

1. Einleitung und Gliederung der Arbeit

Die Entwicklung von modernen Werkstoffen mit spezifischen Materialeigenschaften passt sich durch jahrzehntelange Forschungsarbeit und durch den Einsatz moderner Untersuchungsmethoden immer erfolgreicher an die technischen Ansprüche der Industrie an. Eine wichtige Gruppe dieser modernen Werkstoffe sind Metall / Keramik-Verbunde.

Metalle zeichnen sich beispielsweise durch hohe Duktilität, hohe elektrische Leitfähigkeit sowie gute Wärmeleitfähigkeit aus. Keramiken hingegen sind hochtemperatur- und korrosionsbeständig und werden wegen ihrer geringen elektrischen und Wärmeleitfähigkeit als Isolatoren eingesetzt. Durch die Kombination der beiden sehr unterschiedlichen Werkstoffe lassen sich Eigenschaften einstellen, die eine Phase allein nicht aufweist. Keramische Beschichtungen von Metallen spielen beispielsweise eine wichtige Rolle im Motoren- und Turbinenbau, da sie als Wärmeisolierung für das Metall wirken und somit Bauteile bei höheren Temperaturen betrieben werden können [KK94]. Anwendung finden Metall / Keramik-Grenzflächen auch in der Mikroelektronik. Der Keramikanteil dient zur elektrischen Isolierung zwischen elektronischen Bauelementen [Sch84, YOS92]. In der Medizintechnik werden Metall / Keramik-Verbunde für Dentalimplantate genutzt, wobei man u. a. Titan als duktilen und Al_2O_3 als Plaque-resistenten Bestandteil eingesetzt [BSP88, GEBP89, KEPS92].

Ein Materialversagen von solchen mehrphasigen Bauteilen tritt in der Regel an der Grenzfläche zwischen der Keramik und dem Metall auf. Gründe dafür können z. B. mechanische Spannungen bei Temperaturwechseln sein, die durch zumeist verschiedene thermische Ausdehnungskoeffizienten der Metall- und Keramikkomponente verursacht werden. Schlechtes Benetzungsverhalten des Metalls auf der Keramik hat unter Umständen beim Einsatz in hohen Temperaturen eine Materialablösung durch Entnetzung an der Grenzfläche zur Folge. Weiterhin stellen diese Grenzflächen Senken für Verunreinigungen und Fremdatome dar. Die Fremdatome können dort unerwünschte Festkörperreaktionen auslösen oder zu geringerer Haftung führen. Daher ist eine umfassende Charakterisierung der Verbund-Grenzflächen sowie das Verständnis möglicher Reaktionen unter bestimmten Einsatzbedingungen von elementarer Bedeutung für eine technische Nutzung.

Als Modellsystem wurde für die vorliegende Arbeit die Grenzfläche zwischen Cu und α -Al₂O₃ ausgewählt. Hochreines Cu zeigt eine sehr schlechte Haftung auf α -Al₂O₃. Die ermittelte Bruchenergie einer solchen Grenzfläche ist sehr klein und beträgt nach Liedtke [Lie97] 110 J / m². Aus der Literatur ist bekannt, dass die Zugabe von Sauerstoff zu diesem System zu einem wesentlich verbesserten Haftungsverhalten führt [Kat76, DSKS91, KK92, YS92, RTRD97]. Aus dem ternären Phasendiagramm für Cu / Al / O ist zu entnehmen, dass sich in Abhängigkeit von den gewählten Versuchsbedingungen unterschiedliche Reaktionsprodukte bilden können [Tru92, RTDR94, YTG99].

Bei der Herstellung von Metall / Keramik-Verbunden kann das Metall sowohl im flüssigen als auch im festen Zustand mit der Keramik verbunden werden. In der Industrie finden insbesondere unkomplizierte und billige Fügeverfahren wie Löten und Aktivlöten häufigen Einsatz. Die Verbindung erfolgt dabei in beiden Fällen mit einer flüssigen Phase. Diese und weitere Methoden sind bei Elssner et al. [EP90] ausführlich erklärt.

Herstellungsmethoden von Metall / Keramik-Verbunden, bei denen der gesamte Bindungsprozess ausschließlich im festen Zustand abläuft, erprobt und untersucht man bis heute hauptsächlich in der Grundlagenforschung. Eine Herstellungsmethode ist das Diffusionsverschweißen im Ultrahochvakuum (UHV), welches für die Herstellung der für diese Arbeit verwendeten Verbundproben eingesetzt wurde. Zwei Materialien werden bei hoher Temperatur unter hohem mechanischen Druck aufeinandergepresst, bis sich eine Bindung zwischen dem Metall und der Keramik ausgebildet hat. Die UHV-Atmosphäre beim Herstellungsprozess ermöglicht die Verwendung von hohen Verschweißtemperaturen ohne eine Oxidation des Kupfers und unerwünschte Reaktionen an der Cu / α -Al₂O₃-Grenzfläche hervorzurufen [GDP91, GM91].

