

## Abschlußbericht

### **Laser - Mikrostrukturierung von BaTiO<sub>3</sub> Grünfolien und Keramiken**

gefördert mit Mitteln aus dem Programm

“Anwendungsorientierte Forschung und Entwicklung an Fachhochschulen”

des Bundesministeriums für

Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF)

- Berichtszeitraum: 01.07.1996 - 31.09.1997
- Projekträger: Fachhochschule Aachen, Kalverbenden 6, 52066 Aachen
- Projektleitung: Arbeitsgemeinschaft für Hochtemperaturwerkstoffe  
an der Fachhochschule Aachen
- Bearbeitung: P. Cardinal, J. Gartzen, H.J. Hagemann, B. Köhler,  
Fachhochschule Aachen  
Hohenstaufenallee 6, 52064 Aachen, Germany  
U. Petschke, G. Reißmann  
LBBZ - NRW GmbH  
Steinbachstr. 15, 52074 Aachen, Germany
- Berichterstatter: H.J. Hagemann

Aachen, April 1998

Mit Förderung durch das Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie und mit umfangreicher Unterstützung durch die Fachhochschule Aachen und ihre Fachbereiche Elektro- und Informationstechnik, Luft- und Raumfahrttechnik und Maschinenbau hat die Arbeitsgemeinschaft für Hochtemperaturwerkstoffe ein Forschungs- und Entwicklungsvorhaben zur Mikrostrukturierung von keramischen Werkstoffen durchführen können.

Unser besonderer Dank gilt Prof. Dr. rer.nat. R. Poprawe, dem Leiter des Fraunhofer-Instituts für Lasertechnik ILT, und Herrn Dr.-Ing. A. Gebhardt, dem Geschäftsführer des Laser Bearbeitungs- und Beratungszentrum NRW LBBZ, für die Möglichkeit, ihre Anlagen und Geräte für unser Projekt nutzen zu können. Den Mitarbeitern des ILT und des LBBZ danken wir für die aktive Unterstützung und Beratung bei der Durchführung der Lasereperimente.

Den Diplomanden und Studenten der Fachhochschule Aachen, die an diesem Projekt mitgearbeitet haben, danken wir herzlich für ihr über das normale Maß hinausgehende Engagement für die Abwicklung des Projekts. Unser Dank gilt auch den Werkstätten und dem Fotolabor der Fachhochschule Aachen, die zum Gelingen der experimentellen Arbeiten und ihrer Dokumentierung Wesentliches beigetragen haben.

## Kurzfassung

An BaTiO<sub>3</sub> Keramik als Modellsubstanz und mit Nd:YAG- und Excimer-Lasern wurde die Mikrostrukturierung von Grünkörperpreßlingen, deren Schrumpungsverhalten beim Sintern und die Mikrostrukturierung von gesinterten Keramiken untersucht. Für die bessere Vergleichbarkeit wurden alle keramischen Folien, Preßlinge und Sinterwerkstoffe im Rahmen des Projektes hergestellt.

Die Nd:YAG Laserbearbeitung erfolgte mit einem Rasterverfahren, bei dem der fokussierte Strahl mit Hilfe eines Scanners und eines Umlenkspiegels entlang der Bearbeitungskontur geführt wurde. Bei der Excimer Laserbearbeitung wurden die Strukturen ohne Relativbewegung zwischen Strahlquelle und Bearbeitungsobjekt durch die Abbildung einer Maske erzeugt.

Mit dem Nd:YAG Laser (Wellenlänge 1,06 µm) war eine abtragende Bearbeitung nur bei den Grünkörpern, nicht aber bei den gesinterten Keramiken möglich. Mit dem Excimer Laser (Wellenlänge 248 nm) konnten dagegen sowohl Grünkörper als auch gesinterte Keramiken strukturiert werden.

Wenn die Genauigkeitsanforderungen nicht unter  $\pm 10$  µm liegen, die Bearbeitungskonturen möglichst geradlinig sind und der Anteil der zu bearbeitenden Fläche klein ist, kann mit Nd:YAG-Lasern eine effiziente Mikrostrukturierung von keramischen Grünkörpern durchgeführt werden. Strukturierte Grünkörper können reproduzierbar und unverzerrt zu keramischen Bauteilen gesintert werden. Mit Excimer-Lasern wird eine höhere Genauigkeit und Qualität bei der Bearbeitung von Grünkörpern und Keramiken erreicht. Die Bearbeitungseffizienz läßt sich durch eine hohe Pulswiederholfrequenz und durch die simultane Bearbeitung großer Flächen steigern. Das für Excimer-Laserstrahlung zweckmäßige Abbildungsverfahren hat besondere Vorteile, wenn ein flächiger Abtrag mit komplexen Strukturen verwirklicht werden soll, wobei Toleranzen und Reproduzierbarkeiten von besser als  $\pm 5$  µm realisiert werden konnten. Die Mikrostrukturierung mit Excimer-Lasern ist an Grünkörpern und an gebrannten Keramiken gleichermaßen möglich. Die Abtragsraten liegen bei Grünkörpern mit 0,2 µm pro Puls zwar um ca. 50% höher als bei Keramiken, es ist jedoch zweifelhaft, ob dieser Vorteil den größeren prozeßtechnischen Aufwand bei der Bearbeitung von Grünkörpern rechtfertigen kann.

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>Seite</b>
1. Einleitung .....	5
2. Materialbearbeitung mit Laserstrahlung.....	7
2.1 Excimerlaserbearbeitung von Keramiken.....	9
2.2 Excimerlaserbearbeitung von Grünfolien.....	13
3. Präparation der keramischen Proben.....	15
3.1 Pulverpräparation.....	16
3.2 Folienpräparation.....	18
3.3 Sintern der Keramiken .....	23
3.4 Charakterisierung der Keramiken.....	27
4. Optischer Aufbau für die Laserstrukturierung.....	30
4.1 Versuchsaufbau mit dem Nd:YAG Laser.....	30
4.2 Versuchsdurchführung mit dem Nd:YAG Laser .....	33
4.3 Versuchsaufbau mit Excimer Laser.....	34
4.4 Versuchsdurchführung mit dem Excimer Laser.....	36
4.5 Messung des Abtrags und statistische Auswertung .....	37
5. Experimentelle Untersuchung der Laserstrukturierung .....	39
5.1 Strukturierung mit dem Nd:YAG Laser .....	39
5.1.1 Voruntersuchungen Nd:YAG.....	40
5.1.2 Bearbeitung in mehreren Scans.....	45
5.1.3 Bearbeitung bei variabler Pulszahl und Frequenz.....	50
5.1.4 Bearbeitung von gesinterter Keramik.....	52
5.2 Strukturierung mit dem Excimer Laser.....	53
5.2.1 Bearbeitung in Abhängigkeit von der Pulszahl.....	54
5.2.2 Bearbeitung in Abhängigkeit von der Pulsenergie.....	56
5.2.3 Geometrische Toleranzen und Abtragsqualität.....	58
6. Schlußfolgerungen.....	63
7. Literaturverzeichnis.....	67

## 1. Einleitung

Technische Hochleistungs- und Funktionskeramiken sind Werkstoffe, die aufgrund ihrer mannigfaltigen Eigenschaftskombinationen für viele moderne Entwicklungen und Anwendungen eine Schlüsselrolle spielen. Einige aktuelle und vielversprechende Beispiele aus den Bereichen Maschinenbau und Elektronik sind Mikrodüsen für heiße oder aggressive Medien einschließlich Einspritzdüsen für Automobilkraftstoffe [1], piezoelektrische Miniatursensoren und -aktoren, elektro-keramische Vielschichtbauelemente [2], gasgekühlte keramische Turbinenschaufeln, ausglühbare Miniatur-Operationswerkzeuge und viele andere. Gemeinsam ist allen diesen Beispielen für den Einsatz von keramischen Werkstoffen, daß spröde, extrem harte und dabei thermoschock-empfindliche Werkstoffe mikro-mechanisch bearbeitet werden müssen, um die gewünschten Präzisionsbauelemente zu erhalten.

Im Vergleich zu gängigen Bearbeitungstechniken wie Sägen, Bohren oder Schneiden mit diamantbeschichteten Werkzeugen, bietet die abtragende Bearbeitung mit Laserstrahlung eine Reihe von bedeutenden Vorteilen: z.B. Feinbearbeitungspotential, Erzeugung komplexer Strukturen, abrieb- und verunreinigungsfreie Bearbeitung, Vermeiden von Schäden außerhalb der Bearbeitungszone, Genauigkeit und Reproduzierbarkeit. Von Nachteil sind dagegen die hohen Investitions- und Betriebskosten für die Laserbearbeitung bei überwiegend geringen Bearbeitungsgeschwindigkeiten und der Notwendigkeit, Lasersystem und Werkstoff sorgfältig aufeinander abstimmen zu müssen.

Viele oxidische Keramiken sind Isolatoren oder Halbleiter mit einem Bandabstand von mehreren Elektronenvolt. Daher kommen für die Bearbeitung mit hoher Ortsauflösung vor allem Excimer-Laser (ArF, KrF, XeF, XeCl) in Frage, deren UV-Strahlung mit Wellenlängen zwischen 193 und 351 nm – entsprechend 6,4 eV bis 3,5 eV Photonenenergie – in der Keramik mit einer Eindringtiefe von wenigen Mikrometern absorbiert wird.

In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, ob sich einige der Schwierigkeiten, die für die Laserstrukturierung von Keramiken typisch sind, umgehen lassen,

wenn anstelle fertig gesinterter, spröder, polykristalliner Oxide keramische Grünkörper aus feinteiligem Keramikpulver mit organischen Bindern mikrostrukturiert und erst anschließend gesintert werden.

Die experimentellen Untersuchungen wurden so angelegt, daß ein direkter Vergleich der Bearbeitungs- und Mikrostrukturierungsergebnisse von Grünkörpern und Keramiken jeweils mit zwei ganz unterschiedlichen Laserstrahlungsquellen vorgenommen werden konnte.

Als keramische Modellsubstanz wurde  $\text{BaTiO}_3$  ausgewählt, da dieser Werkstoff im Bereich elektronischer, elektromechanischer und opto-elektronischer Bauelemente eine Schlüsselrolle spielt. Um die für vergleichende Untersuchungen notwendige vollständige Kontrolle über die keramischen Probekörper in jedem verfahrenstechnischen Zwischenstadium garantieren zu können, war es notwendig, alle Präparationsschritte von den Rohstoffen, über die keramischen Folien und Grünkörperpreßlinge bis zu den fertig gebrannten Keramiken im Rahmen des Projektes selber durchzuführen und zu optimieren.

Die Mikrostrukturierung sollte mit zwei Bearbeitungslasern durchgeführt werden, bei denen ganz verschiedene Wechselwirkungs- und Abtragsmechanismen zwischen der Laserstrahlung und den Grünkörpern bzw. den Keramiken erwartet werden konnten. Die Wahl fiel auf einen gepulsten Nd:YAG-Laser mit einer Wellenlänge von  $1,06 \mu\text{m}$  (Photonenenergie  $1,2 \text{ eV}$ ) und auf einen KrF-Excimerlaser mit einer Wellenlänge von  $248 \text{ nm}$  (Photonenenergie  $5,0 \text{ eV}$ ).

## 2. Materialbearbeitung mit Laserstrahlung

Die Wechselwirkung zwischen Laserlicht und Materie hängt von den Eigenschaften des Laserstrahls und von den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Werkstoffs ab [3]. Wichtige Parameter der Laserstrahlung sind Wellenlänge, Intensität, örtliche und zeitliche Kohärenz, Polarisierung, Einfallswinkel und Einwirkungsdauer. Der Werkstoff ist durch die chemische Zusammensetzung und das mikrokristalline Gefüge charakterisiert, womit die Anregungs- und Wechselwirkungsmechanismen bestimmt werden. Es hat sich gezeigt, daß die Laserstrahl-Bearbeitungsergebnisse vielfach von den Details der Werkstoffparameter abhängen, z.B. von Verunreinigungen, von der Homogenität der Dotierungen, von der Porenverteilung, von der Anwesenheit von Fremdphasen, von der Oberflächenstruktur. Daher ist eine genaue Kenntnis der Materialparameter außerordentlich wichtig für die Optimierung des Bearbeitungsvorgangs.

Zur Abgrenzung der wesentlichen Wechselwirkungsmechanismen bei der Abtragung von Material läßt sich zwischen thermischen und chemischen Vorgängen unterscheiden, das heißt zwischen Vorgängen, bei denen die Laserenergie in Schwingungsenergie umgesetzt wird, und photolytischen Vorgängen, bei denen Bindungen direkt aufgebrochen werden und Anregungen ins Dissoziationskontinuum erfolgen [4, 5, 6]. Für Moleküle und Festkörper liegen die Bindungsenergien im Bereich von 3 bis 10 eV oder mehr, so daß photolytische Prozesse nur mit Hilfe von UV-Lasern hervorgerufen werden können, während die längerwellige Strahlung von Infrarot-Lasern im Prinzip als lokale Wärmequelle aufgefaßt werden kann.

In der Industrie haben sich als Laser für die Materialbearbeitung vor allem CO<sub>2</sub>- und Nd:YAG-Laser etabliert, während der Einsatz von Excimer-Lasern häufig noch im Entwicklungsstadium ist [7]. Die drei genannten Lasersysteme unterscheiden sich hinsichtlich der Wellenlänge der emittierten Strahlung, der Strahlleistung, der Pulsdauer, der Pulsenergie, des Fokussdurchmessers und anderer Parameter. In Tabelle 1 sind beispielhaft einige typische Vergleichszahlen aufgelistet.

---

<u>KenngroÙe</u>	<u>CO<sub>2</sub>-Laser</u>	<u>Nd:YAG-Laser</u>	<u>Excimer-Laser</u>
mittlere Leistung	10 kW	1 kW	100 W
Wellenlänge	10,6 µm	1,06 µm	193 - 351 nm
Pulsdauer	CW - 10 µs	1 µs	50 ns
Leistungsdichte	10 <sup>6</sup> Wcm <sup>-2</sup>	10 <sup>8</sup> Wcm <sup>-2</sup>	10 <sup>10</sup> Wcm <sup>-2</sup>

Tabelle 1: Einige typische Strahlparameter von CO<sub>2</sub> -, Nd:YAG - und Excimer - Lasern

---

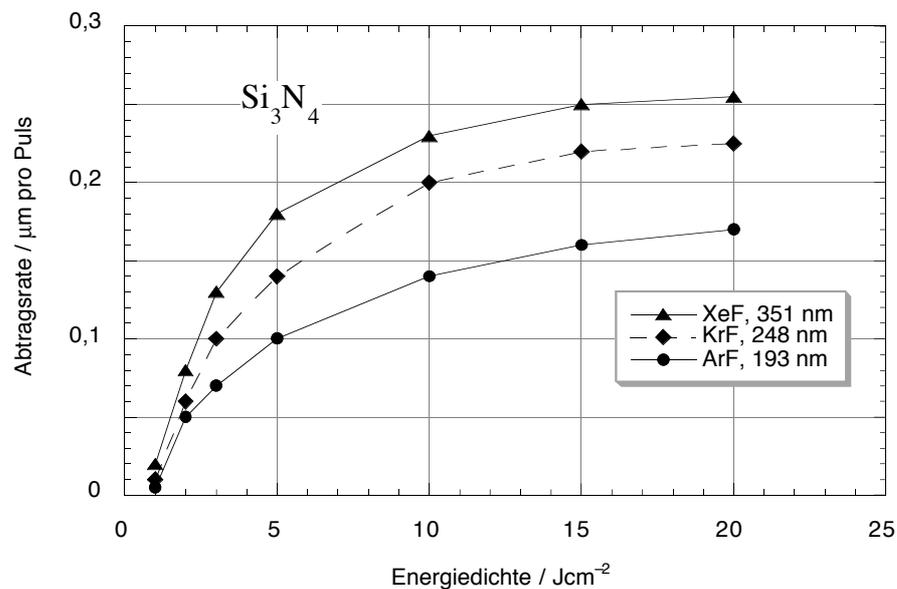
Bei der Bearbeitung von Keramiken kommt es unter anderem auf die Abtragsraten, die Oberflächengüte der bearbeiteten Flächen, die minimal möglichen Strukturgrößen und auf die RiÙschädigung an. Wegen der kleinen Wellenlänge der Laserstrahlung eignen sich Excimer - Laser besonders zur Mikrobearbeitung, weil geometrietreue Fokussierungen und Abbildungen bis in den Bereich unterhalb von 1 µm erreichbar sind.

Durch die großen Unterschiede hinsichtlich der Wellenlängen und der Leistungsdichten kommt es je nach benutztem Lasertyp zu sehr verschiedenen Abtragungsmechanismen. Bei der Bearbeitung mit CO<sub>2</sub> - und Nd:YAG - Lasern muß mit Schmelzen des Werkstoffs und einer relativ ausgedehnten Wärmeeinflußzone gerechnet werden. Dagegen sind bei der Bearbeitung mit Excimer-Lasern zwei verschiedene Mechanismen möglich: Materialverdampfung und Plasmabildung aufgrund hoher Leistungsdichten und großer Absorptionskoeffizienten oder elektronische Anregung und direkte photolytische Zersetzung des Materials aufgrund der großen Photonenenergie. Letzteres ist zumindest als partieller Beitrag bei der Bearbeitung von Polymeren beobachtet worden [8, 9], während beim Abtrag von metallischen und keramischen Werkstoffen eher rein thermische Mechanismen auftreten [10]. Die Wärmeeinflußzonen sind jedoch auch diesem Falle klein, weil ein erheblicher Teil der eingekoppelten Energie den unter Bearbeitung stehenden Werkstoff mit dem verdampfenden Material verläßt, bevor eine Ausbreitung im Feststoff erfolgen kann.

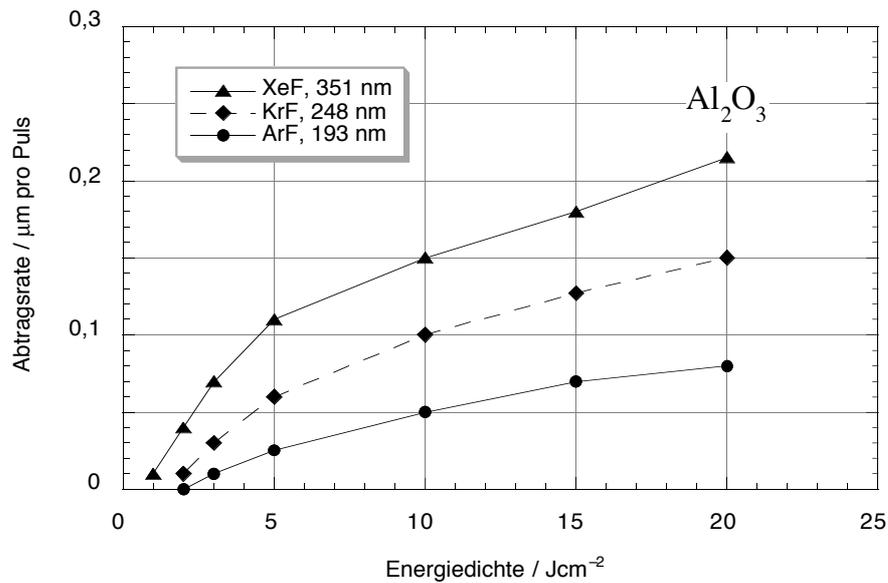
## 2.1 Excimerlaser-Bearbeitung von Keramiken

Eine der umfangreichsten Untersuchungen zur Laserbearbeitung von Keramiken ist im IFW (Inst. Fertigungstechnik u. spanende Werkzeugmaschinen) der Universität Hannover im Rahmen eines EURAKA Verbundprojektes durchgeführt worden. Dabei handelt es sich um eine Untersuchung und Modellierung der Bearbeitung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - Keramiken mit Excimerlasern in Abhängigkeit von der Laserwellenlänge und der Energiedichte hinsichtlich Abtragsraten, Bearbeitungsgenauigkeiten, Werkstoffabsorption- und Plasma-Transmissionsverhalten [10].

In den Abbildungen 1 und 2 sind die gemessenen Abtragsraten pro Puls wiedergegeben.



**Abb. 1:** Einfluß der Energiedichte pro Puls und der Wellenlänge der Laserstrahlung auf die Abtragsrate von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  - Keramik



**Abb. 2:** Einfluß der Energiedichte pro Puls und der Wellenlänge der Laserstrahlung auf die Abtragsrate von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - Keramik

Die Darstellung der Meßergebnisse in Abb. 1 und 2 lassen erkennen, daß die Ablation eine wellenlängen und materialspezifische Energiedichteschwelle im Bereich von  $0,5$  bis  $1 \text{ Jcm}^{-2}$  besitzt, daß die Abtragsraten mit der Wellenlänge und der Energiedichte zunehmen und ein mehr oder weniger starkes Sättigungsverhalten zeigen.

Aufgrund der hohen Leistungsdichte erfolgt die Ablation des keramischen Materials durch Verdampfung und unter Ausbildung eines Plasmas mit einer lokalen Temperatur von  $\approx 3 \times 10^4 \text{ K}$  wie Emissionsmessungen an Plasmen gezeigt haben. Die Transmission durch das Plasma nimmt mit steigender Energiedichte von  $\approx 50\%$  bei  $5 \text{ Jcm}^{-2}$  bis  $\approx 25\%$  bei  $20 \text{ Jcm}^{-2}$  ab, wobei die Transmission mit zunehmender Wellenlänge abnimmt. Die Wellenlängenabhängigkeiten der Abtragsrate und der Transmission lassen den Schluß zu, daß die Abtragung nicht durch die Transmission begrenzt sondern durch den Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  der Keramik bestimmt wird:  $\alpha$  nimmt mit wachsender Wellenlänge ab, daher wird die Pulsenergie auf ein größeres Volumen übertragen, d.h die Abtragsrate nimmt zu.

Das Materialplasma entsteht in den ersten Nanosekunden nach Pulsbeginn und führt zunehmend zur Abschwächung der auf die Keramikoberfläche auftreffenden Strahlungsenergie, was damit übereinstimmt, daß die Abtragsrate bei einer Verlängerung der Pulsdauer von 2,5 ns auf 25 ns bei konstanter Intensität nur auf das Dreifache zunimmt. Diese Schlußfolgerung ist in Übereinstimmung mit dem Auftreten besonders hoher Abtragsraten bei Pulslängen von 0,5 ps [11] und bei 10 ns [9]. Allerdings ist auch die Schlußfolgerung, daß hohe Leistungsdichten der Abtragung förderlich sind, mit den Experimenten konsistent.

Nach Ende des Laserpulses besteht das Plasma noch  $\approx 2,5 \mu\text{s}$  bevor es verlöscht. Diese Plasma-Nachbrenndauer definiert daher eine prozeßkritische Pulswiederholffrequenz von ca. 400 Hz bis zu der Einflüsse auf die Abtragsrate pro Puls nicht zu erwarten sind, d.h. bis zu dieser Frequenz ist die Abtragsgeschwindigkeit (Abtrag pro Sekunde) voraussichtlich proportional zur Frequenz.

Die minimalen Strukturgrößen und die größten Kantensteilheiten werden nicht bei der Energiedichteschwelle erreicht, sondern im Bereich von  $\approx 5 \text{ Jcm}^{-2}$  mit einem Wellenlängenoptimum bei 248 nm (KrF - Laser). Mit diesen Parametern erzielt man auch die besten Abtragsqualitäten bei bestrahlten Grundflächen.

