I)^{K_I}}{1 + (j\omega\tau_I)^{K_I}} \quad \text{bzw.} \quad \underline{M}/C_0 = \frac{1}{\underline{C}} = \frac{1}{C_\infty} \cdot \frac{(j\omega\tau_I)^{K_I}}{1 + (j\omega\tau_I)^{K_I}} \quad (49)$$

Dabei bedeutet $M_\infty = \frac{1}{\varepsilon_\infty}$ den hochfrequenten Grenzwert von \underline{M} , und τ_I ist wieder eine dielektrikumsspezifische Zeitkonstante. Es folgt:

$$\underline{\varepsilon}_r = \frac{1}{M_\infty} \cdot \left[1 + \frac{1}{(j\omega\tau_I)^{K_I}} \right] = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_\infty}{(j\omega\tau_I)^{K_I}} \quad (50)$$

$$C' = C_\infty + \frac{C_\infty \cdot \cos K_I \frac{\pi}{2}}{(\omega\tau_I)^{K_I}} \quad (51)$$

$$C'' = \frac{C_\infty \cdot \sin K_I \frac{\pi}{2}}{(\omega\tau_I)^{K_I}} \quad (52)$$

Die Zeitkonstante τ_I wird auch hier wieder temperaturabhängig angesetzt, da sich die Beweglichkeit der Ladungsträger mit der Temperatur ändert:

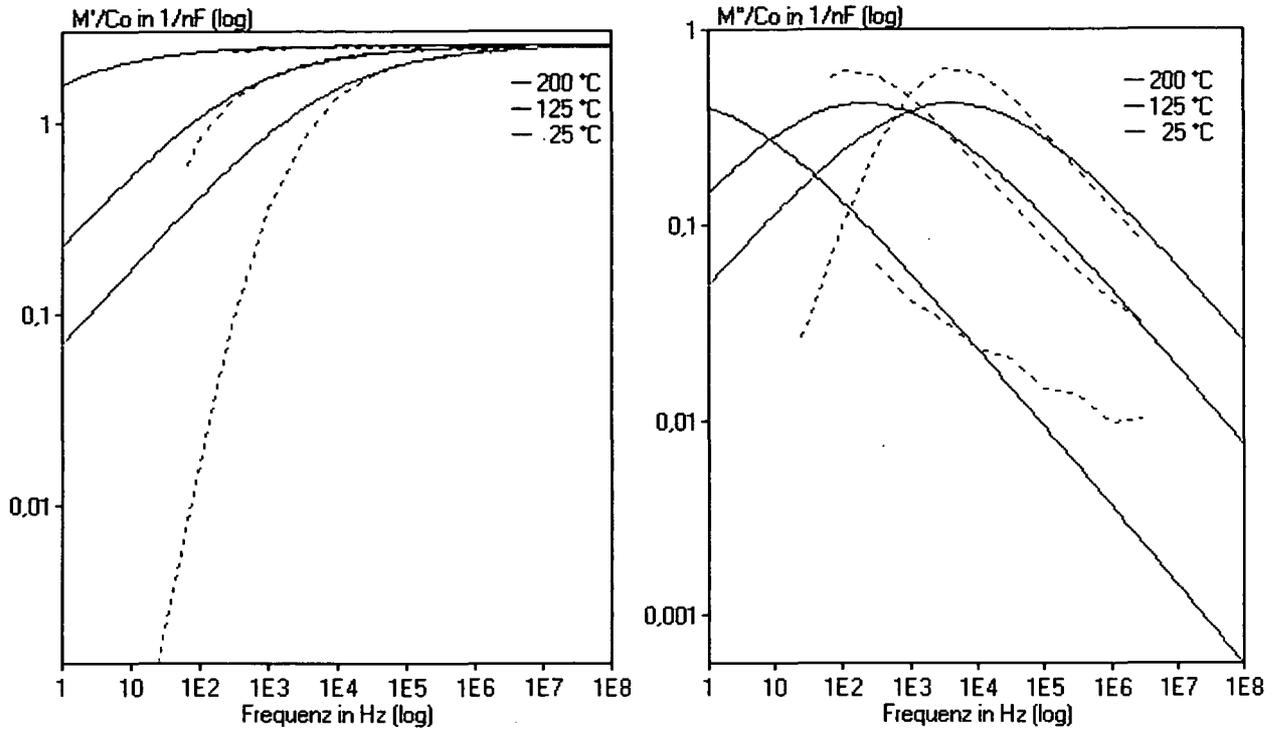
$$\tau_I(T) = \tau_{I0} \cdot \exp\left[\frac{E_{\tau_I}}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (53)$$

Die Abbildungen 46 und 47 zeigen die Meßdaten von Beispiel 2 und die zugehörigen Modellkurven bei Temperaturen zwischen 25 °C und 200 °C.

Bei der Modellrechnung wurden hier den einzelnen Meßwerten y_i jeweils Schätzwerte der Standardabweichung σ_i zugeordnet, da sich sonst die Rechnung aufgrund des großen Wertebereiches nur an den höchsten Meßwerten orientieren würde. Näherungsweise wurden alle $\sigma_i = y_i$ gewählt, weil die Standardabweichung eines Meßwertes insbesondere von dessen Größenordnung abhängt und für die Modellrechnung nur die Relationen der einzelnen σ_i zueinander wesentlich sind.

Der Frequenzgang der Modellfunktion weist in M'' zu den beiden Seiten des Maximums zwei Äste auf, die in der doppelt logarithmischen Darstellung gerade sind (Abbildung 46). Die durch die Zeitkonstante τ_I bestimmte Lage des Maximums auf der Frequenzachse stimmt mit den Meßdaten gut überein.

Bei den niedrigeren Frequenzen zeigen sich jedoch größere Abweichungen des Modells, die auch beim Realteil M' und bei den in Abbildung 47 dargestellten Frequenzgängen deutlich werden, abgesehen von C' , dessen gemessener Verlauf vom Modell vergleichsweise gut nachgebildet wird.



Pasten (Beispiel 2)	Dielektrikumpaste EMCA C 8300, Leiterpaste ESL 9912-A (Ag)
Darstellung	Meßwerte strichliert verbunden Modellkurven durchgezogen
Modell	Ansatz mit flacherem M'' -Maximum (Gleichungen 51 bis 53) Gewichtung der Meßdaten: $\sigma_i = y_i$
Parameter	Wert ($T_0 = 200 \text{ °C}$)
C_∞	393,7 pF
$\tau_{l0} = \tau(T_0)$	37,4 μs
E_{τ_l}	$1,05 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 0,65 \text{ eV}$
K_l	0,404

Abbildung 46: Frequenzgang von \underline{M}/C_0 mit einem flacheren Verlauf des Maximums von M'' .

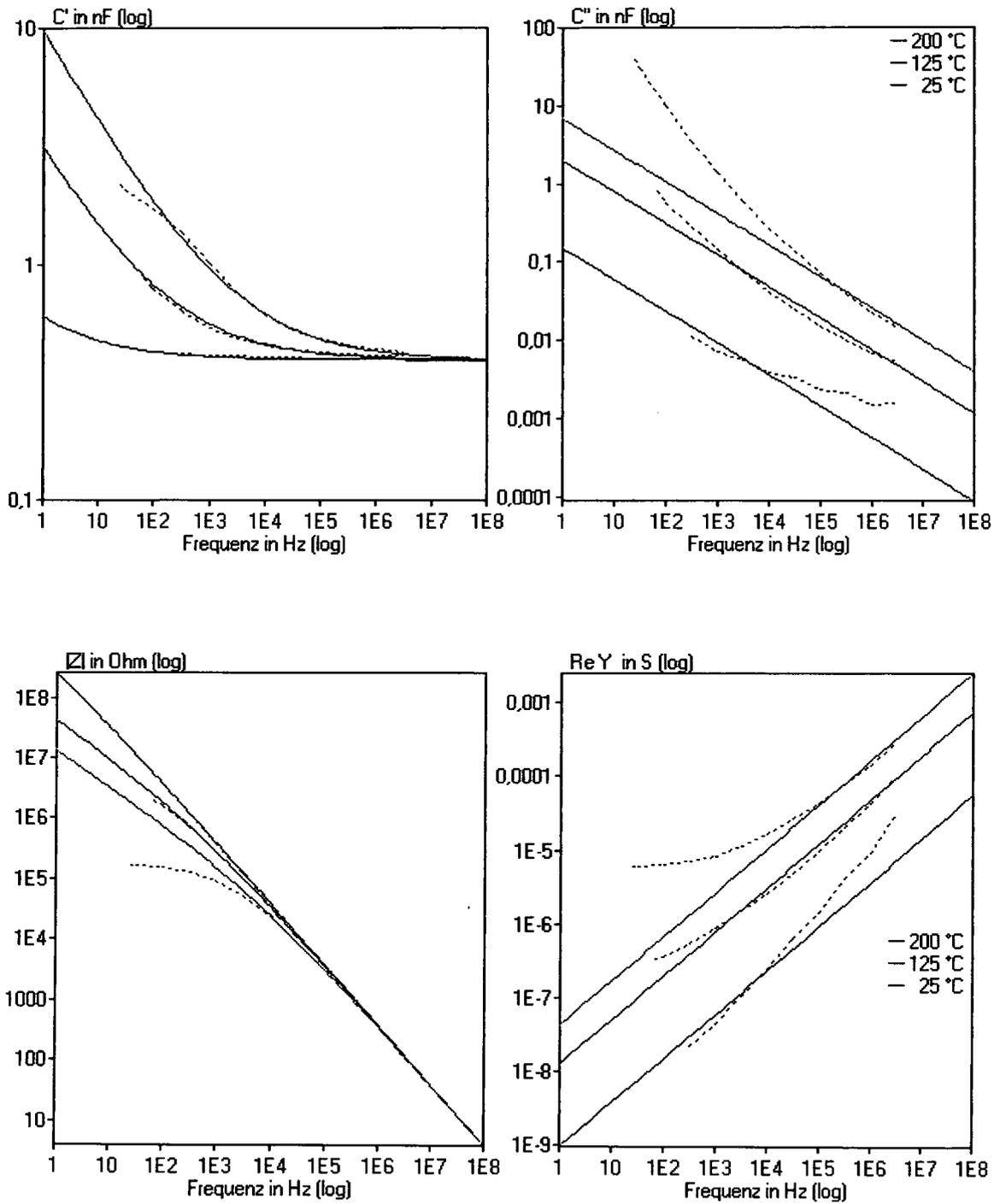


Abbildung 47: Oben: Frequenzgang des Real- und Imaginärteils von \underline{C} ,
 unten: Frequenzgang von $|\underline{Z}|$ und $\text{Re } \underline{Y}$,
 sonst wie Abbildung 46 (Meßwerte strichliert verbunden).

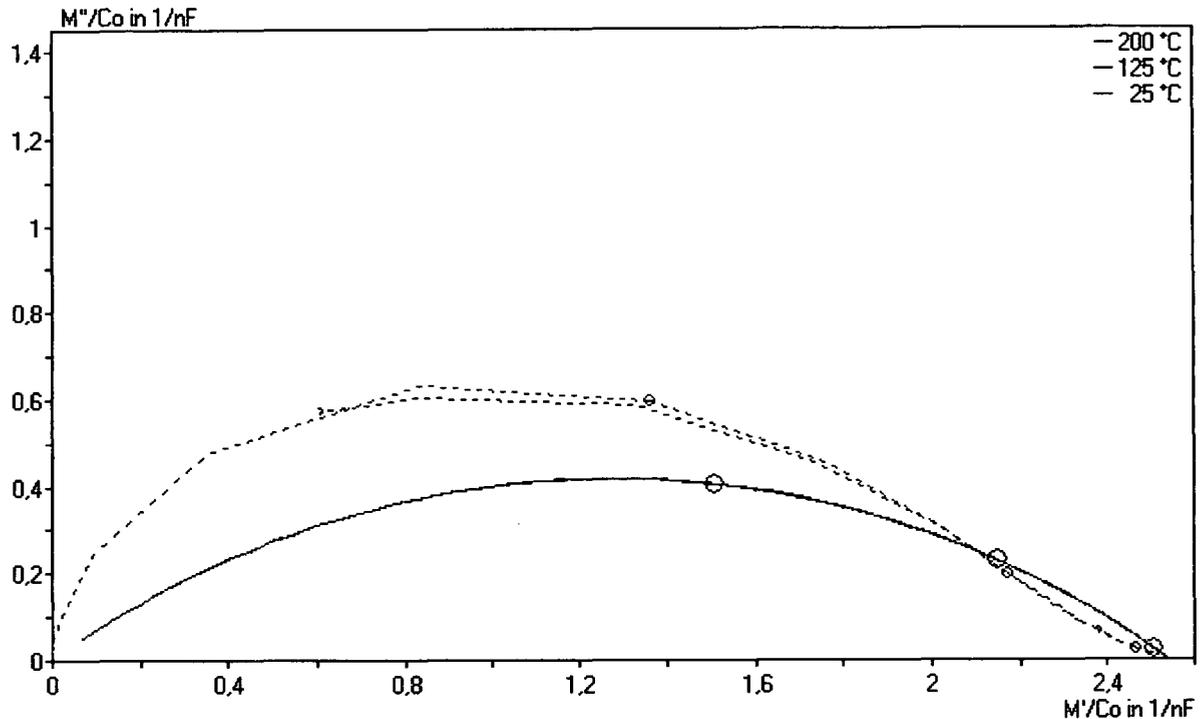


Abbildung 48: M/C_0 -Ortskurve, sonst wie Abbildung 46 (Meßwerte strichliert).

Ringsymbole bezeichnen die Werte bei einer Frequenz von 10 kHz.

Diese Abweichungen zeigen sich beispielsweise dadurch, daß der Modellverlauf von C'' in der doppelt logarithmischen Darstellung gerade ist, während die gemessenen Daten deutlich gekrümmte Kurven ergeben. Die C'' -Geraden des Modells approximieren dabei nur bei einer bestimmten Frequenz den gemessenen Verlauf: Wird anstelle von $\sigma_i = y_i$ ein anderer Schätzwert für die Standardabweichung verwendet, wird also die Gewichtung der Meßdaten verändert, dann legen sich diese Geraden an einer anderen Stelle tangential an die Meßdaten von C'' an. Eine Simulation des gesamten gemessenen Frequenzgangs ist mit diesem Modellverlauf nicht einmal qualitativ möglich.

Die erwähnte Krümmung im gemessenen Frequenzgang hat auch in den anderen Diagrammen ihre Entsprechung, so ist etwa der aus den Meßwerten berechnete Frequenzgang von M'' um das Maximum herum nicht symmetrisch, sondern auf der höherfrequenten Seite weitaus flacher (Abbildung 46). Die Ortskurve (Abbildung 48) zeigt ebenfalls eine deutliche Abweichung des symmetrischen Modells von den Probandaten.

Ein anderes Phänomen im Verlauf der Meßdaten wird hingegen sehr wohl durch das Modell wiedergegeben: Zugleich mit der Verflachung des M'' -Maximums durch den analog zum Cole-Cole-Modell eingeführten Exponenten K_i ändert sich nämlich auch der Verlauf von C

bzw. $\underline{\varepsilon}$ insofern, als nun dessen Realteil nicht mehr unabhängig vom Imaginärteil ist (Abbildung 47 oben): Bei einem "idealen" M'' -Maximum wäre der Realteil der komplexen Kapazität konstant gewesen, völlig unbeeinflusst vom stark frequenzabhängigen Imaginärteil, auf welchen sich die ohmschen Verluste - zufolge der Leitfähigkeit - allein ausgewirkt hätten (vergleiche Abbildung 8). Im vorliegenden Fall jedoch zeigt der Realteil C' einen abfallenden Verlauf, der sich bei höheren Frequenzen asymptotisch dem Wert C_∞ nähert.

Dieser frequenzabhängige Realteil der komplexen Kapazität stimmt gut mit den Meßdaten überein. Ein derartiger Zusammenhang zwischen Real- und Imaginärteil, für den jedenfalls die Kramers-Kronig-Relationen gelten, deutet aber zugleich auf eine andere physikalische Ursache für die Frequenzabhängigkeit als die Leitfähigkeit an sich hin.

Die plausibelste Erklärung dürfte sein, daß jene Ionen, die im Dielektrikum beweglich sind und so zur Leitfähigkeit beitragen, teilweise dabei behindert werden. Es handelt sich dabei nicht um Ionen, die auf engem Raum in Potentialtälern „gefangen“ sind und dort - ähnlich permanenten Dipolen - mit einem bestimmten Relaxationsverhalten dem Feld folgen und Polarisation bewirken, sondern um Ladungsträger, die an sich über größere Distanzen bzw. im gesamten Dielektrikum beweglich sein können, aber auf ihrem Weg zum Beispiel an Korn- oder Phasengrenzen gelangen, wo etwa aufgrund von Änderungen der Leitfähigkeit Raumladungen entstehen. Dies ergibt eine zusätzliche Polarisation im Dielektrikum, die physikalisch in engem Zusammenhang mit der Leitfähigkeit steht und deshalb im folgenden als leitfähigkeitsbedingte Polarisation bezeichnet wird.

Der zuvor beschriebene empirische Ansatz für ein flacheres Maximum von M'' hat nach diesen Überlegungen also lediglich die mit der - behinderten - Leitung verbundene Polarisation berücksichtigt, nicht aber die Leitfähigkeit selbst, die eine rein ohmsche Charakteristik hat.

Letztere läßt sich in den durch Umrechnen aus den 200 °C - Meßwerten ermittelten Kurven von $|\underline{Z}|$ und $\text{Re } \underline{Y}$ erkennen (Abbildung 47 unten), die im niederfrequenten Bereich eine (fast horizontale) Annäherung an Grenzwerte zeigen, während die mittels des Modells berechneten Kurven für $\omega \rightarrow 0$ infinit steigen bzw. fallen.

8.2.3 Teilfunktion ΔC_j : Leitwert, leitfähigkeitsbedingte Polarisation

8.2.3.1 Basismodell

Es erscheint vorteilhaft, eine gemeinsame Modellfunktion ΔC_j für die Phänomene der Leitfähigkeit und der dadurch bedingten Polarisation zu suchen, da diese aufgrund des physikalischen Zusammenhangs zum Beispiel die gleiche Temperaturabhängigkeit aufweisen sollten.

Zur Herleitung wird im folgenden der Verlauf von $Y' = \text{Re } \underline{Y}$ (siehe Abbildung 47 unten) herangezogen: Auf den nahezu frequenzunabhängigen Bereich bei niedrigen Frequenzen folgt hier ein Übergang zu ansteigenden Geraden bei höheren Frequenzen.

Um einen solchen Verlauf zu simulieren, eignet sich ein Ansatz mit der Zeitkonstante τ_l und dem Leitwert G_s :

$$\underline{Y} = j\omega C_o \underline{\varepsilon}_r = G_s [1 + (j\omega\tau_l)^{K_l}], \text{ wobei } \lim_{\omega \rightarrow 0} \underline{Y} = G_s. \quad (54)$$

Dies ergibt sowohl beim Realteil als auch beim Imaginärteil von \underline{Y} im wesentlichen einen Anstieg proportional ω^{K_l} , wobei allerdings Y' bei niedrigen Frequenzen einem Grenzwert, eben dem Leitwert G_s , zustrebt (daher der Index s , analog zu ε_s). Die Zeitkonstante τ_l gibt hier an, bei welcher Frequenz der Übergang zum ansteigenden Kurventeil stattfindet.

Daraus kann die komplexe Kapazität berechnet werden, wobei es sich wie schon beim Modellansatz ΔC_p für reine Polarisationsanteile (Abschnitt 8.1.2) auch hier nicht um die gesamte Kapazität handelt, sondern um jenen Zuwachs, der zufolge der Leitfähigkeit entsteht. Dieser Anteil wird im folgenden mit ΔC_l bezeichnet:

$$\Delta C_l = C_o \underline{\varepsilon}_r = \frac{G_s}{j\omega} [1 + (j\omega\tau_l)^{K_l}] \text{ bzw.} \quad (55)$$

$$\Delta C_l = \frac{G_s}{\omega} (\omega\tau_l)^{K_l} \sin K_l \frac{\pi}{2} - j \left[\frac{G_s}{\omega} + \frac{G_s}{\omega} (\omega\tau_l)^{K_l} \cos K_l \frac{\pi}{2} \right]. \quad (56)$$

Betrachtet man den Verlauf von Y' bei unterschiedlichen Temperaturen (Abbildung 47), so erkennt man, daß sowohl der niederfrequente Grenzwert als auch die Übergangsfrequenz sich mit der Temperatur ändern: Bei höheren Temperaturen ist der Leitwert G_s höher, wie bei thermisch aktivierten Prozessen zu erwarten ist (Abschnitt 3.3), dasselbe gilt für die Übergangsfrequenz, sodaß der Übergang vom horizontalen zum ansteigenden Kurvenast vor allem bei den 200 °C-Meßwerten gut zu erkennen ist. Der mit steigender Temperatur zunehmenden Übergangsfrequenz entspricht eine kleiner werdende Zeitkonstante τ_l , was auf einen Zusammenhang zwischen G_s und τ_l hinweist. Ein solcher ist durchaus plausibel, da beide Größen von der Beweglichkeit der Ladungsträger abhängen, die im wesentlichen durch die temperaturabhängige Diffusionskonstante bestimmt wird. Für den einfachen Fall frequenzunabhängiger Leitfähigkeit ergab sich in Abschnitt 3.3 bereits ein ähnlicher Zusammenhang zwischen Zeitkonstante und Leitfähigkeit (Gleichung 23). Dieser kann hier wie folgt umformuliert werden (A ist die Elektrodenfläche, d die Schichtdicke des Kondensators):

$$\tau_l = \frac{\varepsilon_o \varepsilon_\infty}{\sigma_o} \cdot \frac{A/d}{A/d} = \frac{C_o \varepsilon_\infty}{G_s} = \frac{C_\infty}{G_s}, \text{ bzw. } G_s = \lim_{\omega \rightarrow 0} \underline{Y} = \frac{C_o \varepsilon_\infty}{\tau_l} = \frac{C_\infty}{\tau_l}. \quad (57)$$

(Anmerkung: Berechnet man mit Hilfe der Gleichungen 54 und 57 \underline{M}/C_o , so erhält man

$$\underline{M}/C_o = \frac{1}{C_o \underline{\varepsilon}_r} = \frac{j\omega}{\underline{Y}} = \frac{1}{G_s} \cdot \frac{j\omega}{1 + (j\omega\tau_l)^{K_l}} = \frac{1}{C_\infty} \cdot \frac{j\omega\tau_l}{1 + (j\omega\tau_l)^{K_l}}, \quad (58)$$

was als Modifikation des im vorigen Abschnitt (Gleichung 49) angegebenen \underline{M}/C_o -Ansatzes angesehen werden kann.)

Durch Einsetzen von Gleichung 57 in Gleichung 55 kann die Zeitkonstante τ_l eliminiert werden. Danach bleibt bei der Berechnung der komplexen Kapazität einzig der Leitwert G_s als temperaturabhängige Größe übrig:

$$\Delta \underline{C}_l = C_o \underline{\varepsilon}_r = \frac{G_s(T)}{j\omega} \left[1 + \left(j\omega \frac{C_\infty}{G_s(T)} \right)^{K_l} \right]. \quad (59)$$

Ähnlich wie bei $\Delta \underline{C}_p$ wird ein optionaler Faktor, hier als a_l bezeichnet, mit C_∞ multipliziert, um eine unterschiedliche Gewichtung zu ermöglichen bzw. um jene Fälle zu berücksichtigen, in denen die Leitfähigkeit nicht mit der gesamten Kapazität zusammenwirkt, wodurch auch die Zeitkonstante τ_l beeinflusst wird.