Bisher durchgeführte Untersuchungen erfolgten hauptsächlich an eutektisch gebundenen Cu / α -Al₂O₃-Grenzflächen [BCEJT89, MC91, SC91, GT96, Die98]. Als Ausgangsmaterial werden poly- oder einkristalline α -Al₂O₃-Proben und vielkristalline Cu-Folien, die vor dem Verschweißprozess oxidiert werden, verwendet. Beim Überschreiten der eutektischen Temperatur 1065 °C schmilzt der zuvor gebildete Cu₂O-Film und verbindet Metall und Keramik im flüssigen Zustand, während das Cu im festen Zustand vorliegt. Durch den hohen

Sauerstoffanteil im Cu bilden sich verschiedene Reaktionsprodukte an der Grenzfläche schon beim Herstellungsprozess. Wenige Autoren berichten über Auslagerungen von diffusionsverschweißten Cu / α -Al₂O₃-Grenzflächen [CHTC92, Lie97, RTRD97]. Verwendet wurden dabei mit O₂ beladene oder voroxidierte Cu-Proben, die wie bei den Flüssig-Phasen-Verschweißungen bereits beim Herstellungsprozess mit dem α -Al₂O₃ reagieren. Die Festkörperverschweißungen besitzen alle herstellungsbedingte Restporen an der Grenzfläche, wobei deren Flächenanteil von den verwendeten Verschweißbedingungen abhängt und zwischen 2 % und 50 % liegt. Über die Entwicklung der Poren bei hohen Temperaturen sowie deren Einfluss auf Art und Struktur der erzielten Grenzflächenprodukte wurden keine Angaben gemacht. Nicht untersucht wurden bisher einkristalline Cu / α -Al₂O₃-Verbunde, deren Grenzflächen durch den Einsatz von O₂-armen Cu-Proben und nichtoxidierenden Atmosphären beim Herstellungsprozess keine Reaktionsprodukte aufweisen und die mit diesem definierten Ausgangszustand in verschiedenen O₂-Partialdrücken ausgelagert werden. Die Veränderung des Benetzungsverhaltens von Cu auf α -Al₂O₃ durch die Zugabe von O₂ wurde von vielen Forschergruppen durch Kontaktwinkelmessungen an flüssigem Cu auf α -Al₂O₃ bestimmt [GL81, MC85, OL88, BCEJT89, WW95, STC98]. Von Cu / α -Al₂O₃-Verbunden im festen Zustand existieren hingegen keine Untersuchungsergebnisse.

In der vorliegenden Arbeit werden Cu- und α -Al₂O₃-Einkristalle mit einer Orientierungsbeziehung (111)[$\bar{1}\bar{1}0$] || (0001)[$\bar{1}\bar{1}\bar{2}0$] miteinander verschweißt. Die erzeugte Grenzfläche ist niederenergetisch [LO88, SSC88, Deh95]. Gegenstand dieser Arbeit ist es, die durch UHV-Diffusionsverschweißen erzeugten Cu / α -Al₂O₃-Verbunde unter zwei verschiedenen O₂-Partialdrücken auszulagern. Der erste O₂-Partialdruck wird dabei so eingestellt, dass nur CuAlO₂ als stabiles Reaktionsprodukt existiert, während der zweite O₂-Partialdruck höher ist und sowohl CuAlO₂ als auch Cu₂O als stabile Festkörperphase auftreten können. Die an der Grenzfläche abgelaufenen Festkörperreaktionen, entstandene Reaktionsprodukte und die Qualität der Grenzfläche werden im Anschluss mit unterschiedlichsten Untersuchungsmethoden charakterisiert. Zusätzlich stellt sich die Frage, ob sich die Benetzung des Cu auf dem Substrat durch die Bildung eines Grenzflächenreaktionsprodukts verändert.

Mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie (XRD) und Oberflächenanalysemethoden wie optischer Mikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) werden Untersuchungen von größeren Oberflächenausschnitten (einige μm^2 bis zu mm^2) durchgeführt. Dazu müssen das Metall und die Keramik nach dem Auslagerungsschritt an der Grenzfläche voneinander getrennt werden. Ein weiterer Schwerpunkt sind Kontaktwinkelmessungen von festem Cu auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Dafür werden Querschnitte von Poren an der Metall / Keramik-Grenzfläche präpariert und die Kontaktwinkel vor und nach dem Anlassen an den Porenquerschnitten gemessen. Kenntnisse über die Struktur der entstandenen Reaktionsphasen und im nm-Maßstab liefert die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Verlaufen niedrig indizierte Zonenachsen vom Metall und der Keramik parallel zueinander, so lässt sich mit hochauflösender TEM die atomare Struktur der Grenzfläche abbilden

Im Anschluss an die Literaturübersicht und Grundlagen (Kapitel 2) werden die in dieser Arbeit verwendeten Probenmaterialien, die Herstellung und der Auslagerungsprozess der Verbundproben sowie deren TEM-Probenpräparation (Kapitel 3) erläutert. Kapitel 4 beschreibt alle für die vorliegende Arbeit relevanten Untersuchungsmethoden. Die Studien der erzeugten und ausgelagerten Cu / $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Grenzflächen werden in den Kapiteln 5 und 6 dargestellt und ausgewertet. Dabei befasst sich ersteres mit der Charakterisierung der entstandenen Grenzflächenprodukte und letzteres mit der Studie der Cu / $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Grenzflächenqualität. Die Diskussion der Ergebnisse und ein Ausblick beschließen diese Arbeit mit dem Kapitel 7.