Aus den zitierten Untersuchungsergebnissen lassen sich folgende Regeln für eine Optimierung der Keramik - Bearbeitungsparameter mit UV - Laserstrahlung ableiten:

- Schwellenergiedichte (für  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ) im Bereich 0,5 bis  $1 \text{ Jcm}^{-2}$
- optimale Energiedichte ca 5 x Schwellenergiedichte
- Pulslänge möglichst kurz ( < 10 ns )
- Pulswiederholffrequenz bis 400 Hz
- Wellenlänge abgestimmt auf den Absorptionskoeffizienten des keramischen Materials: bei  $\text{Si}_3\text{N}_4$  - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  > 351 nm

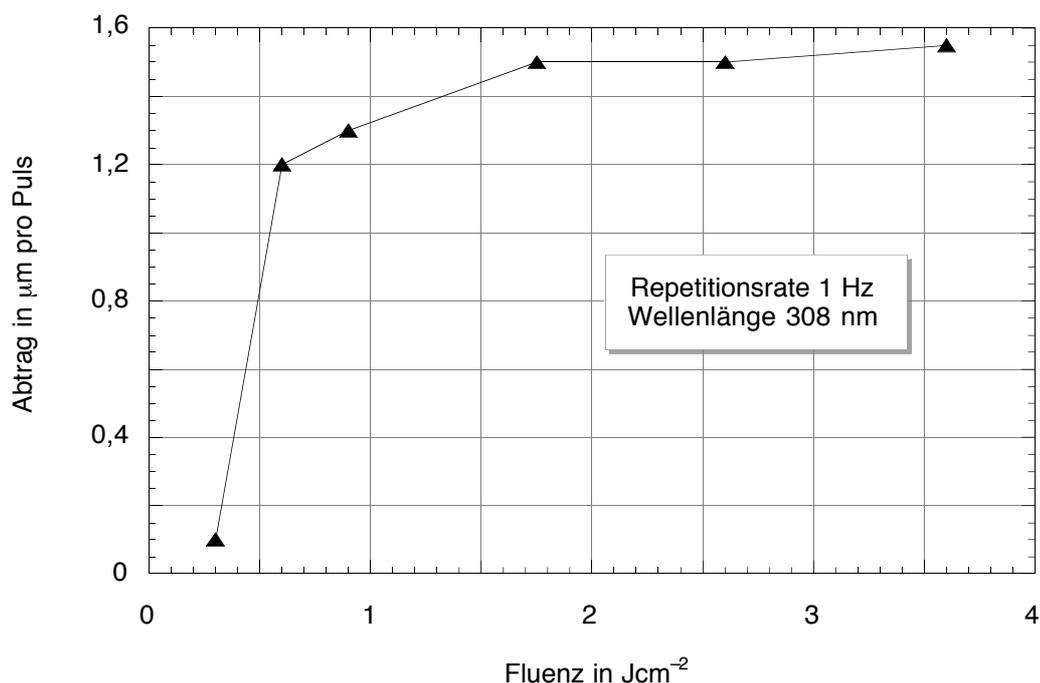
Diese Ergebnisse und Schlußfolgerungen sind durch eine Reihe von weiteren Untersuchungen (vergl. Tabelle 2) im Großen und Ganzen bestätigt. Die Ablationsschwellen liegen im Bereich von  $0,5 \text{ Jcm}^{-2}$  bis  $3 \text{ Jcm}^{-2}$ , die Abtragsraten steigen von 192 nm über 248 nm bis zu 308 / 351 nm und kürzere Pulse führen bei gleicher Pulsenergie zu höheren Abtragsraten.

Autor	Siemens [12]	Gedrat [10]	Ihlemann [11]	Sowada [13]	Wehner [9]
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,05	0,15	0,15	0,15	[0,08]
MgO			0,15		
$\text{ZrO}_2$	0,1		0,15	(0,12)	
PZT	0,08			0,23	
SiC	0,08			0,13	[0,1]
$\text{Si}_3\text{N}_4$		0,23		(0,18)	[0,15], 0,5
AlN					[0,1]
BN	0,2				[0,5]

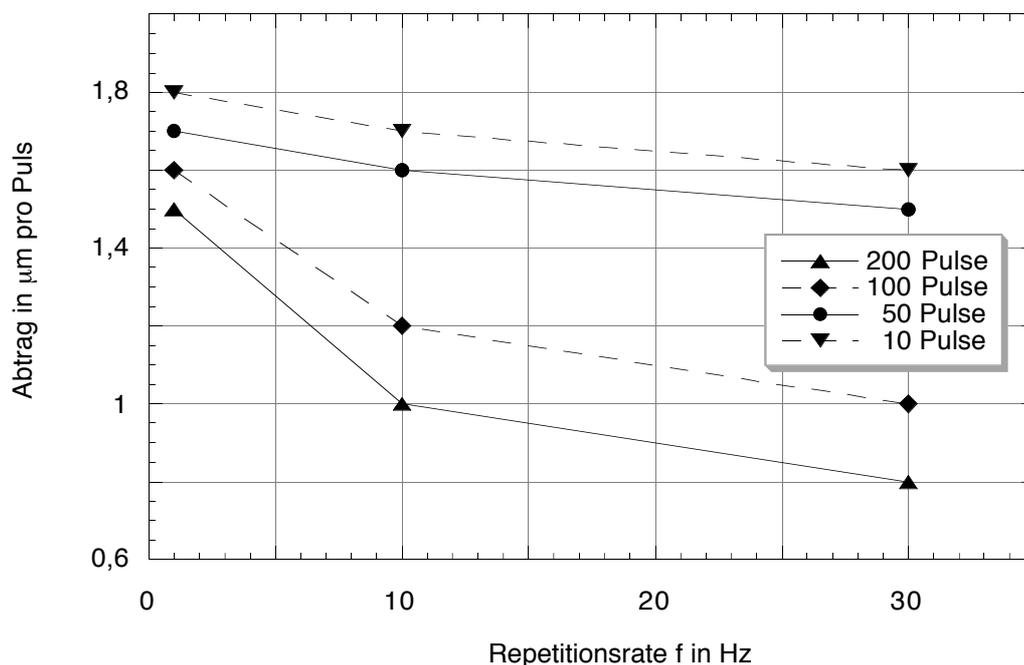
**Tabelle 2:** Zusammenstellung von in der Literatur angegebenen Abtragsraten pro Puls einer Reihe von keramischen Substanzen für XeCl Excimerlaser (Wellenlänge 308 nm) bei einer Energiedichte von  $10 \text{ Jcm}^{-2}$  und einer Pulslänge im Bereich von 50 ns. Runde Klammern: für KrF Laser,  $\lambda = 248 \text{ nm}$ ; eckige Klammern: unter Verweis auf K.J. Schmatjko et al, Proc. SPIE Vol. 957 (1988)

## 2.2 Excimerlaser-Bearbeitung von Grünfolien

Abgesehen von der Bemerkung, daß sich bei der Bearbeitung von Grünfolien keine erheblichen Unterschiede zu gesinterten Keramiken zeigen [13] hat sich nach unserer Kenntnis bisher nur das Institut für Optik und Quantenelektronik der Friedrich Schiller Universität Jena mit der Laserbearbeitung von Keramik-Grünfolien befaßt [14, 15]. Die Laserstrukturierung wurde an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - Grünfolien mit einem Feststoffanteil von 65% (Masse) und einer Foliendicke von  $600\ \mu\text{m}$  durchgeführt. Als effektivste Wellenlänge wurde in Voruntersuchungen  $308\ \text{nm}$  ermittelt. Der Excimer-Laserstrahl wurde mit Hilfe einer Blende und einer Zylinderlinse auf die Keramikoberfläche fokussiert, die Strukturen wurden durch Bewegung der Keramikfolie mit Hilfe eines XY-Tisches geschrieben.



**Abb. 3:** Abtragsrate von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Grünfolie in Abhängigkeit von der Energiedichte nach Ziegler et al [14, 15]



**Abb. 4:** Abtragsrate von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Grünfolie in Abhängigkeit von der Repetitionsrate nach Ziegler et al [14, 15]

Bei der Schwellfluenz von  $0,5 \text{ Jcm}^{-2}$  wird ein Ansintern der Keramik und Blasenbildung beobachtet, als minimale Bearbeitungsfluenz, bei der eine gute Bearbeitungsqualität (Mittenrauhwert  $R_a = 1,1 \text{ µm}$ ) erreicht wird, wurde  $1,7 \text{ Jcm}^{-2}$  ermittelt. Der Abtrag pro Puls steigt steil auf  $1,5 \text{ µm pro Puls}$  an und sättigt bereits bei  $2 \text{ bis } 2,5 \text{ Jcm}^{-2}$  (Abb. 3). Diese Werte gelten für Einzelpulse ( $1 \text{ Hz}$ ), bei Repetitionsraten von  $10 \text{ Hz}$  bzw.  $30 \text{ Hz}$  wird eine Abnahme der Abtragsrate auf  $1,0 \text{ µm}$  bzw.  $0,8 \text{ µm pro Puls}$  beobachtet, die offenbar mit der Tiefe der Schnittfurchen korreliert (Abb. 4).

Insgesamt weichen diese Ergebnisse an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Grünfolien in den Tendenzen und den Absolutwerten erheblich von den Ergebnissen anderer Arbeiten für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Keramiken ab. Insbesondere ist die Abtragsrate bei einer um einen Faktor 10 niedrigeren Energiedichte pro Puls etwa zehnmal so hoch wie für Keramik, d.h. die Abtragseffizienz für Grünfolien ist nach den hier publizierten Daten ca. 100-fach höher als bei gesinterter  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Keramik. Allerdings ist ein direkter Vergleich für Keramik von den Autoren nicht durchgeführt worden.

### 3. Präparation der keramischen Proben

Für die Laser-Mikrostrukturierung wurde polykristallines  $\text{BaTiO}_3$  als Modellsubstanz verwendet. Mit Hilfe des "mixed-oxide" - Verfahrens [16] wurde aus den pulverförmigen Ausgangssubstanzen  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  ein feinkörniges  $\text{BaTiO}_3$ -Pulver hergestellt. Das Pulver wurde zu einer Suspension verarbeitet, aus der mit Hilfe des "Doctor-Blade-Verfahrens" dünne keramische Folien hergestellt [17, 18, 19] und zu Stapeln gepreßt wurden. Diese Preßlinge dienten als Probekörper für die Mikrostrukturierung mit Hilfe von Nd:YAG- und Excimer-Lasern [20, 21].

Um Preßlinge mit einer für die Laser-Strukturierung ausreichenden Qualität herstellen zu können, sollte die Korngrößenverteilung des  $\text{BaTiO}_3$ -Pulvers bei einem mittleren Korndurchmesser unter  $1 \mu\text{m}$  möglichst eng sein, die Folien sollten bei einer homogenen Verteilung der Pulverpartikel und des organischen Binders einen Keramikanteil von mindestens 60 Massen% haben, die Oberflächenrauigkeit der Preßlinge sollte gleichmäßig sein und weniger als  $2 \mu\text{m}$  betragen.

In den Preßlingen ("Grünkörpern") besteht das innere Gefüge aus zwei Phasen, den keramischen Pulverpartikeln und dem organischen Bindemittel, die ein unterschiedliches Absorptions- und Ablationsverhalten für Laserstrahlung haben. Um eine reproduzierbare und homogene Laserbearbeitung zu ermöglichen, sollten daher die beiden Phasen auf einer Skala von höchstens einigen Mikrometern gleichmäßig verteilt sein. Auch bei der Sinterung sind feine, sinteraktive Pulver mit enger Partikelgrößenverteilung und eine homogene, dichte Struktur des Grünkörpers für niedrige Sintertemperaturen, rißfreie und porenarme Gefüge und eine homogene polykristalline Struktur notwendig.

Sowohl für die Laserablation als auch für die Herstellungsprozeduren und die Eigenschaften der keramischen Funktionswerkstoffe und ihrer Bauelemente spielen Fremdstoffe in Form von Verunreinigungen oder Dotierungen eine große Rolle. Daher war bei der Auswahl der Rohstoffe und bei der Durchführung der Präparationsschritte auf größtmögliche Reinheit zu achten.

Weil die Mikrobearbeitung der ungesinterten und der gesinterten Preßlinge mit

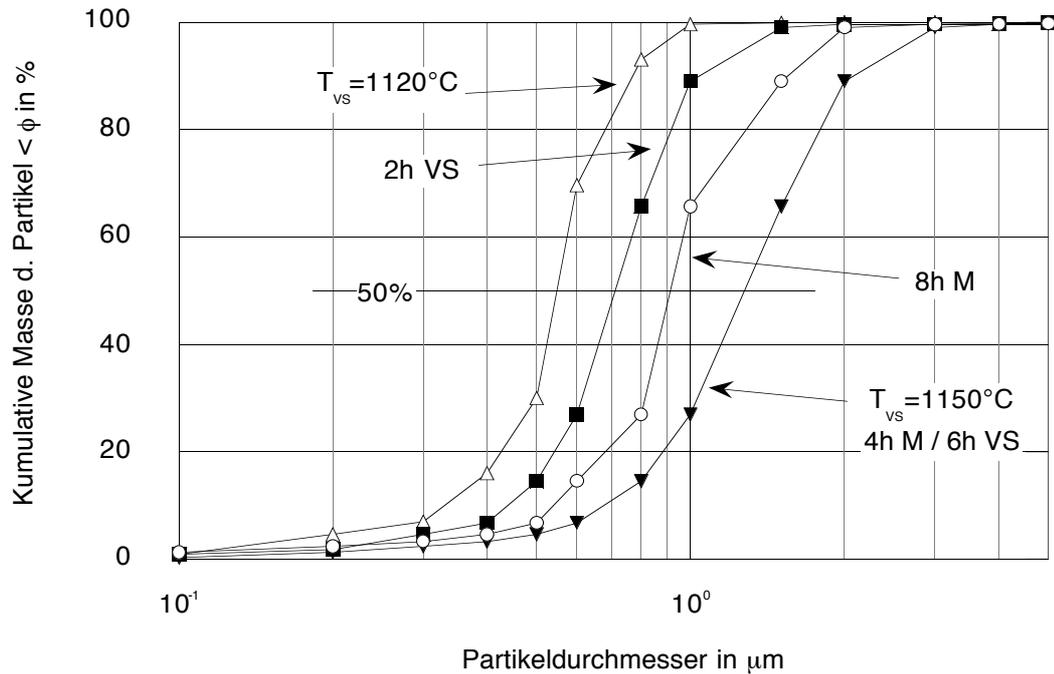
Laserstrahlung vom Absorptionsverhalten, der Oberflächenrauigkeit, der inneren Verteilung der Phasen, der Korngrenzen, der Porenstruktur, der Verunreinigungen etc. abhängt [22, 23], setzen aussagefähige Experimente zur Laserstrukturierung von Keramiken die Einhaltung der aufgezählten Bedingungen voraus.

### 3.1 Pulverpräparation

Als Ausgangsmaterialien zur Herstellung des BaTiO<sub>3</sub> Pulvers [24, 25] dienen hochreines, feinkörniges Rutil- (TiO<sub>2</sub>, Fujii TM 1, Fa. Mitsui Düsseldorf) und BaCO<sub>3</sub>-Pulver (VL 700S, Fa. Solvay Barium Strontium Hannover). Die Rohstoffe wurden mit einer Genauigkeit von ±0,1 mg (AC Analysenwaage, Sartorius AG Göttingen) im molaren Verhältnis BaCO<sub>3</sub>:TiO<sub>2</sub> = 0,995:1,000 eingewogen. Dabei dient der Ti-Überschuß von ≈ 0,5 mol% als Sinterhilfsmittel [26]. Bei der Einwaage wurde der analytisch bestimmte Ba- bzw. Ti-Gehalt der Pulver zugrunde gelegt, der zu geringfügig von den Tabellenwerten abweichenden Molmassen führt [27]. Außerdem wurden die Pulver vor der Einwaage mindestens 24h bei 120°C im Trockenschrank aufbewahrt, um einen definierten, geringen Wassergehalt zu erreichen. Das Mischen der Ausgangsstoffe erfolgte mit Cyclohexan in Achatbechern mit Hilfe einer Planetenkugelmühle (Pulverisette 5, Fa. Fritsch Idar-Oberstein). Nach dem Trocknen wurde das Gemisch in einem elektronisch geregelten Kammerofen (Labotherm N20H, Fa. Brandhorst Pulheim) bei 1120°C zur Reaktion gebracht (Aufheizzeit 4h, Haltezeit 2h):



Anschließend wurde das vorgesinterte Pulver in Isopropanol mit ZrO<sub>2</sub>-Kugeln (1 mm Durchmesser) gemahlen, um die Agglomerate zu zerkleinern und eine mittlere Korngröße unter 1 µm zu erhalten. Abb. 5 zeigt den Einfluß der Mahl- und der Sinterbedingungen auf die Korngrößenverteilung des vorgesinterten Pulvers.



**Abb. 5:** Sedigraphisch gemessene Partikelverteilung (d.h. x Masse% der Keramikpartikel haben einen Durchmesser, der kleiner ist, als der Abzissenwert der Kurve) von vorgesintertem  $\text{BaTiO}_3$  Pulver nach unterschiedlicher Vorbehandlung:  $T_{\text{S}} = 1150^\circ\text{C}$  (Vorsintertemperatur), Sinterzeit bei  $T_{\text{S}}$  4h, Mahldauer 4h als Referenz ( $\blacktriangledown$ ), abweichende Bedingungen für die anderen Kurven sind angegeben.

Als Voraussetzung für eine möglichst gut mikrostrukturierbare keramische Folie wird in diesen Prozessschritten eine mittlere Korngröße deutlich unterhalb von  $1 \mu\text{m}$  und eine enge Korngrößenverteilung angestrebt. Diese Anforderungen konnten mit Pulvern, die 4h bei  $1120^\circ\text{C}$  vorgesintert wurden, mit einer Mahldauer von 6 h realisiert werden. Die Messung zeigte, daß unter diesen Präparationsbedingungen eine mittlere Korngröße von  $0,55 \mu\text{m}$  erreicht wird und 90 Massen% der Pulverteilchen einen Durchmesser von weniger als  $0,8 \mu\text{m}$  haben.

### 3.2 Folienpräparation

Aus dem Pulver wurde mit Wasser, organischem Binder und Dispergier- und Benetzungsmitteln eine hoch mit Keramik gefüllte, stabile Suspension hergestellt [28]. Die Suspension wurde hinsichtlich eines hohen Gehalts an agglomeratfreiem Keramikpulver, einer niedrigen Viskosität, und einer niedrigen Oberflächenspannung optimiert. Für die Herstellung der keramischen Folien wurden Suspensionen mit folgender optimierter Zusammensetzung verwendet (Tabelle 3):

<u>Suspensionskomponente</u>	<u>Bezugsquelle</u>	<u>Funktion</u>	<u>Masse in g</u>
BaTiO <sub>3</sub> - Pulver	Fujii, Solvay	Keramik	180
Serdox (NOG 200)	Servo Delden	Benetzungsmittel	1,2
Dispex (A40)	Allied Colloids	Dispergiermittel	0,75
Triethylenglycol (TEG)	Merck	Weichmacher	7,8
Ammoniumoxalat	Merck	Stabilisator (Ba <sup>2+</sup> )	0,15
Wasser (doppelt dest.)		Lösungsmittel	99
PVA 10% (Polyvinylalk.)	Merck	Binder	99

**Tabelle 3:** Für die Herstellung der keramischen Folien verwendete Rohstoffe und die Einwaage für die ziehfähige Suspension.

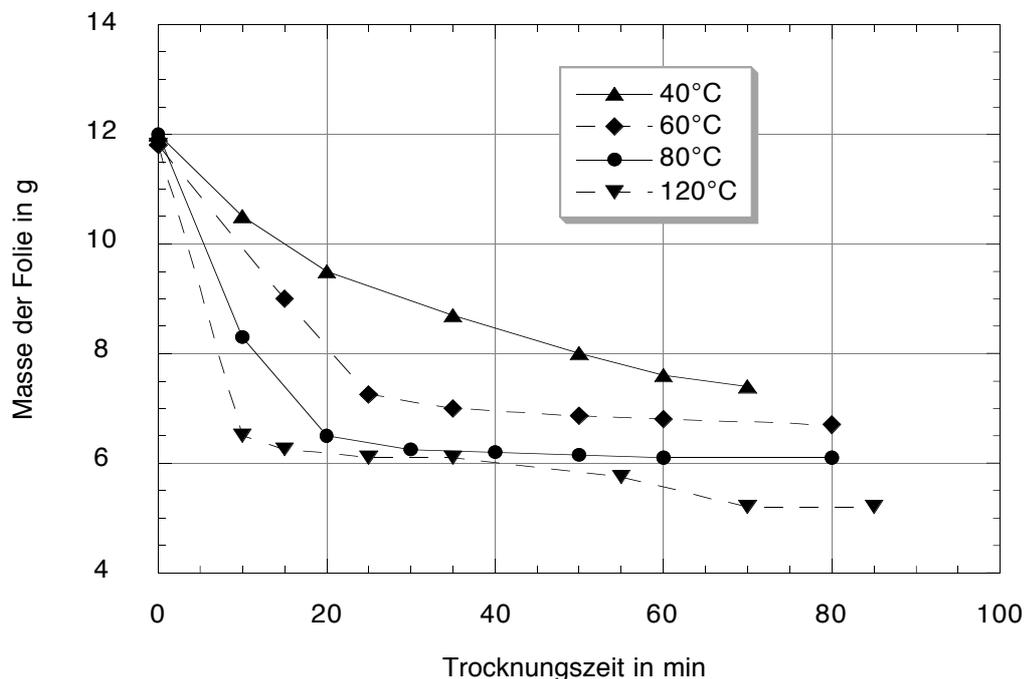
Fujii TM1 Fa. Mitsui Düsseldorf; Fa. Solvay Ba-Sr GmbH Hannover; Fa. Servo Delden BV Niederlande; Allied Colloids GmbH Hamburg

Die Abfolge der einzelnen Prozeßschritte und die Anteile der Komponenten der Dispersion mußten sorgfältig und systematisch aufeinander abgestimmt werden, um ein brauchbares Ergebnis zu erhalten. Die Suspensionskomponenten

(bis auf PVA und TEG, die nach dem Sieben zugegeben wurden) wurden mit Hilfe von  $ZrO_2$  - Kugeln in PE - Behältern auf der Rollenbank gemischt und gemahlen, mit Hilfe von Analysensieben (Fa. Retsch GmbH Haan, Maschenweite  $32\ \mu\text{m}$ ) von groben Bestandteilen getrennt, unter Vakuum entgast.

Die Dispersion wurde mit Hilfe einer Doctor-Blade-Anlage (Typ AF1/848-01, Fa. Simex Haan) auf extrem ebene, Lecithin beschichtete Floatglasscheiben (Vegla AG, Aachen) in einer Dicke von  $200\ \mu\text{m}$  mit einer Ziehgeschwindigkeit von  $6\ \text{mms}^{-1}$  aufgezogen. Nach dem Trocknen konnten die Folien ohne mechanische Beanspruchung von den Glasplatten abgehoben werden. Die Abmessungen der Folien betragen ca.  $200 \times 300\ \text{mm}^2$  bei einer Dicke von  $(48 \pm 3)\ \mu\text{m}$ .

Aus dem Massenverlust der Folien bei Temperaturen zwischen  $40^\circ\text{C}$  und  $120^\circ\text{C}$  wurde das Trocknungsverhalten der Folien bestimmt (Abb. 6).



**Abb. 6:** Abnahme der Masse der mit dem Doctor-Blade Verfahren hergestellten Folien während des Trocknens bei Temperaturen zwischen  $40^\circ\text{C}$  und  $120^\circ\text{C}$ .

Das Lösemittel verdampft zunächst mit einer konstanten Rate von der Oberfläche der Folien. Danach setzen langsamere Verdampfungs- und evtl. auch Zersetzungsprozesse ein, die zu einer Veränderung des inneren Aufbaus der Folien führen. Die mechanischen und die Ablöseigenschaften der Folien erwiesen sich als optimal, wenn die Trocknung nach Abschluß der Oberflächenverdampfung abgebrochen wurde. Folglich wurden als Standardbedingungen 30 min Trocknungszeit bei einer Temperatur von 60°C gewählt.