Mit dieser modifizierten Zeitkonstante $\tau_l = \frac{a_l C_\infty}{G_s}$ ergibt sich für die Kapazität:

$$\underline{C} = C_\infty + \Delta \underline{C}_l = C_\infty + \Delta C_l' + \Delta C_l'' \quad (60)$$

$$\Delta C_l' = \frac{G_s}{\omega} \cdot \left(\frac{\omega a_l C_\infty}{G_s} \right)^{K_l} \cdot \sin K_l \frac{\pi}{2} \text{ und} \quad (61)$$

$$\Delta C_l'' = \frac{G_s}{\omega} + \frac{G_s}{\omega} \cdot \left(\frac{\omega a_l C_\infty}{G_s} \right)^{K_l} \cdot \cos K_l \frac{\pi}{2}. \quad (62)$$

Für die Temperaturabhängigkeit des Leitwerts G_s gilt wieder ein Exponentialansatz:

$$G_s(T) = G_{s0} \cdot \exp \left[- \frac{E_{G_s}}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]. \quad (63)$$

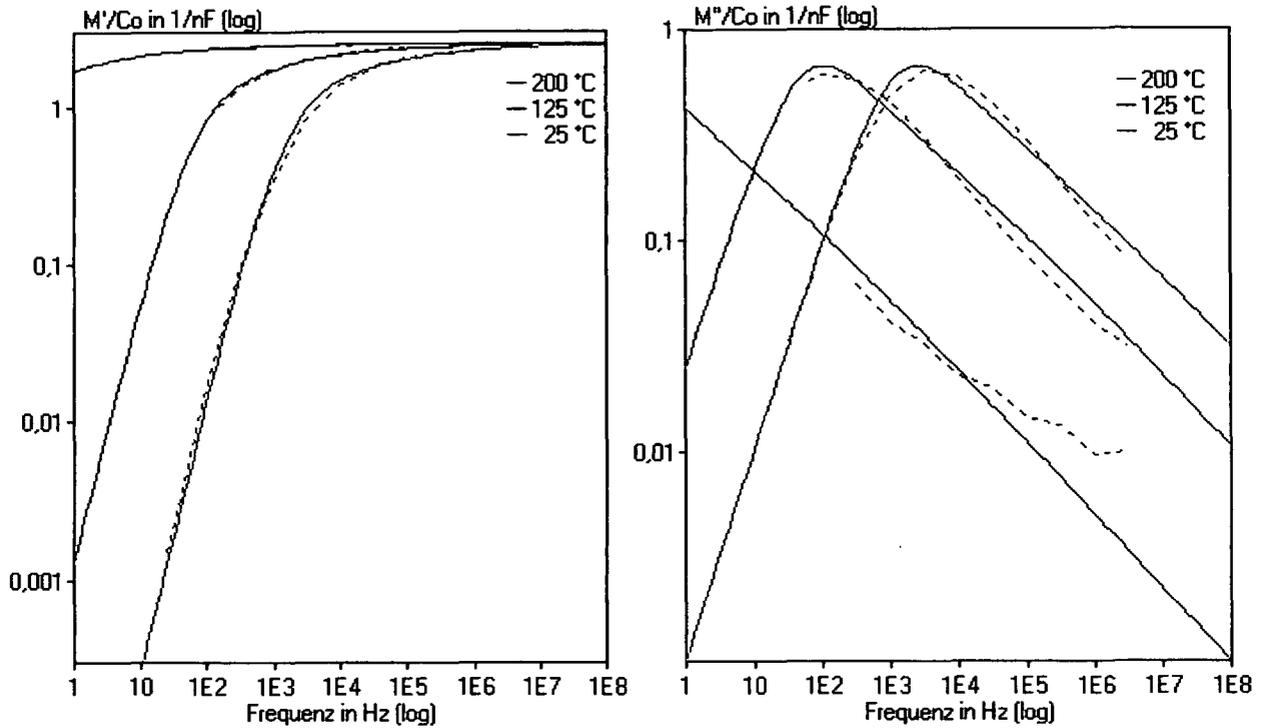
Die Abbildungen 49 bis 51 zeigen, daß mit $\Delta \underline{C}_l$ zwar nicht jedes Detail, jedoch der prinzipielle Verlauf der Meßdaten gut simuliert werden kann:

Der \underline{M}/C_0 -Frequenzgang (Abbildung 49) ist nunmehr unsymmetrisch bezüglich des Maximums von M'' .

Die komplexe Kapazität \underline{C} (Abbildung 50 oben) zeigt eine je nach K_l mehr oder weniger ausgeprägte Kapazitätzunahme in Richtung niedriger Frequenzen; außerdem geht der Imaginärteil bei $\omega \rightarrow 0$ in einen noch steileren Verlauf über, der im wesentlichen durch den Term G_s/ω geprägt ist. Dieser repräsentiert den Bereich (nahezu) ohmscher Leitung, bei dem sich auch \underline{Y} einem endlichen Grenzwert (G_s) annähert (siehe Abbildung 50 unten).

Bei der \underline{M}/C_0 -Ortskurve (Abbildung 51) sind die 10 kHz-Punkte mit Ringsymbolen gekennzeichnet, und zwar sowohl bei den gemessenen (kleinere Ringe) als auch bei den simulierten Daten (größere Ringe). Im Idealfall sollten jeweils zwei zusammengehörige Ringe von Messung und Modell konzentrisch liegen. Dazu müssen die Modelle noch weiterentwickelt werden, wie im nächsten Abschnitt beschrieben wird.

Der optionale Parameter a_l , der ja im Hinblick auf Kombinationen von $\Delta \underline{C}_l$ mit weiteren Teilfunktionen eingeführt wurde, wurde bei dieser Modellrechnung nicht wie die anderen Parameter berechnet, sondern blieb auf den Wert 1 fixiert, da sonst Redundanz zwischen a_l und G_s bzw. C_∞ aufgetreten wäre.



Pasten (Beispiel 2)	Dielektrikumspaste EMCA C 8300, Leiterpaste ESL 9912-A (Ag)	
Darstellung	Meßwerte strichliert verbunden Modellkurven durchgezogen	
Modell	$\underline{C} = C_{\infty} + \Delta\underline{C}_l(T)$ (Gleichungen 60 bis 63) Polarisation und Leitwert mit Aktivierungsenergie E_{G_s} Gewichtung der Meßdaten: $\sigma_i = y_i$	
Parameter	Wert ($T_0 = 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$)	Standardfehler (Schätzwert)
C_{∞}	395,8 pF	$6,231 \cdot 10^{-9}$ pF
$G_{so} = G_s(T_0)$	6,01 μS	$5,353 \cdot 10^{-6}$ μS
E_{G_s}	$1,11 \cdot 10^{-19}$ J = 0,69 eV	$3,168 \cdot 10^{-40}$ J
K_l	0,6537	0,00336
a_l	1 [fix, siehe Text]	-

Abbildung 49: Frequenzgang von \underline{M}/C_o nach dem Modell $\underline{C} = C_{\infty} + \Delta\underline{C}_l(T)$ mit temperaturabhängigem Leitwert G_s .

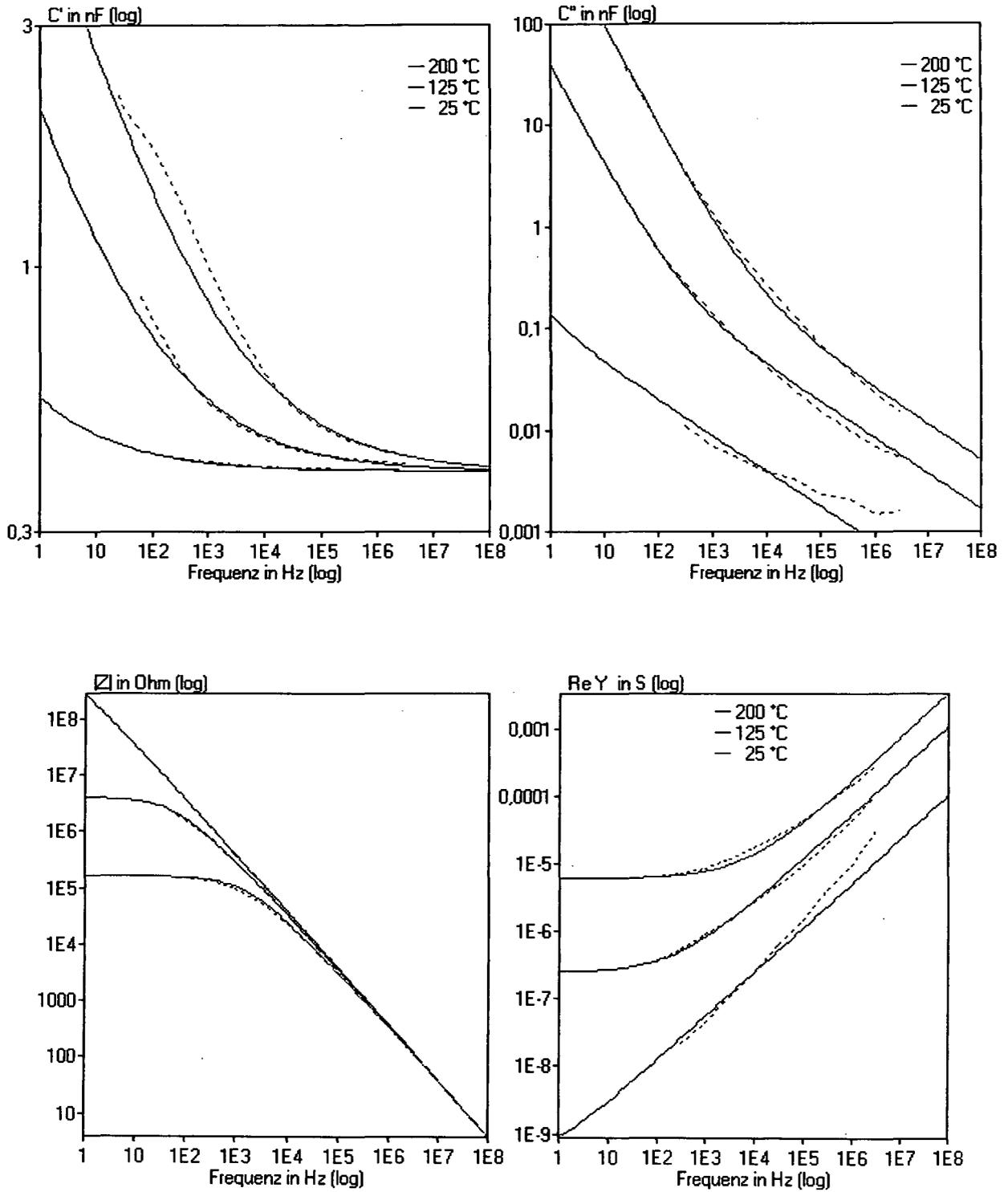


Abbildung 50: Oben: Frequenzgang des Real- und Imaginärteils von \underline{C} ,
 unten: Frequenzgang von $|\underline{Z}|$ und $\text{Re } \underline{Y}$,
 sonst wie Abbildung 49 (Meßwerte strichliert verbunden).

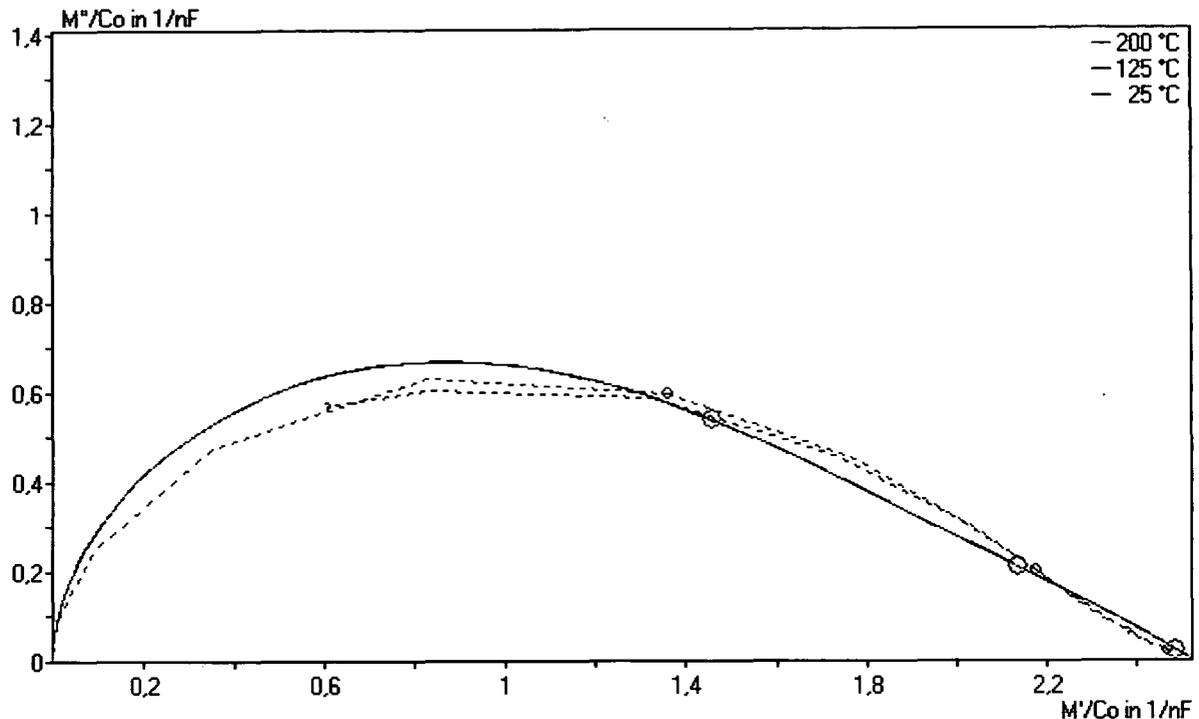
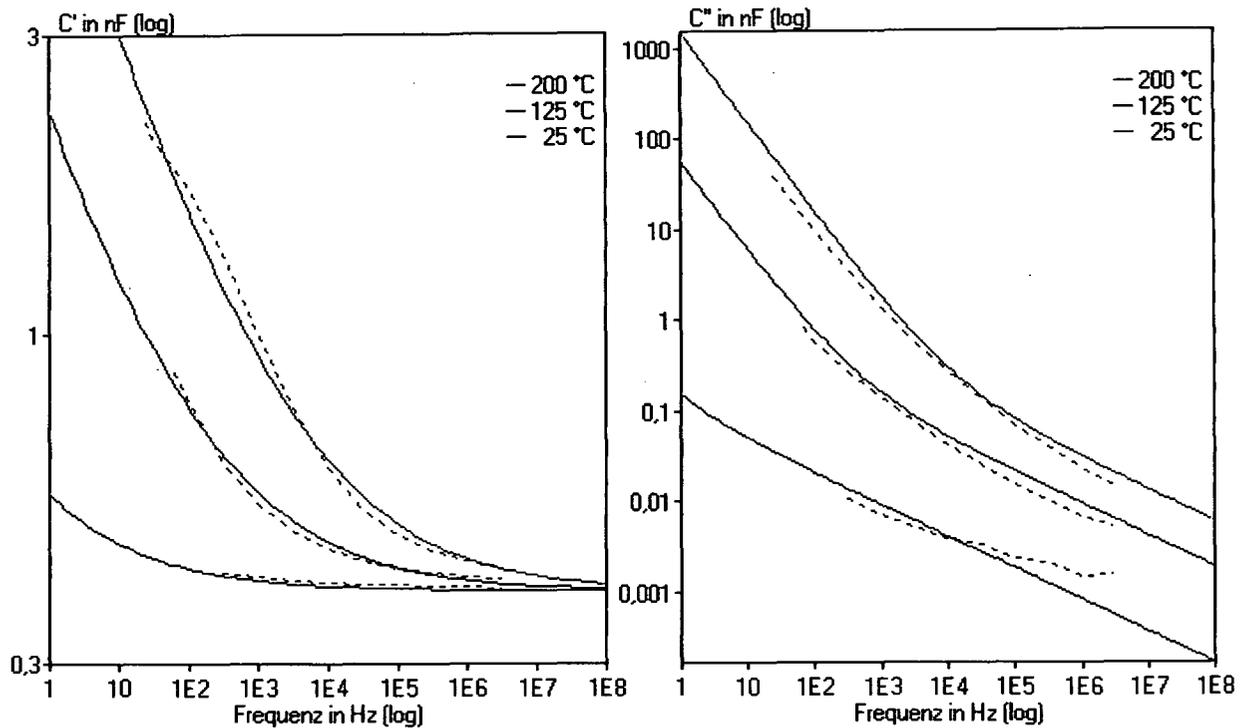


Abbildung 51: M/C_o -Ortskurve, sonst wie Abbildung 49 (Meßwerte strichliert).
Ringsymbole bezeichnen die Werte bei einer Frequenz von 10 kHz.

Ergänzend ist zu erwähnen, daß auch dieses Modell den Kramers-Kronig-Relationen genügt (natürlich mit Ausnahme des im Imaginärteil durch G_s/ω repräsentierten rein ohmschen Anteils), wie durch numerische Integration mit Hilfe der Gleichungen 17 und 18 (siehe Abschnitt 3.2.2) bestätigt werden konnte.

8.2.3.2 Diskussion und zusätzliche Erweiterungen

Um die praktische Anwendbarkeit der Funktion ΔC_l zu testen, eignet sich eine Modellrechnung, die nur die Daten des Realteils berücksichtigt. In diesem Fall muß nämlich der Leitwert G_s ohne die in den niederfrequenten Daten des Imaginärteils enthaltenen Informationen berechnet werden, da diese - wie der Modell-Term G_s/ω - im Realteil keine unmittelbare Entsprechung haben. Dennoch ergibt sich ein recht guter Verlauf des Imaginärteils (siehe Abbildung 52), und auch der Leitwert G_s stimmt - angesichts der Ausgangsbedingungen - gut mit dem zuvor ermittelten Wert überein.



Pasten (Beispiel 2)	Dielektrikumpaste EMCA C 8300, Leiterpaste ESL 9912-A (Ag)	
Darstellung	Meßwerte strichliert verbunden Modellkurven durchgezogen	
Modell	$\underline{C} = C_{\infty} + \Delta C_l(T)$ (Gleichungen 60 bis 63), nur mit Realteil berechnet Gewichtung der Meßdaten: $\sigma_i = y_i$	
Parameter	Wert ($T_0 = 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$)	wenn a_l berechnet: Redundanz
C_{∞}	391,9 pF	391,9 pF
$G_{s0} = G_s(T_0)$	9,72 μS	z.B. 11,93 μS ($9,6 \cdot 10^8 \mu\text{S}$)
E_{G_s}	$1,146 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 0,715 \text{ eV}$	$1,146 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 0,715 \text{ eV}$
K_l	0,6530	0,6530
a_l	1 [fix, siehe Text]	z.B. 0,8967 ($1,5 \cdot 10^{18}$)
χ^2 (Bewertung)	0,04875	0,04875

Abbildung 52: Frequenzgang des Real- und Imaginärteils von C . (Modellparameter wurden ausschließlich aus den Daten des Realteils berechnet.)
Rechte Spalte: Redundanz wegen a_l (Standardfehler in Klammer).

Der Proportionalitäts-Parameter a_l muss auch bei dieser Berechnung wieder auf 1 fixiert sein, um Redundanz mit G_s bzw. C_∞ zu vermeiden (siehe Beispiel in der rechten Spalte; je nach den gewählten Anfangsbedingungen ergeben sich unterschiedliche Werte für a_l und G_s).

Es kann allerdings in manchen Fällen - auch unabhängig von einer Kombination mit anderen Modellansätzen - erforderlich sein, a_l nicht fix zu halten, sondern als variablen Parameter des Modells berechnen zu lassen, beispielsweise wenn vermutet wird, daß die betrachtete Leitfähigkeit nicht im gesamten Dielektrikumsvolumen wirksam ist. Der Parameter a_l eignet sich dafür, weil er proportional zu C_∞ angesetzt ist, worin unter anderem die Abmessungen der Probe enthalten sind. Setzt man insbesondere $a_l = 1/\epsilon_\infty$, also etwa $a_l = 0,1$ bei einer Probe mit einer relativen Permittivität von 10, so bedeutet das, daß nur die Kapazität des leeren Kondensators ($a_l C_\infty = C_\infty/\epsilon_\infty = C_o$) in das Modell Eingang findet.

Beim vorliegenden Beispiel 2 führt eine solche Modellrechnung (nun wieder mit Real- und Imaginärteil) zu den in Tabelle 12 zusammengefaßten Resultaten: Wenn a_l und C_∞ variabel sind, ergibt die Modellrechnung einen zu hohen Wert für C_∞ (verglichen mit dem graphischen Verlauf der Meßdaten bei höheren Frequenzen), offenbar weil unter diesen Bedingungen die höherfrequenten Datenwerte zu wenig zum Gesamtergebnis beitragen können. (Die Kurvenverläufe sind ansonsten nahezu identisch mit jenen der Abbildungen 49 bis 51 und werden daher hier nicht nochmals dargestellt.)

Parameter	a_l fix (wie Abbildung 49)	a_l variabel	a_l variabel, C_∞ fix
C_∞	395,8 pF	404,6 pF	395 pF [fix]
$G_{so} = G_s(T_0)$	6,01 μ S	6,36 μ S	6,35 μ S
E_{G_s}	$1,1123 \cdot 10^{-19}$ J	$1,1087 \cdot 10^{-19}$ J	$1,1099 \cdot 10^{-19}$ J
K_l	0,6537	0,6650	0,6646
a_l	1 [fix]	0,8388 (0,3335)	0,8695 (0,2828)
χ^2 (Bewertung)	1,5638	1,51098	1,5227

Tabelle 12: Modellparameter bei unterschiedlicher Berechnung von a_l und C_∞ .
Niedrigere Bewertung bedeutet bessere Annäherung.
In Klammer: Schätzwerte für den Standardfehler des Parameters.

Versucht man den zu hohen Wert von C_∞ durch Fixieren dieses Parameters auf z.B. 395 pF (ein mit dem Verlauf der Meßdaten gut übereinstimmender Wert) zu korrigieren, stellt sich a_l ohne signifikante Verschlechterung der Bewertungsfunktion χ^2 (Summe der Fehlerquadrate, siehe Abschnitt 5.4) darauf ein, während die übrigen Parameter nahezu gleich bleiben. Dies ist ein starkes Indiz dafür, daß tatsächlich eine gewisse Redundanz zwischen C_∞ und a_l besteht. Auch die vergleichsweise hohen Standardfehler bei a_l deuten in diese Richtung, da die Standardfehler im allgemeinen um mehrere Zehnerpotenzen unter den Werten der zugehörigen Parameter liegen (siehe etwa Abbildung 49). Im übrigen ist statistisch betrachtet die Vermutung $a_l = 1$ angesichts der hohen Standardfehler nach wie vor nicht widerlegt, auch wenn die Modellrechnung einen abweichenden Mittelwert für a_l ergeben hat.

Tabelle 13 faßt schließlich alle Parameter des Modells zusammen.

Parameter		Wert bei T_0	Aktivierungsenergie
C_∞ bzw. $C_\infty(T)$	Grenzwert der Kapazität bei höchsten Frequenzen	$C_{\infty 0}$	(E_{C_∞})
$G_s(T)$	Grenzwert des Leitwerts bei niedrigsten Frequenzen	G_{s0}	E_{G_s}
a_l bzw. $a_l(T)$	Proportionalitätsfaktor (Gewichtung)	a_{l0}	(E_{a_l})
K_l bzw. $K_l(T)$	Korrekturzahl im Exponenten	K_{l0}	(ΔE_{K_l})

Tabelle 13: Die Parameter des Modells $\underline{C} = C_\infty + \Delta C_l$
(In Klammern: Zusätzliche optionale Aktivierungsenergien).

Die bisherigen Analysen anhand von Beispiel 2 geben zwar keinen unmittelbaren Anlaß, weitere temperaturabhängige Parameter neben G_s einzuführen; diese würden sogar zu einer Abweichung von der beobachteten Überdeckung der Ortskurven für unterschiedliche Meßtemperaturen führen. Je nach Anwendung kann es aber im Rahmen eines kombinierten Modells erforderlich sein, wie beim erweiterten Cole-Cole-Modell (Tabelle 10) eine allfällige Temperaturabhängigkeit der Parameter C_∞ , a_l und K_l simulieren zu können, weshalb in Tabelle 13 auch hierfür entsprechende Aktivierungsenergien (in Klammern) angegeben sind, deren Relevanz sich bei der Anwendung des Modells zeigen muß.

8.3 Kombinierte Modelle

Die Teilfunktionen ΔC_p (für einen rein polarisationsbedingten Anteil, siehe Abschnitt 8.1.2, Gleichungen 39 bis 45, Tabelle 10) und ΔC_l (für einen leitfähigkeitsbedingten Anteil, siehe Abschnitt 8.2.3, Gleichungen 60 bis 63, Tabelle 13) können nicht nur einzeln Verwendung finden, sondern lassen sich insbesondere auch zu komplexeren Modellen kombinieren. Dabei wird angenommen, daß keine Interaktion zwischen den zugrundeliegenden Polarisations- bzw. Leitungsmechanismen besteht, daß also die Superposition mathematisch als Addition der Teilfunktionen durchgeführt werden kann:

$$\underline{C}(T, \omega) = C_\infty + \sum_i \Delta C_{p,i}(T, \omega) + \sum_k \Delta C_{l,k}(T, \omega). \quad (64)$$

Jede Teilfunktion beschreibt einen Anteil an der komplexen Kapazität \underline{C} , wobei C_∞ als verbindendes Element dient, dem jeweils ein proportionaler Gewichtungsfaktor ($a_{p,i}$, $a_{l,k}$) zugeordnet ist (siehe Tabelle 14). Die wichtigsten Parameter sind die temperaturabhängigen Größen $\tau_{p,i}(T) = f(\tau_{p0,i}, E_{\tau_{p,i}}, T)$ und $G_{s,k}(T) = f(G_{s0,k}, E_{G_{s,k}}, T)$.

Teilfunktion	Temperaturabhängigkeit	Parameter
$\Delta C_{p,i}(T, \omega) = \frac{a_{p,i} C_\infty}{1 + [j\omega \tau_{p,i}(T)]^{K_{p,i}}}$ <p style="text-align: center;">$(0 < K_{p,i} < 1)$</p>	$\tau_{p,i}(T) = \tau_{p0,i} \cdot e^{\frac{E_{\tau_{p,i}}}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}$ <p style="text-align: center;">analog $a_{p,i}(T)$ und $K_{p,i}(T)$</p>	$\tau_{p0,i}, E_{\tau_{p,i}}$ $a_{p0,i}, E_{a_{p,i}}$ $K_{p0,i}, \Delta E_{K_{p,i}}$
$\Delta C_{l,k}(T, \omega) = \frac{G_{s,k}(T)}{j\omega} \left[1 + \left(j\omega \frac{a_{l,k} C_\infty}{G_{s,k}(T)} \right)^{K_{l,k}} \right]$ <p style="text-align: center;">$(0 < K_{l,k} < 1)$</p>	$G_{s,k}(T) = G_{s0,k} \cdot e^{-\frac{E_{G_{s,k}}}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}$ <p style="text-align: center;">analog $a_{l,k}(T)$ und $K_{l,k}(T)$</p>	$G_{s0,k}, E_{G_{s,k}}$ $a_{l0,k}, E_{a_{l,k}}$ $K_{l0,k}, \Delta E_{K_{l,k}}$

Tabelle 14: Teilfunktionen $\Delta C_{p,i}(T, \omega)$ und $\Delta C_{l,k}(T, \omega)$ für kombinierte Modelle.

9 Modellanwendung

In diesem Abschnitt wird die Anwendung von kombinierten Modellen zur Simulation der Meßdaten gezeigt, und zwar anhand einiger ausgewählter Proben, die repräsentativ für die im Abschnitt 7.2 unterschiedenen Gruppen (Tabellen 6 und 7) stehen.

Dabei wird zunächst anhand einer qualitativen Einschätzung des Verlaufs (Gibt es einen auffälligen polarisationsbedingten Anteil oder nimmt der Verlustfaktor mit zunehmender Frequenz gleichförmig ab?) ein erster Modellansatz formuliert. Dann läßt sich mittels einer Analyse der Standardfehler beurteilen, welche Parameter für die gegebene Anwendung zweckmäßig sind, weil damit allfällige Redundanzen beim Modell erkannt und überflüssige Modellparameter eliminiert werden können (vergleiche Abschnitt 8.2.3.2, Abbildung 52).

Zwar können im Rahmen dieser Untersuchung nur Schätzwerte für die Standardfehler herangezogen werden, weil die Meßdaten ausschließlich als Einzelwerte ohne zugeordnete Standardabweichung vorliegen (Abschnitt 5.4), für das Erkennen von Redundanz ist das jedoch unerheblich. Wenn die Standardfehler von zwei oder mehr variablen Parametern auffallend hoch sind (zumindest in der Größenordnung des Parameterwertes, meist aber um mehrere Größenordnungen darüber), dann ist das Modell jedenfalls überbestimmt und es kann auf einen oder mehrere Parameter, möglicherweise sogar auf eine ganze Teilfunktion verzichtet werden. Umgekehrt deuten Standardfehler, die bei allen Parametern um Größenordnungen unter den Parameterwerten liegen, auf einen sinnvoll gewählten Modellansatz hin.

Für die Temperaturabhängigkeit der Parameter gilt ähnliches: Oft zeigt sich während der iterativen Berechnung der Parameter zur Anpassung des Modells an die Meßdaten, daß eine zunächst - auf Verdacht - variabel angesetzte Aktivierungsenergie zu einem Parameter verschwindend gering wird. Der betreffende Parameter weist demzufolge keine signifikante Temperaturabhängigkeit auf, seine Aktivierungsenergie kann ganz aus dem Modell genommen und dieses damit um einen variablen Parameter reduziert werden.

9.1 Anwendung auf Proben der Gruppe A

Dieser Gruppe gehört jene Probe an, deren Meßdaten (allerdings beschränkt auf den Temperaturbereich 125 °C bis 200 °C) bereits bei der Herleitung der Modellfunktion für Polarisationsanteile (Abschnitt 8.1) herangezogen worden sind (Beispiel 1, Dielektrikumspaste Heraeus IP 9117 und Leiterpaste DuPont 5723). Dabei stellte sich heraus, daß für eine möglichst genaue Simulation ein Ansatz mit mehreren - teilweise rein empirischen und physikalisch schwer zu erklärenden - temperaturabhängigen Parametern erforderlich war. Im folgenden werden nun kombinierte Modelle sowohl auf dieses eingeschränkte Datenfeld als auch auf die gesamten Meßdaten dieser Probe angewendet.

9.1.1 Eingeschränkter Temperaturbereich: 125 °C bis 200 °C

Die einfachste Kombination von Teilfunktionen bilden je ein Polarisationsanteil und ein leitfähigkeitsbedingter Anteil, ergänzt um C_∞ , somit $\underline{C} = C_\infty + \Delta\underline{C}_p + \Delta\underline{C}_l$.

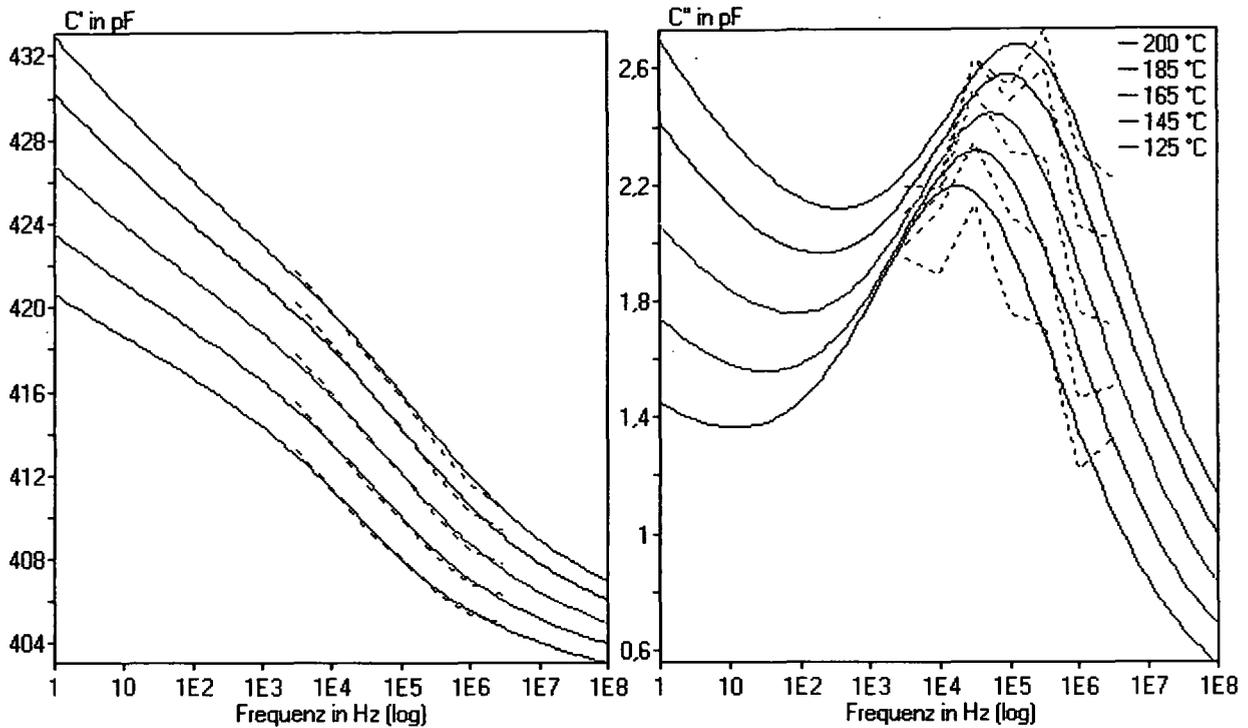
Auch wenn man dabei nur die unbedingt nötigen Parameter, nämlich den Leitwert G_s und die Relaxationszeitkonstante τ_p , temperaturabhängig ansetzt und deren Aktivierungsenergien als variable Parameter berechnen läßt, ergibt dies bereits eine sehr gute Annäherung an die Meßdaten, ohne daß andere, physikalisch schwierig zu interpretierende Aktivierungsenergien benötigt würden (Abbildung 53).

Das beim Verlustfaktor (und damit beim Imaginärteil der Kapazität) beobachtete Maximum steigt beim Modell ebenso mit der Temperatur an wie bei den Meßdaten, obwohl im Modell - anders als in Abschnitt 8.1.2.2 - keine Aktivierungsenergie für a_p enthalten ist; und zwar wegen des ebenfalls mit der Temperatur zunehmenden leitfähigkeitsbedingten Anteils im kombinierten Modell. Die Leitfähigkeit ist hier allerdings so gering, daß der charakteristische steile Verlauf dieser Teilfunktion bei sehr niedrigen Frequenzen zu liegen kommt und in Abbildung 53 nur in seinen Ausläufern erkennbar ist.

Der Parameter a_l , der als optionaler proportionaler Faktor vor C_∞ ins Modell aufgenommen worden ist und im Klammerterm von $\Delta\underline{C}_l$ indirekt proportional zu G_s steht, muß bei der iterativen Berechnung der Modellparameter konstant gehalten werden, weil sonst Redundanz mit G_{so} auftritt: Steigen beide Parameter um den gleichen Faktor an, bleibt der Wert des Bruchterms gleich, und die Parameter werden in der Folge immer weiter erhöht. Das wäre nicht der Fall, wenn G_{so} zusätzlich mittels des Terms $G_s(T)/\omega$, der den charakteristischen steilen Verlauf bei niedrigen Frequenzen ergibt, bestimmt werden könnte; dieser Term ist aber im hier gemessenen Frequenzbereich zu gering.

Es ist allerdings nicht einfach möglich, den Parameter a_l gleich 1 zu setzen, um ihn aus dem Modell zu nehmen. Infolge der unmittelbaren Relation zu G_s hat a_l großen Einfluß auf den berechneten Wert von G_{so} , wählt man a_l falsch, dann erhält man unrealistische Werte für G_{so} . In Abschnitt 3.3, wo ein erster Ansatz für \underline{M} vorgestellt wurde, hat sich diese Frage nicht gestellt, weil dort von einer frequenzunabhängigen Permittivität ε_∞ ausgegangen wurde und erst durch Zusammenwirken mit einer Leitfähigkeit eine frequenzabhängige komplexe Permittivität $\underline{\varepsilon}_r$ entstanden ist. Da bei einem realen Dielektrikum nicht bekannt ist, in welchen Bereichen des Kondensators Leitung auftritt oder mit welchem Anteil der Kapazität die Leitfähigkeit zusammenwirkt, kann hier nicht einfach ε_∞ beziehungsweise C_∞ verwendet (also $a_l = 1$ gesetzt) werden.

In Abschnitt 8.2.3.2 (Tabelle 12) war diese Frage durch Berechnungen zu entscheiden, die keine signifikante Abweichung von $a_l = 1$ ergaben. Daher wurden auch mit den vorliegenden Meßdaten Vergleichsberechnungen durchgeführt, von denen Tabelle 15 einige Resultate zeigt.



<p>Pasten (Beispiel 1): Dielektrikumspaste Heraeus IP 9117, Leiterpaste DuPont 5723 (Au) Darstellung: Meßwerte strichliert verbunden, Modellkurven durchgezogen</p>					
<p>Modell: $\underline{C}(T, \omega) = C_{\infty} + \Delta C_p + \Delta C_l = C_{\infty} + \frac{a_p C_{\infty}}{1 + [j\omega\tau_p(T)]^{K_p}} + \frac{G_s(T)}{j\omega} \left[1 + \left(j\omega \frac{a_l C_{\infty}}{G_s(T)} \right)^{K_l} \right]$</p>					
$\tau_p(T) = \tau_{po} \cdot \exp\left[\frac{E_{\tau_p}}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$			$G_s(T) = G_{so} \cdot \exp\left[-\frac{E_{G_s}}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$		
Parameterwert		Standardfehler	Parameterwert		Standardfehler
T_0	200 °C	-	C_{∞}	399,07 pF	$5,67 \cdot 10^{-12}$ pF
a_p	0,021	$8,08 \cdot 10^{-5}$	a_l	0,11 [fix]	-
τ_{po}	$7,211 \cdot 10^{-7}$ s	$7,83 \cdot 10^{-14}$ s	G_{so}	$8,435 \cdot 10^{-14}$ S	$1,49 \cdot 10^{-25}$ S
E_{τ_p}	$7,604 \cdot 10^{-20}$ J (0,47 eV)	$2,30 \cdot 10^{-40}$ J	E_{G_s}	$3,431 \cdot 10^{-19}$ J (2,14 eV)	$1,06 \cdot 10^{-38}$ J
K_p	0,426	0,0064	K_l	0,9332	0,00011

Abbildung 53: Kombiniertes Modell für Beispiel 1 aus Gruppe A (Meßdaten siehe Abbildung 28, hier auf den Bereich 125 °C bis 200 °C beschränkt). Für die Standardfehler sind nur Schätzwerte angegeben (siehe Text).

Faktor a_l [fester Wert]	Leitwert G_{so} (berechnet)
0,1	$3,194 \cdot 10^{-13}$ S
0,11	$8,435 \cdot 10^{-14}$ S
1	$3,365 \cdot 10^{-27}$ S

Tabelle 15: Auswirkung der Wahl von a_l auf den berechneten Wert von G_{so} .

Es zeigt sich, daß $a_l = 1$ einen extrem niedrigen Wert von G_{so} zur Folge hat, während die übrigen Modellparameter dadurch nahezu nicht beeinflußt werden. Im Vergleich scheinen die Ergebnisse bei $a_l \approx 0,1$ (nahe $a_l = 1/\epsilon_\infty$) realistisch zu sein. Wählt man $a_l = 1/\epsilon_\infty = C_o/C_\infty$, das heißt bei der hier verwendeten Paste $a_l \approx 0,11$, dann bedeutet das zugleich, daß die in der Teilfunktion ΔC_l wirksame Kapazität jene des leeren Kondensators C_o ist.

Eine generelle Regel für die Wahl des Parameters a_l kann man daraus aber nicht ableiten, weil ja wie erwähnt in Abschnitt 8.2.3.2 $a_l = 1$, und damit C_∞ als wirksame Kapazität, richtig war. Diese Problematik legt nahe, in ähnlichen Fällen eher die Aktivierungsenergie E_{G_s} als einen Maßstab (zum Beispiel zum Vergleich unterschiedlicher Pasten) heranzuziehen als G_{so} , da E_{G_s} unabhängig von der Wahl von a_l bleibt und sich aus ihr ebenso wie aus E_{τ_p} (von ΔC_p) Rückschlüsse auf Materialeigenschaften ziehen lassen [26].

Im Gegensatz zum optionalen Parameter a_l bei ΔC_l bestimmt übrigens der in ΔC_p enthaltene Faktor a_p unmittelbar die Stärke des Polarisierungseffekts, daher ist er unverzichtbar und auch stets eindeutig zu berechnen.

9.1.2 Gesamter Temperaturbereich: -55 °C bis 200 °C

Bei niedrigen Temperaturen sind die Maxima des Frequenzgangs von C'' nicht mehr im Bereich der Meßfrequenzen sichtbar; man kann sie sich (entsprechend einer durch E_{τ_p} bestimmten Verschiebung) zu niedrigeren Frequenzen verlagert vorstellen. Die Meßwerte bilden bei Temperaturen unter etwa 25 °C Verläufe ohne eindeutig erkennbare Tendenz, die aber trotz der großen Schwankungen zufolge Meßungenaugigkeit nicht vernachlässigt werden und keinesfalls als reine Meßfehler interpretiert werden dürfen: Zum einen liegen die Verlustfaktorwerte eindeutig oberhalb der Nulllinie, zum anderen steht ihnen - konform mit den Kramers-Kronig-Relationen - eine nicht unbeträchtliche Änderung der Kapazität mit der Frequenz gegenüber. Das bisherige Modell aus Abschnitt 9.1.1 berücksichtigt diese Verläufe jedoch weder im Real- noch im Imaginärteil, wie Abbildung 54 zeigt.

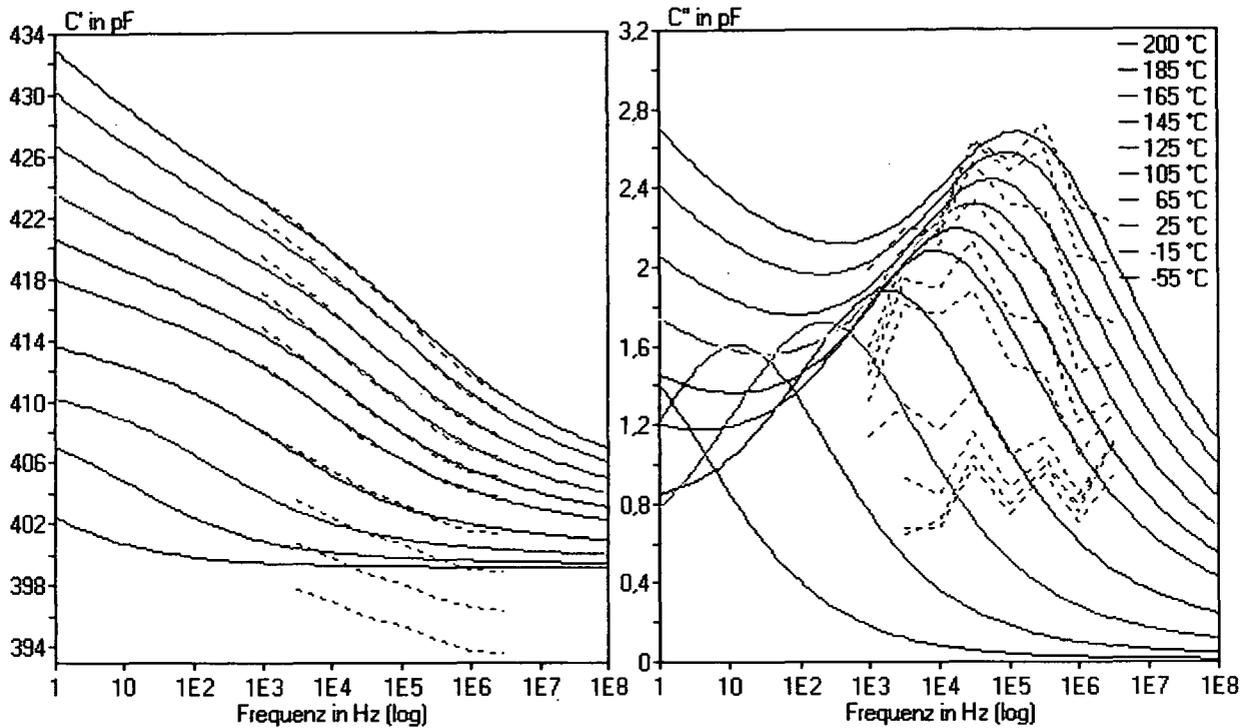
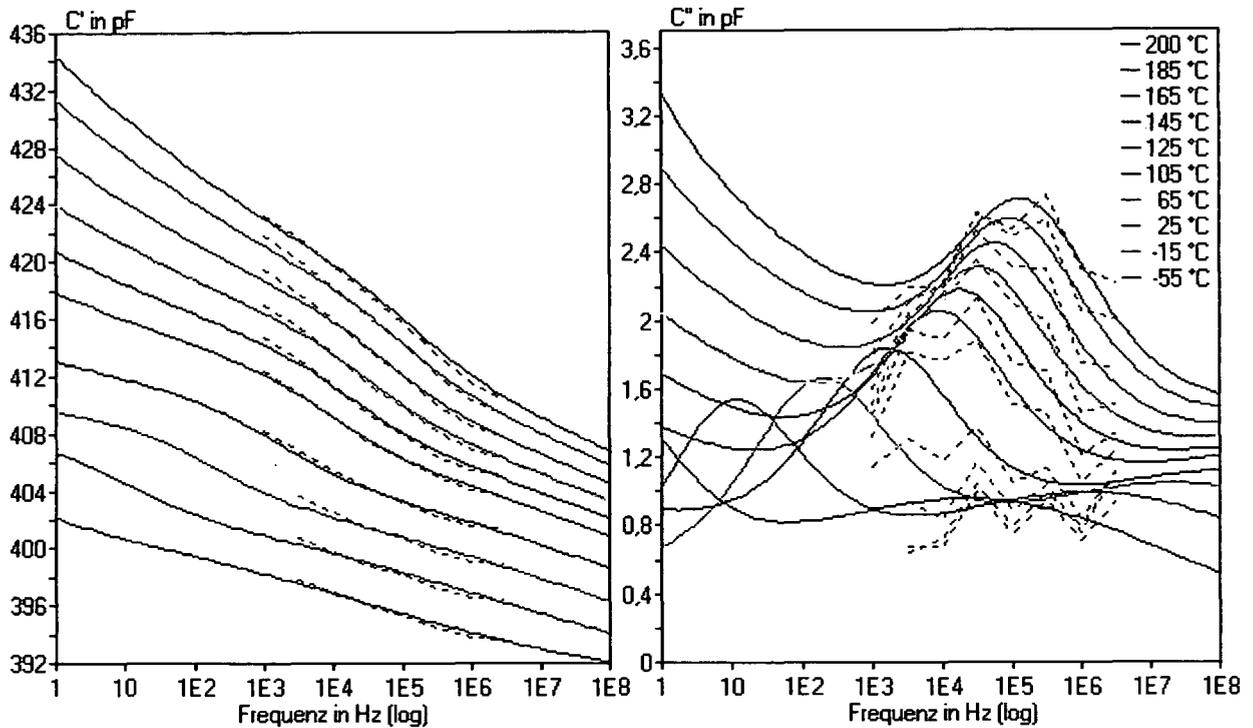


Abbildung 54: Kombiniertes Modell aus Abschnitt 9.1.1, nur anhand der Meßdaten im Temperaturbereich von 125 °C bis 200 °C berechnet (Meßwerte strichliert verbunden, Modellkurven durchgezogen).