In Abb. 7 ist als Beispiel eine mit dem Doctor-Blade-Verfahren hergestellte keramische Grünfolie zu sehen, wie sie nach dem Trocknen von der Floatglasunterlage abgenommen werden konnte.

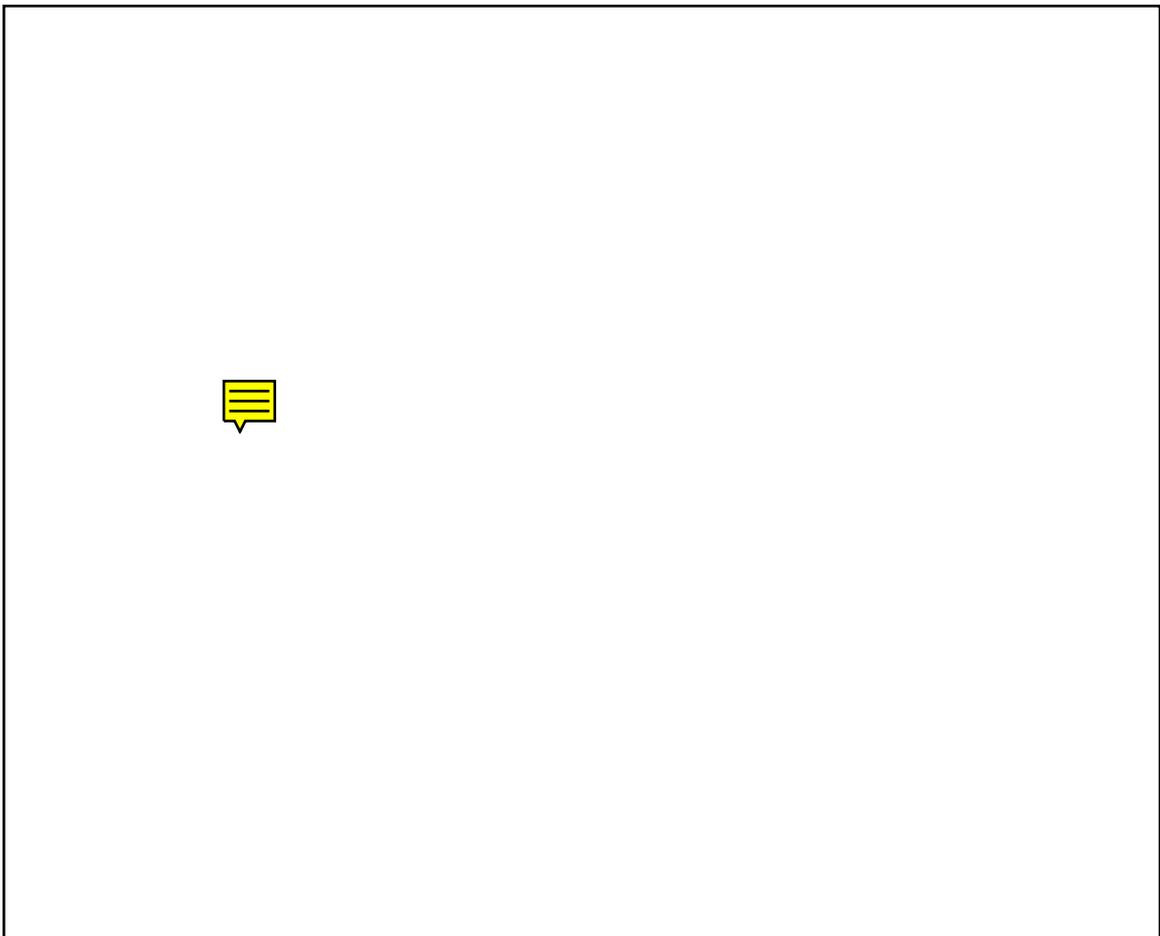


Abb.7: Mit dem Doctor-Blade-Verfahren hergestellte keramische Grünfolie aus BaTiO<sub>3</sub> Pulver und Polymer-Bindemittel (PVA); Dicke 48 µm, Oberfläche 22 x 16 cm<sup>2</sup>

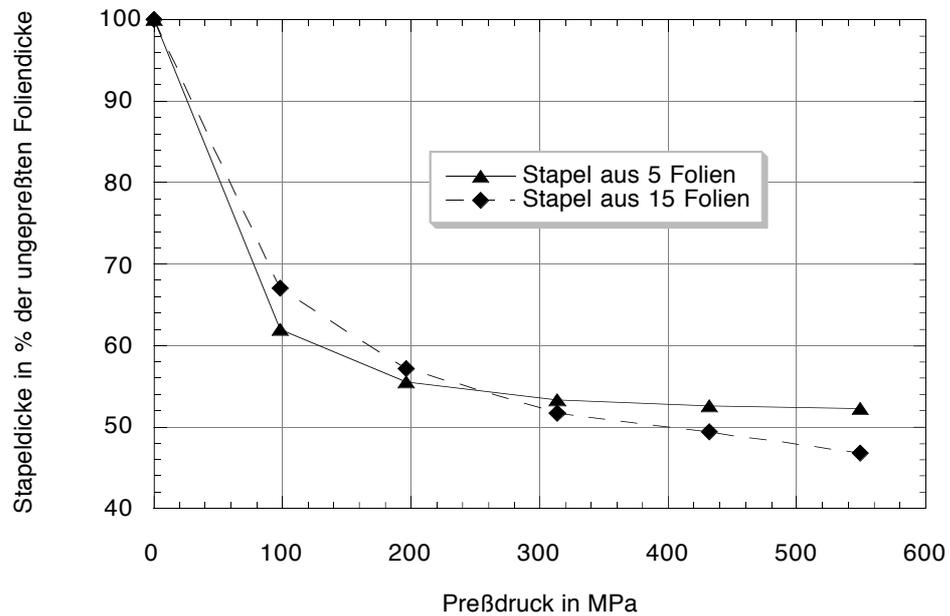
Die Oberflächenrauigkeit der Folien wurde mittels eines berührungslos arbeitenden optischen Mikrotasters (Focodyn, Fa. Mahr Perthen) ermittelt. Als Kenngrößen wurden die gemittelte Rauhtiefe  $R_Z$  (DIN 4768/1) und der arithmetische Mittenrauhwert  $R_a$  (DIN 4768, ISO 4287/1) gemessen [29]. Durch Optimierung des Gehalts an Benetzungsmittel in der Dispersion konnten  $R_a$  - Werte erreicht werden, die eine Oberflächenqualität gewährleisten, wie sie für die Weiterverarbeitung und für die Laser-Strukturierung notwendig und hinreichend ist:

Oberflächenrauigkeit der Folien:  $R_a = 1,5 \mu\text{m}$  ( $R_Z \approx 7 \mu\text{m}$ )

Ein Teil der Folien wurde in einer Hochvakuum-Bedampfungsanlage (BA 510 A, Balzers AG Fürstentum Lichtenstein) mit dünnen Metallfilmen (0,05 bis 0,8  $\mu\text{m}$  Schichtdicke) bedampft.

Beschichtete und unbeschichtete Folien wurden mit einem Skalpell in Rechtecke mit der kantenlänge  $4,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$  geschnitten, je 15 Folienstücke gestapelt und uniaxial bei Raumtemperatur und einer Preßzeit von 120 s bei verschiedenen Drücken gepreßt. In Abb. 8 ist die Abhängigkeit der Stapeldicke vom Preßdruck dargestellt.

Der Preßdruck wurde so gewählt, daß eine gute Laminierung der Folien gewährleistet war, ohne daß ein seitliches Gleiten der Pulverpartikel stattfand. Diese Bedingungen waren bei einem Druck von 314 MPa erfüllt. Parallel dazu stellte sich heraus, daß mit so gepreßten Stapeln auch die höchsten Enddichten der gesinterten Keramiken erreicht wurden (s. Kap. 3.3).



**Abb. 8:** Relative Abnahme der Schichtdicke von Folienstapeln aus 5 und aus 15 Folien durch das uniaxiale Pressen bei unterschiedlichen Drücken. Die Preßzeit betrug 5 min.

Die Preßlinge waren sehr eben und quaderförmig, so daß die grüne Dichte  $\rho = m / V$  aus der direkten Messung ihrer Masse und ihrer Abmessungen abgeschätzt werden konnte:

$$\text{Grüne Dichte der Preßlinge: } \rho = (3,81 \pm 0,25) \text{ g cm}^{-3}$$

Bei einer theoretischen Röntgendichte von  $\text{BaTiO}_3$  von  $\approx 6,01 \text{ gcm}^{-3}$  [30] entspricht das einer Packungsdichte der  $\text{BaTiO}_3$  Pulverpartikel in der Grünfolie von ca. 64%. Die Preßlinge erreichen damit fast den Wert einer ideal dichtesten Kugelpackung.

### 3.3 Sintern der Keramiken

Das experimentelle Versuchsprogramm beinhaltete unter anderem die Laser-Mikrostrukturierung von gesinterten Keramiken und die Sinterung von Preßlingen, die zuvor im ungesinterten - "grünen" - Zustand mit dem Laser bearbeitet worden waren. In beiden Fällen war jedenfalls ein Hochtemperatur Prozeßschritt erforderlich, um die Keramiken fertigzustellen. Die Preßlinge enthalten außer den Keramikpartikeln Lösemittel, Polymere und andere organische Substanzen, die entfernt werden müssen, bevor die Proben zum Sintern auf hohe Temperatur aufgeheizt werden. Beim Aufheizen kann es im unteren Temperaturbereich bis ca. 600°C zur explosionsartigen Verdampfung von Lösemittelresten oder zu exothermen Verbrennungsvorgängen z.B. des Polyvinylalkohols kommen, der als Bindemittel in den Folien enthalten ist.

Um Schäden am Aufbau der Preßlinge und an der inneren Mikrostruktur der Stapel zu vermeiden, mußten die Aufheizbedingungen hinsichtlich Sauerstoffpartialdruck und Aufheizgeschwindigkeit so angepaßt werden, daß einerseits die exothermen Verbrennungsreaktionen unter Kontrolle gehalten werden konnten und andererseits eine ausreichende Menge von Sauerstoff in den Preßling gelangen konnte, um kohlenstoffhaltige Rückstände zu vermeiden.

Um geeignete Bedingungen zu ermitteln, wurden kleine Folienstücke mit Hilfe einer DTA - Anlage ("Differential-Thermal-Analysis", DTA L62 Fa. Linseis, Selb / Bayern) bezüglich ihres Ausbrennverhaltens analysiert [31, 32].

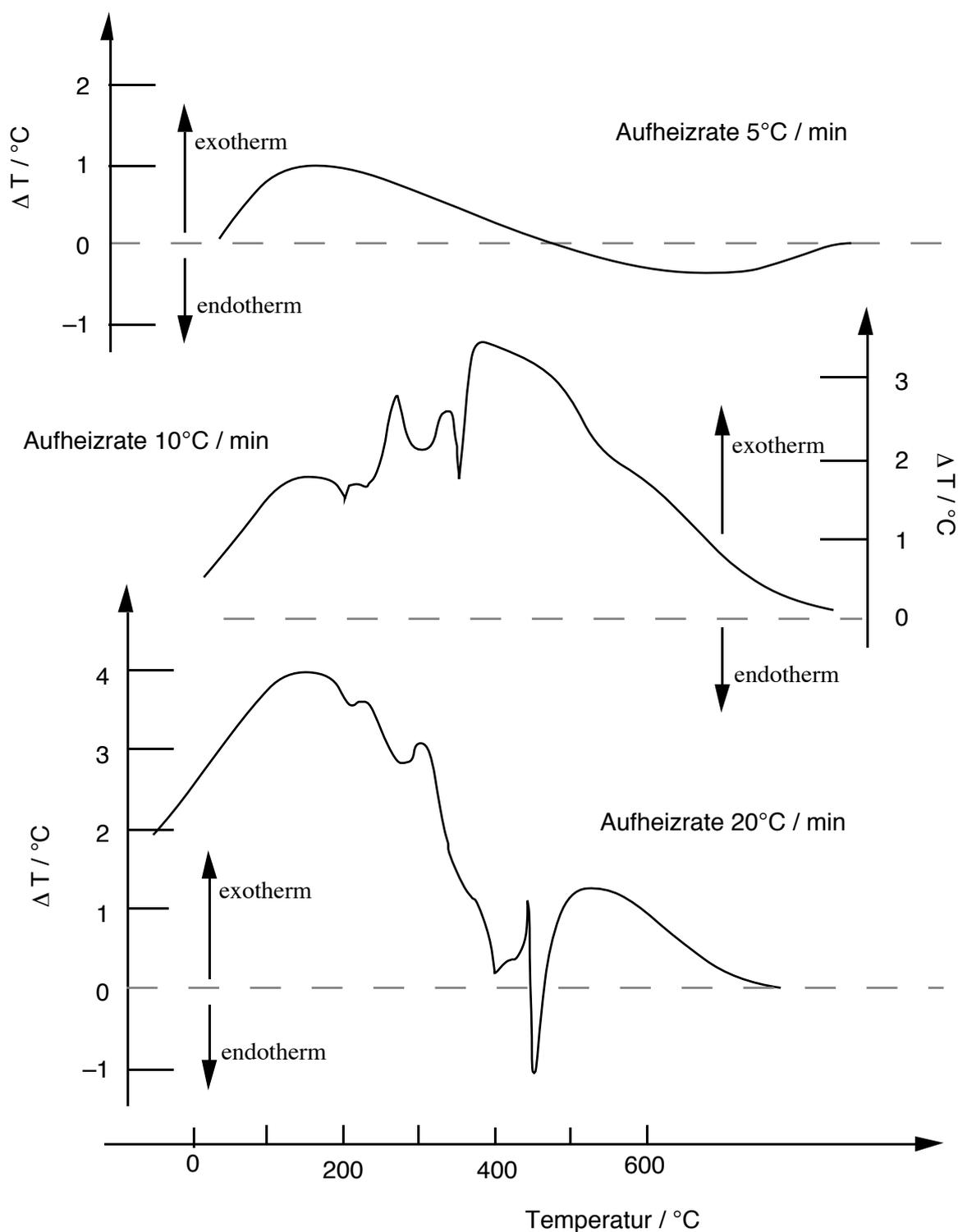
Die DTA ist eine dynamische Methode, bei der die Enthalpieänderung einer Probesubstanz während einer kontinuierlichen Temperaturänderung, z.B. beim Aufheizen, ermittelt wird [33]. Als Maß für die Enthalpieänderung dient die Differenztemperatur, die sich zwischen der zu untersuchenden Substanz und einer inerten Referenzsubstanz gleicher Wärmekapazität ausbildet. Die Differenztem-

peratur wird mit Hilfe von zwei gegeneinandergeschalteten Thermoelementen direkt gemessen (Abb.9).

Die DTA von keramischen Grünfolien wurde im Intervall zwischen Raumtemperatur und 650°C an Luft und in N<sub>2</sub> / O<sub>2</sub> Atmosphären im Partialdruckbereich  $10 \text{ Pa} < p_{\text{O}_2} < 10^4 \text{ Pa}$  mit verschiedenen Aufheizraten untersucht. Es zeigte sich (Abb. 9), daß bis  $\approx 200^\circ\text{C}$  eine moderate exotherme Reaktion stattfindet, die auf das Verdampfen von Lösemittelresten und Weichmacher zurückzuführen ist. Oberhalb von 200°C setzt die endotherme Zersetzungsreaktion ein, deren Verlauf durch den Sauerstoffpartialdruck beeinflußt wird.

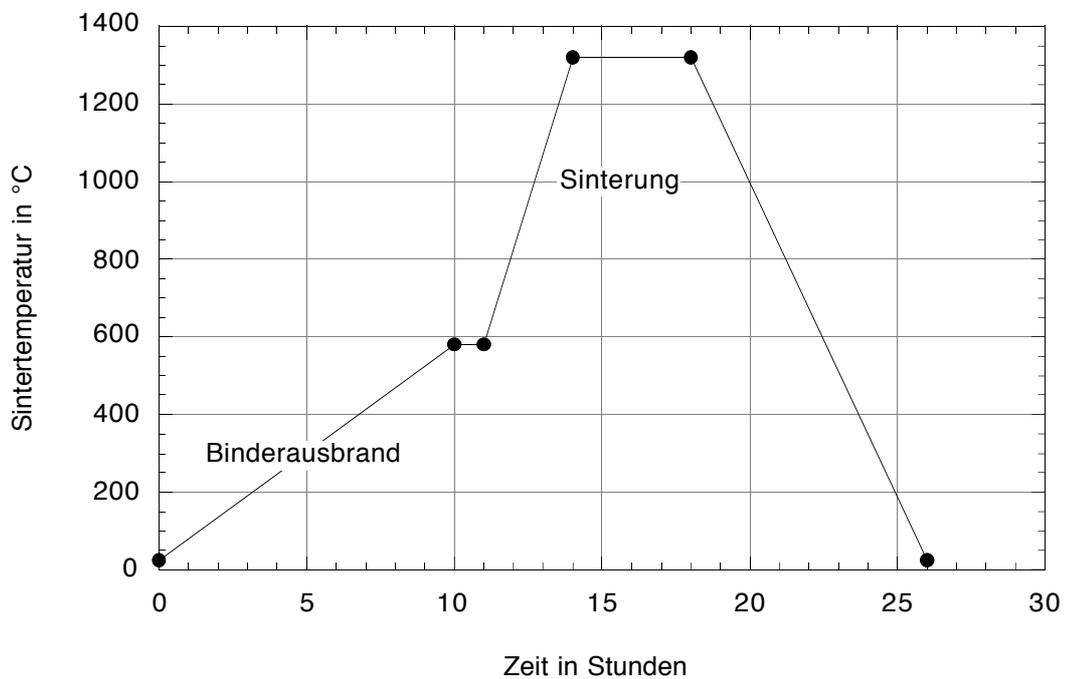
Bei Sauerstoffpartialdrucken unterhalb von  $10^2 \text{ Pa}$  werden die organischen Bestandteile der Folien nicht mehr vollständig in CO<sub>x</sub> umgewandelt, und es bleiben Kohlenstoffreste zurück, die für die folgende Sinterung zu Keramiken von Nachteil sind. Bei Aufheizraten  $> 2^\circ\text{C} / \text{min}$  wird die Zersetzung des Polyvinylalkohols (Binder) durch spontane Verbrennungsreaktionen mit großer Wärmetönung überlagert, die zu einer Beeinträchtigung der Mikrostruktur der Preßlinge führt.

Als Standard für den dem eigentlichen Sintern vorangehenden Binderausbrand wurde daher eine Aufheizrate von  $1^\circ\text{C} / \text{min}$  bis 580°C in Luft gewählt. Unter diesen Bedingungen tritt eine spontane Verbrennung nicht auf, der polymere Binder zersetzt sich vollständig in niedermolekulare Kohlenwasserstoffe und Oxide.



**Abb. 9:** Ergebnisse der Differential-Thermoanalyse von BaTiO<sub>3</sub> Grünfolien. Die Folien wurden in Luft ( O<sub>2</sub>-Partialdruck von  $2 \times 10^4$  Pa ) mit Raten zwischen 5 und 20 °C / min aufgeheizt. Die Masse der Folien betrug 0,62 g, als Referenzsubstanz wurde 0,56 g reines BaTiO<sub>3</sub> Pulver eingesetzt.

Die Preßlinge wurden in einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - Rohrfen (Fa. Thermal Technology Bayreuth) mit einem in 5 Phasen aufgeteilten Temperaturprogramm (Abb. 10) an Luft gesintert [34]. Als Sinterunterlage dienten Platten aus  $\text{ZrO}_2$  Keramik. Die Temperatur / Zeit -Steuerung erfolgte mit Hilfe eines elektronischen Reglers (FP 21, Fa. Shimaden, Japan) und einer PC-Steuerung und Datenerfassung.



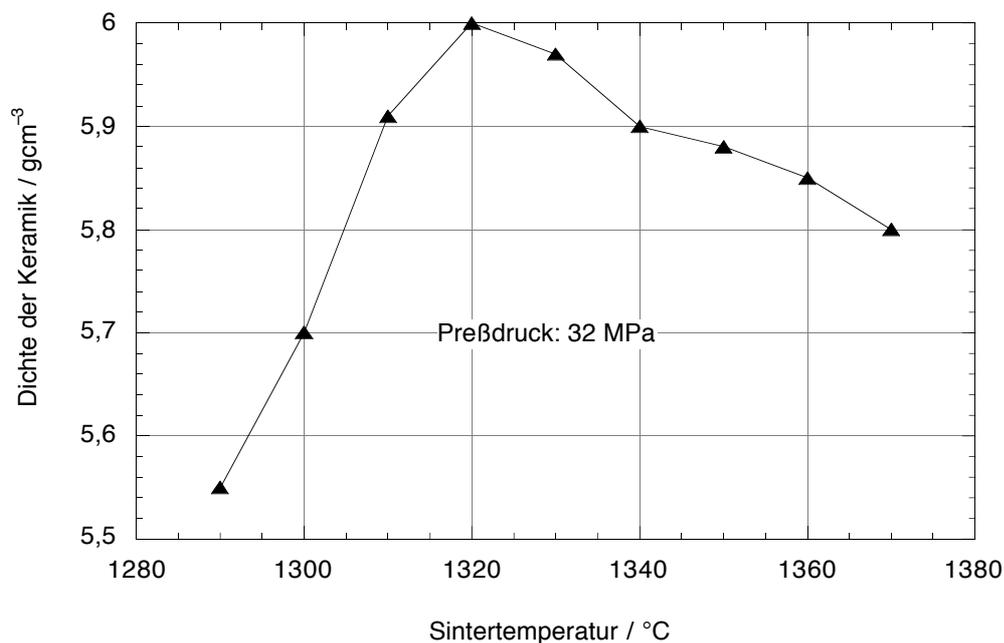
**Abb. 10:** Verlauf der Isttemperatur beim Binderausbrand ist beim Sintern der Proben in Abhängigkeit von der Prozeßdauer. Der ganze Vorgang wird an Luft durchgeführt. Da die Temperatur außerhalb des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rohres gemessen wird, muß als Sollwert für den Regler auf  $1354^\circ\text{C}$  eingestellt werden, um die Sintertemperatur von  $1320^\circ\text{C}$  zu erreichen.

### 3.4 Charakterisierung der Keramiken

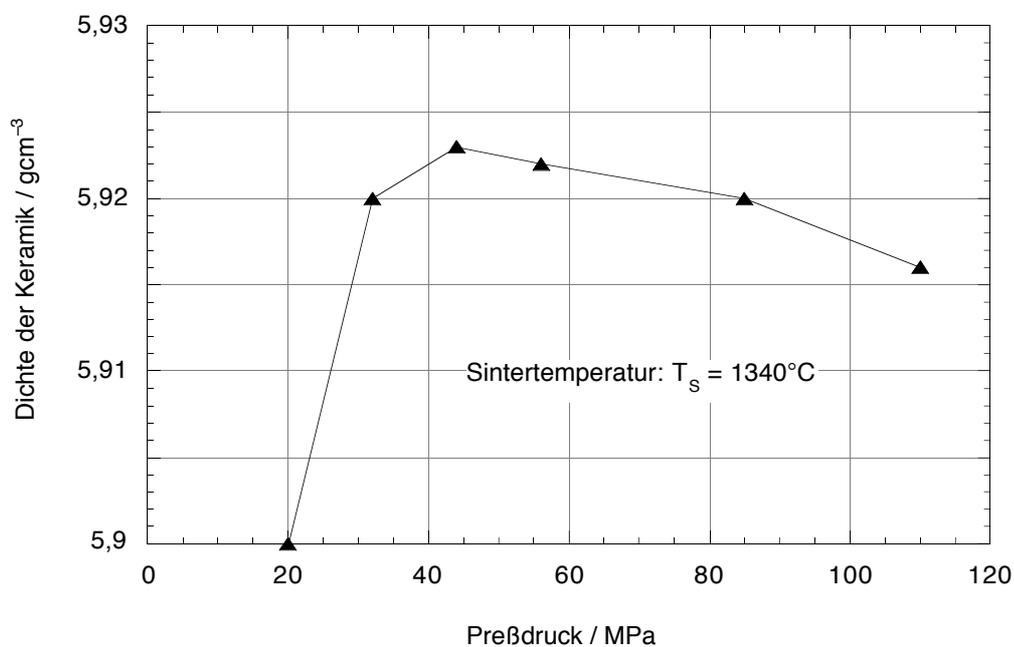
Das Sintern überführt das kompaktierte, vom Binder befreite Keramikpulver in eine dichtes Gefüge von einkristallinen Bereichen. Der Präparations- und Sinterprozeß sollte so optimiert werden, daß eine Dichte von wenigstens 98% der theoretisch möglichen Dichte ( $6,01 \text{ gcm}^{-3}$  für  $\text{BaTiO}_3$ ) und eine gleichmäßige Struktur der etwa  $10 \mu\text{m}$  großen Kristallite erreicht wird.