Während der Bereich höherer Temperaturen durch das Modell gut simuliert wird, prägt die Meßwerte unterhalb von etwa 65 °C ein anderer Verlauf, der durch ein erweitertes Modell mit einer zweiten ΔC_p -Teilfunktion, also $\underline{C}(T, \omega) = C_\infty + \Delta C_{p,1} + \Delta C_{p,2} + \Delta C_p$, beschrieben werden kann (siehe Abbildung 55). Diese zusätzlichen Parameter lassen sich zwar nur auf Basis von vergleichsweise wenigen und unsicheren Meßwerten zu berechnen, es wird aber immerhin der quantitative Zusammenhang zwischen dem Verlauf des Real- und Imaginärteils bestätigt.

Die Meßdaten wurden hier übrigens bewußt nicht wie in Abschnitt 7.2.1 (Abbildung 29 unten) durch Differenzbildung geglättet, da dies die Vorgabe einer Referenzkurve ("Nulllinie") verlangt und somit die Berechnung der Modellparameter nicht mehr unbeeinflußt erfolgen kann.



<p>Pasten (Beispiel 1): Dielektrikumspaste Heraeus IP 9117, Leiterpaste DuPont 5723 (Au) Darstellung: Meßwerte strichliert verbunden, Modellkurven durchgezogen</p>					
<p>Modell: $\underline{C}(T, \omega) = C_{\infty} + \frac{a_{p,1} C_{\infty}}{1 + [j\omega\tau_{p,1}(T)]^{K_{p,1}}} + \frac{a_{p,2} C_{\infty}}{1 + [j\omega\tau_{p,2}(T)]^{K_{p,2}}} + \frac{G_s(T)}{j\omega} \left[1 + \left(j\omega \frac{a_l C_{\infty}}{G_s(T)} \right)^{K_l} \right]$</p>					
$\tau_{p,i}(T) = \tau_{po,i} \cdot \exp\left[\frac{E_{\tau_{p,i}}}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$			$G_s(T) = G_{so} \cdot \exp\left[-\frac{E_{G_s}}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$		
T_0	200 °C			C_{∞}	390,1 pF
	$\Delta C_{p,1}$		$\Delta C_{p,2}$		ΔC_l
$a_{p,1}$	0,012		$a_{p,2}$	0,030	
$\tau_{po,1}$	$9,606 \cdot 10^{-7}$ s		$\tau_{po,2}$	$3,003 \cdot 10^{-12}$ s	
$E_{\tau_{p,1}}$	$7,592 \cdot 10^{-20}$ J (0,47 eV)		$E_{\tau_{p,2}}$	$8,090 \cdot 10^{-20}$ J (0,50 eV)	
$K_{p,1}$	0,576		$K_{p,2}$	0,198	
				a_l	0,11 [fix]
				G_{so}	$7,770 \cdot 10^{-13}$ S
				E_{G_s}	$3,198 \cdot 10^{-19}$ J (2,00 eV)
				K_l	0,928

Abbildung 55: Kombiniertes Modell für Beispiel 1 aus Gruppe A, für den gesamten Temperaturbereich von -55 °C bis 200 °C berechnet.

9.2 Anwendung auf Proben der Gruppe B

Zunächst wird jene besonders auffällige Probe der Gruppe B5 untersucht, die als Beispiel 2 zur Herleitung des Modells für leitfähigkeitsbedingte Effekte verwendet worden ist, danach weitere Beispiele mit weniger ausgeprägter bis sehr geringer Frequenzabhängigkeit.

9.2.1 Gruppe B5

Die hier untersuchte Probe weist einen sehr hohen Verlustfaktor mit ausgeprägter Frequenzabhängigkeit auf (Abschnitt 8.2, siehe auch die Abbildungen 32, 33). Der Imaginärteil der komplexen Kapazität C'' zeigt einen breiten Übergang von einem steilen niederfrequenten zu einem flachen höherfrequenten Verlauf.

9.2.1.1 Gesamtverlauf des Frequenzgangs

Eine Besonderheit dieser Probe ist, daß die bei unterschiedlichen Temperaturen ermittelten Ortskurven einander überdecken (Abbildung 35a); die Ortskurve von 125 °C beispielsweise liegt zum Teil genau über jener von 200 °C. Die Kurven nehmen dabei zwar die gleichen Orte ein, aber die den Punkten zugeordneten Frequenzen unterscheiden sich; etwa liegt der (in der Ortskurve durch ein Ringsymbol gekennzeichnete) 10 kHz-Wert der 200 °C-Kurve ungefähr an der gleichen Stelle wie der 316 Hz-Wert des 125 °C-Verlaufs.

Aus dieser Überdeckung der einzelnen Kurven kann der Schluß gezogen werden, daß es sich im Grunde um einen einzigen Frequenzgang (eine Art Gesamtverlauf) handelt, der abhängig von der Temperatur zu einem anderen Frequenzbereich "verschoben", etwa bei steigender Temperatur in Richtung zu höheren Frequenzen., sodaß immer nur ein Ausschnitt im "Fenster" zwischen der niedrigsten und der höchsten Meßfrequenz beobachtbar wird.

Dieser Gesamtverlauf kann veranschaulicht werden, indem man Teile der Meßdaten graphisch entlang der Frequenzachse verschiebt, bis sich die einzelnen Kurven aneinanderfügen lassen (Abbildung 56, Verschiebung in einem der Diagramme durch Pfeile angedeutet). Wie weit die Kurven jeweils verschoben werden müssen, hängt von der Temperaturdifferenz (Bezugswert hier 125 °C) ab. Der dargestellte Verlauf besteht im Bereich niedriger Frequenzen aus den nach links verschobenen Meßdaten bei hohen Temperaturen, bei hohen Frequenzen aus den nach rechts verschobenen Werten bei niedrigen Temperaturen.

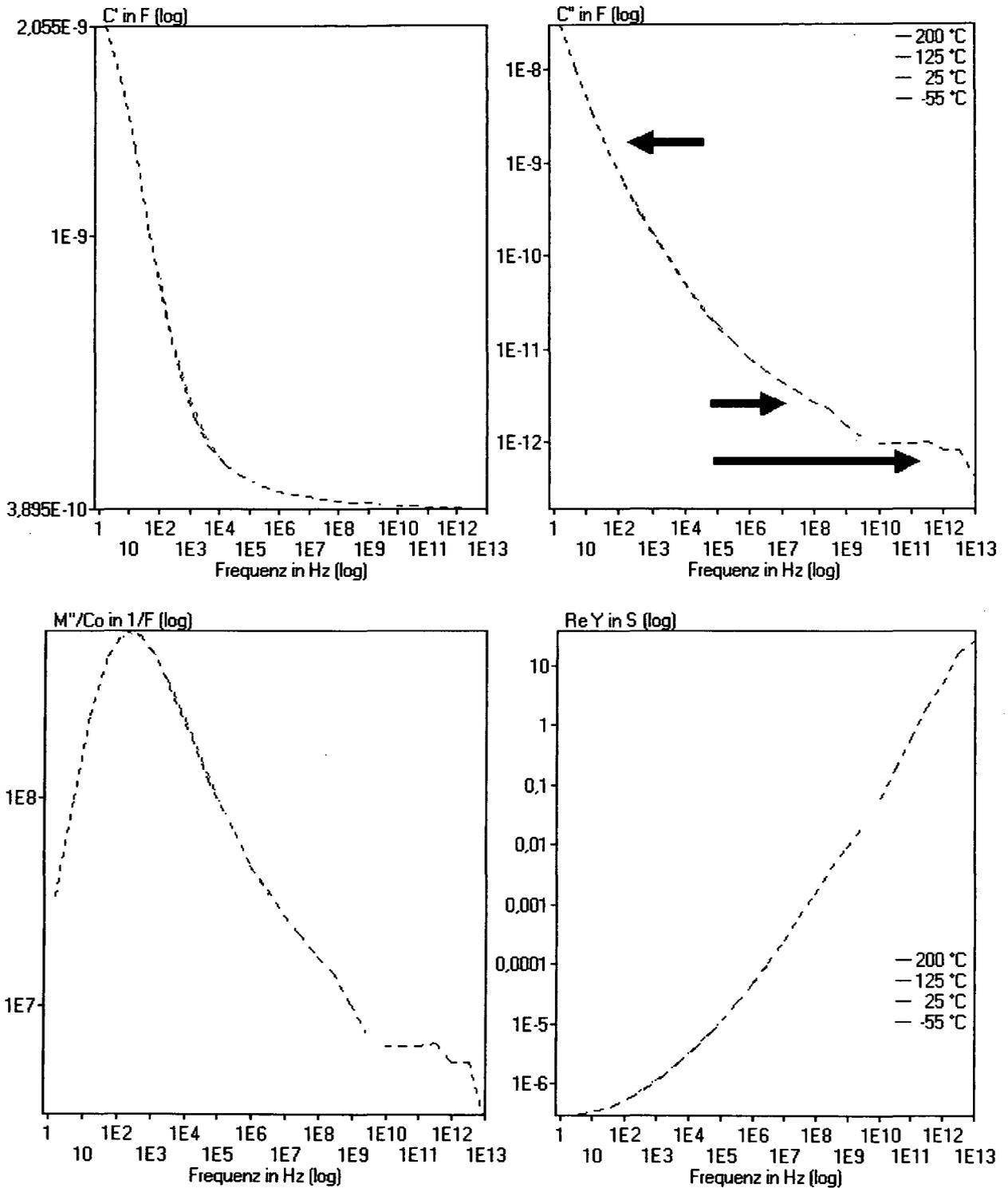


Abbildung 56: Durch Verschieben (siehe Pfeile) entlang der Frequenzachse der bei unterschiedlichen Temperaturen gemessenen Verläufe läßt sich ein Gesamtverlauf bilden (oben: C' und C'' ; unten: M'' und Y').

Dieser Gesamtverlauf gilt für die Bezugstemperatur von 125 °C. Eine Erhöhung der Temperatur auf 200 °C bewirkt nun offenbar, daß der steilere linke Teil der Gesamtkurve von den niedrigen Frequenzen her in den Bereich der Meßfrequenzen rückt, während bei einer Verringerung der Temperatur auf -55 °C der flachere höherfrequente Teil in den gemessenen Bereich verschoben wird und somit den beobachteten Frequenzgang bestimmt.

Physikalisch kann dieser Frequenzgang so interpretiert werden, daß das Dielektrikum mit zunehmender Frequenz kontinuierlich von einem durch die reine (Ionen-)Leitung dominierten Verhalten ($C'' \sim 1/\omega$, vergleichbar mit einem Widerstand parallel zum Kondensator) in eine flachere, überwiegend von (Raumladungs-)Polarisationseffekten gekennzeichnete Charakteristik ($C'' \sim 1/\omega^K$, mit $K \ll 1$) übergeht, wobei für beides die selbe Ladungsträgerart und der gleiche Bewegungsmechanismus verantwortlich sind, sodaß $E_{\tau_p} \equiv E_{G_s}$ gilt.

9.2.1.2 Modellbildung

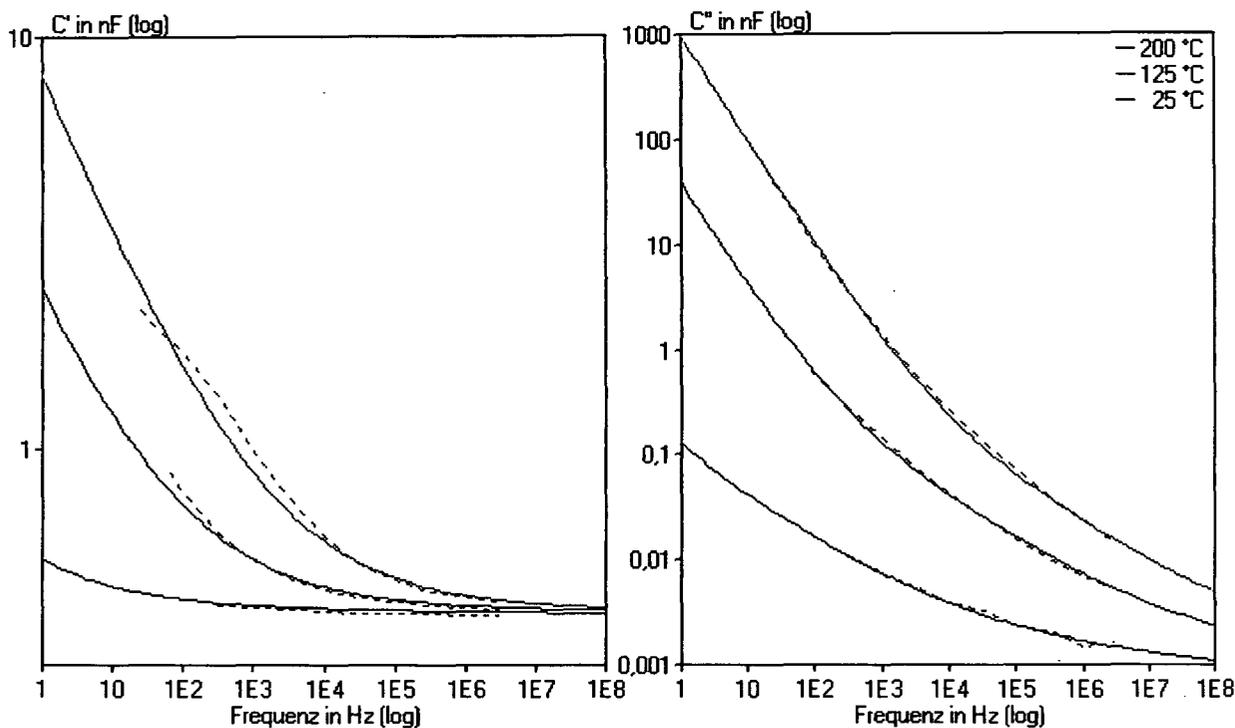
Für die Modellrechnung bedeutet diese Überlegung zunächst, daß außer den Parametern G_s und τ_p , deren Temperaturabhängigkeit durch die identischen Aktivierungsenergien $E_{\tau_p} \equiv E_{G_s}$ bestimmt werden, entweder keine weiteren thermisch aktivierten Parameter wirksam sein können oder diese allenfalls einen verschwindend geringen Einfluß auf den Frequenzgang haben; sonst kann die Überdeckung der einzelnen Ortskurven nicht simuliert werden. Die übrigen Modellparameter können aber dazu beitragen, die Form des Gesamtverlaufs genauer nachzubilden, insbesondere den Übergang vom steilen zum flachen Teil von C'' .

Nimmt man einen Modellansatz mit der Teilfunktion ΔC_p , wie er in den Abbildungen 49 bis 51 dargestellt ist, als Ausgangspunkt, dann scheint es zunächst keinen großen Bedarf für weitere Verbesserungen des Modells zu geben, da der Frequenzgang bereits gut simuliert werden kann. Dieses Modell liefert auch bereits Werte für Kenngrößen wie G_{so} und E_{G_s} , die charakteristisch für die untersuchte Probe sind.

Immerhin ist ja dieser Probenotyp der einzige, bei dem der als Modellparameter eingeführte Leitwert G_{so} unmittelbar anhand des Frequenzgangs überprüft werden kann. Tatsächlich nähert sich der Verlauf von Y' (Abbildung 50 unten) dem berechneten Wert von etwa 6 μS . Daraus kann zumindest der Schluß gezogen werden, daß das Modell bei hoher Leitfähigkeit korrekt den Leitwert erfaßt. Bei Proben der anderen Gruppen sind die äußerst geringen G_{so} -Werte hingegen kaum nachprüfbar.

Zwei Bereiche des Frequenzgangs bleiben jedoch, die bisher nur grob angenähert werden konnten: Zum einen ist das der Bereich hoher Frequenzen und geringer Temperaturen, wo die einfache Modellfunktion in der doppelt logarithmischen Darstellung nur parallele Gerade ergibt, während die Meßwert-Kurven sich einander annähern. Zum anderen weisen die Meßwerte im Bereich niedriger Frequenzen Abweichungen vom nahezu geradlinigen Verlauf auf, der eigentlich bei dominierender Leitfähigkeit zu erwarten wäre. Deutlich erkennbar ist diese Abweichung bei den M/C_o -Ortskurven (Abbildung 51), deren Verlauf ja besonders die bei niedrigen Frequenzen gemessenen Werte hervorhebt.

Bei Versuchen mit unterschiedlichen Modellen hat sich gezeigt, daß eine Kombination von zwei ΔC_l -Teilfunktionen sehr gut den breiten Übergangsbereich beim Imaginärteil der Kapazität zu simulieren vermag, indem sich über die Exponenten $K_{l,1}$ und $K_{l,2}$ die jeweilige Steigung der Teilkurven so einstellt, daß die eine den Bereich niedriger Frequenzen (und dabei auch G_s), die andere den Bereich hoher Frequenzen approximiert. Dazwischen ist der Übergang so kontinuierlich, wie ihn auch die Meßdaten zeigen (Abbildungen 57 und 58).



Pasten (Beispiel 2): Dielektrikumspaste EMCA C 8300, Leiterpaste ESL 9912-A (Ag)			
Darstellung: Meßwerte strichliert verbunden, Modellkurven durchgezogen			
Modell: $\underline{C}(T, \omega) = C_\infty + \Delta C_{l,1} + \Delta C_{l,2}$			
T_o	125 °C	C_∞	389,0 pF
$a_{l,1}$	1 [fix]	$a_{l,2}$	1 [fix]
$G_{so,1}$	$6,108 \cdot 10^{-6}$ S	$G_{so,2}$	$1,473 \cdot 10^{-23}$ S
$E_{G_s,1}$	$1,130 \cdot 10^{-19}$ J (0,71 eV)	$E_{G_s,2}$	$\equiv E_{G_s,1}$ ("gekoppelt")
$K_{l,1}$	0,591	$K_{l,2}$	0,943

Abbildung 57: Kombiniertes Modell für die Probe der Gruppe B5.
(Meßdaten siehe Abbildungen 32 und 33.)

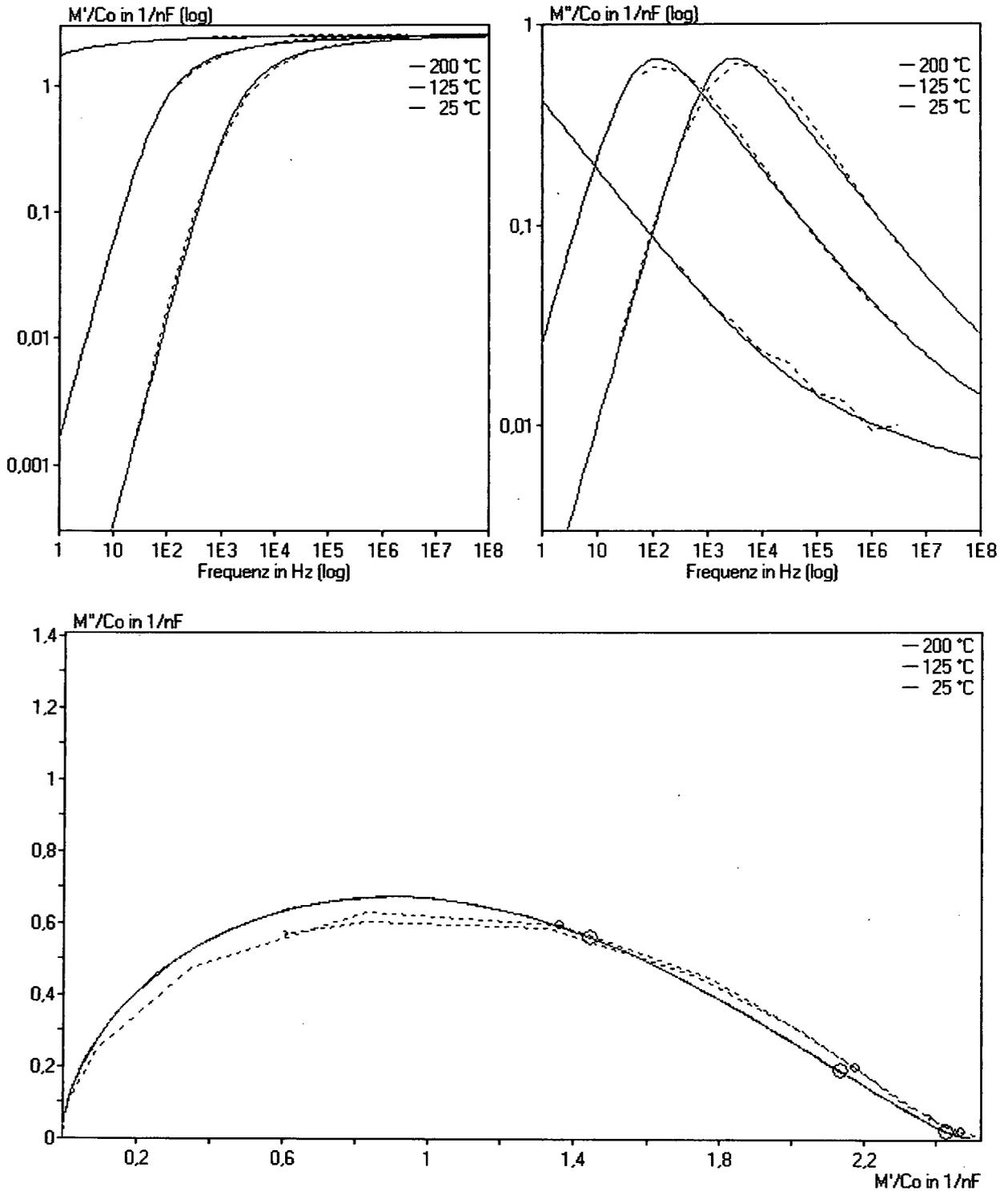


Abbildung 58: M'/C_o -Frequenzgang (oben) und -Ortskurven (unten), sonst wie Abbildung 57 (Messwerte strichliert, Modellkurven durchgezogen).

Die Parameter $a_{l,i}$ beider Teilfunktionen wurden (wie bereits in Abschnitt 8.2.3) auf dem Wert 1 gehalten, um Redundanz zu vermeiden. Versuche mit anderen Werten als 1 erbrachten durchwegs schlechtere Resultate.

Damit dieses kombinierte Modell die sich überdeckenden M/C_o -Ortskurven wiedergeben kann, muß beiden Teilkurven dieselbe Aktivierungsenergie $E_{G_{s,1}} \equiv E_{G_{s,2}}$ zugeordnet sein, sodaß ihre Superposition einen einzigen Gesamtverlauf ergibt. Auch wenn noch eine ΔC_p -Teilfunktion hinzugenommen wird, kann deren Aktivierungsenergie $E_{\tau_p} \equiv E_{G_s}$ mit den beiden anderen "gekoppelt" werden. Es sei hier nochmals betont, daß auch die ΔC_l -Funktion zum Teil einen Polarisationseffekt beschreibt, und zwar Raumladungspolarisation infolge der Existenz beweglicher Ionen. Dieser Effekt ist mit der Leitfähigkeit direkt verknüpft und wird daher gemeinsam mit G_s berechnet.

Bei der Probe der Gruppe B5 hat ein und derselbe Leitungsmechanismus offenbar die als Gesamtverlauf beobachteten Effekten zur Folge, deren Beschreibung über die Möglichkeiten einer einfachen Modellfunktion hinausgeht. Da sich auch am Gesamtverlauf (Abbildung 56) nichts ablesen läßt, was die Entwicklung eines passenderen Modells ermöglichen würde, bleibt nur übrig, durch Kombination mehrerer Teilfunktionen unter Kopplung der für die Frequenzabhängigkeit relevanten Aktivierungsenergien den Verlauf in phänomenologischer Weise anzunähern. Die hierfür kombinierten Teilfunktionen repräsentieren in diesem Fall nicht unterschiedliche Polarisationsmechanismen, sondern Teile des Gesamtverlaufs.

Im vorliegenden Fall hat beispielsweise die Hinzunahme einer zweiten ΔC_l -Funktion bewirkt, dass die Krümmung bei höheren Frequenzen im Verlauf des Imaginärteils (und auch bei den M/C_o -Ortskurven, Abbildung 58) nun auch vom Modell wiedergegeben wird.

Bei der Hinzunahme einer ΔC_p -Funktion ist zu beachten, daß deren Parameter unter Umständen nicht zu stabilen Werten konvergieren: Ein Beispiel dafür wäre der Versuch, den Frequenzgang einer Probe der Gruppe B nur mit Hilfe einer ΔC_p -Teilfunktion zu simulieren. In diesem Fall würde die Relaxationszeitkonstante mit jedem iterativen Rechenschritt erhöht werden, wodurch der Ort des Maximums auf der Frequenzachse zu niedrigeren Frequenzen (also nach links) wandert. Der Berechnungsalgorithmus würde nämlich versuchen, den fallenden Verlauf des Imaginärteils mit Hilfe der rechts vom Maximum liegenden, ebenfalls fallenden Flanke der Modellkurve anzunähern.

Daraus folgt, daß bei jenen Proben, die kein ausgeprägtes Maximum des Imaginärteils aufweisen, die Berechnung einer ΔC_p -Teilfunktion nur in Ergänzung eines Modells, das bereits zumindest eine ΔC_l -Teilfunktion beinhaltet, zielführend ist.

Da dies hier der Fall ist, kann eine ΔC_p -Teilfunktion als Ergänzung im Bereich niedriger Frequenzen eingesetzt werden, um die dort noch bestehenden Abweichungen zwischen Meßdaten und Modell zu verringern.

Tabelle 16 faßt die resultierenden Parameterwerte zusammen; die Abbildungen 59 und 60 zeigen, dass mit diesem ergänzten Modell eine weitere Annäherung an die gemessenen Verläufe gelingt, auch wenn dies ohne große Signifikanz für die Kenndaten der Probe ist: Die charakteristischen Werte $G_{so,1}$ und $E_{G_{s,1}}$ bleiben unabhängig davon in der Größenordnung von 6 μ S beziehungsweise 0,7 eV.

Dieses Beispiel zeigt die grundsätzliche Fähigkeit eines kombinierten Modells, komplexere Verläufe zu simulieren, wenn auch die Anzahl variabler Parameter hier bereits neun beträgt und es dabei sehr leicht zu Redundanzen kommt.

Pasten (Beispiel 2): Dielektrikumspaste EMCA C 8300, Leiterpaste ESL 9912-A (Ag) Darstellung: Meßwerte strichliert verbunden, Modellkurven durchgezogen					
Modell: $\underline{C}(T, \omega) = C_{\infty} + \Delta\underline{C}_{-p} + \Delta\underline{C}_{-l,1} + \Delta\underline{C}_{-l,2}$					
T_o	200 °C	C_{∞}	240,7 pF	Gew. Real-/Imaginärteil 10:1	
$\Delta\underline{C}_{-p}$		$\Delta\underline{C}_{-l,1}$		$\Delta\underline{C}_{-l,2}$	
$a_{p,1}$	2,539	$a_{l,1}$	1 [fix]	$a_{l,2}$	1 [fix]
$\tau_{po,1}$	1,882 · 10 ⁻⁴ s	$G_{so,1}$	5,796 · 10 ⁻⁶ S	$G_{so,2}$	1,035 · 10 ⁻³⁷ S
$E_{\tau_{p,1}}$	$\equiv E_{G_{s,1}}$	$E_{G_{s,1}}$	1,150 · 10 ⁻¹⁹ J (0,72 eV)	$E_{G_{s,2}}$	$\equiv E_{G_{s,1}}$
$K_{p,1}$	0,713	$K_{l,1}$	0,654	$K_{l,2}$	0,995

Tabelle 16: Parameter des ergänzten Modells für die Probe aus Gruppe B5.

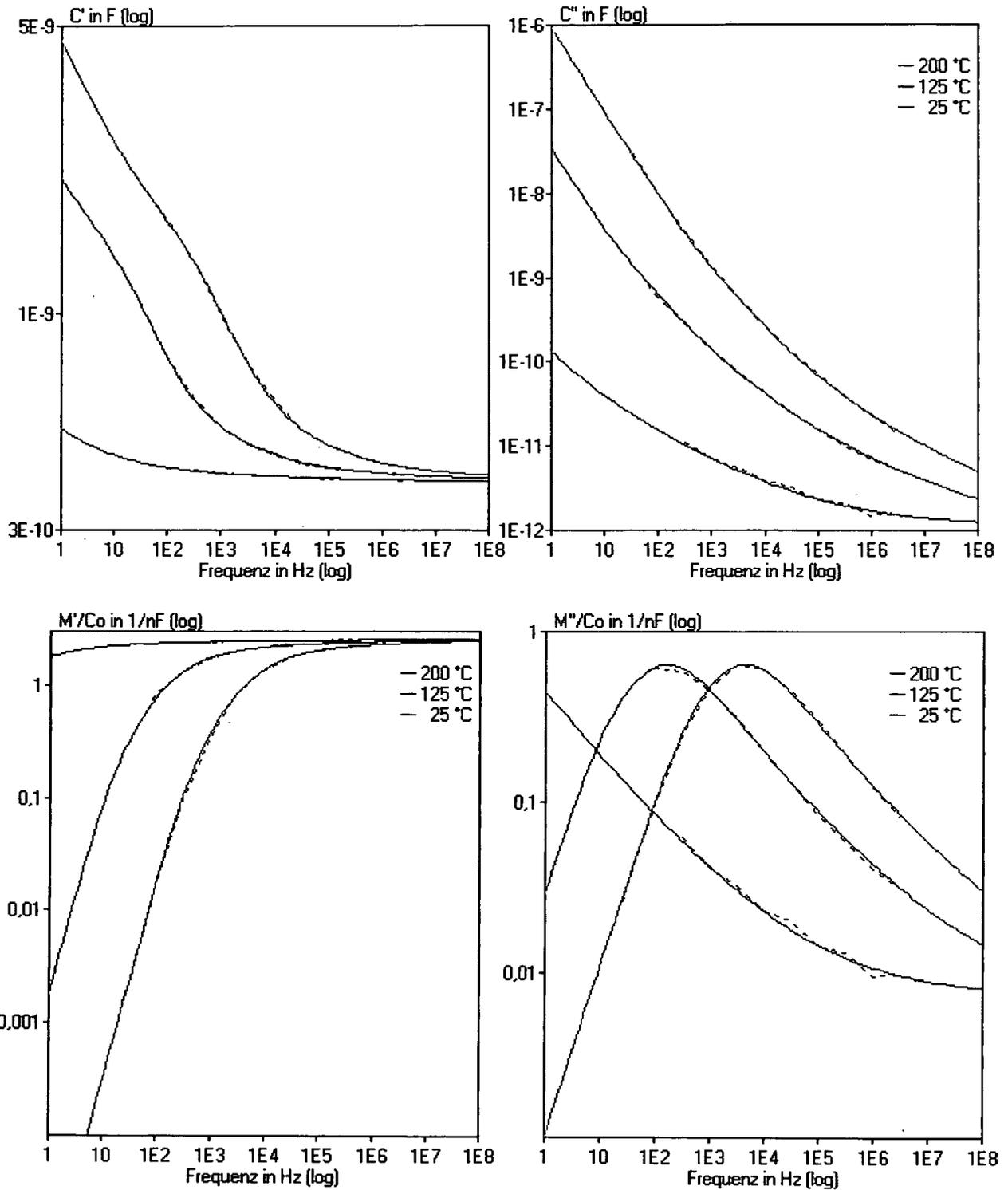


Abbildung 59: Frequenzgang von C und M/C_o , Parameter siehe Tabelle 16
(Meßwerte strichliert verbunden, Modellkurven durchgezogen).

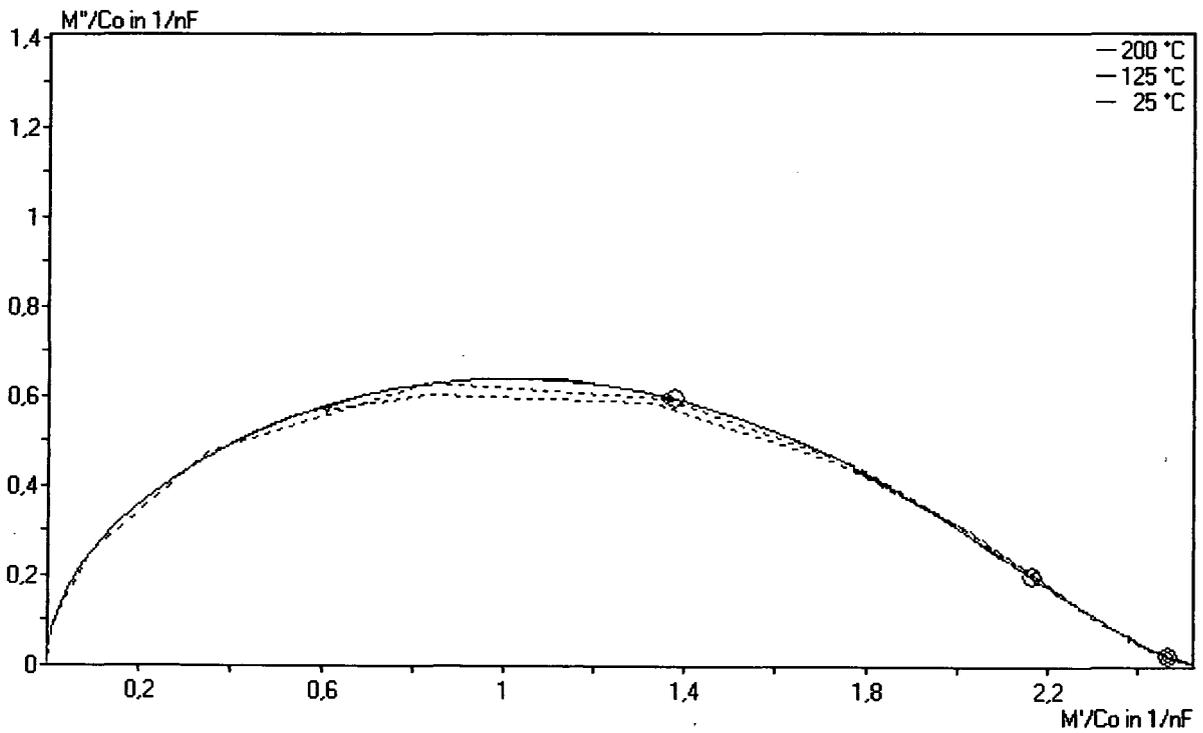
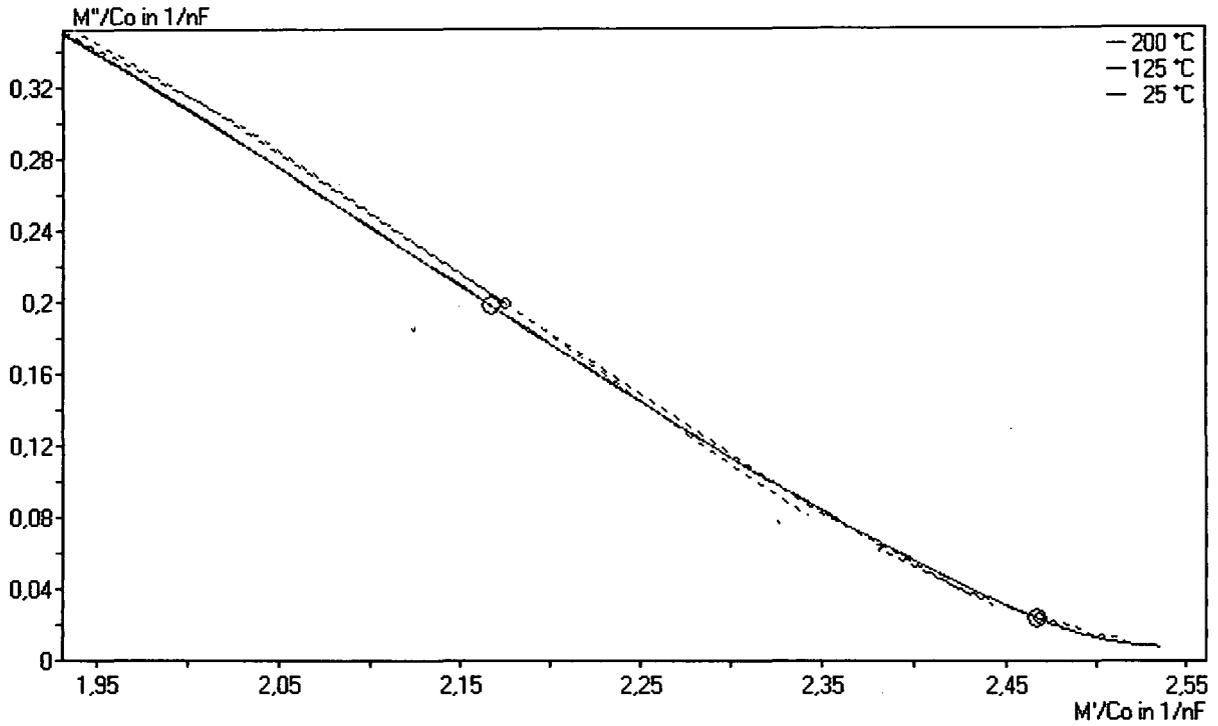
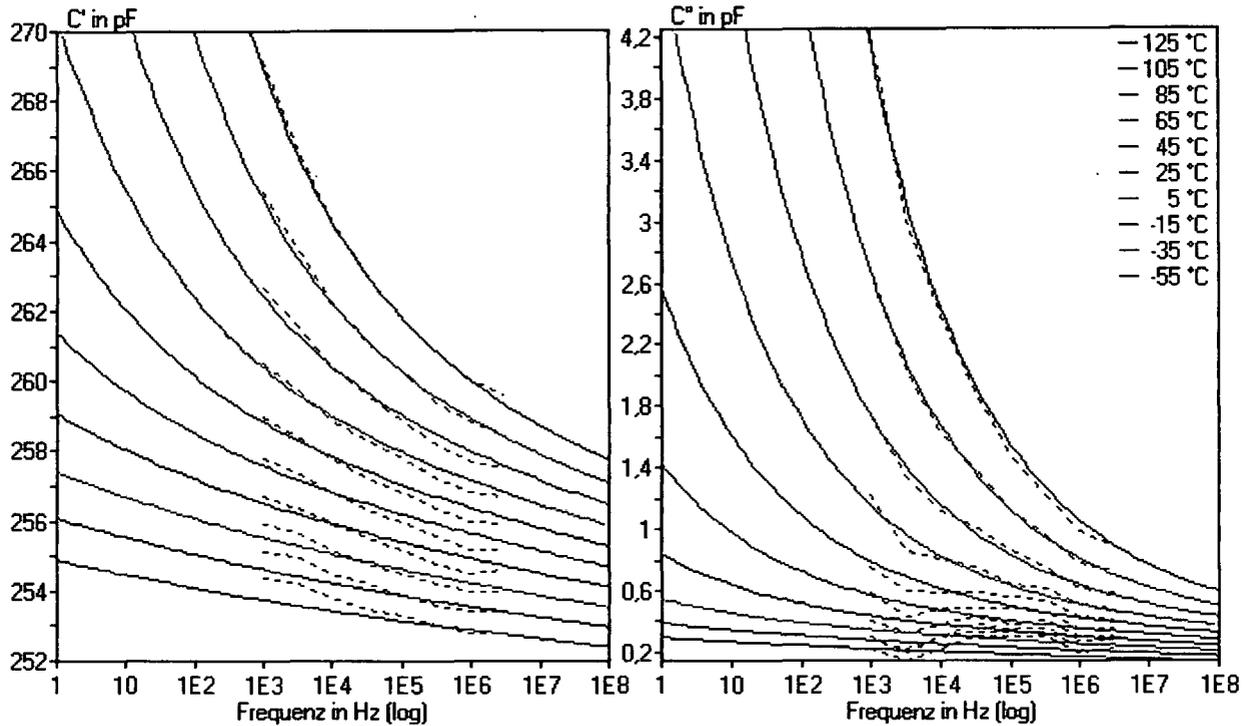


Abbildung 60: M/C_o -Ortskurven (oben: Ausschnitt, unten: gesamter Modellverlauf), Parameter siehe Tabelle 16 (Meßwerte strichliert verbunden, Modellkurven durchgezogen).

9.2.2 Gruppe B3

Ähnlich der zuvor untersuchten Probe bilden auch die M/C_o -Ortskurven dieses Beispiels einen Gesamtverlauf, der im Modell durch "Koppeln" der Aktivierungsenergien $E_{G_{s,i}}$ berücksichtigt wird. Mit der Festlegung der beiden $a_{l,i}$ auf $1/\epsilon_\infty$ ergibt sich das in Abbildung 61 zusammengefaßte Resultat. Die untere Ortskurve in Abbildung 62 zeigt, wie sich der Modellverlauf bei niedrigen Frequenzen fortsetzt (vergleiche Abbildung 60).



Pasten: Dielektrikumspaste ESL 4905-CH, Leiterpaste DuPont 6163 (Ag)			
Darstellung: Meßwerte strichliert verbunden, Modellkurven durchgezogen			
Modell: $\underline{C}(T, \omega) = C_\infty + \Delta C_{l,1} + \Delta C_{l,2}$			
T_o	125 °C	C_∞	250,0 pF
$a_{l,1}$	0,15 [fix]	$a_{l,2}$	0,15 [fix]
$G_{so,1}$	$7,956 \cdot 10^{-10}$ S	$G_{so,2}$	$8,220 \cdot 10^{-21}$ S
$E_{G_{s,1}}$	$1,963 \cdot 10^{-19}$ J (1,23 eV)	$E_{G_{s,2}}$	$\equiv E_{G_{s,1}}$ ("gekoppelt")
$K_{l,1}$	0,732	$K_{l,2}$	0,962

Abbildung 61: Modell für Probe der Gruppe B3 (Meßdaten siehe Abbildung 31).

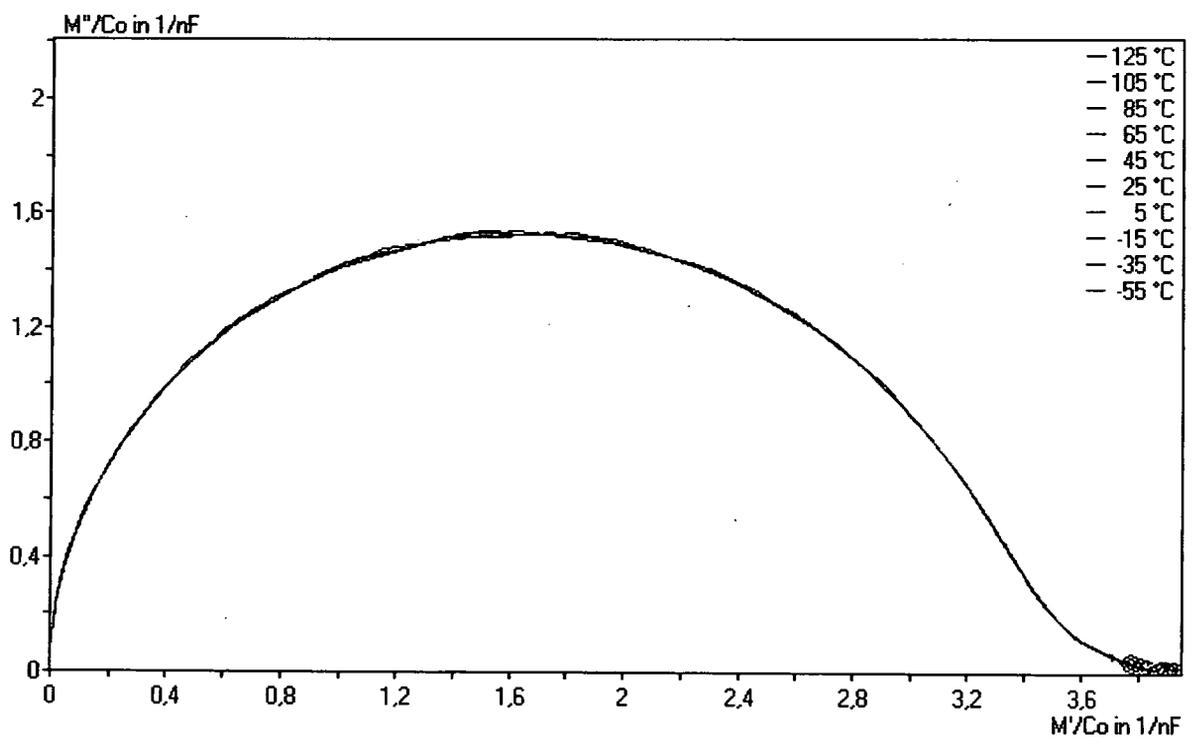
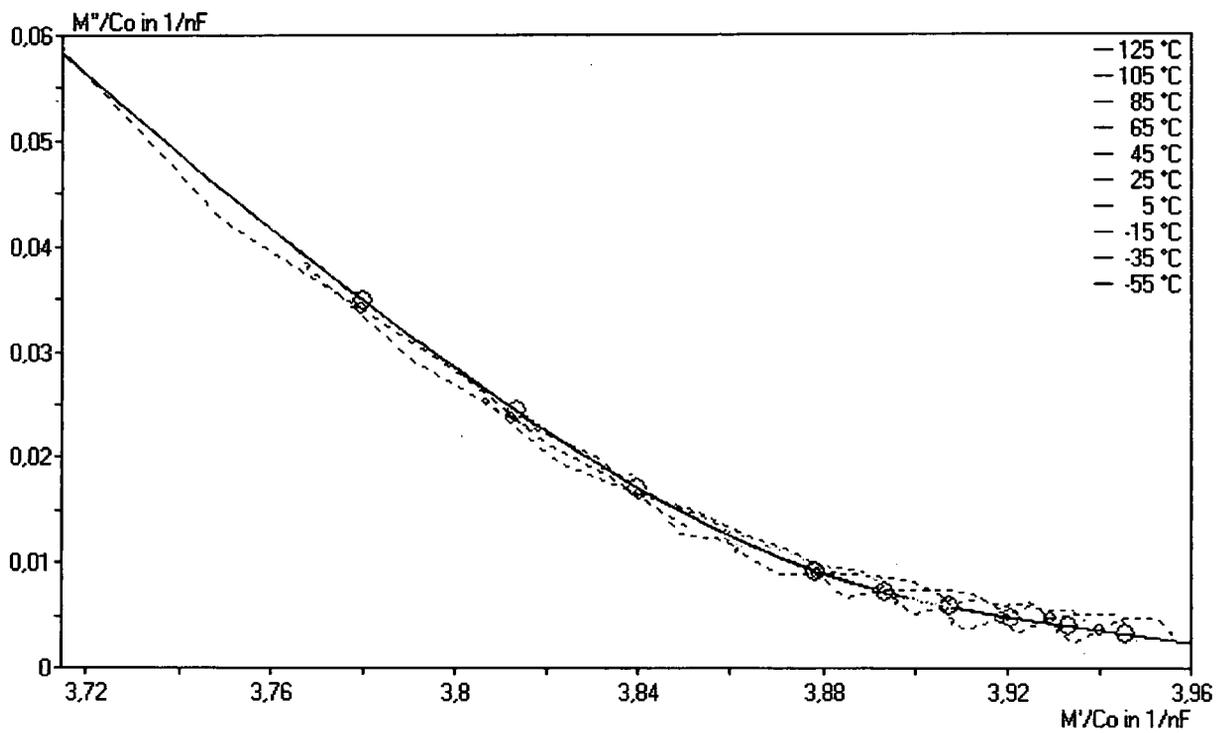
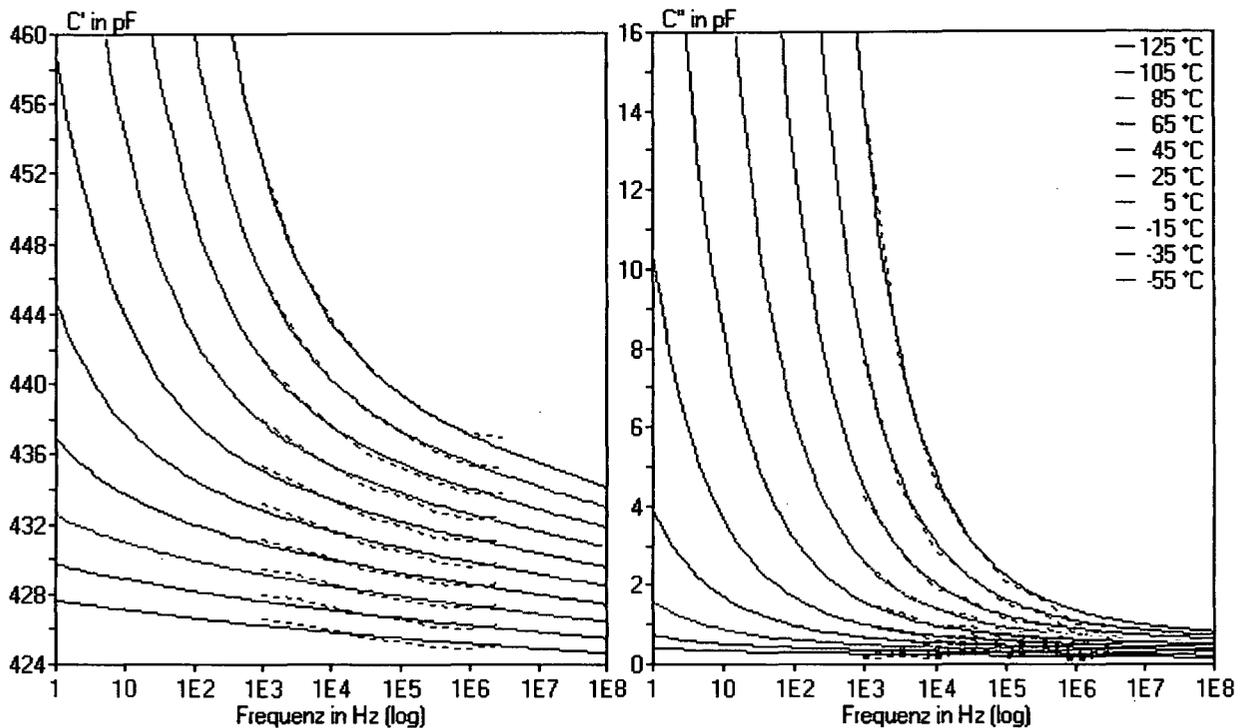


Abbildung 62: M'/C_o -Ortskurven (oben: Ausschnitt, unten: gesamter Verlauf), sonst wie Abbildung 61 (Meßwerte strichliert, Modellkurven durchgezogen).