Die Dichte der Keramiken wurde nach dem Auftriebsverfahren mit dem Archimedes Zusatz zur elektronischen Analysenwaage (W-AC-6043 - YDK, Sartorius AG Göttingen) bestimmt [20, 35]. Um die erforderliche Genauigkeit der Dichtemessung von  $< \pm 0,3\%$  zu gewährleisten, müssen die Temperaturabhängigkeit der Dichte des Auftriebsmediums (doppelt destilliertes Wasser), der Luftauftrieb, die Eintauchtiefe, die Adhäsion des Wassers am Aufhängedraht und die Gasbelegung der Probenoberfläche berücksichtigt werden [21]. Abb. 11 und 12 zeigen die Abhängigkeit der Dichte der gesinterten  $\text{BaTiO}_3$  Keramiken von der Sintertemperatur (Top-Temperatur: s. Phase 4 in Abb.10) und vom Preßdruck.

Das keramische Gefüge wurde lichtmikroskopisch (Orthoplan, Fa. Leitz Wetzlar) an Hand von Schliffen der gesinterten Proben untersucht. Dazu wurden die Keramiken in Epoxidharz eingebettet, vorgeschliffen (Knuth-Rotor-3, Fa. Radiometer GmbH Willich Geschäftsbereich Struers), poliert (Stellapol, Fa. Radiometer GmbH Willich Geschäftsbereich Struers) und in Salzsäurelösung mit einigen Tropfen Flußsäure (10 % HCl 0,1 % HF) geätzt. Abb. 13 zeigt drei Beispiele von Schliffbildern des Gefüges von Keramiken, die 1 Stunde bei  $1320^\circ\text{C}$ , 4 Stunden bei  $1320^\circ\text{C}$  und 2 Stunden bei  $1340^\circ\text{C}$  gesintert wurden. Man erkennt deutlich, daß bei diesen drei Parameterkombinationen wohlausgebildete, dichte Gefüge entstanden sind und daß der mittlere Durchmesser der Kristallite von  $\approx 2 \mu\text{m}$  über ca.  $10 \mu\text{m}$  auf  $\approx 40 \mu\text{m}$  zunimmt.



**Abb. 11:** Dichte der  $\text{BaTiO}_3$  Keramik in Abhängigkeit von der Sintertemperatur. Die Verweildauer auf Sintertemperatur betrug 4h, die Preßbedingungen waren 5 min. mit 314 MPa.



**Abb. 12:** Dichte der  $\text{BaTiO}_3$  Keramik in Abhängigkeit vom Preßdruck, Preßzeit 5 min. Die Verweildauer bei der Sintertemperatur von  $1240^{\circ}\text{C}$  betrug 4h, die Preßbedingungen waren 5 min. mit 314 MPa.

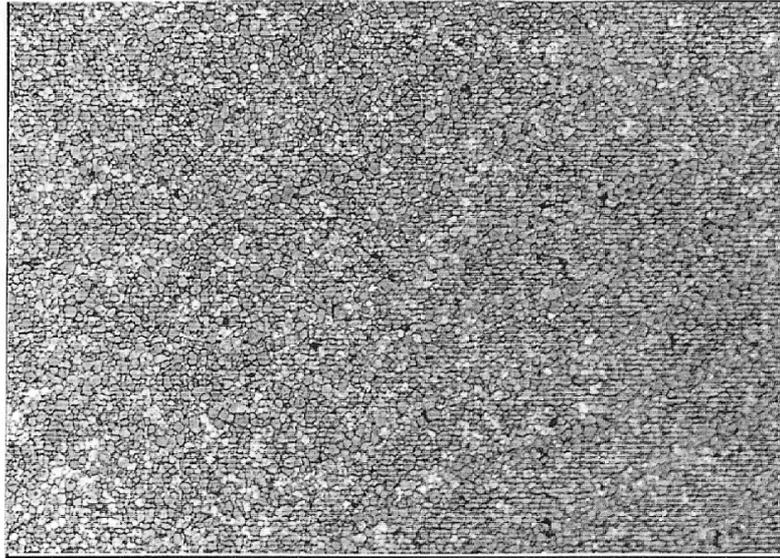


Abb.13 a.

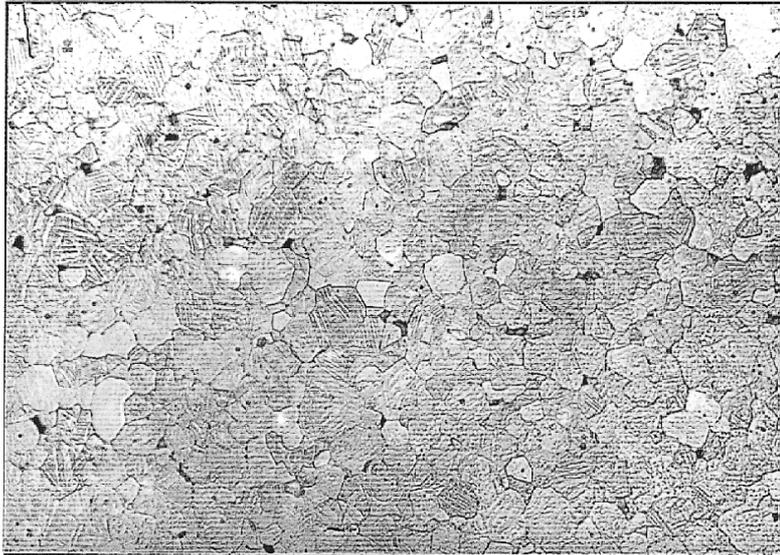


Abb.13 b.

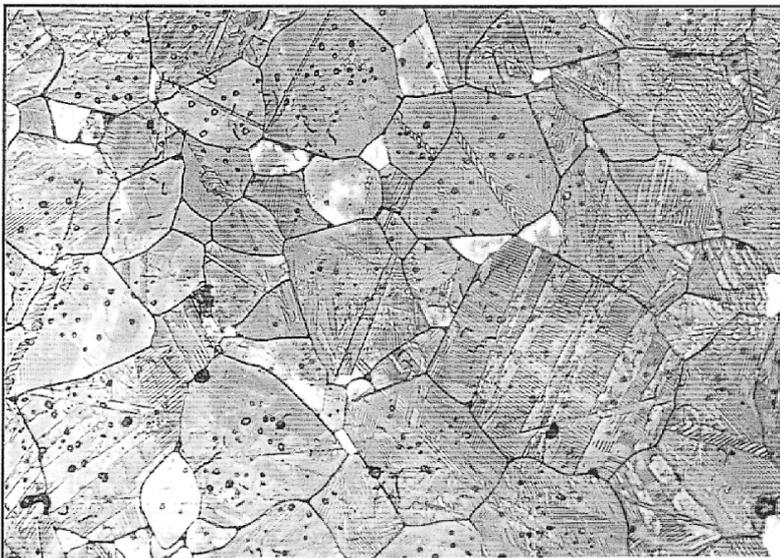


Abb.13 c.

Abb. 13: Schliffbilder von polierten und geätzten Keramiken, Vergrößerung: 500 fach. Sinterbedingungen: a. 1320°C, 1h, b. 1320°C 4h, c. 1340°C 2h.

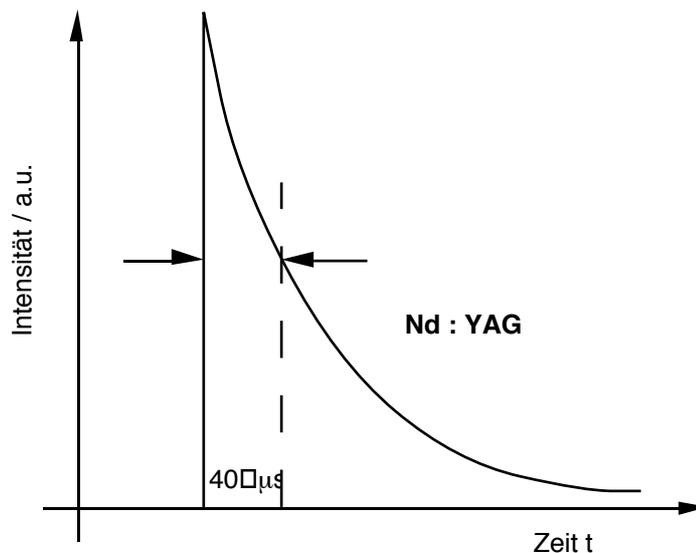
#### 4. Optischer Aufbau für die Laserstrukturierung

Zum Strukturieren wurden zwei Anordnungen verwendet, bei denen ein Excimer - und ein Nd:YAG Laser eingesetzt wurden. Aufgrund der spezifischen Eigenschaften der Lasersysteme werden auch unterschiedliche Bearbeitungsprinzipien eingesetzt.

Die Bearbeitung mit dem Excimerlaser wurde mit einem Maskenverfahren und einer verkleinernden Abbildung durchgeführt und das Strukturieren mittels des Nd:YAG Lasers wurde mit einem Scanner durchgeführt.

##### 4.1 Versuchsaufbau mit dem Nd:YAG Laser

Für die Versuche wurde ein Blitzlampen gepumpter 200 W Nd: YAG Laser mit Q - Switch eingesetzt (Typ RS, Fa. Rofin - Sinar). Die Pulsdauer beträgt ca. 40  $\mu\text{s}$  FWHW. Die Pulsform ist typisch für Q - Switch Betrieb (Abb. 14).



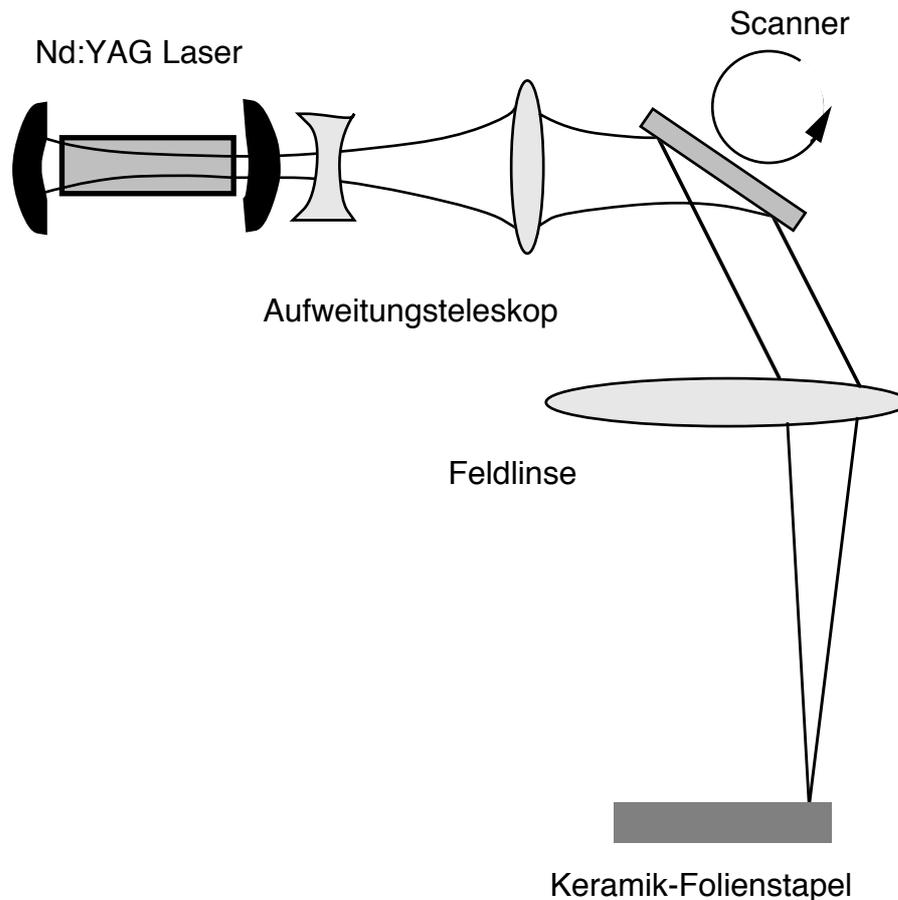
**Abb. 14:** Typischer zeitlicher Verlauf der Strahlungsintensität für die Pulse des Nd : YAG Lasers.

Die Pulsenergie wurde im Probenort gemessen und beträgt frequenzabhängig zwischen 0,18 und 0,24 J. Der Fokusradius auf der Probe beträgt 100  $\mu\text{m}$  mit einer aufgrund der Beteiligung vieler Moden nahezu plateau-förmigen Intensitätsverteilung. Dies entspricht einer Energiedichte von ca.  $650 \text{ Jcm}^{-2}$  und einer mittleren Pulsintensität von etwa  $1,6 \times 10^7 \text{ Wcm}^{-2}$ . In der folgenden Tabelle sind die Arbeitsparameter des Nd : YG Lasers aufgelistet:

Wellenlänge	1,06 $\mu\text{m}$
Pulsenergie	pulsfrequenzabhängig, 0,2 J bei 800 Hz,
Pulsdauer	40 $\mu\text{s}$ (FWHM)
Fokusradius	100 $\mu\text{m}$
Pulsfrequenz	100 Hz bis 15 kHz
Scan-Geschwindigkeit	2 mm/s bis 200 mm/s

Tabelle 4: Arbeitsparameter des 200 W Q-Switch Nd:YAG Lasers

Die folgende Aufbauskinne (Abb. 15) für das Strukturieren zeigt zunächst schematisch den Laser und ein Aufweitungsteleskop mit einer Zweifachaufweitung. Im Gegensatz zum Maskenverfahren wird hier mittels des anschließend in den Strahlengang eingebauten Scanners die Struktur mittels des bewegten Laserstrahles geschrieben und nicht komplett auf einmal abgebildet. Beim Scanner handelt es sich um einen handelsüblichen x-y-Scanner, dessen Bewegungsablauf mit Hilfe eines PC's gesteuert werden kann, wobei die Scangeschwindigkeit zwischen  $2 \text{ mms}^{-1}$  und  $10 \text{ mms}^{-1}$  variiert werden kann. Der Scanner lenkt den Laserstrahl hier auf eine Feldlinse, die für die Fokussierung auf die Keramikoberfläche sorgt. Der Abstand zwischen Feldlinse und Probe beträgt 163 mm.



**Abb. 15:** Optischer Aufbau und Strahlengang für das Strukturieren von Keramik mittels Nd:YAG Laser.

Die Laserpulsfrequenz wurde zwischen 100 Hz und 15 kHz variiert. Die Pulse werden durch eine Q-Switch Einheit innerhalb der Laserkavität erzeugt, wodurch sich eine starke Abhängigkeit der Pulsleistung und der Modenstruktur von der Pulsfrequenz ergibt. Mit der Pulsleistung und der Mode verändert sich auch der Einkoppelgrad der Laserenergie in das Werkstück. Da die Keramik  $\text{BaTiO}_3$  für die Wellenlänge des Nd:YAG Lasers von  $1,06 \mu\text{m}$  eine Transmission von ca. 60% besitzt und Reflexionsverluste an beiden Oberflächen von ca. 30% zu erwarten sind, muß für eine effektive Bearbeitung die Spitzenintensität extrem hoch sein. Da die Kunststoffmatrix des Grünkörpers bei  $1,06 \mu\text{m}$  eine im Vergleich wesentlich bessere Absorption aufweist, die jedoch stark von der Matrixschichtdicke abhängt, ist es hinsichtlich des Abtragsprozesses wahrschein-

lich, daß ein wesentlicher Beitrag zur Energiebilanz durch Absorption in der Matrix geleistet wird, wobei jedoch aufgrund des geringen Volumenanteiles der Kunststoffmatrix der Absorptionsgrad eher sehr gering ausfallen wird. Aus diesen Gründen wird, wie auch das Experiment zeigt, nur dann eine effektive Bearbeitung stattfinden, wenn der Laser im Bereich optimaler Pulsenergie arbeitet, wobei Spitzenleistungen von  $>10$  kW erreicht werden. Der dadurch nutzbare Frequenzbereich liegt bei ca. 1-5 kHz wobei die niedrigeren Frequenzen wegen der damit verbundenen geringen Bearbeitungs- und Schreibgeschwindigkeit weniger geeignet sind.

#### 4.2 Versuchsdurchführung mit dem Nd:YAG Laser

Um die hohen notwendigen Spitzenintensitäten mit dem Nd:YAG Laser erreichen zu können, wird dieser Laser gütegeschaltet, d.h. im Q-Switch Modus betrieben. Der verwendete Laser erlaubt eine Schaltfrequenz von bis zu 10 kHz. Die Pulsleistung und die mittlere Leistung sind abhängig von dieser Frequenz. Es gibt einen Frequenzbereich in dem die Abtragsrate und Strukturqualität gemessen an der Kantenschärfe und Gleichmässigkeit des Abtrages für diese Anordnung optimal wird. Die dabei erzielte Abtragtiefe für einen einmaligen Schreibvorgang, bzw. Abtragsvorgang ist in der Regel geringer als die geforderte Strukturtiefe. Daher werden mehrfach Abtragsvorgänge durchgeführt, die bei ansonst konstanten Parametern die Strukturtiefe sukzessive vergrössern. Die Strukturbreite ist proportional zum Fokusdurchmesser.

Bei den Wiederholungen der Scanvorgänge werden Pausenzeiten eingestellt, die zwar unkritisch hinsichtlich der Einhaltung einer genauen Dauer sind, aber dennoch gewährleisten, daß eine zu starke Aufheizung des Probenkörpers durch ständige Laserenergiezufuhr unterbleibt. Beim Abtragen abströmende Partikel, Dämpfe und Rauch werden durch eine Absaugung beseitigt, damit einerseits die Verunreinigung der Probenoberfläche verringert wird und andererseits eine Kontaminierung der Feldlinse vermieden wird.

#### 4.3 Versuchsaufbau mit Excimer Laser

Als Excimer-Laser wurde ein gepulster 36 W KrF - Laser des Typs IMG50 (Fa.  $\lambda$  Physik, Göttingen) eingesetzt. Dieser Laser liefert bei einer Pulswiederholfrequenz von 10 Hz eine Pulsenergie von ca. 3 J bei einer Pulslänge von  $\approx 50$  ns. Wird die Pulswiederholfrequenz erhöht, so werden die Pulse kürzer und die Pulsenergie nimmt entsprechend ab. Die wichtigsten Laserparameter sind in der folgenden Tabelle aufgelistet:

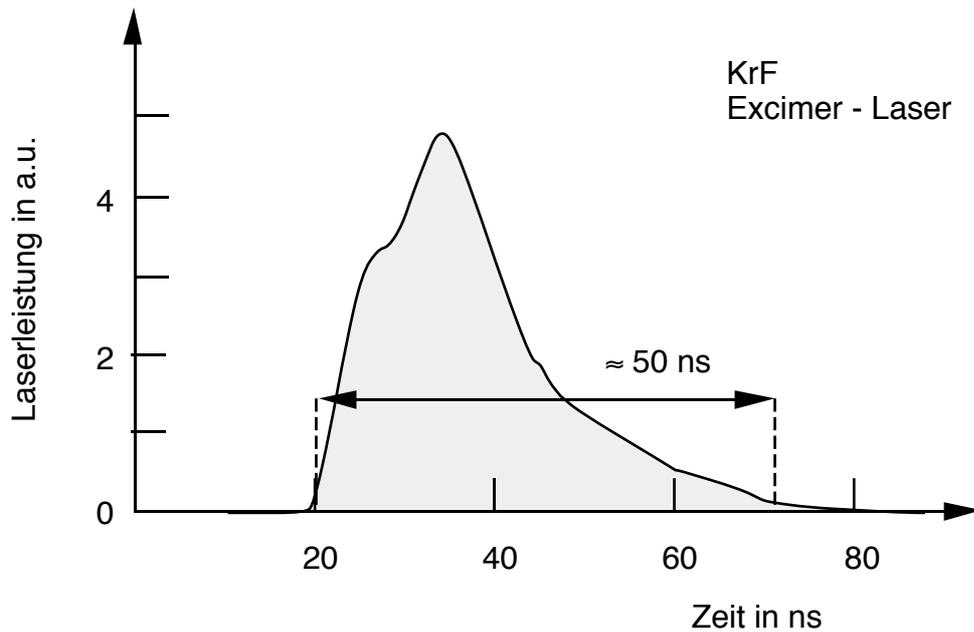
---

Lasergas	KrF
Wellenlänge	248 nm
maximale Pulsenergie	3 J bis 200 mJ (pulsfrequenzabhängig)
maximale Pulslänge	50 ns (FWHM) bei ca 10 Hz
Pulsfrequenz	10 Hz bis 100 Hz
Strahlquerschnitt	4,5 cm x 5,5 cm

Tabelle 5: Arbeitsparameter des 200 W Q-Switch Nd:YAG Lasers

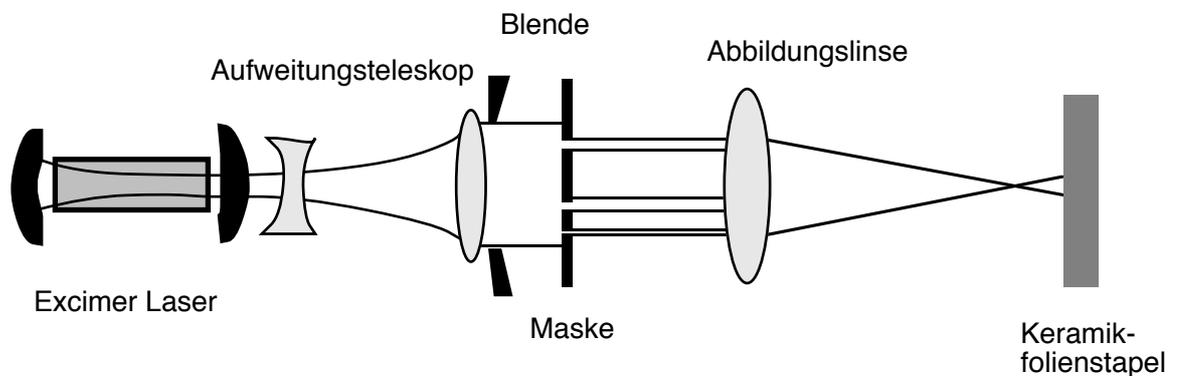
---

Der Pulsverlauf des Lasers wurde bei einer Pulsfrequenz von 11 Hz und einer Energie von 10 mJ gemessen. Das Ergebnis der Messungen in Abb. 16 zeigt, daß sich eine Pulslänge von ca 50  $\mu$ s angeben läßt.



**Abb 16:** Typischer Verlauf der Pulsintensität in Abhängigkeit von der Zeit bei einer Pulswiederholfrequenz von 11 Hz und einer Pulsenergie im Bereich 1 bis 10 mJ.