9.2.3 Gruppe B4

Im Unterschied zur Probe aus der Gruppe B3 überdecken sich die M/C_o -Ortskurven hier nicht. Nicht unerwartet läßt sich dieser Verlauf am besten mit einem Modell simulieren, das zwei ΔC_i -Teilfunktionen mit entkoppelten Aktivierungsenergien umfaßt. Wie schon zuvor erweist es sich als vorteilhaft, die beiden Parameter $a_{l,i}$ auf $1/\varepsilon_\infty$ festzulegen.



Pasten: Dielektrikumspaste EMCA C 8300, Leiterpaste EMCA C 3425-1 (PdAg)			
Darstellung: Meßwerte strichliert verbunden, Modellkurven durchgezogen			
Modell: $\underline{C}(T, \omega) = C_\infty + \Delta C_{l,1} + \Delta C_{l,2}$			
T_o	125 °C	C_∞	422,1 pF
$a_{l,1}$	0,13 [fix]	$a_{l,2}$	0,13 [fix]
$G_{so,1}$	$1,938 \cdot 10^{-8}$ S	$G_{so,2}$	$4,386 \cdot 10^{-18}$ S
$E_{G_s,1}$	$1,215 \cdot 10^{-19}$ J (0,76 eV)	$E_{G_s,2}$	$2,483 \cdot 10^{-19}$ J (1,55 eV)
$K_{l,1}$	0,543	$K_{l,2}$	0,958

Abbildung 63: Modell für Probe der Gruppe B4 (Meßdaten siehe Abbildung 34).

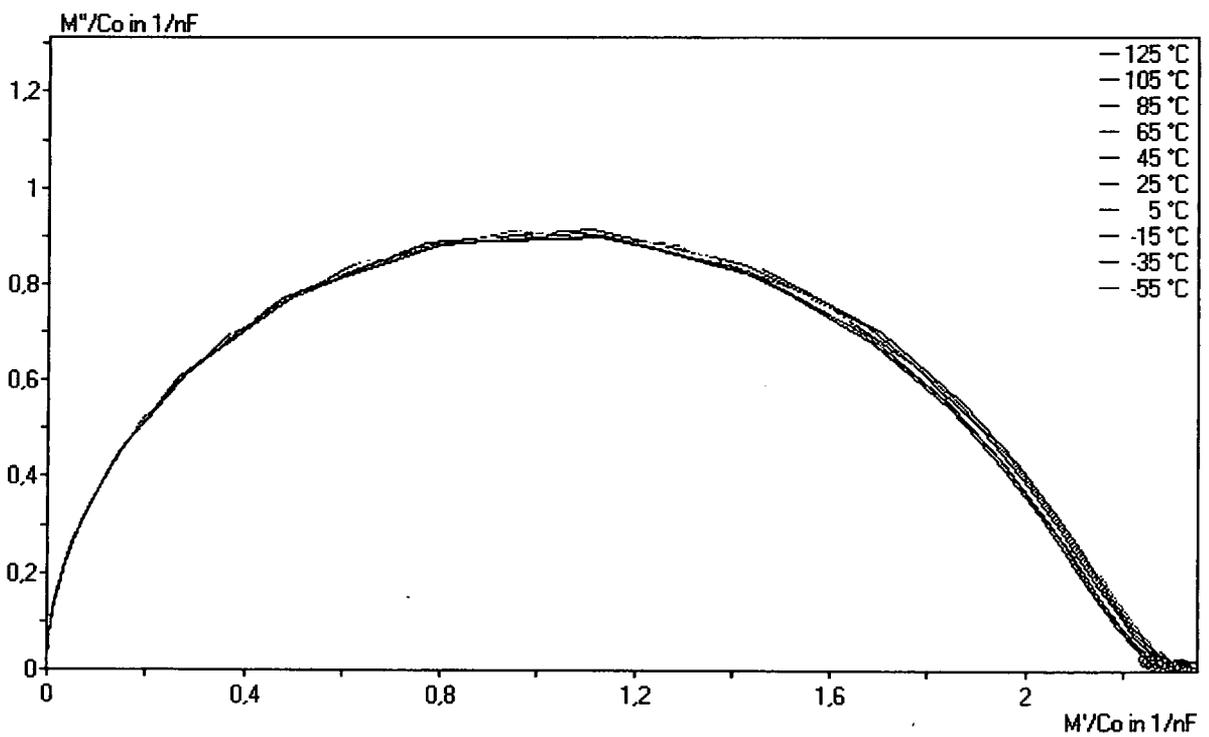
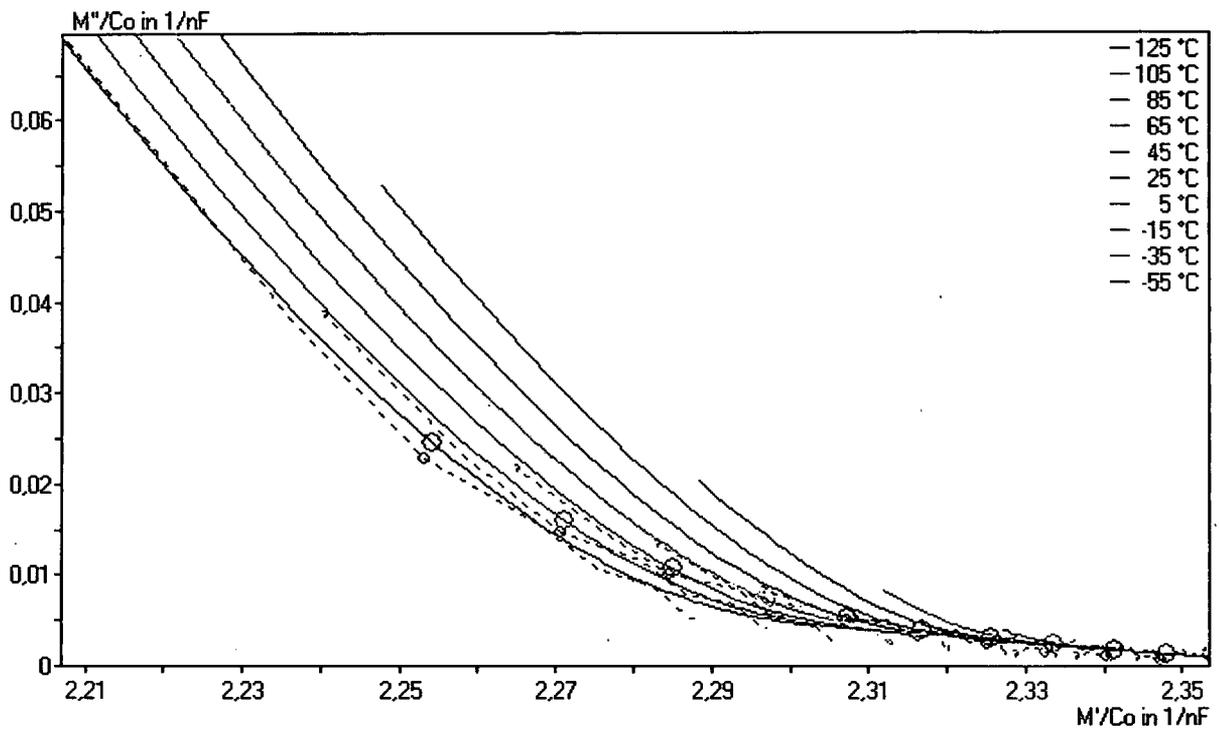
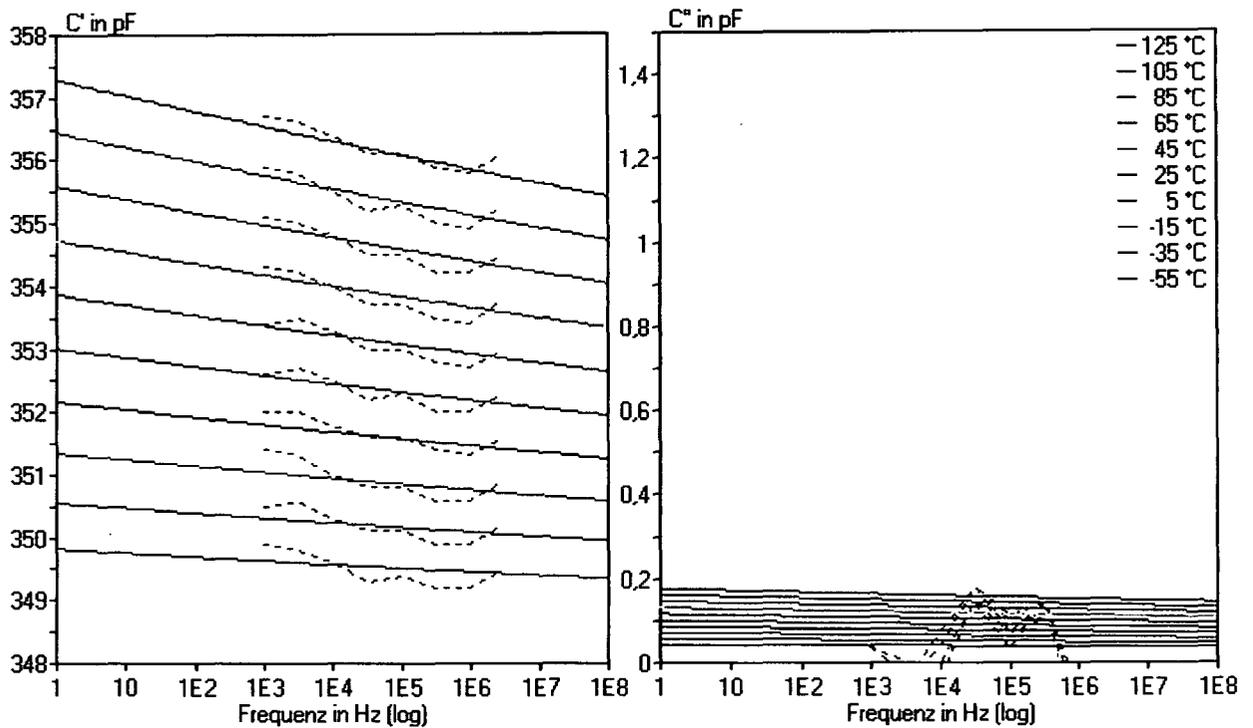


Abbildung 64: M/C_o -Ortskurven (oben: Ausschnitt, unten: gesamter Verlauf), sonst wie Abbildung 63 (Meßwerte strichliert, Modellkurven durchgezogen).

9.2.4 Gruppe B1

Proben aus der Gruppe B1 weisen nahezu keine Frequenzabhängigkeit der Kapazität und damit einhergehend einen Verlustfaktor nahe Null auf (siehe auch Abbildung 23). Eine Simulation mit einer Polarisations-Teilfunktion erwies sich als nicht zielführend, da die Parameter nicht konvergieren. Offenbar wird der Verlauf des Imaginärteils von \underline{C} stärker durch die Meßwertschwankungen geprägt als durch ein Maximum wie bei Gruppe A. Ein Modell mit einer ΔC_l -Teilfunktion konvergiert jedoch; es liefert zwar keine physikalisch interpretierbaren Zahlenwerte, gibt aber quantitativ den Zusammenhang zwischen C' und C'' korrekt wieder.



Pasten: Dielektrikumspaste EMCA C 8300, Leiterpaste EMCA C 4150 (Au)			
Darstellung: Meßwerte strichliert verbunden, Modellkurven durchgezogen			
Modell: $\underline{C}(T, \omega) = C_\infty + \Delta C_l$			
T_o	125 °C	C_∞	347,3 pF
a_l	0,12 [fix]	K_l	0,989
G_{so}	$2,251 \cdot 10^{-65}$ S	E_{G_s}	$8,133 \cdot 10^{-19}$ J (5,08 eV)

Abbildung 65: Probe der Gruppe B1 mit nahezu frequenzunabhängiger Kapazität.

9.3 Anwendung auf Proben der Gruppe C

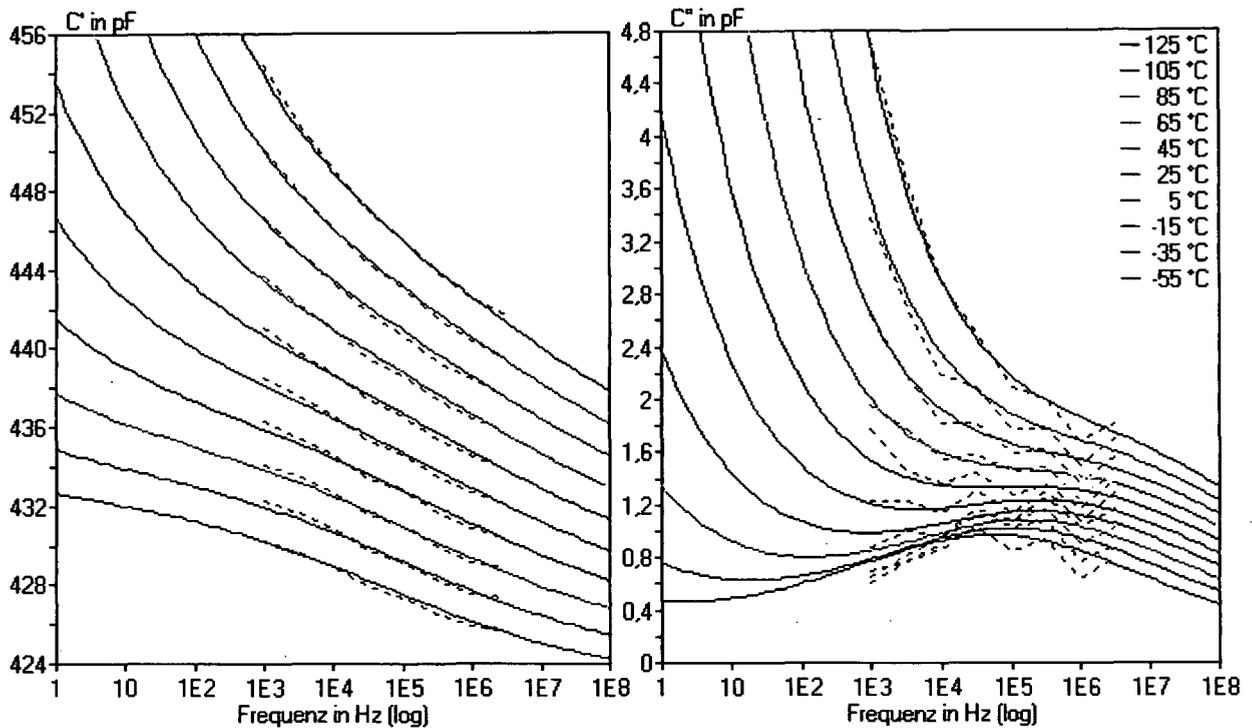
Die Proben dieser Gruppe weisen einen mit steigender Frequenz abnehmendem Verlustfaktor auf, dessen Verlauf zusätzlich ein oder zwei Maxima überlagert sind. Wie bereits zuvor bei den Proben der Gruppen B3 und B4 wird der Basisfrequenzgang gut durch eine Kombination von zwei ΔC_l -Teilfunktionen beschrieben, dazu kommt die entsprechende Anzahl von ein oder zwei ΔC_p -Teilfunktionen, um die überlagerten Maxima zu simulieren.

9.3.1 Gruppe C1

Kommt es darauf an, insbesondere den Frequenzgang des Imaginärteils der Kapazität gut zu nachzubilden, kann eine Gewichtung der Meßdaten etwa im Verhältnis 1:10 oder 1:100 vorgenommen werden, wodurch nichts anderes erreicht wird, als den Daten des Imaginärteils, die zwischen einer und zwei Dekaden unter den Werten des Realteils liegen, einen adäquaten Einfluß auf die Berechnung der Modellparameter zu sichern.

Für die Simulation von Proben der Gruppe C1 genügt ein kombinierter Modellansatz mit nur einer zusätzlichen ΔC_p -Teilfunktion, demnach $\underline{C}(T, \omega) = C_\infty + \Delta C_p + \Delta C_{l,1} + \Delta C_{l,2}$.

Für die Berechnung wurde eine Gewichtung der Meßdaten im Verhältnis 1:10 vorgenommen. Die Parameter und der Frequenzgang der Kapazität sind in Abbildung 66 dargestellt, Abbildung 67 zeigt die \underline{M}/C_o -Ortskurven.



Pasten: Dielektrikumspaste DuPont 5704, Leiterpaste Heraeus C 5010 SD (Au) Darstellung: Meßwerte strichliert verbunden, Modellkurven durchgezogen					
Modell: $\underline{C}(T, \omega) = C_{\infty} + \Delta\underline{C}_p + \Delta\underline{C}_{l,1} + \Delta\underline{C}_{l,2}$					
T_o	125 °C			C_{∞}	420,4 pF
	$\Delta\underline{C}_p$		$\Delta\underline{C}_{l,1}$		$\Delta\underline{C}_{l,2}$
$a_{p,1}$	0,018	$a_{l,1}$	0,1 [fix]	$a_{l,2}$	0,1 [fix]
$\tau_{po,1}$	$4,786 \cdot 10^{-8}$ s	$G_{so,1}$	$9,746 \cdot 10^{-10}$ S	$G_{so,2}$	$1,333 \cdot 10^{-20}$ S
$E_{\tau_{p,1}}$	$2,657 \cdot 10^{-20}$ J (0,17 eV)	$E_{G_s,1}$	$1,134 \cdot 10^{-19}$ J (0,71 eV)	$E_{G_s,2}$	$4,440 \cdot 10^{-19}$ J (2,77 eV)
$K_{p,1}$	0,275	$K_{l,1}$	0,691	$K_{l,2}$	0,976

Abbildung 66: Probe der Gruppe C1 mit einem überlagerten Maximum.

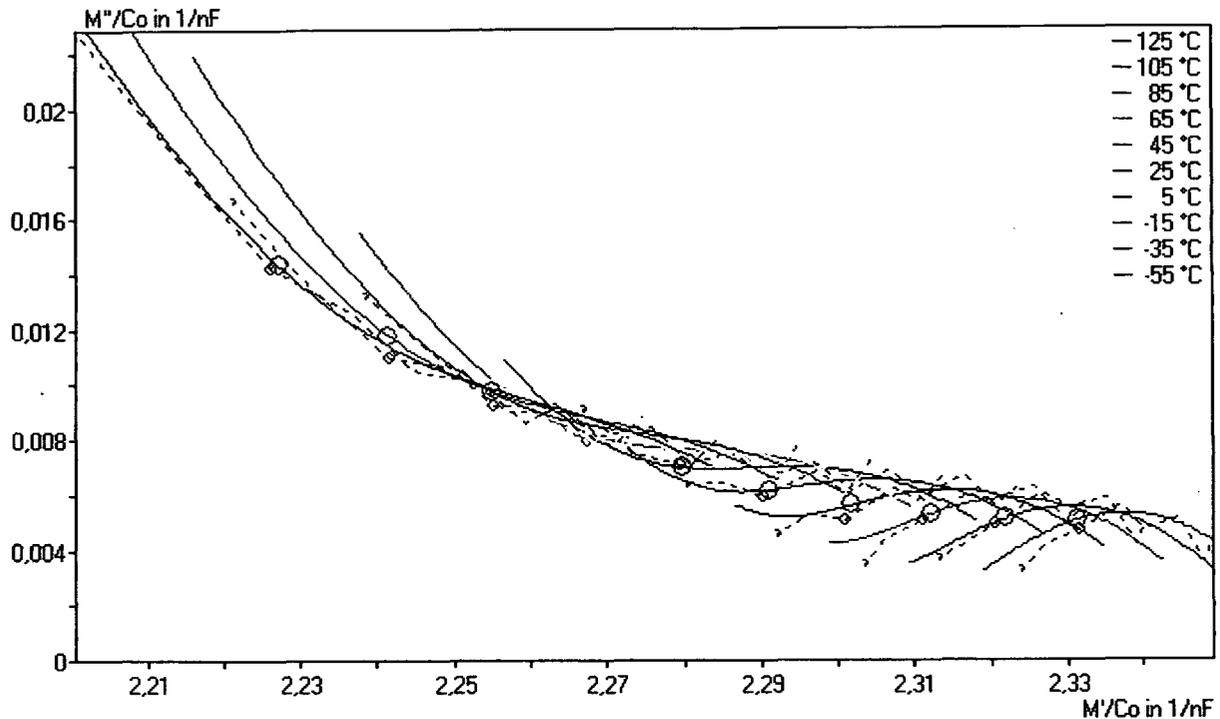
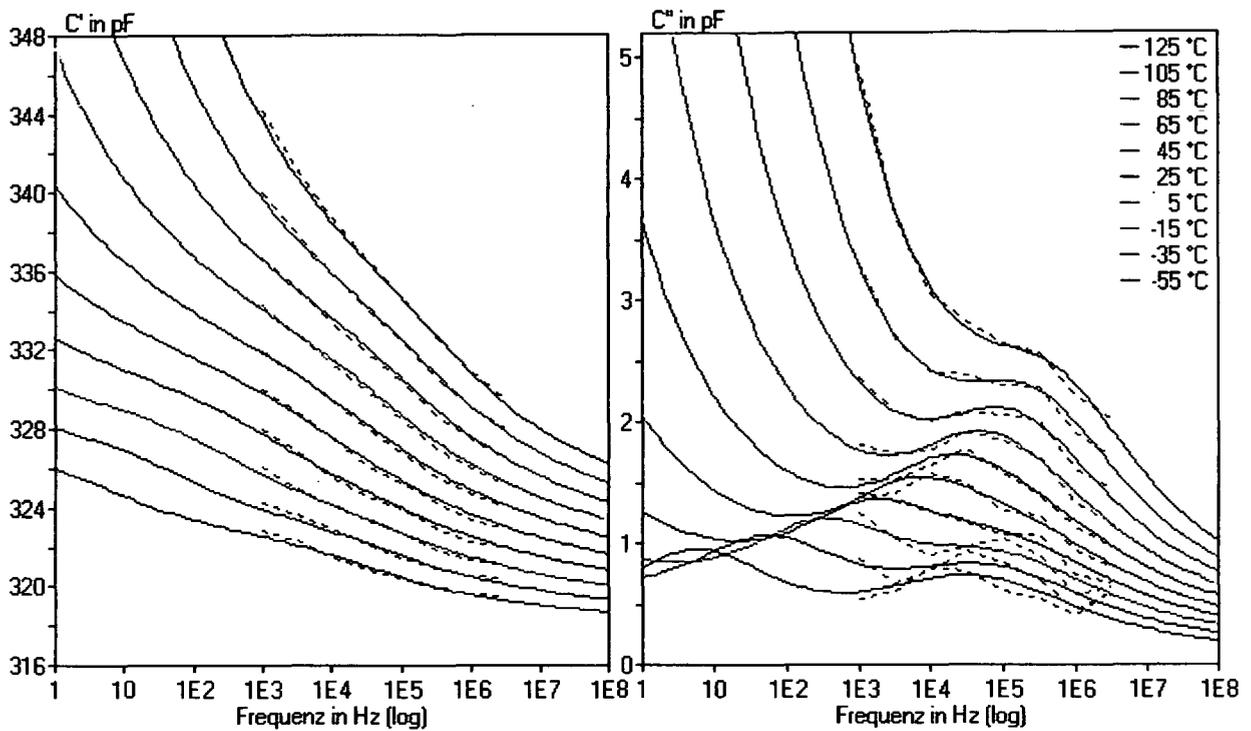


Abbildung 67: M/C_o -Ortskurven (im Bereich 100 Hz bis 100 MHz dargestellt), sonst wie Abbildung 66 (Meßwerte strichliert, Modellkurven durchgezogen).