Die folgende Skizze (Abb. 17) zeigt wie bei der Anordnung mit dem Nd:YAG Laser zunächst schematisch den Laser, das Aufweitungsteleskop bestehend aus zwei Linsen mit einer maximal fünffachen Vergrößerung, der Strahlblende um unerwünschte Randstrahlung auszublenden, sowie der anschließend in den Strahlengang eingebrachten Maske.



**Abb. 17:** Optischer Aufbau und Strahlengang für das Strukturieren von Keramik mittels Excimerlaser.

Die Maske besteht aus einer 0,5 mm dicken Edelstahlfolie mit einem vergrößerten, transparenten Bild der Struktur, die in der Keramik erzeugt werden soll. Die Maske wurde mit Hilfe eines Nd:YAG Lasers geschnitten. Ihre Präzision von  $\pm 100 \mu\text{m}$  begrenzt die Genauigkeit mit der die Mikrostrukturierung der Grünfolien und der Keramiken durchgeführt werden konnte auf  $\pm 10 \mu\text{m}$ . Eine Erwärmung der Maske durch die Laserstrahlung war nicht feststellbar.

Für eine noch präzisere Strukturierung müßte man eine Maske verwenden, wie sie z.B. durch Photolithographie aus einer mit Ni oder NiCr besputterten dünnen Planparallelplatte aus Quarzglas hergestellt werden kann. Da die Energie- und Leistungsdichten der Excimer Laserstrahlung in der Maskenebene gering sind, ist eine solche Maske problemlos zu verwenden.

Die Bildstruktur wird danach mittels einer Fokussierlinse mit einer Brennweite von 50 mm auf die Keramik abgebildet und dabei um einen Faktor zehn verkleinert, d.h. bei einer Maskenstrukturgröße im Bereich von Millimetern wird in der Bildebene eine Strukturgröße im Bereich von  $100 \mu\text{m}$  erzielt.

#### 4.4 Versuchsdurchführung mit dem Excimer Laser

Aufgrund der kleinen Brennweite und der hohen Pulsleistung treten explosionsartige Abtragungsvorgänge auf, die Partikel und Gase auf hohe Geschwindigkeiten beschleunigen. Daher ist ein Schutz der Fokussieroptik durch eine Schutzgasströmung quer zur Einstrahlrichtung notwendig. Diese Schutzgasströmung hat den weiteren Vorteil, den Niederschlag und die Redeposition von abgetragenem Material zu vermindern. Aufgrund der Selbstabschirmung der Laserstrahlung im laserinduzierten Plasma wird nur ein Teilbetrag der pro Laserpuls bereitgestellten Energie von der Keramik absorbiert. Um die Strukturtiefe zu erhöhen sind daher mehrere Pulse notwendig. Die dabei erreichte Präzision der erzeugten Struktur hängt aufgrund der kleinen Wellenlänge stark von der Genauigkeit der Maskengeometrie ab.

Es wurden Pulsenergien von 1mJ bis 6 mJ bei 248nm Wellenlänge verwendet

und die Anzahl der Pulse wurde zwischen 1000 und 6000 variiert. Die Einstellung der Pulsenergie wurde mit einem verstellbaren Abschwächer vorgenommen, um alle anderen Laserparameter konstant halten zu können. Um möglichst optimal reproduzierbare Pulse zu erhalten und gleichzeitig die Bearbeitungsdauer gering zu halten, wurde mit einer Pulsrepetitionsrate von 11 Hz gearbeitet. Dabei beträgt die Pulsdauer ca. 50 ns und die Energieabweichung aufeinanderfolgender Pulse vom Mittelwert weniger als 10%. Bei höheren Frequenzen werden die Pulse kürzer und unreproduzierbarer. Die maximale Pulsfrequenz ist 100 Hz.

#### 4.5 Messung des Abtrags und statistische Auswertung

Die Abtragungsergebnisse wurden mit Hilfe eines Lichtmikroskops (Orthoplan, Fa. Leitz Wetzlar) und eines Rasterelektronenmikroskops (SEM 501, Philips Scientific Instruments Kassel) untersucht. Die Messung der lateralen Abmessungen erfolgte mit Hilfe von geeigneten Eichproben und mit dem eingebauten Meßokular (Orthoplan). Die Tiefe der abgetragenen Strukturen wurde im Lichtmikroskop aus dem Unterschied der Fokusslage auf der unbearbeiteten Oberfläche und auf dem Boden der bearbeiteten Struktur mit einer Genauigkeit von  $\pm 2 \mu\text{m}$  bestimmt.

Die Ergebnisse wurden hinsichtlich folgender Kriterien ausgemessen und bewertet:

- Abtragsrate
- Homogenität
- Toleranzen, Reproduzierbarkeit
- Tiefenprofile, Kantenschärfe
- minimal erreichbare Strukturen
- Änderung der Werkstoffzusammensetzung und Eigenschaften
- prozeßbedingte Verunreinigungen

Die Führung des Laserstrahls mit Hilfe des Scanners, die interne Struktur der Grünfolienpreßlinge und ihre optischen Oberflächeneigenschaften sind mit gewissen Unregelmäßigkeiten behaftet, was eine statistische Streuung der Meßergebnisse an den mit dem Laser erzeugten Strukturen verursacht.

Mit jeder Einstellung der Laser - Bearbeitungsparameter wurden fünf Buchstaben geschrieben. Bei jedem Buchstaben X wurden Tiefe  $t_{iX}$ , Breite  $b_{iX}$  und Länge  $l_{iX}$  an drei verschiedenen Stellen gemessen (  $i = 1, 2, 3; X = L, S, T, R, E$  ) und die Mittelwerte  $M_{yX}$  (  $y = t, b, l$  ) sowie die Standardabweichungen  $\sigma_{yX}$  für jeden Buchstaben bestimmt ( d.h. 45 Meßwerte je Laser-Parameterset ). Die buchstabenspezifischen Mittelwerte und Standardabweichungen wurden wiederum gemittelt ( zu  $M_y$ ,  $y = t, b, l$  ) und ergeben je einen Meßpunkt in den folgenden Graphen, die die Bearbeitungsergebnisse in Abhängigkeit von der Anzahl der Scans und von der Anzahl der Pulse und der Frequenz darstellen.

Mit den Mittelwerten  $S_y$  der Standardabweichungen  $\sigma_{yX}$  für die fünf Buchstaben läßt sich die

$$\text{Genauigkeit der Bearbeitung als } ( 1 - S_y / M_y ) \times 100$$

angeben und aus den Standardabweichungen  $X_y$  der Mittelwerte kann man die

$$\text{Reproduzierbarkeit als } ( 1 - X_y / M_y ) \times 100$$

ermitteln (  $y = \text{Tiefe, Breite, Länge}$  ).

## 5. Experimentelle Untersuchung der Laserstrukturierung

Die keramischen Grünkörper in Form von gepreßten 45 mm x 25 mm x 0,5 mm Preßlingen aus je 15 Folienstücken wurden nach zwei Verfahren mit einem Nd:YAG Laser und einem KrF-Excimer-Laser strukturiert. Die Grünkörper wurden im Anschluß an die Laserstrukturierung zu dichten, monolithischen Keramiken gesintert. Außerdem wurden unbearbeitete Preßlinge gesintert und anschließend bearbeitet [29].

Die Abtragsergebnisse wurden in den drei verschiedenen Zuständen licht- und rasterelektronenmikroskopisch untersucht.

### 5.1 Strukturierung mit dem Nd:YAG Laser

Mit Hilfe des programmierbaren Scanners wurden die Buchstaben C, S, T, L, und E mit dem gepulsten Laserstrahl in die gepreßten Grünfolienstapel eingeschrieben. Als Buchstabenhöhe wurden 1,1 mm und als Strichbreite 0,2 mm gewählt. In einer Voruntersuchung zur Bestimmung geeigneter Parameterbereiche wurden die Scanrouten, die Scangeschwindigkeit, die Anzahl der Scanwiederholungen, die Pulsfrequenz, die Pulsleistung, die Pulsdauer und der Strahldurchmesser in der Bearbeitungsebene variiert.

Das Ergebnis der Strukturierung der Grünfolien ist stark von der Wahl der Verfahrensparameter abhängig. Für die Qualität des Linien- und Flächenabtrags ist das Ausmaß der räumlichen Überlappung von entscheidender Bedeutung, die Kombination von Pulsleistung, Pulsfrequenz und Pulsdauer bestimmt in Kombination mit dem Fokusradius und der Scangeschwindigkeit die lokale thermische Belastung der Grünfolien.

Bei den für die einzelnen Buchstaben notwendigen Scanrouten ist auch zu beachten, daß der mechanische Scanner nicht trägheitlos arbeitet und bei Rich-

tungsänderungen endliche Beschleunigungen berücksichtigt werden müssen. Um thermische Belastungen auf größere Bereiche zu verteilen und um einen Ausgleich von Inhomogenitäten längs der Schreiblinie zu erzielen, ist es zweckmäßig den Ablationsvorgang auf mehrere sequentielle Scans entlang derselben Spur vorzunehmen (Scanwiederholungen).

Wegen der geplanten Strichbreite wurde der Strahlquerschnitt auf 200  $\mu\text{m}$  eingestellt. In allen Experimenten wurde mit einer Pulsdauer von  $\approx 40 \mu\text{s}$  und einer Pulsenergie im Bereich von 0,2 J gearbeitet. Daraus errechnet man folgende spezifischen Bearbeitungsdaten:

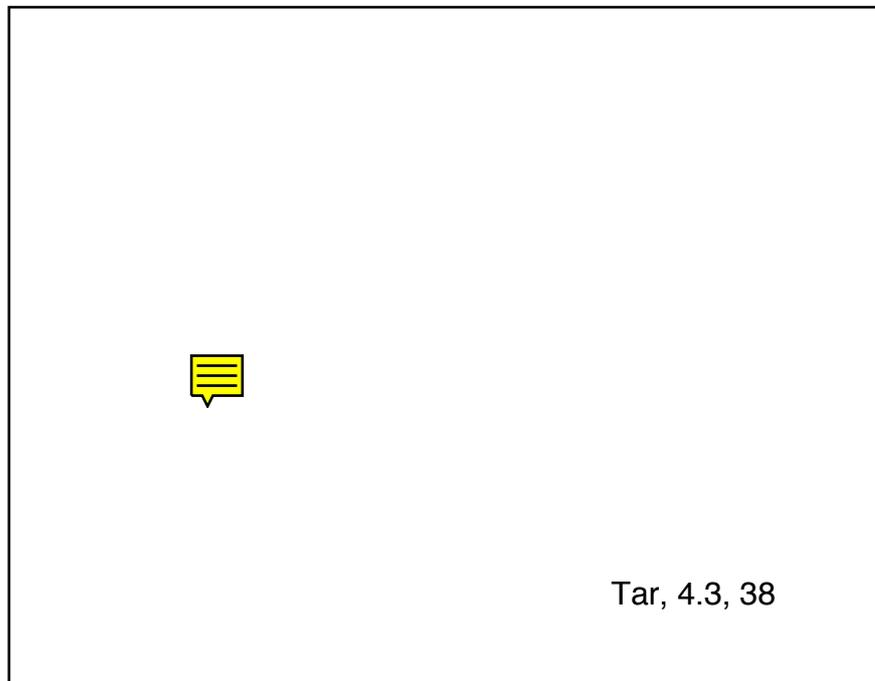
- Energiedichte pro Puls (Fluenz)  $640 \text{ Jcm}^{-2}$
- Leistungsdichte der Pulse  $1,6 \times 10^7 \text{ Wcm}^{-2}$

#### 5.1.1 Voruntersuchungen Nd:YAG

Für eine hohe Strukturierungseffizienz ist es wünschenswert, die Scangeschwindigkeit möglichst hoch zu wählen. In Abb. 18 ist ein Ausschnitt aus dem mit einer Geschwindigkeit von  $v_{\text{scan}} = 150 \text{ mm/s}$  bei einer Pulsfrequenz  $f = 2 \text{ kHz}$  geschriebenen Buchtaben "S" vergrößert wiedergegeben. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Überlappung der einzelnen Pulse zu gering ist, um eine homogene Spur zu schreiben. Die Anzahl  $n_p$  der Pulse pro mm beträgt

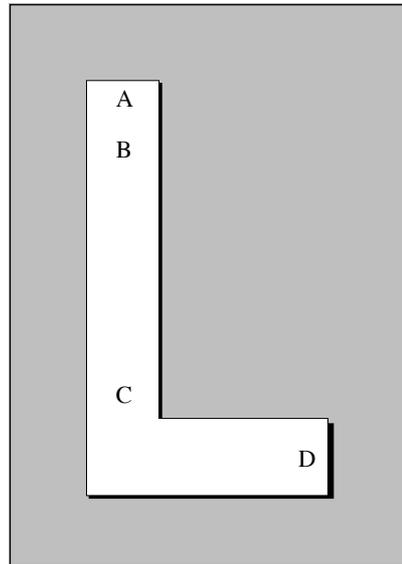
$$n_p = f / v_{\text{scan}} = 2000 \text{ Pulse/s} : 150 \text{ mm/s} = 13 \text{ Pulse / mm}$$

Bei einem Strahlquerschnitt von 200  $\mu\text{m}$  ergibt sich also eine etwa 2,5 - fache Überlappung, was mit Abb. 18 verifiziert werden kann.



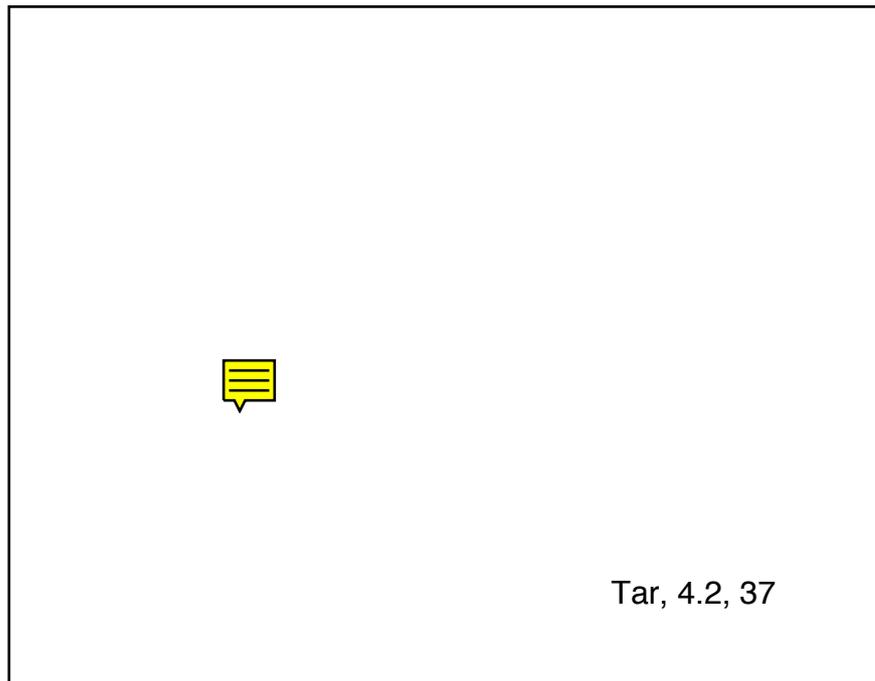
**Abb. 18:** REM - Aufnahme (RasterElektronenMikroskop) eines inhomogen abgetragenen Bereichs eines "S". Scangeschwindigkeit 150 mm/s, Pulsfrequenz 2 kHz; die Strichlänge der auf dem Bild eingeblendeten Skala beträgt 10  $\mu\text{m}$ .

Als weitere Schwierigkeit kommt hinzu, daß die Scangeschwindigkeit des Laserstrahls entlang der Bearbeitungslinie nicht konstant ist. Beispielweise (Skizze Abb. 19) wird der Laserstrahl beim Schreiben des Buchstabens "L" zunächst bei A beschleunigt, bei "B" erreicht der Strahl seine eingestellte Geschwindigkeit, vor der Ecke bei "C" muß abgebremst werden und nach der Wende findet wieder eine Beschleunigung statt, bis schließlich bei "D" zum Ende des Scans abgebremst wird.



**Abb. 19:** Die Laserscanroute für den Buchstaben "L" mit den erforderlichen Abbrems- und Beschleunigungsstrecken, die Ursache für inhomogene Bearbeitungsergebnisse sein können.

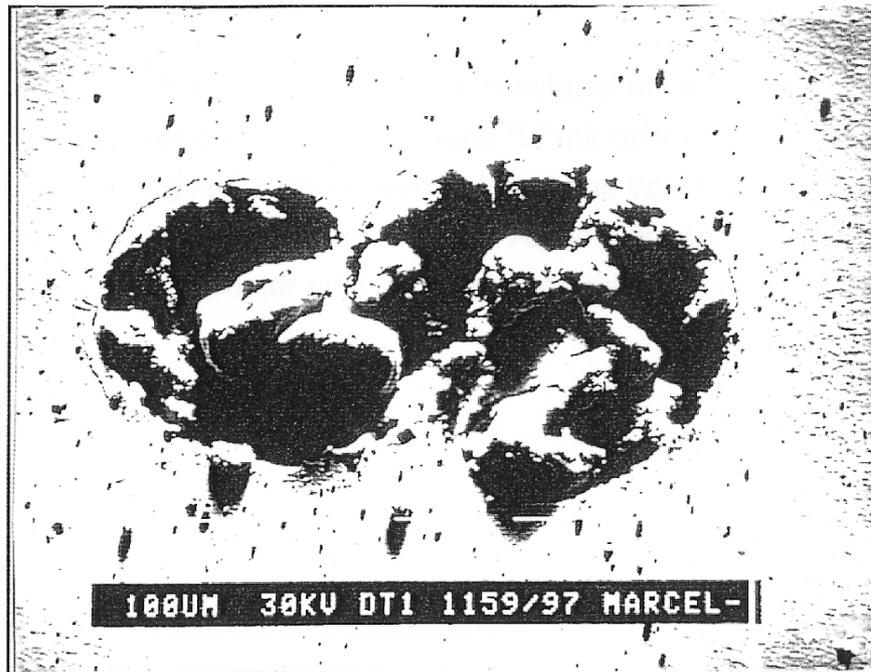
Durch das Abbremsen und Beschleunigen kommt es bei konstanter Pulsfolge zu einem ungleichmäßigen Abtrag. Ein besonders eklatantes Beispiel für diese Bearbeitungsmängel ist in Abb. 20 für den Buchstaben "E" gezeigt. Eine Verbesserung und Optimierung läßt sich durch erhebliche Verminderung der Scangeschwindigkeit von hier 150 mm/s auf Werte im Bereich  $\leq 10$  mm/s erzielen, weil dann die Scannermechanik erlaubt, die Ecken und Kanten mit nahezu konstantem Geschwindigkeitsbetrag zu durchfahren.



**Abb. 20:** REM - Aufnahme eines mit dem Laserstrahl geschriebenen Buchstaben E. Scangeschwindigkeit 150 mm/s, Pulsfrequenz 2 kHz, nach 5 aufeinanderfolgenden Teilscans.

Wird allerdings der Scan mit geringerer Geschwindigkeit bei unvermindert hoher Pulsfrequenz durchgeführt, so wird der Bearbeitungsbereich stark aufgeheizt, und es kann innerhalb einer vergrößerten Wärmeeinflußzone zum Sintern oder gar Schmelzen die Keramikpartikel der Grünfolie kommen. Ein besonders drastisches Beispiel für diesen unerwünschten Nebeneffekt ist in Abb. 21 gezeigt. Die empirische Ermittlung geeigneter Scangeschwindigkeiten und Pulsfrequenzen ergab als Kombinationen mit guten Bearbeitungsergebnissen:

- 
- $f = 200 \text{ Hz}$                        $v_{\text{scan}} = 2 \text{ mm / s}$
  - $f = 100 \text{ Hz} - 1 \text{ kHz}$                $v_{\text{scan}} = 10 \text{ mm / s}$
-



**Abb. 21:** REM - Aufnahme eines durch den Laserstrahl geschmolzenen Buchstaben "S". Scangeschwindigkeit 10 mm/s, Pulsfrequenz 25 kHz.



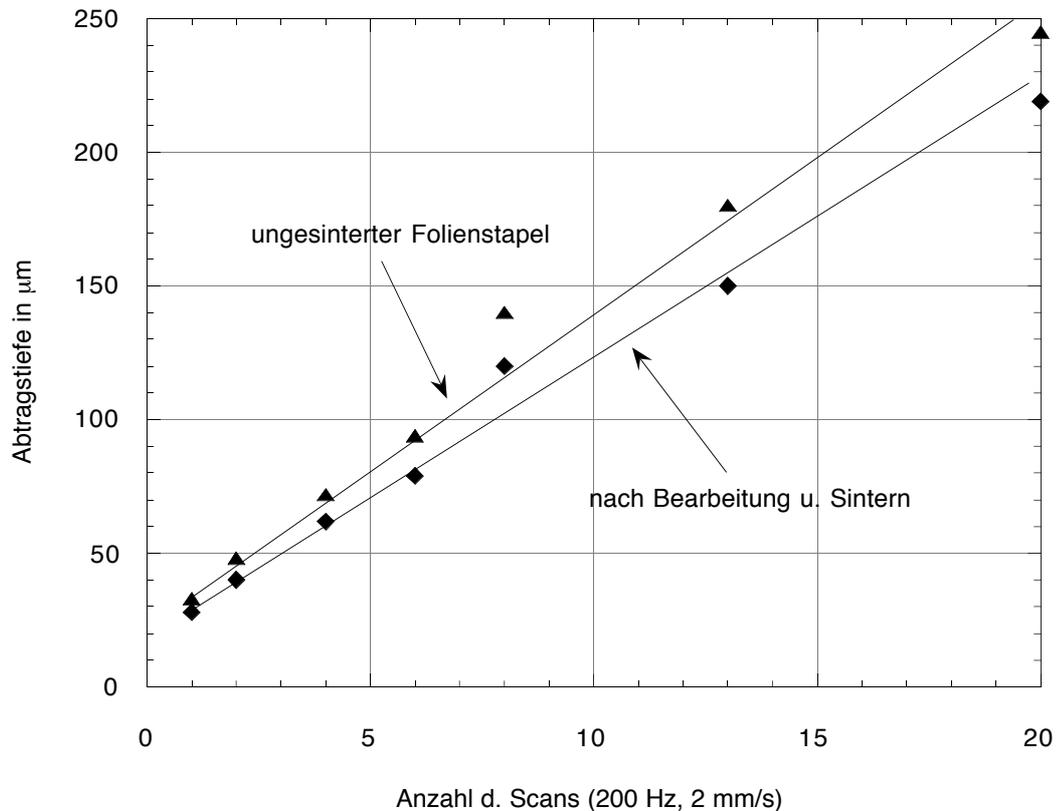
**Abb. 22:** REM - Aufnahme eines optimal bearbeiteten Buchstaben "L". Scangeschwindigkeit 2 mm/s, Pulsfrequenz 200 Hz.

Als Beispiel für die Bearbeitung der Grünfolienstapel mit dem Nd:YAG Laser ist in Abb. 22 das Schreiben eines Buchstaben "L" mit optimal eingestellten Bearbeitungsparametern gezeigt. Bei einem Fokusradius von 100  $\mu\text{m}$  konnten scharfe Ecken und Kanten für Strukturen mit Abmessungen im Bereich von ca. 1 mm erzielt werden, darunter sind die Ecken abgerundet und nicht vollständig ausgearbeitet.

#### 5.1.2 Bearbeitung in mehreren Scans

Die Grünfolienpreßlinge wurden bei einer konstanten Pulsfrequenz von 200 Hz und konstanter Scangeschwindigkeit von 2 mm/s in Mehrfachscans bearbeitet. Dabei wurden gerade Schnitte mit einer Länge von 1,1 mm durchgeführt, die Anzahl der Scans entlang einer Schnittlinie wurde von 1 bis 20 variiert. Die Preßlinge wurden nach der Laserbearbeitung vermessen und anschließend gesintert und nochmals vermessen. Die erreichten Abtragstiefen sind in Abb. 23 wiedergegeben.