9.3.2 Gruppe C2

Die bereits in Abbildung 39 dargestellten Verlustfaktor-Meßwerte dieser Probe bilden einen Verlauf mit zwei überlagerten Maxima. In diesem Fall wurde durch eine Gewichtung von Real- zu Imaginärteil im Verhältnis 1:100 sichergestellt, daß die Berechnung der Modellparameter ausgewogen erfolgt, damit die beiden überlagerten Maxima durch die entsprechenden Teilfunktionen $\Delta C_{-p,1}$ und $\Delta C_{-p,2}$ nachgebildet werden können (Abbildungen 68 und 69).

Auch die eher ungewöhnlichen Frequenzgänge der Proben aus Gruppe C lassen sich also mit einem kombinierten Modell gut simulieren, auch wenn kaum einzuschätzen ist, inwieweit die ermittelten Parameter praktische Relevanz besitzen.



Pasten: Dielektrikumspaste ESL 4906, Leiterpaste ESL 2312 (Cu) Darstellung: Meßwerte strichliert verbunden, Modellkurven durchgezogen			
Modell: $\underline{C}(T, \omega) = C_{\infty} + \Delta C_{p,1} + \Delta C_{p,2} + \Delta C_{l,1} + \Delta C_{l,2}$			
T_o	125 °C	C_{∞}	316,8 pF
$a_{p,1}$	0,008	$a_{l,1}$	0,12 [fix]
$\tau_{po,1}$	$3,552 \cdot 10^{-7}$ s	$G_{so,1}$	$1,086 \cdot 10^{-9}$ S
$E_{\tau_{p,1}}$	$1,620 \cdot 10^{-20}$ J (0,1 eV)	$E_{G_{s,1}}$	$1,712 \cdot 10^{-19}$ J (1,07 eV)
$K_{p,1}$	0,460	$K_{l,1}$	0,673
$a_{p,2}$	0,0068	$a_{l,2}$	0,12 [fix]
$\tau_{po,2}$	$2,825 \cdot 10^{-7}$ s	$G_{so,2}$	$3,37 \cdot 10^{-14}$ S
$E_{\tau_{p,2}}$	$7,590 \cdot 10^{-20}$ J (0,47 eV)	$E_{G_{s,2}}$	$2,022 \cdot 10^{-19}$ J (1,26 eV)
$K_{p,2}$	0,609	$K_{l,2}$	0,948

Abbildung 68: Probe der Gruppe C2 mit zwei überlagerten Maxima (Meßdaten siehe Abbildung 39).

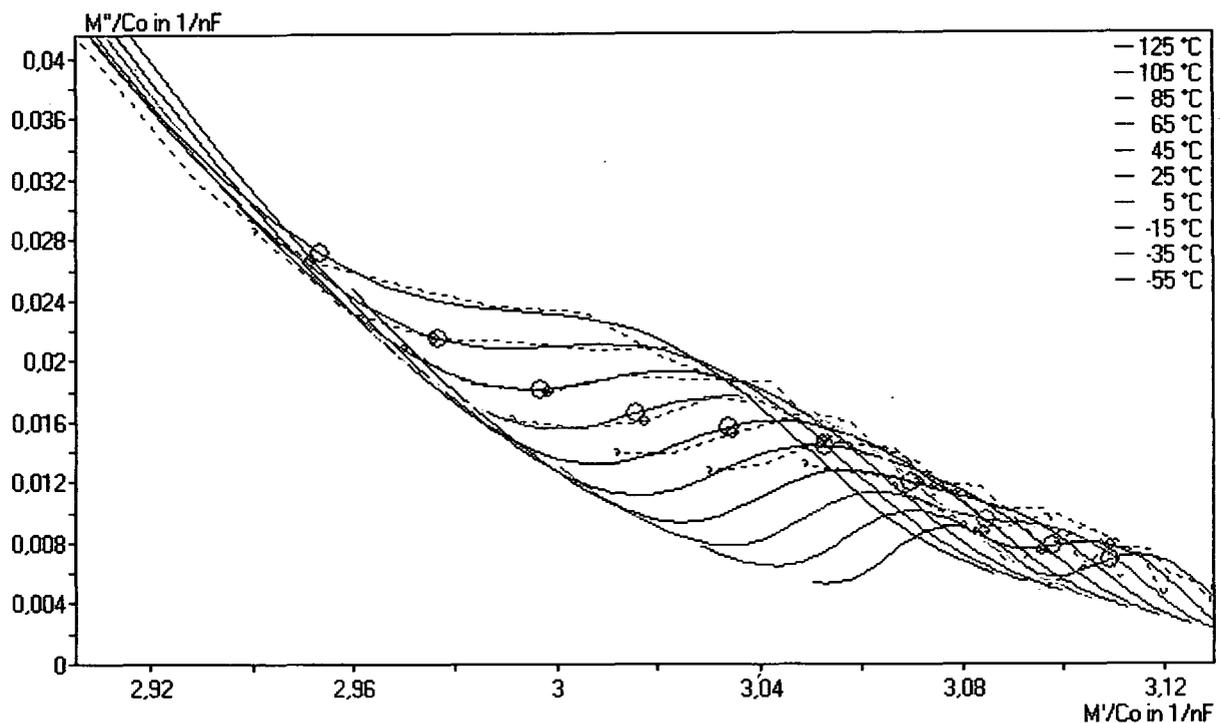


Abbildung 69: M/C_o -Ortskurven (im Bereich 0,01 Hz bis 10 GHz dargestellt), sonst wie Abbildung 68 (Messwerte strichliert, Modellkurven durchgezogen).

9.4 Fazit

Die ursprünglich beabsichtigte getrennte Betrachtung von rein polarisationsbedingten und leitfähigkeitsbedingten Effekten und deren Simulation durch zwei unterschiedliche Modellansätze (ΔC_p , ΔC_l) ist nach den Erfahrungen aus der Anwendung der Modelle dahingehend zu präzisieren, daß die Parameter von ΔC_p lediglich bei jenen Proben eindeutig berechnet werden können, bei welchen der Verlustfaktor beziehungsweise der Imaginärteil der komplexen Kapazität einen Frequenzgang mit einem ausgeprägten Maximum aufweisen.

In vielen anderen Fällen, die durch einen mit steigender Frequenz abnehmenden Verlustfaktor gekennzeichnet sind, führt ΔC_p nicht zu einer konvergierenden Berechnung, was man so erklären kann, daß im Meßbereich lediglich die rechte (höherfrequente) Flanke des Maximalverlaufs liegt und somit keine Information über die Relaxationszeitkonstante, die die Lage des Maximums auf der Frequenzachse festlegt, enthalten ist.

Insbesondere lassen sich die folgenden Verläufe mit unterschiedlichen Kombinationen der Teilfunktionen $\Delta\underline{C}_p$ und $\Delta\underline{C}_l$ simulieren:

Treten bei einer Probe gleichzeitig polarisations- und leitfähigkeitsbedingte Effekte auf, die unterschiedliche Aktivierungsenergien aufweisen, dann werden die Effekte jeweils durch eine entsprechende Teilfunktion repräsentiert, im einfachsten Fall $\underline{C} = C_\infty + \Delta\underline{C}_p + \Delta\underline{C}_l$.

Ist kein Verlustfaktor-Maximum erkennbar, wird $\underline{C} = C_\infty + \Delta\underline{C}_{l,1} + \Delta\underline{C}_{l,2}$ angesetzt.

Überdecken einander die M/C_o -Ortskurven für unterschiedliche Meßtemperaturen zu einem Gesamtverlauf, etwa weil nur eine einzige Art beweglicher Ionen beteiligt ist, kann dies ebenfalls durch Kombination mehrerer Teilfunktionen simuliert werden. Dabei ist zusätzlich dafür zu sorgen, daß die Temperaturabhängigkeit der gesamten Modellfunktion lediglich durch eine einzige Aktivierungsenergie bestimmt wird, indem etwa $E_{\tau_p} \equiv E_G$, gesetzt wird.

In ähnlicher Weise lassen sich durch eine solche "Kopplung" der Aktivierungsenergien von zwei Teilfunktionen Frequenzgänge mit breiter Dispersion besser simulieren, als es die einzelnen Teilfunktionen könnten (diese weisen ja als relativ einfache Basisfunktionen in der doppelt logarithmischen Darstellung des Frequenzgangs geradlinige Teilstücke auf, während die Meßdaten oft kontinuierlich gekrümmte Verläufe zeigen). Beispielsweise kann eine Teilfunktion am niederfrequenten, die andere am höherfrequenten Teil der Meßdaten orientiert sein, wobei die Kombination einen kontinuierlich gekrümmten Verlauf ergibt. Eine komplexere Frequenzabhängigkeit der Meßgrößen ist damit zumindest phänomenologisch simulierbar.

Als Ergebnis der Simulation lassen sich zumindest qualitative Aussagen über den relativen Anteil von Polarisations- und leitfähigkeitsbedingten Effekten und über den Einfluß der Temperatur auf die dielektrischen Eigenschaften treffen. Als Kenndaten von Bedeutung sind insbesondere der Leitwert G_s , sowie die Aktivierungsenergien E_{τ_p} und E_G , anzusehen. Diese lassen sich zwar nicht immer eindeutig bestimmten physikalischen Gegebenheiten zuordnen, weil dazu oft detaillierte Kenntnisse über die Zusammensetzung und Struktur des Dielektrikums fehlen; sie können aber zumindest als globale Vergleichswerte, beispielsweise zur Beurteilung von Pastensystemen, herangezogen werden.

Diese Kenndaten sollten daher durch geeignete Anwendung der Modellfunktionen möglichst unbeeinflusst von überlagerten Effekten berechnet werden. Die übrigen Parameter dienen dann in erster Linie dazu, Nebeneigenschaften der Meßdaten nachzubilden, um die charakteristischen Kenndaten zuverlässiger bestimmen zu können.

Zur Interpolation sind die Modelle gut geeignet: Werden beispielsweise die Parameter anhand von bei 25 °C und 125 °C gemessenen Daten berechnet, dann läßt sich der Verlauf bei Zwischentemperaturen sehr gut vorhersagen, umso mehr, da die deutlichsten Änderungen des Frequenzgangs ohnehin eher bei den höchsten und niedrigsten Temperaturen auftreten, weniger im zu interpolierenden Zwischenbereich. Auch Extrapolation kann erfolgreich sein, wenn nicht etwa bei höheren Temperaturen neue Effekte hinzukommen. Um das sicherzustellen, können am Rand des interessierenden Temperatur- und Frequenzbereichs einzelne Probemessungen vorgenommen und mit punktuell simulierten Werten verglichen werden.

10 Zusammenfassung

Bei den hier untersuchten Dielektrikumsschichten handelt es sich um hochgradig ungeordnete Strukturen, auch wenn zum Teil gleichförmigere kristalline Phasen eingebettet sind. Es wäre unrealistisch, würde man aus den dabei gewonnenen Meßdaten spezifische Erkenntnisse wie die Leitfähigkeit an den Korngrenzen oder die Art der beweglichen Ionen ableiten wollen. Dafür wären separate Untersuchungen an den Ausgangsstoffen mit genau bekannter Zusammensetzung und Struktur nötig. Bei den vorliegenden Proben werden Summeneffekte wirksam, die zu unterschiedlichen Temperatur- und Frequenzabhängigkeiten der dielektrischen Eigenschaften führen.

Unter anderem, weil die untersuchten Dielektrikumspasten geringe Permittivitäten und Verlustfaktoren aufweisen, waren die Meßdaten oft von Störeinflüssen in vergleichbarer Größenordnung überlagert. Diese zu erkennen und nach Möglichkeit zu eliminieren war die Aufgabe einer Reihe von Voruntersuchungen, wobei auch dem Aufbau des Meßplatzes große Bedeutung zukam.

Wegen der Fülle der Daten, die das umfassende Versuchsprogramm erbrachte, wurden die Proben nach den Impedanzmessungen in Gruppen mit vergleichbarer Charakteristik der dielektrischen Eigenschaften unterteilt. Für eine genauere Untersuchung wurden repräsentative Proben als Vertreter der jeweiligen Gruppen herangezogen.

Im Hinblick auf eine Simulation der Meßdaten wurden zunächst Modellansätze für die Polarisierung und den Einfluß der (Ionen-)Leitung im Dielektrikum gebildet, anhand ausgewählter Proben getestet und bei Bedarf erweitert, insbesondere durch Einbeziehen der Temperaturabhängigkeit der Modellparameter. Daraus ließ sich schließlich ein kombiniertes Modell bilden, mit dem auch sehr verschiedenartige Proben analysiert werden können.

Wie sich gezeigt hat, ist ein solches phänomenologisches Modell mit einer Kombination (Superposition) von je zwei Teilfunktionen für Polarisierungseffekte und für Effekte zufolge Ionenleitfähigkeit für alle Proben dieses Versuchsprogramms ausreichend, wobei die Temperatur- und Frequenzabhängigkeit zugleich simuliert wird. Dadurch konnte etwa bei einigen Proben gefunden werden, daß sich deren Temperatur- und Frequenzabhängigkeit durch einen einzigen Frequenzverlauf beschreiben läßt, der abhängig von der Temperatur entlang der Frequenzachse positioniert ist.

Auswertbare Ergebnisse sind vor allem die Aktivierungsenergien, hier insbesondere jene der Relaxationszeitkonstante und des Leitwerts, sowie der Leitwert selbst. Dabei handelt es sich um makroskopische Kenngrößen, die für das Dielektrikum in seiner Gesamtheit gelten. Diese Kenngrößen ermöglichen einen Vergleich von Pastensystemen oder von Alterungseinflüssen mittels weniger, auch physikalisch deutbarer Parameter.

Anhang

A 1 Streuimpedanzen

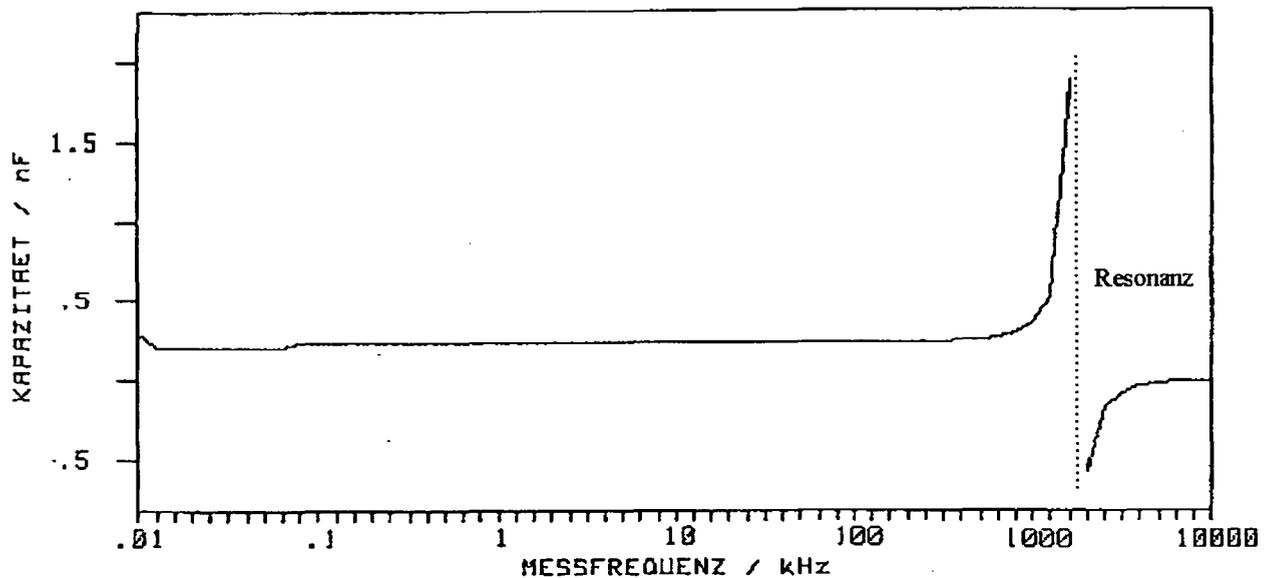
In der Meßanordnung von *Impedance Analyzer* und Probe treten, bedingt durch die nötigen Zuleitungen und die Probenhalterung, parasitäre Impedanzen auf, die von ohmschem, kapazitivem oder induktivem Charakter sein können. Werden sie nicht kompensiert, dann stören sie vor allem bei hohen Frequenzen die Messung [42]. Nach der Kalibrierung der Meßanordnung sollte dieser Einfluß eigentlich eliminiert sein.

Die Abbildungen 20 bis 22 (Abschnitt 6.2) zeigen jedoch trotz der Kalibrierung bei 10 MHz einen Anstieg sowohl der gemessenen Kapazität als auch des Verlustfaktors. Dieser Anstieg kann nicht durch das Dielektrikumsmaterial selbst verursacht werden, da insbesondere ein Ansteigen der Kapazität physikalischen Überlegungen widersprechen würde: Ein Polarisationsmechanismus kann bei zunehmender Frequenz höchstens ausfallen, nicht aber einen zusätzlichen Beitrag liefern.

Die einfachste Erklärung wäre ein Meßfehler, der beispielsweise dadurch entstehen kann, daß sich eine der Meßgrößen bei diesen Frequenzen einer Meßgrenze des *Impedance Analyzers* nähert. Tatsächlich liegt die Abweichung noch innerhalb der in [42] angegebenen Toleranzgrenzen der C_S - und $\tan\delta$ - Meßwerte. Es erscheint aber jedenfalls unwahrscheinlich, daß es sich um eine zufallsbedingte Störung handeln könnte, da der Effekt stets in die gleiche Richtung und im gleichen Ausmaß wirksam ist.

Als physikalische Ursache kommt eine nicht kompensierbare parasitäre Impedanz in Frage. Dabei kann es sich insbesondere um eine Impedanz handeln, die nicht an den Zuleitungen oder an der Halterung, sondern in der Probe selbst lokalisiert ist, und die damit nicht in die Kalibrierung der Vierdrahtanordnung einbezogen wird (Die vier Zuleitungen werden an der Probe auf zwei Kontaktflächen zusammengeführt). Im folgenden wird an einem Beispiel erläutert, wie durch Streuimpedanzen ein Anstieg der Kapazität zustandekommen kann.

Abbildung A1 zeigt, daß unter bestimmten Meßbedingungen Resonanz auftreten kann, wenn die Kalibrierung bei einer besonders niedrigen Frequenz, im dargestellten Fall bei 10 Hz, durchgeführt wird. Der in Abbildung 20 bis 22 erkennbare Kapazitätsanstieg bei 10 MHz ist offenbar auf einen ähnlichen, wenn auch zu höheren Frequenzen verschobenen Resonanzeffekt zurückzuführen. Der Beginn der ansteigenden Flanke bewirkt dabei die scheinbare Kapazitätserhöhung.



**Abbildung A1: Kapazitätsverlauf mit Resonanz im oberen Frequenzbereich
(Kalibrierung nur bei 10 Hz).**

Damit Resonanz entstehen kann, muß im einfachsten Fall eine parasitäre Induktivität L in Serie mit der Probenkapazität C liegen.

Aus der Reaktanz

$$X = j\omega L + \frac{1}{j\omega C} \quad (\text{A } 1)$$

folgt die nach dem Serienschaltbild gemessene Kapazität

$$C_s = \frac{C}{1 - \omega^2 LC} \quad (\text{A } 2)$$

mit einer Singularität bei der Resonanzkreisfrequenz

$$\omega_r = \frac{1}{\sqrt{LC}}. \quad (\text{A } 3)$$

Die parasitäre Induktivität muß nicht unbedingt real in der Meßanordnung vorhanden sein, sie kann auch jenen Anteil einer größeren Induktivität repräsentieren, der bei einer Kalibrierung nicht kompensiert werden konnte. Im Beispiel von Abbildung A1 bedeutet dies etwa, daß die im Zuge der Kalibrierung bei 10 Hz ermittelten Kompensationswerte R_{SHORT} und X_{SHORT} (siehe Abschnitt 5.2) bei höheren Frequenzen ihre Gültigkeit verlieren und keine vollständige Eliminierung der Streuimpedanzen in den Zuleitungen und in der Probenhalterung mehr ermöglichen. Die nicht kompensierte Restinduktivität führt in diesem besonderen Fall bereits bei Frequenzen innerhalb des Meßbereichs zur Resonanz.

Aber auch bei einer Kalibrierung bei jeder einzelnen Meßfrequenz (Abbildungen 20 bis 22) kann bei Frequenzen ab etwa 1 MHz offenbar nicht mehr die gesamte Serieninduktivität eliminiert werden, so daß auch in diesem Fall Resonanz auftritt. Es scheint, als ließe sich eine gewisse Mindestinduktivität nicht kompensieren. Diese Induktivität ist unbekannt, sie könnte jedoch nach Gleichung A 3 aus der Resonanzfrequenz und der Kapazität berechnet werden. Weil sich aber die Permittivität einer Probe mit zunehmender Frequenz verändern kann, ist der genaue Wert von C bei der Resonanzfrequenz nicht bekannt. Außerdem gilt Gleichung A 3 nur, wenn neben der Induktivität keine weiteren parasitären Impedanzen vorliegen. Bereits ein endlich großer Durchgangswiderstand des Kondensators, der durch einen Parallelwiderstand repräsentiert werden kann, würde die Resonanzfrequenz verändern.

Daher wurden die Streuimpedanzen mittels des in Abschnitt 6.3 angegebenen Modells errechnet, wobei für die Serieninduktivität Werte zwischen $5 \cdot 10^{-9}$ H und $8 \cdot 10^{-9}$ H und für den Serienwiderstand etwa 0,5 - 0,6 Ω resultierten. Man muß hier berücksichtigen, daß nur die Meßwerte bei den zwei oder drei höchsten Meßfrequenzen vom Resonanzeffekt beeinflußt werden und somit keine breite Grundlage für die Berechnung zur Verfügung steht. Angesichts dieses Umstandes ist die Streuung der Werte als durchaus gering anzusehen.