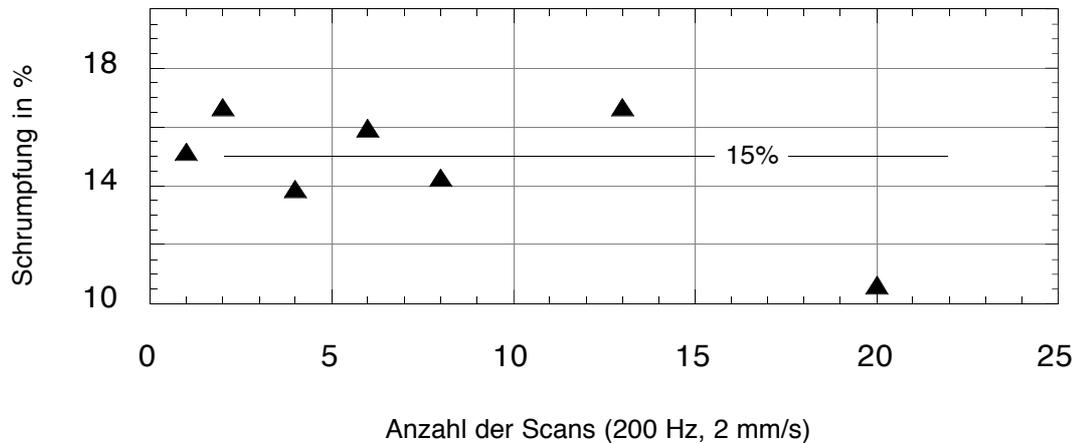
Abb. 23 verdeutlicht, daß die Abtragung linear mit der Anzahl der Scans von-statten geht. Es gibt keine Anzeichen für eine Sättigung bis zu den erreichten Abtragstiefen von ca. 250  $\mu\text{m}$ . Die Abtragstiefe nach dem ersten Scan ist mit 33  $\mu\text{m}$  überproportional groß. Das deutet daraufhin, daß die Reflexions- und Absorptionsverhältnisse an der Oberfläche des Grünkörpers durch den ersten bearbeitenden Scan verändert werden.



**Abb: 23:** Erzielte Struktur Tiefen bei Nd:YAG - Laserbearbeitung von Grünfolienpreßlingen und Veränderung der Struktur tiefe durch das anschließende Sintern, dargestellt in Abhängigkeit von der Anzahl der sukzessiven Scans entlang gleicher Bearbeitungslinien mit einer Länge von 1,1 mm (Mehrfachscans). Pulsfrequenz 200 Hz, Scangeschwindigkeit 2 mm/s

Die Linienbreite der erzeugten Strukturen wird durch die Anzahl der Scanwiederholungen nicht beeinflusst und beträgt 0,22 mm. Die Schnittlänge nimmt dagegen von 1,10 mm nach einem Scan auf 1,13 mm nach 20 Scans zu, d.h. die Zunahme beträgt ca. 3%.

Durch das nachträgliche Sintern nimmt die Struktur tiefe um ca 15% ab (Abb. 24). Bei der Breitenschumpfung ergibt sich ein Wert von 22% und bei der Längenschumpfung ein Wert von 17%.



**Abb. 24:** Schrumpfung der Tiefe der abgetragenen Struktur durch das Sintern der laser-bearbeiteten Grünfolienpreßlinge, dargestellt in Abhängigkeit von der Anzahl der sukzessiven Scans entlang gleicher Bearbeitungslinien (Mehrfachscans). Pulsfrequenz 200 Hz, Scangeschwindigkeit 2 mm/s.

Die statistische Auswertung der Abmessungen ergibt folgende Reproduzierbarkeitswerte:

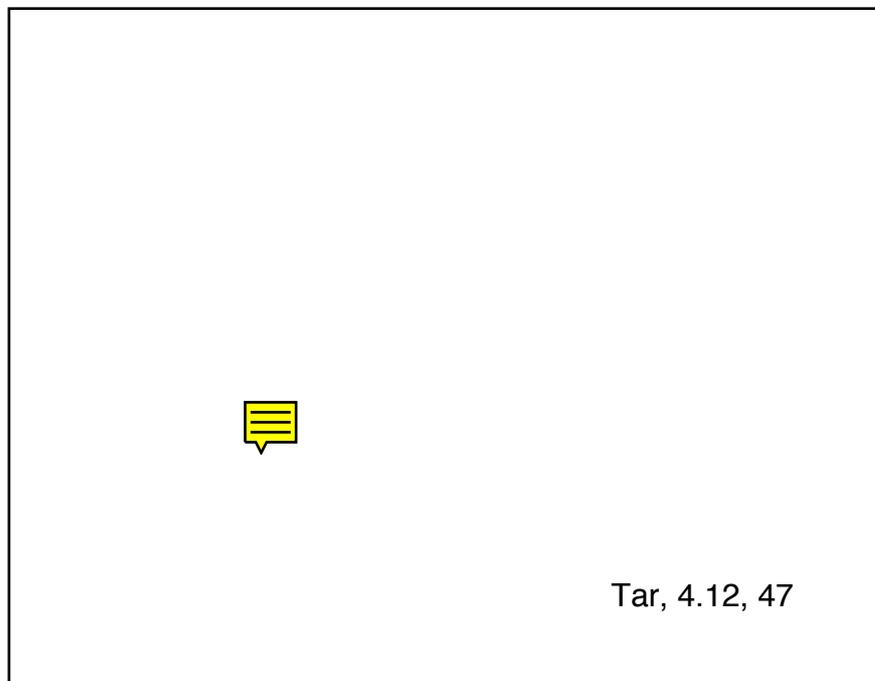
	Grünkörper	Schrumpfung	Toleranz Keramik
Länge:	98%	(17±2)%	± 18 µm
Breite:	93%	(22±3)%	± 11 µm
Tiefe:	89%	(15±1)%	± 9%

**Tabelle 6:** Reproduzierbarkeit der Abmessungen, lineare Schrumpfung der abgetragenen Bereiche und resultierende geometrische Toleranzen der erzeugten Strukturen in absoluten Längen und Breiten und relativ zur Abtragstiefe. Bearbeitungsparameter wie in Abb. 23 angegeben.

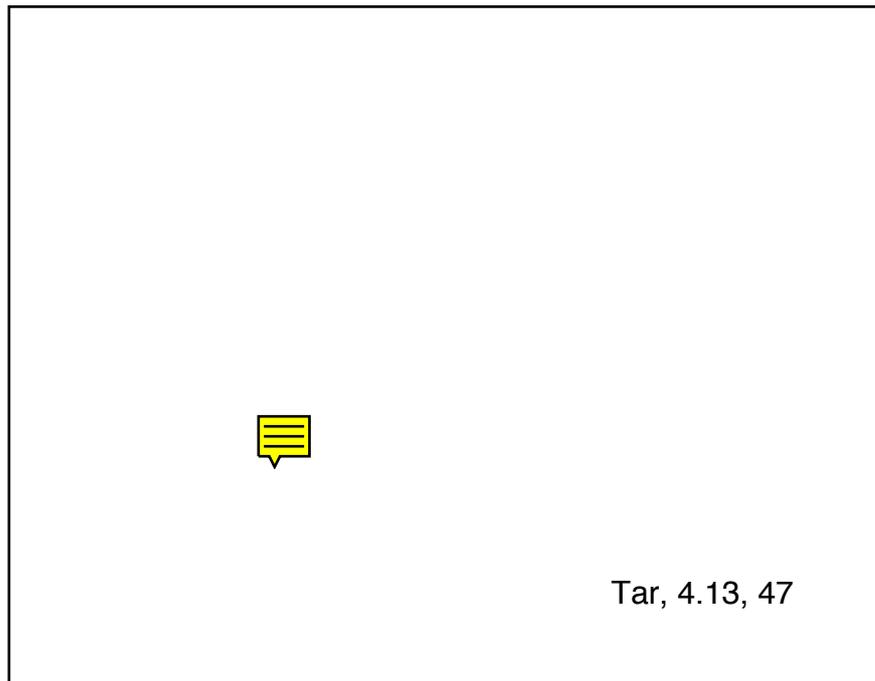
Die Reproduzierbarkeit und die Genauigkeit der Laserstrukturierung der Grünkörper bleibt trotz der Optimierung der Parameter Scangeschwindigkeit und Pulsfrequenz unbefriedigend, weil zu Beginn und zum Ende eines Scans Beschleunigungen auftreten. Bei der Abtragung von komplizierten Kurvenverläufen sind unterschiedliche Aufenthaltszeiten des Laserstrahls je bearbeitetem Flächenelement wegen der Bögen, der Ecken und der Topologie der verschiedenen Buchstaben unvermeidbar. Insbesondere gibt es bei einigen Buchstaben ( z.B. "E" und "T" ) keine geschlossene, einmal zu durchlaufende Scanroute.

Darüberhinaus ist zu beobachten, daß die Genauigkeit der Strukturierung tendenziell bei einer größeren Zahl von Scanwiederholungen geringer wird - vermutlich, weil die Scanmechanik merkliche Toleranzen hat.

Die Schrumpfung der Keramik beim Sintern ist gut reproduzierbar und in Längen- und Breitenrichtung isotrop. Eine merkliche Verzerrung der Strukturen tritt nicht auf, im Vergleich zur Strukturierungsgenauigkeit ist die Schrumpfung strukturerhaltend (Abb. 25 und 26).



**Abb. 25:** REM - Aufnahme der Struktur des Buchstaben "S" im Preßling vor dem Sintern. Laserparameter wie in Abb.23. Die Anzahl der Scans betrug 8.



**Abb. 26:** REM - Aufnahme der Struktur des Buchstaben "S" im Preßling nach dem Sintern. Laserparameter wie in Abb.23. Die Anzahl der Scans betrug 8.

In Abtragsrichtung wird eine geringere Schrumpfung als in lateraler Richtung gemessen. Das ist damit konsistent, daß die Richtung des Drucks beim Pressen der Folienstapel in diese Richtung geht und daher in Dickenrichtung die stärkste Vorverdichtung zu erwarten ist. Aus den gemessenen linearen Schrumpfungen berechnet man einen Volumenschrumpf von annähernd 45%, was auf den ersten Blick nicht mit der grünen Dichte der Preßlinge von  $\approx 3,8 \text{ gcm}^{-3}$  (entsprechend 63% der theoretischen Dichte) vereinbar scheint. Man kann jedoch vermuten, daß sich bei der Laserbearbeitung lokal Verformungen und Verdichtungen im Bereich der Wärmeeinflußzonen bilden, die eine vorübergehende Aufweitung der abgetragenen Bereiche auf Kosten der Ränder bewirken. Das könnte zu der beobachteten, anomal starken Schrumpfung in der unmittelbaren Umgebung der abgetragenen Strukturen führen.

Bei der Abtragung gelingt es nicht, scharfe, saubere Kanten zu erzeugen. Im oberflächennahen Kantenbereich erkennt man angeschmolzene Bereiche, die unbearbeitete Oberfläche ist in der Nachbarschaft der Kanten innerhalb eines

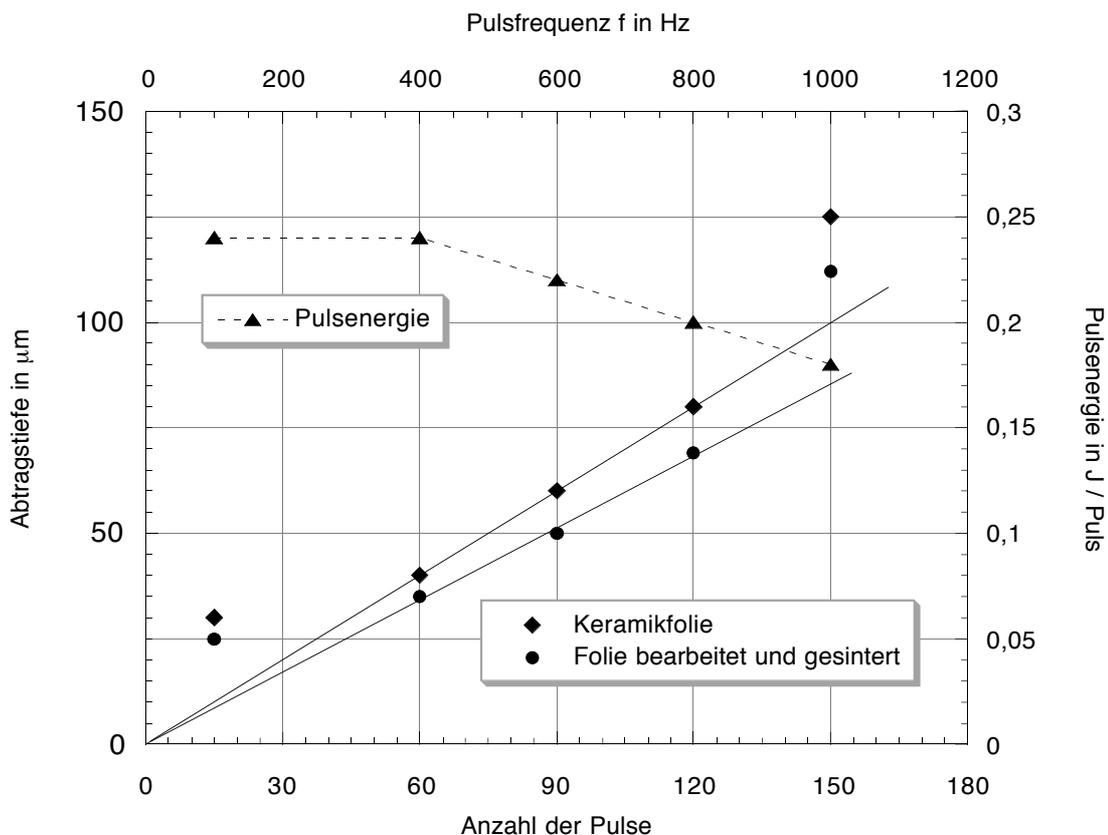
Streifens von ca. 50  $\mu\text{m}$  geschädigt. In der weiteren Umgebung der strukturierten Bereiche ist eine erhebliche Dichte von ausgeworfenen Pulverpartikeln auszumachen (bis zu 150 Partikel pro 100  $\mu\text{m}$  x 100  $\mu\text{m}$  Grünkörperoberfläche).

Die Seitenwände der Gräben sind infolge des Abtragungsprozesses und durch die Anlagerung von Pulverresten aufgerauht. Im oberflächennahen Bereich sind die Wände senkrecht, aber das Bodenprofil ist nicht eben sondern U-förmig. Das ist typisch für Abtragungen mit Nd:YAG Lasern [22, 23] und beruht auf der glockenförmigen Intensitätsverteilung über dem Strahlquerschnitt.

### 5.1.3 Bearbeitung bei variabler Pulszahl und Frequenz

In Abb. 27 ist die Abhängigkeit der Abtragungstiefe von der Pulsfrequenz dargestellt, die zwischen 100 Hz und 1000 Hz variiert wurde. Diese Untersuchung wurde mit geraden, nominell 1,1 mm langen Schnitten bei einer Schange-schwindigkeit von 10 mm/s durchgeführt. Die Pulsenergie nahm bei der Erhöhung der Frequenz von 100 Hz auf 1 kHz von 0,24 J auf 0,18 J ab, während die Bearbeitungszeit je Schnitt mit ca. 150 ms konstant gehalten wurde.

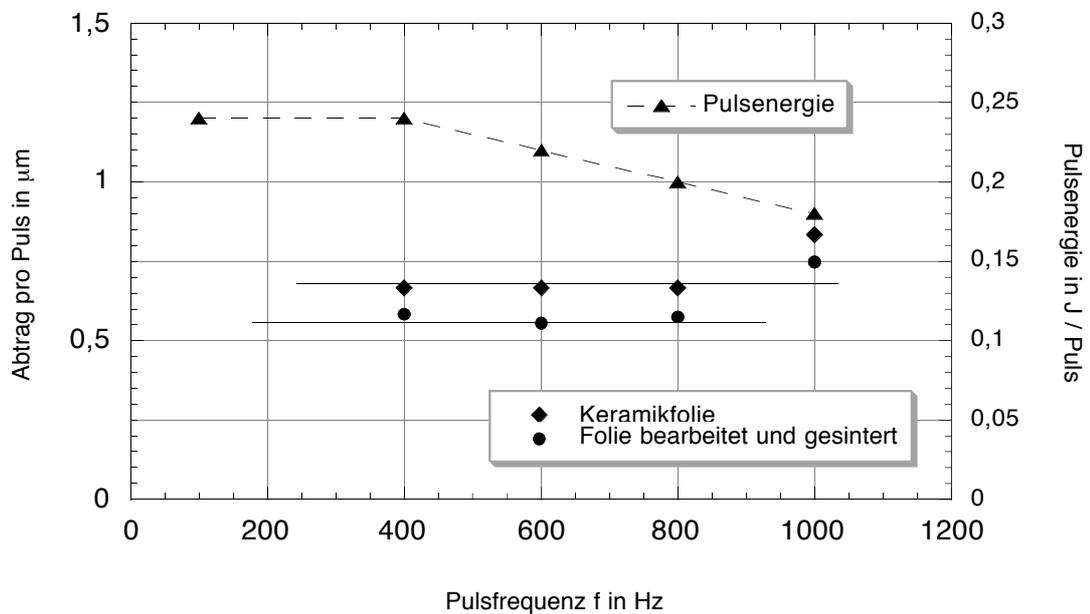
Trotz abfallenden Pulsenergie ist in Abb. 27 keine Sättigung der Abtragstiefe bei steigender Pulsfrequenz feststellbar. Der erste Meßpunkt bei nur 15 Pulsen auf der Gesamtlänge von 1,1 mm zeigt eine höhere Abtragstiefe als nach den anderen Daten zu erwarten wäre, was wiederum auf eine erhöhte Abtragseffizienz unmittelbar an der Oberfläche der Preßlinge hindeutet.



**Abb. 27:** Erzielte Strukturiefen bei Nd:YAG - Laserbearbeitung von Grünfolienpreßlingen und Veränderung der Strukturiefen durch das anschließende Sintern, dargestellt in Abhängigkeit von der Anzahl der Pulse. Bei konstanter Bearbeitungslänge von 1,1 mm und konstanter Scangeschwindigkeit von 10 mm/s ist die Bearbeitungszeit je Schnitt wegen der gleichzeitigen Frequenzerhöhung für alle Meßpunkte gleich. Die Abnahme der Pulsenergie mit steigender Pulsfrequenz ist zusätzlich in das Diagramm eingezeichnet.

Die Schrumpfung beträgt ähnlich wie bei den in Kap. 5.2.2 berichteten Ergebnissen ( $14 \pm 2$ )%. Ebenso entsprechen Reproduzierbarkeit mit 88%, Genauigkeit mit 96%, Oberflächenstörungen und Partikelauwurf in der Grabenumgebung den Befunden aus Kap. 5.2.2. In Abb. 28 sind die Abtragsergebnisse in die Größe Abtrag pro Puls umgerechnet und als Funktion der Pulsfrequenz dargestellt. Die Abtragsrate beträgt bei den Grünfolienpreßlingen für 60 und mehr Pulse  $0,7 \mu\text{m}$  pro Puls. Nach dem Sintern ergibt sich durch Schrumpfung dar-

aus eine Bearbeitungstiefe für die Keramik von  $0,55 \mu\text{m}$  pro Puls.



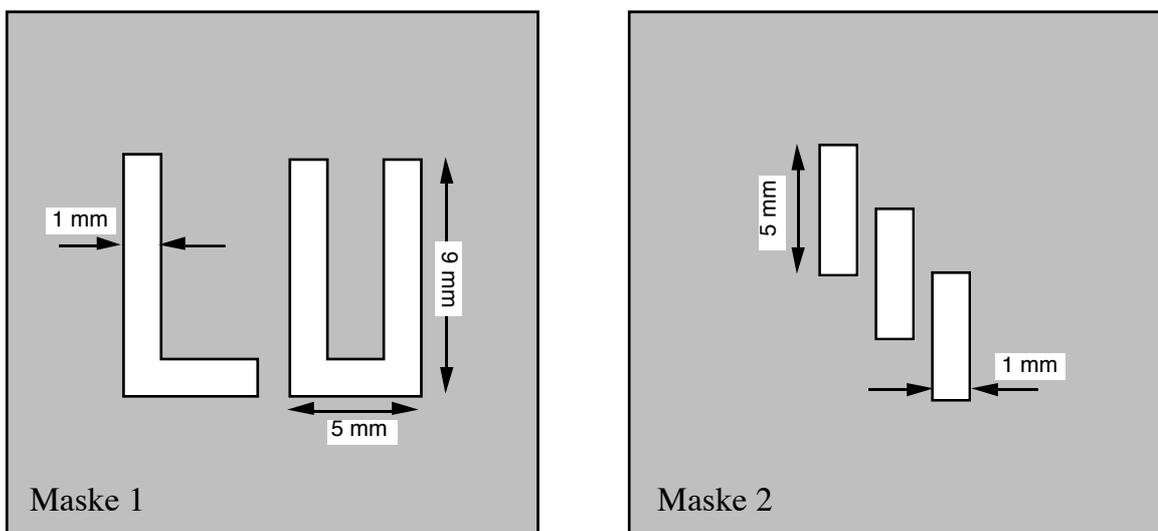
**Abb. 28:** Erzielte Abtragsraten bei Nd:YAG - Laserbearbeitung von Grünfolienpreßlingen und Veränderung durch das anschließende Sintern, dargestellt in Abhängigkeit von der Bearbeitungsfrequenz. Bei konstanter Bearbeitungszeit je Schnitt steigt die Anzahl der Bearbeitungspulse von Meßpunkt zu Meßpunkt. Die Abnahme der Pulsenergie mit steigender Pulsfrequenz ist zusätzlich in das Diagramm eingezeichnet.

#### 5.1.4 Bearbeitung von gesinteter Keramik

Der Versuch, gesinterte Keramiken mittels Nd : YAG Laserstrahlung zu bearbeiten, scheiterte, weil die Photonenenergie mit  $\approx 1,2 \text{ eV}$  weit unterhalb der Bandlücke der  $\text{BaTiO}_3$  - Keramik liegt und deshalb keine oder nur geringe Absorption in der Keramik stattfindet. Die Ablationsschwelle wird deshalb mit den hier aufgewendeten mittleren Energie und Leistungsdichten allenfalls bei zeitlichen Intensitätsschwankungen erreicht, was zu sehr geringem Abtrag und nicht reproduzierbaren Ergebnissen führt.

## 5.2 Strukturierung mit dem Excimer Laser

Zur Bearbeitung der Grünfolienpreßlinge und der gesinterten Keramiken mit dem Maskenprojektionsverfahren wurden einfache 5 cm x 5 cm Edelstahlmasken mit Fenstern in Form von Buchstaben oder Rechtecken verwendet.



**Abb. 29:** Masken - Layout für die Mikrostrukturierung von Preßlingen und Keramiken mittels Excimer Laserstrahlung.

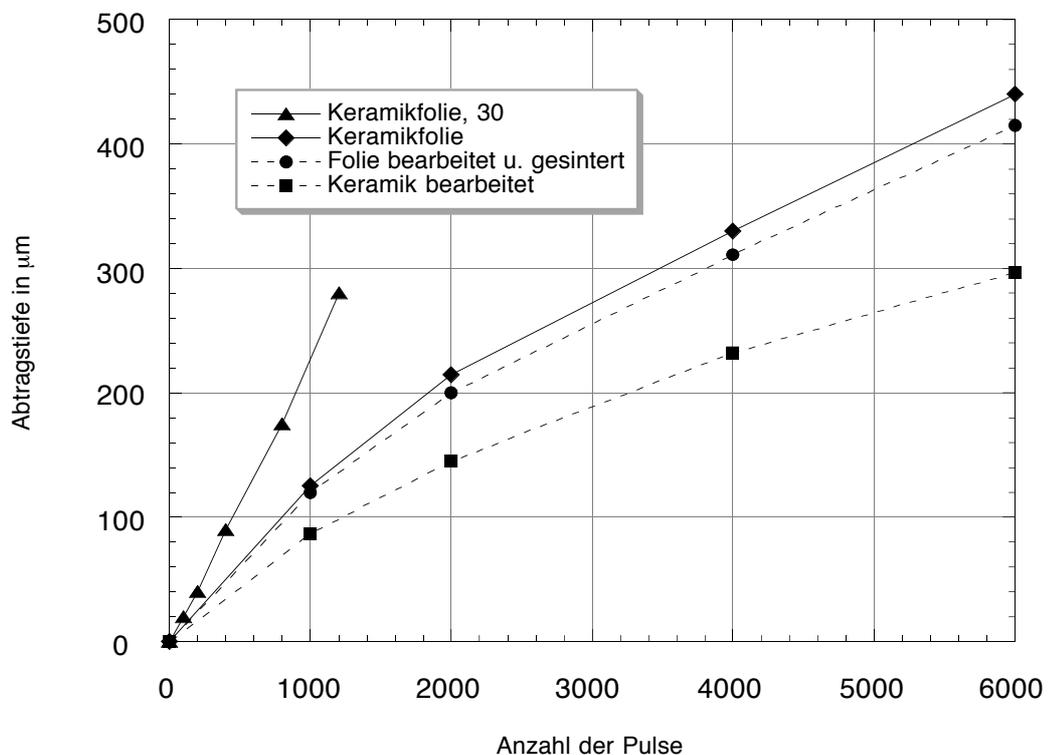
Um die Arbeitsbereiche festzulegen wurde die Pulsfrequenz von 5 Hz bis 100 Hz variiert. Im oberen Frequenzbereich wird die Pulsdauer geringer und damit die verfügbare Pulsenergie. Dieser Effekt macht sich erst oberhalb von ca. 10 Hz bemerkbar, so daß als optimale Arbeitsfrequenz 11 Hz zu wählen war.

Bei dieser Pulswiederholfrequenz kann die Pulsenergie mit Maske 2 bei guter Strahlstabilität und Homogenität zwischen 3 mJ und 18 mJ pro Puls eingestellt werden. Damit waren Energiedichten an der Bearbeitungsoberfläche zwischen  $2 \text{ Jcm}^{-2}$  und  $12 \text{ Jcm}^{-2}$  zu realisieren. Als Grenzen für die Anzahl der Pulse wurden nach ausführlichen Vorversuchen 2000 Pulse bis 6000 Pulse festgelegt,

um in einen Bereich der abgetragenen Tiefe zu kommen, der dem bei den Versuchen mit dem Nd:YAG Laser entspricht.

### 5.2.1 Bearbeitung in Abhängigkeit von der Pulszahl

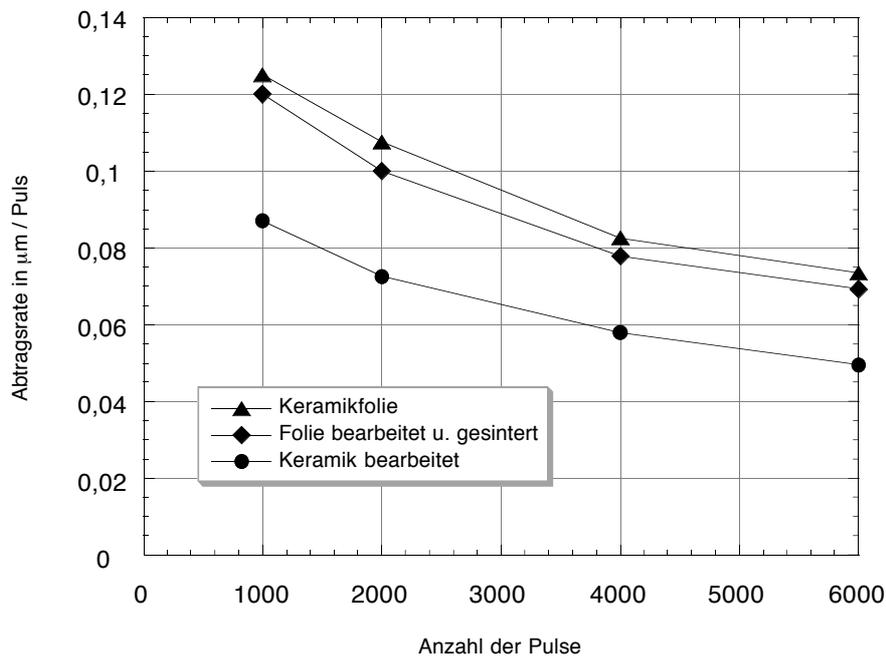
Bei einer Energiedichte pro Puls von  $10,2 \text{ Jcm}^{-2}$  wurden Grünfolienpreßlinge und gesinterte Keramiken unter Verwendung der Maske 2 mit 1000, 2000, 4000



**Abb. 30:** Strukturtiefe bei der Bearbeitung mit dem Excimerlaser als Funktion der Anzahl der Pulse bei einer Fluenz pro Puls von  $10,2 \text{ Jcm}^{-2}$  bzw.  $30 \text{ Jcm}^{-2}$  (Dreiecke). Abtragsergebnisse für Grünfolienpreßlinge und für gesinterte Keramiken. Außerdem ist die Abtragstiefe angegeben, die sich nach dem Sintern der strukturierten Grünfolienpreßlinge gemessen wird.

und 6000 Pulse bearbeitet. Die lateralen Abmessungen der abgetragenen Struktur betragen dabei  $90\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$ . Die Abtragstiefe ist in Abhängigkeit von der Anzahl der Pulse in Abb. 30 wiedergegeben.

Mit wachsender Tiefe ist bei der geringeren Pulsenergie eine Sättigungstendenz mit wachsender Abtragstiefe zu erkennen. Bei einer Pulsenergie von  $30\ \text{Jcm}^{-2}$  ergibt sich im Bereich von 100 bis 1200 Pulse dagegen eine konstante Abtragsrate von  $\approx 0,22\ \mu\text{m}$  pro Puls. Die Abtragsrate bei einer Fluenz von  $10\ \text{Jcm}^{-2}$  zeigt dagegen mit wachsender Abtragstiefe und Pulszahl eine fallende Tendenz (Abb. 31), während bei 1000 Pulsen noch eine Abtragsrate von  $0,12\ \mu\text{m}$  pro Puls gemessen wird, verringert sich der Wert bei 6000 Pulsen auf  $0,07\ \mu\text{m}$  pro Puls.

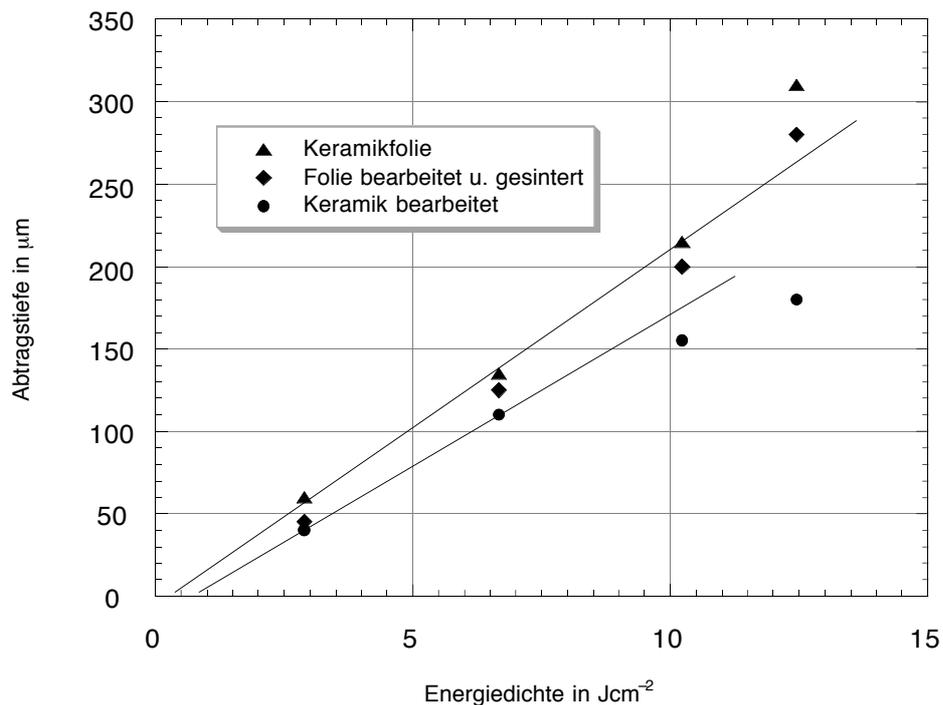


**Abb. 31:** Abtragsrate bei der Bearbeitung mit dem Excimerlaser als Funktion der Anzahl der Pulse bei einer Fluenz pro Puls von  $10,2\ \text{Jcm}^{-2}$ . Abtragsergebnisse für Grünfolienpreßlinge (Dreiecke) und für gesinterte Keramiken (Kreise). Außerdem ist die Abtragstiefe angegeben, die sich nach dem Sintern der strukturierten Grünfolienpreßlinge gemessen wird (Karos).

Im Gegensatz zu den Abtagsergebnissen mit dem Nd:YAG-Laser ist das Abtragsverhalten bei den Folien und bei den gesinterten Keramiken nicht grundsätzlich anders, lediglich die Abtragsraten liegen etwas niedriger und bewegen sich im Bereich von  $0,09 \mu\text{m}$  pro Puls bis  $0,05 \mu\text{m}$  pro Puls.

### 5.2.2 Bearbeitung in Abhängigkeit von der Pulsenergie

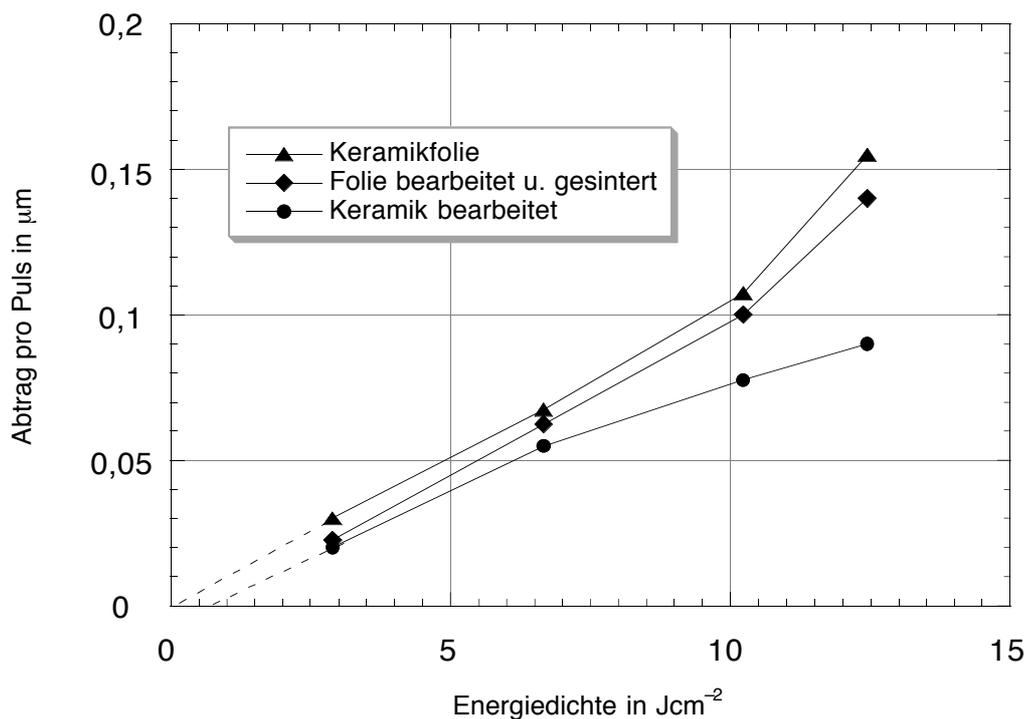
In den folgenden Abb. 32 und 33 sind die Abtragstiefen und die Abtragsraten der Grünfolienpreßlinge und der gesinterten Keramiken in Abhängigkeit von der Energiedichte (Fluenz) der Excimer Laserpulse dargestellt.



**Abb. 32:** Abtragstiefe nach jeweils 2000 Pulsen bei der Bearbeitung mit dem Excimerlaser als Funktion der Energiedichte. Abtragsergebnisse für Grünfolienpreßlinge (Dreiecke) und für gesinterte Keramiken (Kreise). Außerdem ist die Abtragstiefe angegeben, die sich nach dem Sintern der strukturierten Grünfolienpreßlinge bestimmt wurde (Karas).

Die Bearbeitung erfolgte mit einer Frequenz von 11 Hz bei einer Pulsdauer von ca. 50 ns und wurde mit jeweils 2000 Pulsen durchgeführt.

Als Schwellenergiedichte ist der Wert definiert, unter dem eine Abtragung nicht mehr stattfindet. Je nach Fit ergeben sich für die Grünfolienpreßlinge aus der Auftragung der Abtragstiefen in Abhängigkeit von der Fluenz (Abb. 32) Schwellenergiedichten zwischen  $0,3 \text{ Jcm}^{-2}$  und  $0,5 \text{ Jcm}^{-2}$ . Für die Bearbeitung der gesinterten Keramik erhält man geringfügig höhere Werte zwischen  $0,5 \text{ Jcm}^{-2}$  und  $0,7 \text{ Jcm}^{-2}$ . Die Existenz von Schwellenergiedichten läßt den Schluß zu, daß der Abtrag durch thermische Prozesse verursacht wird, und zwar sowohl bei den gesinterten Keramiken als auch bei den Grünfolienpreßlinge, bei denen wegen der Polymerbestandteile direkte photochemische Wechselwirkungsmechanismen durch aus vorstellbar wären.



**Abb. 33:** Abtragsrate bei der Bearbeitung mit dem Excimerlaser als Funktion der Energiedichte. Abtragungsergebnisse für Grünfolienpreßlinge (Dreiecke) und für gesinterte Keramiken (Kreise). Außerdem ist die Abtragstiefe angegeben, die sich nach dem Sintern der strukturierten Grünfolienpreßlinge an den Keramiken bestimmt wurde (Karas).

Die Abtragsrate steigt linear mit der Energiedichte an. Sättigungstendenzen sind innerhalb des Bereichs bis  $\approx 13 \text{ Jcm}^{-2}$  nicht zu beobachten. Allerdings deutet eine Messung bei  $30 \text{ Jcm}^{-2}$ , bei der eine Abtragsrate von  $0,22 \mu\text{m}$  pro Pul ermittelt wurde, die Sättigung der Abtragsraten bei höherer Energiedichte an.

### 5.2.3 Geometrische Toleranzen und Abtragsqualität

Mit dem Excimer Laser wurden Strukturen mit einer minimalen Länge von  $0,5 \text{ mm}$  und einer minimalen Breite von  $90 \mu\text{m}$  abgetragen. Die statistische Auswertung der Abmessungen ergibt folgende Reproduzierbarkeitswerte:

	Grünkörper	Schrumpfung	Toleranz Keramik
Länge:	99%	$(14 \pm 0,5)\%$	$\pm 4,5 \mu\text{m}$
Breite	97%	$(11 \pm 0,5)\%$	$\pm 2,5 \mu\text{m}$
Tiefe	97%	$(5,6 \pm 0,9)\%$	$\pm 3\%$

**Tabelle 7:** Reproduzierbarkeit der Abmessungen, lineare Schrumpfung der abgetragenen Bereiche und resultierende geometrische Toleranzen der erzeugten Strukturen in absoluten Längen und Breiten und relativ zur Abtragtiefe. Bearbeitungsparameter wie in Abb. 30 angegeben

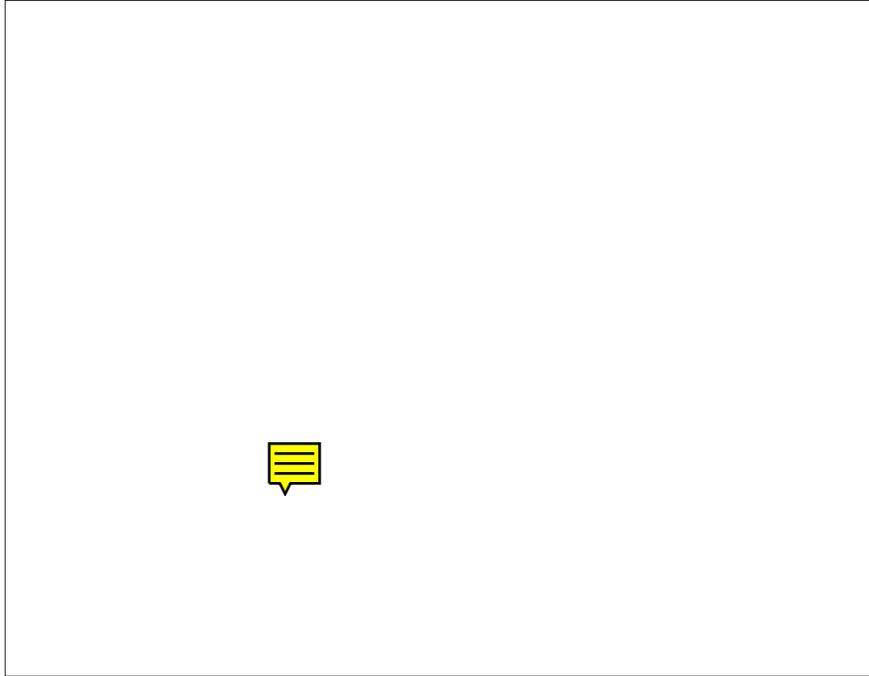
Die ermittelten geometrischen Toleranzen der Excimerlaserstrukturierung sind deutlich besser als  $\pm 5 \mu\text{m}$ . Die prozentualen Angaben bei der Tiefe beziehen

sich auf Abtragstiefen zwischen 100  $\mu\text{m}$  und 400  $\mu\text{m}$ . Bei einer mittleren Korngröße der Keramikpartikel von  $\leq 1 \mu\text{m}$  und einer Mittenrauigkeit der Folien von 1,5  $\mu\text{m}$  dürften die verbleibenden Toleranzen vornehmlich auf Inhomogenitäten der keramischen Grünkörper und weniger auf Begrenzungen der Genauigkeit durch den Excimerlaser zurückzuführen sein.

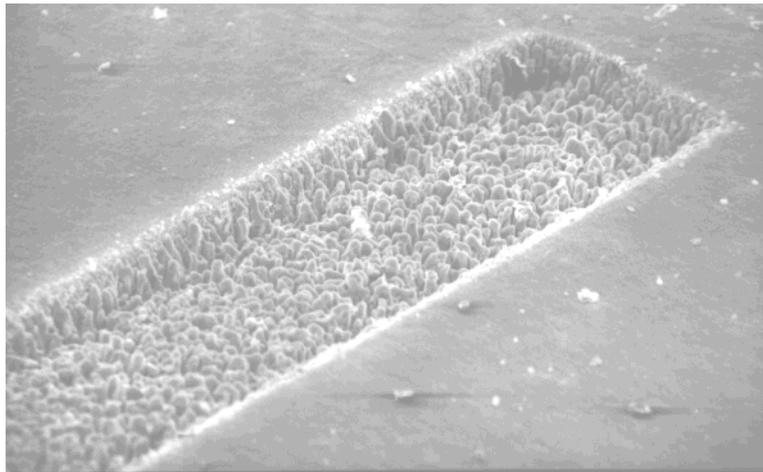
Aus den in Tabelle 7 angegebenen linearen Schrumpfraten der abgetragenen Strukturen berechnet man einen Volumenschrumpfung von 28%. Das ist in guter Übereinstimmung mit dem Sinterschrumpfung der unbearbeiteten Grünkörper. Dieses wichtige Ergebnis verdeutlicht, daß mit dem Excimerlaser eine formtreue Bearbeitung der Grünfolienpreßlinge bis hinunter zu Skalen von wenigen Mikrometern möglich ist.

Die erzielten minimalen Strukturgrößen sind mit 50  $\mu\text{m}$  etwa einen Faktor 4 kleiner als bei der Bearbeitung mit dem Nd:YAG Laser. Ein qualitativer Vergleich der Bearbeitungsergebnisse anhand von Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop offenbart folgende Vorzüge der Excimer Laser Bearbeitung.

Abb. 34 zeigt, daß scharfe Ränder und Kanten erzeugt werden können. Die ausgehobenen Gräben sind rechteckig und haben ebene Bodenprofile (Abb. 35). Durch die hohen Leistungsdichten verdampfen die keramischen Partikel in der Bearbeitungszone und es wird die Veruneinigung der unbearbeiteten Oberfläche mit ablatierten Pulverpartikeln weitgehend vermieden. In Abb. 35 ist zu sehen, daß bei diesem Strukturierungsexperiment noch einige solcher Partikel auf den benachbarten Oberflächenbereichen deponiert wurden. Durch eine optimierte Luftströmung während der Bearbeitung und durch die Wahl höherer Energiedichten konnte dieser unerwünschte Effekt weitgehend ausgeschaltet werden (Abb. 34 und 36).



**Abb. 34:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer LU - Struktur in einem keramischen Grünfolienpreßling,  $10 \text{ Jcm}^{-2}$ , 2000 Pulse.



**Abb. 35:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Rechteckstruktur mit den lateralen Abmessungen  $0,4 \times 1,12 \text{ mm}$  in einem keramischen Grünfolienpreßling, Laserparameter  $4 \text{ Jcm}^{-2}$ , 100 Pulse.

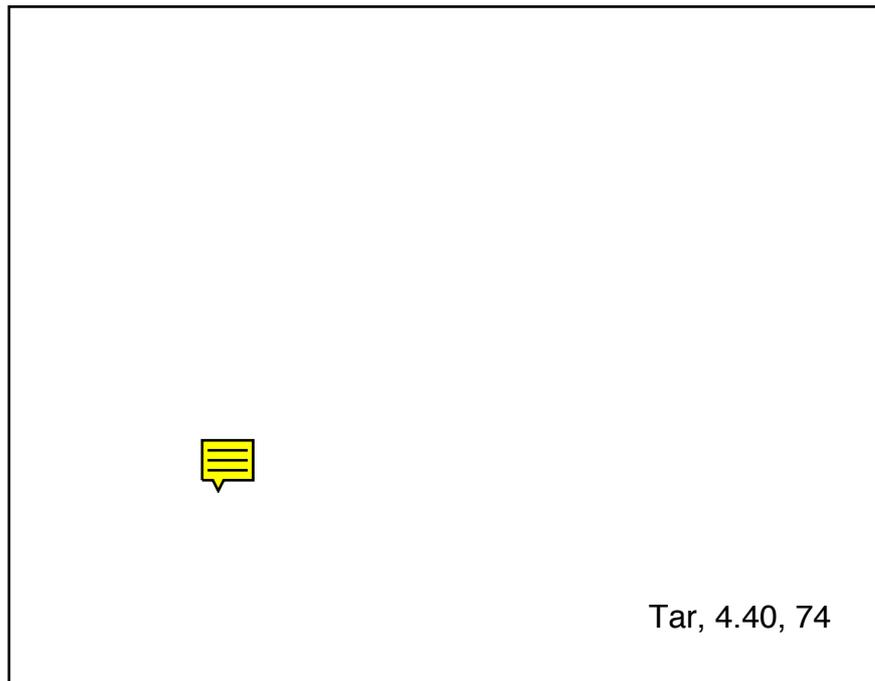
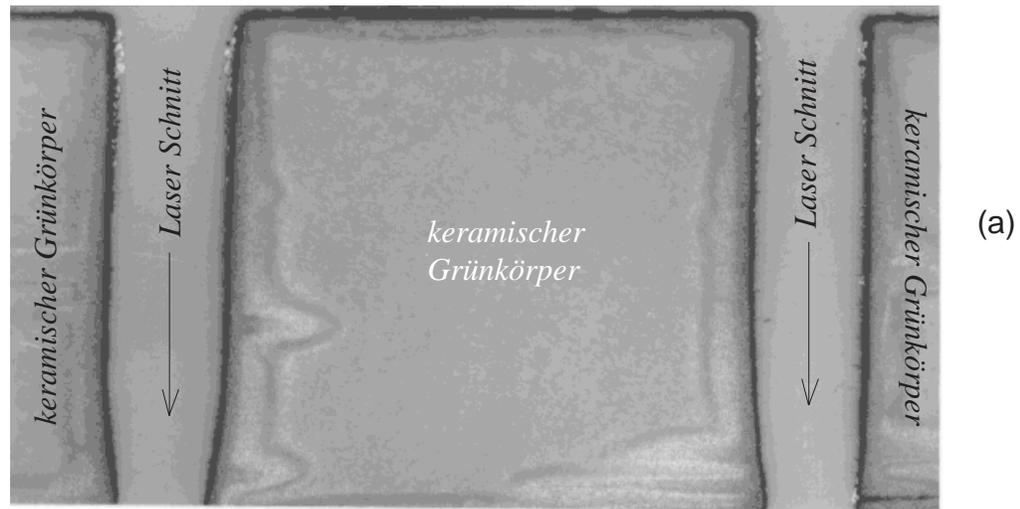


Abb. 36: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer LU - Struktur in einen keramischen Grünfolienpreßling,  $10 \text{ Jcm}^{-2}$ , 2000 Pulse.