Als eine Induktivität, die bei allen Proben in ähnlicher Weise wirksam ist, kommt in erster Linie jene der Elektrodenflächen in Frage. Eine Abschätzung der Induktivität einer äquivalenten Kondensatorstruktur mit einer quadratischen Überlappung der Elektrodenflächen (nach [4]) ergibt

$$L \approx 200 \cdot \frac{a}{mm} \cdot (\ln(2) + 1,5) \cdot 10^{-9} \text{ H} \approx 6,6 \cdot 10^{-9} \text{ H}, \quad (\text{A } 4)$$

wobei $a = 15$ mm die Seitenlänge der Überlappungsfläche ist, die durch Umrechnen der Kreisfläche der Deckelektrode in ein Quadrat gleicher Fläche ermittelt wurde. Diese Abschätzung stimmt sehr gut mit den zuvor genannten Ergebnissen der Modellrechnungen für die Induktivität überein. Damit wird die Annahme bestätigt, daß die Meßergebnisse durch eine innerhalb der Probe wirksame Induktivität, eben jene der Elektrodenflächen, beeinflußt werden. Selbst wenn alle Zuleitungseinflüsse durch das Kalibrieren eliminiert werden, bleibt zumindest diese Induktivität wirksam, was sich bei den höchsten Frequenzen auch an den Meßwerten bemerkbar macht. Die Resonanzfrequenz liegt bei etwa 10^8 Hz.

Der Anstieg des Verlustfaktors ist noch stärker ausgeprägt als jener der Kapazität. Zum Teil kann dies durch die LC-Resonanz erklärt werden, wobei der Verlustfaktor entsprechend

$$\tan \delta = \omega R_S C_S = \omega R_S \frac{C}{1 - \omega^2 LC} \quad (\text{A } 5)$$

bei konstantem R_S dieselbe relative Erhöhung wie C_S erfährt. Der tatsächliche Verlustfaktor liegt noch weit höher, was aus dem relativ hohen Wert für R_S von etwa 0,5 - 0,6 Ω resultiert, der offenbar einen trotz Anwendung der Vierdrahtmethode nicht kompensierten Widerstand in Serie mit der Probe repräsentiert. Als Teilursache könnte jener Teil der Basiselektrode in Frage kommen, der die Verbindung von der Ecke der Basiselektrode (also der Position der Federkontaktstifte) zum kapazitiv wirksamen Bereich unterhalb des Dielektrikums herstellt. Der Widerstandswert dieser Bahn kann bei den hier verwendeten Leiterpasten aber nur in der Größenordnung von einigen m Ω liegen. Auch eine Erhöhung dieses Bahnwiderstandes zufolge

Skinneffekts ist auszuschließen, da die Eindringtiefe $\delta = 2,2 \text{ mm} / \sqrt{f/\text{kHz}}$ ([45]) bis hinauf zu Frequenzen über 10 MHz größer als die Schichtdicke der Metallisierung ist.

Die plausibelste Erklärung geht davon aus, daß mit zunehmender Frequenz die in den 1 m langen Zuleitungen entstehende Phasenverschiebung an Bedeutung gewinnt. Da der *Impedance Analyzer* bei deren Korrektur eine Kabellänge von genau einem Meter voraussetzt, kann jede Abweichung von dieser Länge bereits zu Fehlern führen. Zu den Zuleitungen gehören in elektrischer Hinsicht auch die vier - nicht abgeschirmten - Federstifte, mit denen die Proben kontaktiert werden. Beim Meßvorgang zeigte sich, daß die Position des Substrats beim Einlegen in die Probenhalterung einen deutlichen Einfluß auf den (zur Kontrolle bei 10 MHz mitgemessenen) Verlustfaktor ausübte. Dies könnte dadurch verursacht werden, daß beim Andrücken der Proben die Kontaktstifte in ihren Hülsen bewegt werden. Dabei können sich sowohl die Streuimpedanzen an den Stiften als auch die Zuleitungslänge im Vergleich zum Zustand bei der Kalibrierung geringfügig ändern. Die resultierenden Meßfehler wirken sich in jedem Fall besonders stark auf den Wirkanteil der Impedanz und damit auf den Verlustfaktor aus, weil dieser bei den untersuchten Proben meist deutlich geringer als der Blindanteil ist.

A 2 Periodische Abweichungen beim Verlustfaktor

Die in den Abbildungen 20 bis 22 dargestellten Frequenzverläufe sind auch im Bereich mittlerer Meßfrequenzen nicht frei von Störeinflüssen: Der Verlustfaktor ändert sich nicht kontinuierlich mit der Frequenz, wie eigentlich zu erwarten wäre, sondern weist entlang der Frequenzachse periodische Schwankungen auf; beim linearen Verbinden der Meßpunkte entsteht dadurch eine „Zick-Zack“-Linie. Diese periodischen Abweichungen können bei unterschiedlichen Proben verschieden stark ausgeprägt sein: Tendenziell ist der Effekt bei geringerer Kapazität (vergleiche Abbildung 22 mit Abbildung 20) ausgeprägter, vor allem, wenn auch der Verlustfaktor gering ist. Bei größeren oder stärker frequenzabhängigen Verlustfaktoren (siehe Abbildung 21) treten die Schwankungen weniger deutlich hervor, auch wenn ihre Größenordnung in etwa gleich bleibt.

Am Frequenzgang der Kapazität können derartige Schwankungen nicht beobachtet werden, obwohl entsprechend den Kramers-Kronig-Relationen der Frequenzgang des Verlustfaktors auch jenen der Kapazität beeinflussen müßte. Das theoretische Ausmaß einer solchen Beeinflussung kann mit einem Modell berechnet werden, dessen komplexe Teilfunktionen die Kramers-Kronig-Relationen erfüllen. Damit läßt sich zeigen, daß die entsprechenden Schwankungen der Kapazität tatsächlich sehr gering und damit kaum erkennbar sind.

Das führt zu folgender Überlegung: Wie aus den Meßwerten berechnet werden kann, ist bei vielen der Testsubstrate der Realteil der Impedanz um zwei oder mehr Größenordnungen geringer als ihr Imaginärteil, was sich gemäß $\tan \delta = \text{Re } \underline{Z} / \text{Im } \underline{Z}$ auf den Verlustfaktor auswirkt. Beispielsweise beträgt bei der Dielektrikumspaste Heraeus IP 9117 (vergleiche Abbildung 22)

bei einer Meßfrequenz von 1 kHz und einer Temperatur von 125 °C der Imaginärteil von Z etwa $4 \cdot 10^5 \Omega$, der Realteil hingegen nur etwas mehr als $10^3 \Omega$. Bei der Paste EMCA C 8300 (in Kombination mit einer Goldleiterpaste, siehe auch Abbildung 23) ist diese Diskrepanz noch größer: Real- und Imaginärteil unterscheiden sich beispielsweise bei 1 kHz um vier Zehnerpotenzen. Diese Relation, ebenso wie das daraus resultierende Verhältnis zwischen C_S und $\tan \delta$, bleibt über den gesamten gemessenen Frequenzbereich in etwa gleich. Es ist daher nicht überraschend, daß sich allfällige Meßungenauigkeiten besonders deutlich beim Verlustfaktor auswirken.

Die wahrscheinlichste Ursache für die Schwankungen ist die automatische Anpassung des Impedanz- (Admittanz-) Meßbereiches durch das Meßgerät, sobald sich die Meßwerte von Z oder Y um mehr als eine Dekade ändern. Bei einer annähernd frequenzunabhängigen Kapazität ist die Impedanz etwa umgekehrt proportional zur Frequenz, so daß die Umschaltung des Meßbereichs etwa im Dekadenabstand entlang der Frequenzachse erfolgt. Innerhalb eines Meßbereiches treten Meßabweichungen auf, die sich vom unteren zum oberen Rand des Meßbereiches ändern. Je nachdem, wo ein Meßwert innerhalb des Meßbereiches liegt, wird der Meßfehler größer oder kleiner sein. Zwei Meßwerte, die bei Frequenzen im Abstand von einer halben Dekade ermittelt werden, können innerhalb desselben Meßbereiches liegen, weisen aber unterschiedliche Impedanzen auf. Daher wirken sich alle meßbereichsabhängigen Ungenauigkeiten auf die beiden Ergebnisse unterschiedlich stark aus. Der nächste Meßwert, dessen Meßfrequenz insgesamt eine Dekade über jener des ersten Meßwertes liegt, wird wieder am Beginn eines - des nächsthöheren - Meßbereiches liegen. Die Umschaltung zwischen benachbarten Meßbereichen verursacht somit Unstetigkeiten in der Meßkennlinie, die die beobachteten Abweichungen beim Verlustfaktor zu verursachen scheinen.

Wenn die impedanzabhängige Meßbereichsumschaltung bei einer (relativ zu den festgelegten Meßfrequenzen) sehr günstig gelegenen Zwischenfrequenz erfolgt, kann es aber auch vorkommen, daß von den Schwankungsmaxima nur wenig zu bemerken ist, weil sie zwischen zwei Meßpunkte zu liegen kommen. Der Frequenzgang des Verlustfaktors zeigt dann einen „mittleren“, nahezu störungsfreien Verlauf.

A 3 Kalibrierung

Bei der automatischen Kalibrierung werden parasitäre Impedanzen mit Hilfe eines *ZERO OPEN*- oder *ZERO SHORT*- Kalibrationssubstrats (siehe Abschnitt 5.2) durch Messung ermittelt und im *Impedance Analyzer* als R_{SHORT} und X_{SHORT} gespeichert. Bei allen folgenden Messungen werden diese Offsetwerte von den gemessenen R - und X - Werten subtrahiert. Bleiben die gemessenen Meßwerte während der Kalibrierung nicht konstant, dann entsprechen die gespeicherten Kompensationswerte dem momentanen Zustand zu jenem Zeitpunkt, an dem bei der Kalibrierung die Impedanzmessung abgeschlossen wird. Bei den nachfolgenden Messungen wird dann die Kompensation fehlerhaft sein.

Es zeigte sich, daß zu diesen Ungenauigkeiten unter anderem die Verbindungskabel mit 1 m Länge zwischen *Impedance Analyzer* und Probenhalterung beitragen, weil durch ein Bewegen der Kabel während der Kalibrierung die ermittelten Kompensationsimpedanzen beeinflusst werden konnten. Dabei wurde die Impedanz der Kabel und auch ihre Lage gegenüber externen Quellen von Störeinstreuungen verändert. Auch das Heben und Senken des Oberteils der Thermostream-Meßkammer bewirkte eine Änderung des Verlustfaktormeßwertes um einige Tausendstel, bei 10 MHz bereits um etwa 0,01. Daher wurde zum Kalibrieren dieser Oberteil genau wie bei den eigentlichen Messungen auf die Probenhalterung abgesenkt.

Eine mögliche Folge von ungenauer Kalibrierung ist die Anzeige negativer Verlustfaktoren durch den *Impedance Analyzer*. Dieses Problem wurde am deutlichsten bei Dielektrika hoher Güte, also bei solchen mit besonders niedrigem Verlustfaktor, beobachtet (Abbildung 22). Dabei können die periodischen Schwankungen des Verlustfaktors (siehe Anhang A 2) noch zusätzlich verstärkt werden, wenn die Offsetwerte R_{SHORT} und X_{SHORT} geringe Ungenauigkeiten aufweisen. Dies wirkt sich bei sehr geringem Verlustfaktor der Probe am meisten aus, weil dann die Offsetwerte nahezu gleich groß wie die unkompenzierten Meßwerte sind. Die durch Subtraktion der Offsetwerte ermittelten Anzeigewerte geben in diesem Fall jede (positive oder negative) Abweichung stark überhöht wieder.

Im Manual zum *Impedance Analyzer* [42] wird ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem innerhalb bestimmter Frequenzbereiche jeweils eine Kalibrierung bei einer Frequenz an einer Bereichsgrenze erfolgen soll. An die anderen Meßfrequenzen eines Bereiches werden die Offsetwerte R_{SHORT} und X_{SHORT} bei Bedarf durch Umrechnung im *Impedance Analyzer* angepaßt. Diese Methode hat jedoch den Nachteil, daß beim Übergang in den benachbarten Frequenzbereich infolge der Neukalibrierung Unstetigkeiten in den Impedanzverläufen auftreten, wenn die neu ermittelten Offsetwerte von jenen Werten abweichen, die bei der unmittelbar vorhergehenden Meßfrequenz gültig waren. Solche Unstetigkeiten wirken sich vor allem deshalb auf die Meßergebnisse aus, weil die hier untersuchten Kapazitätswerte sehr gering sind. Eine Kalibrierung entsprechend den Vorgaben aus [42] kann bei den hier untersuchten Dielektrikumspasten also nicht durchgeführt werden.

Um zu ermitteln, wie eine möglichst gute Kalibrierung auch bei nur einem Frequenzwert vorgenommen werden kann, wurden versuchsweise Meßreihen mit jeweils einer einzigen Kalibrierfrequenz zwischen 10 Hz und 10 MHz durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß in einem bestimmten mittleren Frequenzbereich sowohl bei der Kapazität als auch beim Verlustfaktor eine sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen bei Einzelfrequenzkalibrierung bestand, wenn die Kalibrierfrequenz nicht zu extrem gewählt wurde. Gut geeignet erschienen 10 kHz und 100 kHz. Höhere Kalibrierfrequenzen ergaben keine weitere Verbesserung im hohen, aber eine Verschlechterung im niedrigen Frequenzbereich.

Die endgültige Wahl fiel auf die Kalibrierfrequenz 100 kHz, weil diese vor allem für Meßfrequenzen oberhalb von 1 kHz die besten Resultate liefert. Die Kapazitätsmessung unterhalb von etwa 1 kHz erfolgt ohnehin nur mit einer Auflösung von 10 pF, unter etwa 100 Hz sogar nur mit einer von 100 pF, so daß eine höhere Genauigkeit nicht bemerkbar wäre. Auch in [42] wird eine Kalibrierung bei 100 kHz empfohlen, dort allerdings nur für den Frequenzbereich zwischen 500 Hz und 100 kHz.

Um die Vergleichbarkeit der Meßdaten bei einer längeren Meßreihe, die nicht ohne Abschalten des Meßgeräts durchzuführen ist, sicherzustellen, wurden unmittelbar nach dem Kalibrieren Kontrollmessungen an einem Substrat mit bekannter Kapazität und geringen Verlusten, die als Indiz für eine hohe (und über längere Zeit gleichbleibende) Qualität gewertet werden können, vorgenommen. Nach dem Neukalibrieren wurde die Anzeige insbesondere bei einer Meßfrequenz von 10 MHz mit dem ursprünglich an der gleichen Probe gemessenen Wert verglichen und gegebenenfalls der Kalibriervorgang wiederholt.

Literatur

- [1] Reichl H. (Herausgeber): Hybridintegration. Technologie und Entwurf von Dickschichtschaltungen. Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg, 1986, S. 52 - 55.
- [2] Holmes P. J., Loasby R. G. (Herausgeber): Handbook of Thick Film Technology. Electrochemical Publications Limited, Ayr (Scotland), 1976, S. 114 - 131.
- [3] Herbert J. M.: Ceramic Dielectrics and Capacitors. Gordon and Breach Science Publishers, New York, London, 1985, S. 95.
- [4] ebda S. 13 - 49.
- [5] Saha S. K., Mandal T. K., Mandal B. M., Chakravorty D.: ac conduction in conducting poly pyrrole-poly vinyl methyl ether polymer composite materials. J. Appl. Phys., Vol. 81, No. 6, March 1997, S. 2646 - 2650.
- [6] Cole R. H.: Molecular correlation function approaches to dielectric relaxation. Inst. Phys. Conf. Ser. No. 58, Invited paper presented at Physics of Dielectric Solids, Canterbury, September 1980, S. 1 - 21.
- [7] Raicu V.: Dielectric dispersion of biological matter: Model combining Debye-type and "universal" responses. Phys. Rev. E, Vol. 60, No. 4, Oktober 1999, S. 4677 - 4680.
- [8] Kakiuchida H., Saito K., Ikushima A. J.: Dielectric relaxation in silica glass. J. Appl. Phys., Vol. 86 No. 11, Dezember 1999, S. 5983 - 5987.
- [9] Macdonald J. R. (Herausgeber): Impedance Spectroscopy. Emphasizing Solid Materials and Systems. John Wiley & Sons, New York, 1987, S. 27 - 56.
- [10] ebda S. 154.
- [11] Doi A.: Relaxation of sodium ions in sodium diborate glass. Solid State Ionics 118, Elsevier Science 1999, S. 341 - 348.
- [12] Zulfequar M., Kumar A.: Dielectric Behaviour of Hot-Pressed AlN Ceramic: Effect of CaO Additive. J. Electrochem. Soc., Vol. 136, No. 4, April 1989, S. 1099 - 1102.
- [13] El Nabawy O. M., El-Hadi Z. A., El Henawii S. A., El Anwar I. M.: Dielectric Properties of Some Borate Glasses. Journal of Engineering and Applied Science, Vol. 45, No. 3, Juni 1998, S. 311 - 325.
- [14] Fasching G.: Werkstoffe für die Elektrotechnik. Mikrophysik. Struktur. Eigenschaften. Springer-Verlag, Wien, 1984, S. 439 - 494, S. 294.
- [15] ebda S. 82.
- [16] Shaikh A., Hankey D., Leandri D.: A Hermetic Low k Dielectric for Alumina Substrates. Proceedings ISHM Symposium 1988, S. 189 - 195.
- [17] Partridge G., Elyard C. A., Budd M. I.: Glass-ceramics in substrate applications. In: Glasses and Glass-Ceramics (Edited by M. H. Lewis). Chapman and Hall, London 1989, S. 226 - 227.

- [18] Salmang H., Scholze H.: *Keramik. Teil 1: Allgemeine Grundlagen und wichtige Eigenschaften*. Springer-Verlag Berlin, 1982, S. 151 - 154.
- [19] ebda S. 157, S. 259ff.
- [20] ebda S. 76ff, S. 230.
- [21] Abe K., Ikegami A., Sugishita N. et al.: *Development of the Thick-Film Capacitor and Its Application for Hybrid Circuit Modules*. IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology, Vol. CHMT-2, No. 4, December 1979, S. 434 - 441.
- [22] Sato A., Oji N., Kojima T., Sato S., Nomura T.: *Low Frequency Dielectric Dispersion in (CaSr)(TiZr)O₃ Compositions Fired in a Reducing Atmosphere*. Key Engineering Materials Vols. 157 - 158, 1999, S. 41 - 46.
- [23] Moulson A.J., Herbert J.M.: *Electroceramics. Materials. Properties. Applications*. Chapman and Hall, London, 1990, S. 20 - 68.
- [24] Condon E. U., Odishaw H. (Herausgeber): *Handbook of Physics*. 2. Auflage. McGraw-Hill Book Company, New York, 1967, S. 4-110 - 4-118.
- [25] Kowalsky W.: *Dielektrische Werkstoffe der Elektronik und Photonik*. B. G. Teubner, Stuttgart 1993, S. 107 - 111.
- [26] Daniel V. V.: *Dielectric Relaxation*. Academic Press, London and New York 1967, S. 176 - 182, S. 199 - 200.
- [27] ebda S. 72 - 76.
- [28] ebda S. 99 - 106.
- [29] Schaumburg H. (Herausgeber): *Keramik*. B. G. Teubner, Stuttgart 1994, S. 285 - 296.
- [30] Hippel A. R. von: *Dielectrics and Waves*. The M.I.T. Press, Cambridge (Massachusetts), 1954, S. 228 - 231.
- [31] Scholze H.: *Glass. Nature, Structure, and Properties*. Springer-Verlag, New York, 1991, S. 314 - 316.
- [32] Gefle O. S., Lebedev S. M., Pokholkov Yu. P., Chichikin V. I.: *Dielectric Dispersion of Laminated Dielectrics*. Vide Science, Technique et Applications, No. 287, suppl. issue, Jänner-März 1998, S. 646 - 649.
- [33] Hirschbichler P.: *Theoretische Grundlagen zur Messung der Impedanz von biologischen Materialien*. Dissertation, TU Graz, 1976, S. 14 - 17.
- [34] Bauerle J. E.: *Study of Solid Electrolyte Polarization By a Complex Admittance Method*. J. Phys.-Chem. Solids, Vol.30, 1969, S. 2657 - 2670.
- [35] Macdonald D. D., Urquidi-Macdonald M.: *Application of Kramers-Kronig Transforms in the Analysis of Electrochemical Systems. I. Polarization Resistance*. J. Electrochem. Soc., Vol. 132, No. 10, October 1985, S. 2316 - 2319.
- [36] Urquidi-Macdonald M., Real S., Macdonald D. D.: *Application of Kramers-Kronig Transforms in the Analysis of Electrochemical Impedance Data. II. Transformations in the Complex Plane*. J. Electrochem. Soc., Vol. 133, No. 10, October 1986, S. 2018 - 2024.
- [37] Zimmermann D. D., DiNitto J. R. et al. (Herausgeber): *Hybrid Microcircuit Design Guide*. ISHM-1402 / IPC-H-855, 1980, S. 110 - 115.

- [38] Mündliche Mitteilung der Firma Heraeus über die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Dielektrikumspasten.
- [39] Mündliche Mitteilung der Firma Du Pont über die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Dielektrikumspasten.
- [40] Mündliche Mitteilung der Firma ESL über die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Dielektrikumspasten.
- [41] Mündliche Mitteilung der Firma EMCA über die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Dielektrikumspasten.
- [42] Manual zum Hewlett-Packard Impedance Analyzer Model 4192A.
- [43] Czaker C.: Vergleich der elektrischen Eigenschaften von Dickschichtdielektrika. Diplomarbeit, TU Wien, 1993.
- [44] Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing. Cambridge University Press, Cambridge (Massachusetts), 1986, S. 498 - 546.
- [45] Tietze U., Schenk Ch.: Halbleiter-Schaltungstechnik. Neunte Auflage, Springer Verlag Berlin, 1991, S. 577 - 578.

Lebenslauf

Ich wurde am 15. August 1964 als Sohn von Friederike und Ing. Karl Fellner geboren. Nach vier Jahren Volksschule in Ebensee (OÖ) und 8 Jahren Bundesrealgymnasium in Gmunden (OÖ) legte ich im Juni 1982 mit ausgezeichnetem Erfolg die Reifeprüfung ab.

Im Oktober 1982 begann ich an der Technischen Universität Wien das Studium der Elektrotechnik. Am 22. Oktober 1987 bestand ich mit Auszeichnung die zweite Diplomprüfung im Studienzweig Industrielle Elektronik und Regelungstechnik.

Am ehemaligen Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik der TU Wien war ich ab Oktober 1986 als Studienassistent, nach Abschluß meines Studiums als Vertragsassistent und ab Mai 1988 als Universitätsassistent beschäftigt. Der Schwerpunkt meiner Tätigkeit lag auf dem Gebiet der Dickschichttechnik, insbesondere bei der Untersuchung der elektrischen Eigenschaften von Pastensystemen.

Ich bin seit 1988 verheiratet und habe zwei Töchter.

Seit 1. April 1992 arbeite ich am Österreichischen Patentamt, wo ich als fachtechnisches Mitglied unter anderem mit der Prüfung von Patentanmeldungen auf Teilgebieten der Elektronik befaßt bin.

Berichte und Publikationen

T. Fellner, W. Smetana: Abschlußbericht über das vom Jubiläumsfond der Österreichischen Nationalbank geförderte Projekt "*Der Einsatz von Edel- und Unedelmetallpastensystemen für den Aufbau von Dickschichtmehrlagenschaltungen*", Projektnummer 3349, 20. Juni 1991.

T. Fellner, W. Smetana, H. Hauser, J. Nicolics: "*Properties of Low K Thick Film Dielectrics*"; Poster: International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE), Dresden, Germany; 18.05.1999 - 20.05.1999; in: "*Proc. of ISSE 99*", (1999), ISBN 3-934142-00-1; S. 382 - 385.

T. Fellner, W. Smetana, H. Hauser: "*A Model Describing Low K Thick Film Dielectrics*"; Vortrag: 13th Intern. Conference Dielectric and Insulating Systems in Electrical Engineering (DISEE 2000), Castá - Píla, Slovak Republic; 12.09.2000 - 14.09.2000; in: "*Proceedings of DISEE 2000*", (2000), S. 114 - 116.

T. Fellner, W. Smetana, H. Hauser: "*A Simulation Model for Low K Thick Film Dielectrics*"; Vortrag: 36th Intern. Conference on Microelectronics, Devices and Materials (MIDEM 2000), Postojna, Slovenia; 18.10.2000 - 20.10.2000; in: "*Proceedings*", (2000), S. 153 - 158.