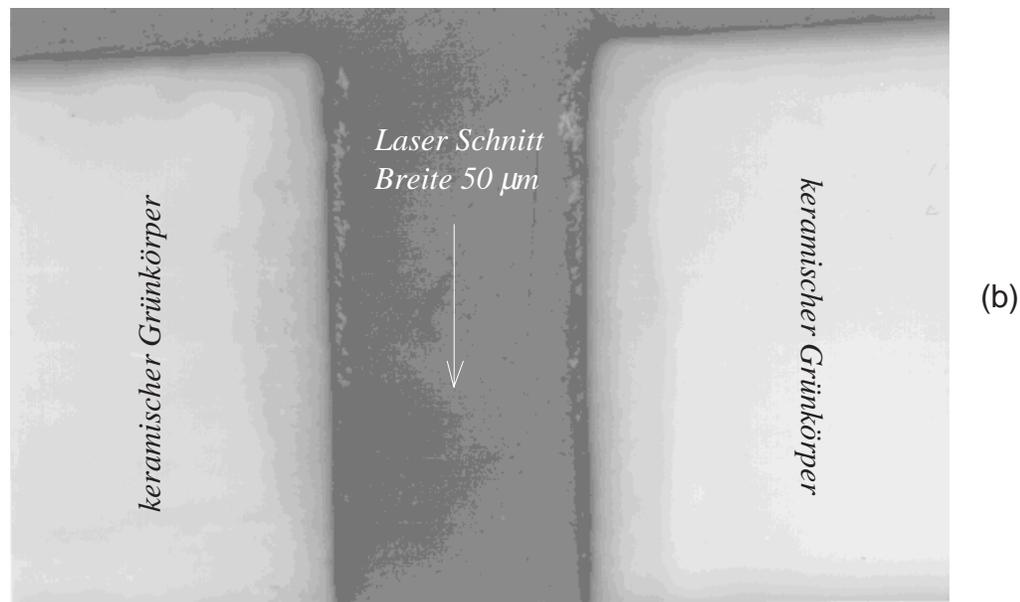
Während der Strukturierung ändert sich durch den Abtrag die Bearbeitungsebene relativ zur Maske (vergl. z.B. Abb. 17 und 29). Wenn die Maske scharf auf die ursprüngliche Probenoberfläche abgebildet wird, so wird mit zunehmender Abtragtiefe der Strahlquerschnitt in der Bearbeitungsebene breiter und das vom Puls erzeugte Materieplasma wird am Austreten aus der Probe durch einen sich nach oben verengenden Kamin behindert. Um diesen Effekt zu vermeiden wurde das Maskenbild auf die Probenunterseite fokussiert, was zu einer Schnittfuge führt, die sich nach unten verengt. Um das Ausmaß der Verjüngung gering zu halten wurde in diesem Falle mit einer besonders langbrennweitigen Abbildungslinse ( $f = 300 \text{ mm}$ ) gearbeitet. In Abb. 37 sind  $500 \mu\text{m}$  tiefe Schnitte in keramischen Grünfolienpreßlingen gezeigt, die an der Oberseite des Preßlings eine Schnittfugenbreite von  $50 \mu\text{m}$  und an der Unterseite eine Breite  $38 \mu\text{m}$  haben.

*Oberseite des keramischen Grünfolienpreßlings*



*Oberseite des keramischen Grünfolienpreßlings*

*Oberseite des keramischen Grünfolienpreßlings*



**Abb. 37:** Lichtmikroskopische Aufnahmen eines Querschliffs, der die Laserschnitte durch einen Grünfolienpreßling zeigt. Die Schnitttiefe ist 500 µm, Schnittfugenbreite 50 µm (Oberseite) bis 38 µm (Unterseite). Laserparameter: Fluenz 30 Jcm<sup>-2</sup>, 2500 Pulse.

## 6.           Schlußfolgerungen

Für die experimentelle Untersuchung der Laser Mikrostrukturierung von keramischen Werkstoffen wurden als Versuchswerkstoffe Grünkörper und gesinterte Keramiken aus BaTiO<sub>3</sub> und als Strahlquellen Nd:YAG und Excimer Laser eingesetzt.

Da der Reinheitsgrad, die Mikrostruktur und die Herstellungsprozesse ihren Einfluß auf die Ablationsmechanismen bei der Laserbearbeitung haben, ist die Kontrolle über die keramischen Versuchswerkstoffe von erheblicher Bedeutung für die Beurteilung der Bearbeitungsergebnisse und deren Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit. Daher wurden alle keramischen Folien, Preßlinge und Sinterwerkstoffe im Rahmen des Projektes selbst hergestellt und weiterverarbeitet.

Die Nd:YAG Laserbearbeitung erfolgte mit einem Rasterverfahren, bei dem der auf einen Durchmesser von 200 µm fokussierte Strahl mit Hilfe eines Scanner-gesteuerten Umlenkspiegels mehrfach entlang der Bearbeitungskontur geführt wurde. Bei der Excimer Laserbearbeitung wurden die Strukturen ohne Relativbewegung zwischen Strahlquelle und Bearbeitungsobjekt durch die verkleinernde 10:1 - Abbildung einer Edelstahl-Schattenmaske erzeugt.

Als Bearbeitungsobjekte dienten keramische Grünkörper in Form von gepreßten Stapeln aus dünnen, mit dem Doctor-blade-Verfahren hergestellten Folien. Die mikrostrukturierten Grünkörper wurden anschließend gesintert und analysiert. Parallel dazu wurden auch unstrukturierte Grünkörper gesintert und erst danach mit den Lasern bearbeitet.

Mit dem Nd:YAG Laser war eine abtragende Bearbeitung nur bei den Grünkörpern, nicht aber bei den gesinterten Keramiken möglich. Mit dem Excimer Laser wurden dagegen bei Grünkörpern und gesinterten Keramiken ähnliche Strukturierungsergebnisse erzielt. Dieses Resultat beruht auf den unterschiedlichen Wellenlängen der beiden Laser (Nd:YAG:  $\lambda = 1,06 \mu\text{m}$ ; KrF-Excimer:  $\lambda = 248 \text{ nm}$ ) in Verbindung mit der Wellenlängenabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten der Keramik

Durch die Wirkung der Strahlung des Nd:YAG bei  $1,06 \mu\text{m}$  wird der organische Binder (Polyvinylalkohol) der keramischen Folien zersetzt und verdampft. Obwohl die keramischen Pulverpartikel wenig Wechselwirkung mit der Strahlung aufweisen, werden sie durch den Gasdruck der organischen Zersetzungsprodukte aus dem Bearbeitungsbereich herausgeschleudert und der keramische Grünkörper kann reproduzierbar und mit hoher Effizienz strukturiert werden. Da die  $1,06 \mu\text{m}$  Laserstrahlung durch  $\text{BaTiO}_3$  (Bandabstand  $3,1 \text{ eV}$  entsprechend  $0,4 \mu\text{m}$ ) praktisch nicht absorbiert wird, muß der Versuch mißlingen, bei gesinterten Keramiken eine merkliche Ablation zu erreichen.

Die kurzwellige UV-Strahlung des Excimer Lasers wird dagegen von  $\text{BaTiO}_3$  sehr stark absorbiert, der effektive Interband-Absorptionskoeffizient liegt im Bereich von  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ . Folglich wird die gesamte Pulsenergie von bis zu  $1 \text{ J}$  innerhalb eines Volumens von weniger als  $10^{-6} \text{ cm}^3$  absorbiert, was im Wechselwirkungsvolumen bei der kurzen Pulsdauer von  $50 \text{ ns}$  zu Temperaturen von mehr als  $20\,000 \text{ K}$  führen kann. Das bedeutet, daß die Keramik - ebenso wie alle Bestandteile des Grünkörpers - verdampft und über der Bearbeitungszone ein lokales Plasma entsteht.

Die Qualität der Bearbeitung von Grünkörpern mit dem Nd:YAG Laser wird durch ausgeworfene Pulverpartikel beeinträchtigt, die die Grünkörperoberfläche in der Nachbarschaft des Bearbeitungsortes verunreinigen. Durch eine Absaugung der Partikel und dampfförmiger Ablationsprodukte konnte die Strukturierungsqualität verbessert werden. Mit Hilfe elektrostatischer Methoden sollte es im Zuge einer weiteren Prozeßentwicklung gelingen, die Verunreinigungskonzentration noch wesentlich weiter abzusenken, als das in den bisher durchgeführten Experimenten gelungen ist.

Da jedes Scanverfahren mit trägheitsbehafteten, beweglichen Elementen arbeitet, sind der Gleichmäßigkeit des Abtrags bei komplizierten Konturen und hohen Scangeschwindigkeiten Grenzen gesetzt. Eine Optimierung wird im Allgemeinen eine detaillierte Entwicklung der Strahlsteuerung mit einer Abstimmung von Scangeschwindigkeit und Pulsfrequenz auf den lokalen Verlauf der Bearbeitungskontur erfordern.

Die minimale Strukturgröße ist durch den Strahldurchmesser und durch die Ge-

nauigkeit und Reproduzierbarkeit des Scan-Mechanismus bestimmt. In unseren Experimenten ergab sich dadurch eine Mindestkonturbreite von  $200\ \mu\text{m}$ . Unter Verwendung des neuesten apparativen Standes der Technik könnte diese Grenze um einen Faktor 4 unterschritten werden, allerdings nur wenn die Pulsenergie herunterskaliert wird, damit die Ausdehnung der Wärmeeinflußzone relativ zur Konturbreite konstant bleibt.

Die erzielte Abtragsrate für keramische Grünkörper beträgt  $0,7\ \mu\text{m}$  pro Puls bei einer Pulsenergiedichte von  $640\ \text{Jcm}^{-2}$ . Bei einer Scangeschwindigkeit von  $10\ \text{mm/s}$  läßt sich damit bei einer Pulsfrequenz von  $1\ \text{kHz}$  eine Kontur mit  $100\ \mu\text{m}$  Breite und  $100\ \mu\text{m}$  Tiefe schneiden. Diese Bearbeitungsgeschwindigkeit kann man nicht ohne weiteres durch eine höhere Pulsenergie steigern, weil dadurch die Wärmeeinflußzone größer und die Bearbeitungsqualität verringert würde.

Beim Sintern kann ein reproduzierbarer Schrumpf der mit dem Laser erzeugten Strukturen festgestellt werden. Die Schrumpfung im Bereich der Wärmeeinflußzone ist größer als bei der unbearbeiteten Keramik. Die geometrischen Toleranzen der Konturen betragen nach dem Sintern weniger als  $\pm 20\ \mu\text{m}$ .

Mit der Excimer-Laserstrahlung wurde eine Schattenmaske auf die Probenoberfläche abgebildet. Keramische Grünkörper und gesinterte Keramiken wurden mit minimalen Strukturgrößen von  $50\ \mu\text{m}$  und Abtragsraten bis zu  $0,2\ \mu\text{m}$  pro Puls strukturiert. Damit liegen die Ergebnisse für die gesinterten  $\text{BaTiO}_3$ -Keramiken im Rahmen dessen, was aus der Literatur für andere Keramiken bekannt ist. Die sehr viel höheren Abtragsraten bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Grünkörpern [14, 15] konnten mit den  $\text{BaTiO}_3$ -Folien jedoch nicht erreicht werden.

Die Genauigkeit der gelaserten Strukturen hängt von der Präzision der Maske und von der Mikrostruktur der Keramik bzw. des Grünkörpers ab. Die Qualität der erzeugten Strukturen ist ausgezeichnet, da das abgetragene Material verdampft und in den Plasmazustand überführt wird. Dadurch tritt eine Verunreinigung der Probenoberfläche mit Keramikpartikeln nicht auf. Beim Sintern schrumpfen die gelaserten Strukturen reproduzierbar und ohne laterale Verzerrungen, sodaß geometrische Toleranzen von besser als  $\pm 5\ \mu\text{m}$  verwirklicht werden konnten.

Die experimentellen Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß anders als bei rei-

nen Polymeren ein thermischer und nicht ein photochemischer Abtragsmechanismus vorherrscht. Eine Erhöhung der Pulsenergiedichte über 20 bis 30 Jcm<sup>-2</sup> hinaus verschlechtert jedoch die Bearbeitungsqualität hinsichtlich der Kantschärfe und der Randzoneneffekte.

Dagegen ist eine Erhöhung der Bearbeitungseffizienz durch großflächige Bearbeitung mit entsprechend leistungsstarken Lasern möglich. Es gibt experimentelle Hinweise darauf, daß die Pulsdauer bei konstanter Leistungsdichte des Pulses auf Werte unter 10 ns vermindert werden kann, ohne das Abtragsergebnis zu beeinflussen. Da das mit jedem Puls erzeugte Materialplasma eine Lebensdauer von  $\approx 25$  ms hat, ist bis zu einer maximalen Frequenz von  $\approx 400$  Hz eine zur Pulswiederholfrequenz proportionale Abtragsrate zu erwarten.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß mit Nd:YAG-Lasern eine effiziente und schnelle Mikrostrukturierung von keramischen Grünkörpern im Scanverfahren durchgeführt werden kann, wenn die Genauigkeitsanforderungen nicht unter  $\pm 10$   $\mu\text{m}$  in jeder Raumrichtung liegen, wenn die geforderten Bearbeitungskonturen möglichst geradlinig sind und wenn der Anteil der zu bearbeitenden Fläche klein im Vergleich zur Gesamtoberfläche des Grünkörpers ist. Unter der Voraussetzung der Homogenität lassen sich strukturierte Grünkörper reproduzierbar und unverzerrt zu keramischen Bauteilen sintern. Gebrannte Keramiken können dagegen mit Nd:YAG-Lasern ( $1,06$   $\mu\text{m}$ ) gar nicht strukturiert werden.

Mit Excimer-Lasern wird eine höhere Genauigkeit und Qualität bei der Bearbeitung von Grünkörpern und Keramiken erreicht. Die Bearbeitungseffizienz läßt sich durch eine hohe Pulswiederholfrequenz und durch die simultane Bearbeitung großer Flächen enorm steigern. Das für Excimer-Laserstrahlung zweckmäßige Abbildungsverfahren hat besondere Vorteile, wenn ein flächiger Abtrag mit komplexen Strukturen verwirklicht werden soll, wobei Toleranzen und Reproduzierbarkeiten von besser als  $\pm 5$   $\mu\text{m}$  realisiert werden können. Die Mikrostrukturierung mit Excimer-Lasern ist an Grünkörpern und an gebrannten Keramiken gleichermaßen möglich. Die Abtragsraten liegen bei Grünkörpern zwar um ca. 50% höher als bei Keramiken, es ist jedoch zweifelhaft, ob dieser Vorteil den größeren prozeßtechnischen Aufwand bei der Bearbeitung von Grünkörpern rechtfertigen kann.

## 7. Literaturverzeichnis

- [1] D. Basting, U. Brinkmann, Excimer laser radiation: The key to advanced technology, *Lambda Physik Indust. Rep.*, Vol. 8, 1-6 (Nov. 1994) und *Laser LIGA: Excimer laser microstructuring and replication*, *Lambda Physik Highlights.*, Vol. 45, 1-3 (Aug. 1994)
- [2] H.J. Hagemann, D. Hennings, R. Wernicke, Keramische Vielschichtkondensatoren, *Sprechsaal*, Vol. 117, 924-931 (1984)
- [3] D. Bäuerle, *Laser Processing and Chemistry*, 2nd Edition, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York (1996)
- [4] K.L. Kompa, *Laserprozesse in der Materialbearbeitung*, *Laser magazin*, Vol. 2, 24-29 (1988)
- [5] H.K. Tönshoff, R. Bütje, *Excimer laser in material processing*, *Annals CIRP*, Vol. 37, 681-684 (1988)
- [6] D. Bäuerle, *Materialbearbeitung mit Laserlicht*, *Laser und Optoelektronik*, Vol. 1, 29-36 (1985)
- [7] C. Emmelmann, *Keramikbearbeitung mit Laserstrahlung (Teil I und II)*, *Werkstoff und Innovation*, Vol. 7/8 no. 3, 29 - 34 und 37 - 44 (1990)
- [8] Siemens AG Unternehmensbereich KWU, Hrg., *Excimerlaser XP 2020 Kunststoffbearbeitung*, Druckschrift A19100-U531-A126 (1988)
- [9] M. Wehner, *Werkstoffbearbeitung mit Excimer-Laserstrahlung*, *Aachener Beiträge zur Lasertechnik*, Vol. 3, Verlag Augustinus-Buchhdlg. Aachen (1991), zugl. Dissertation (Maschinenwesen), RWTH Aachen (1991)
- [10] O. Gedrat, *Strukturierung technischer Keramik mit Excimer-Laserstrahlung*, *Fortschr.-Ber. VDI Reihe 2 Nr. 276*, Düsseldorf VDI-Verlag, 156 Seiten (1992)
- [11] J. Ihlemann, A. Scholl, H. Schmidt, B. Wolff-Rottke, *Nanosecond and femtosecond excimer-laser ablation of oxide ceramics*, *Appl. Phys.*, Vol. A 60, 411-417 (1995)

- 
- [12] Siemens AG Unternehmensbereich KWU, Hrg., Excimerlaser XP 2020 Keramikbearbeitung, Druckschrift A19100-U531-A125 (1988)
- [13] U. Sowada, P. Lokai, H.J. Kahlert, D. Basting, Excimerlaser-Bearbeitung keramischer Werkstoffe - Ergebnisse und physikalische Vorgänge, Laser und Optoelektronik, Vol. 21 no. 3, 107-115 (1989)
- [14] W. Ziegler, M. Schuknecht, H. Müller, Laserbearbeitung von Keramik-Grünfolien Teil I, Laser Magazin, Vol. 1/96, 47-51 (1996)
- [15] W. Ziegler, M. Schuknecht, H. Müller, Laserbearbeitung von Keramik-Grünfolien Teil II, Laser Magazin, Vol. 2/96, 48-49 (1996)
- [16] H. Schaumburg, Keramik, Werkstoffe und Bauelemente der Elektrotechnik, Vol. 5, B.G. Teubner Stuttgart (1994)
- [17] H. Hellebrand, Tape Casting, in Mater. Sci. and Techn., R.W. Cahn, P. Hansen, E.J. Kramer Hrg., Vol. 17A, 189 - 265 (1996)
- [18] P. Geittner, H.J. Hagemann, W. Mayr, J. Opitz, B. Schmidl, J. Warnier, Folientechnologie für zukünftige keramische Vielschichtkondensatoren, Ceram. Forum Int., Vol. 8 no. 5, 5-15 (1993)
- [19] B. Blum, W.R. Cannon, Multilayer Ceramic Devices, Advances in Ceramics, Vol. 19, Amer. Ceram. Soc. Inc., Westerville Ohio (1986)
- [20] A. Bentaleb, Herstellung und Untersuchung von keramischen Folien und aufgedampften Metallschichten für elektronische Vielschichtbauelemente, Diplomarbeit (FB Elektrotechnik), Fachhochschule Aachen (1996)
- [21] S. Akis, Herstellung und Charakterisierung von Kondensatoren aus ferroelektrischer BaTiO<sub>3</sub> - Keramik mit Donator- und Akzeptordotierungen, Diplomarbeit (FB Elektrotechnik und Informationstechnik), Fachhochschule Aachen (1998)
- [22] G. Herziger, P. Loosen, Werkstoffbearbeitung mit Laserstrahlung: Grundlagen-Systeme-Verfahren, Hanser-Verlag Wien, 190-191 (1994)

- 
- [23] H.-G. Treusch, Geometrie und Reproduzierbarkeit einer plasmaunterstützten Materialabtragung durch Laserstrahlung, Dissertation (Physik D17), Darmstadt (1985)
- [24] A. Beauger, J.C. Martin, J.C. Niepce, Synthesis reaction of metatitanate  $\text{BaTiO}_3$ , J. Mater. Sci., Vol. 18, 3543 - 3550 (1983)
- [25] L. K. Templeton, J. K. Pask, Formation of  $\text{BaTiO}_3$  from  $\text{BaCO}_3$  and  $\text{TiO}_2$  in air and in  $\text{CO}_2$ , J. Am. Ceram. Soc., Vol. 42 no. 5, 212 - 216 (1959)
- [26] D.E. Rase, R. Roy, Phase equilibria in the system  $\text{BaO} - \text{TiO}_2$ , J. Am. Ceram. Soc., Vol. 38 no. 3, 102 - 113 (1955)
- [27] H. Schreinemacher, Untersuchung des Sinterprozesses an  $\text{BaTiO}_3$  - Proben durch dilatometrische Messungen und die Auswertung von elektronenmikroskopischen Aufnahmen, Ingenieurarbeit (FB Chemie), Fachhochschule Aachen (1974)
- [28] R. Moreno, The role of slip additives in tape casting technology, Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 71 no. 11, 1647 - 1657 (1992)
- [29] P. Rojanarowan, Untersuchungen zur Laser - Mikrostrukturierung von elektrokeramischen Werkstoffen, Diplomarbeit (FB Elektrotechnik), Fachhochschule Aachen (1997)
- [30] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, Introduction to ceramics, John Wiley & Sons, New York·Chichester·Brisbane·Toronto·Singapore (1960)
- [31] M. Heesel, Entwicklung einer PC-gesteuerten Datenerfassung für eine DTA-Anlage, Diplomarbeit (FB Elektrotechnik), Fachhochschule Aachen (1996)
- [32] M. Kapan, Elektronische Meßdatenerfassung und Automatisierung einer Hochtemperatur-DTA-Anlage zur Untersuchung elektrokeramischer Werkstoffe, Diplomarbeit (FB Elektrotechnik), Fachhochschule Aachen (1997)
- [33] P.K. Gallagher, Thermoanalytical Methods, in Mater. Sci. and Techn., R.W. Cahn, P. Hansen, E.J. Kramer Hrg., Vol. 2A, 491 - 549 (1992)

- [34] M. Altrogge, Entwurf, Aufbau und Inbetriebnahme einer Sinteranlage zur Herstellung elektrokeramischer Bauelemente, Diplomarbeit (FB Elektrotechnik), Fachhochschule Aachen (1995)
- [35] Sartorius AG, Hrg., Betriebsanleitung Dichtebestimmungen YDK01, Publikation no. WYD 6062-a92053 (1994)

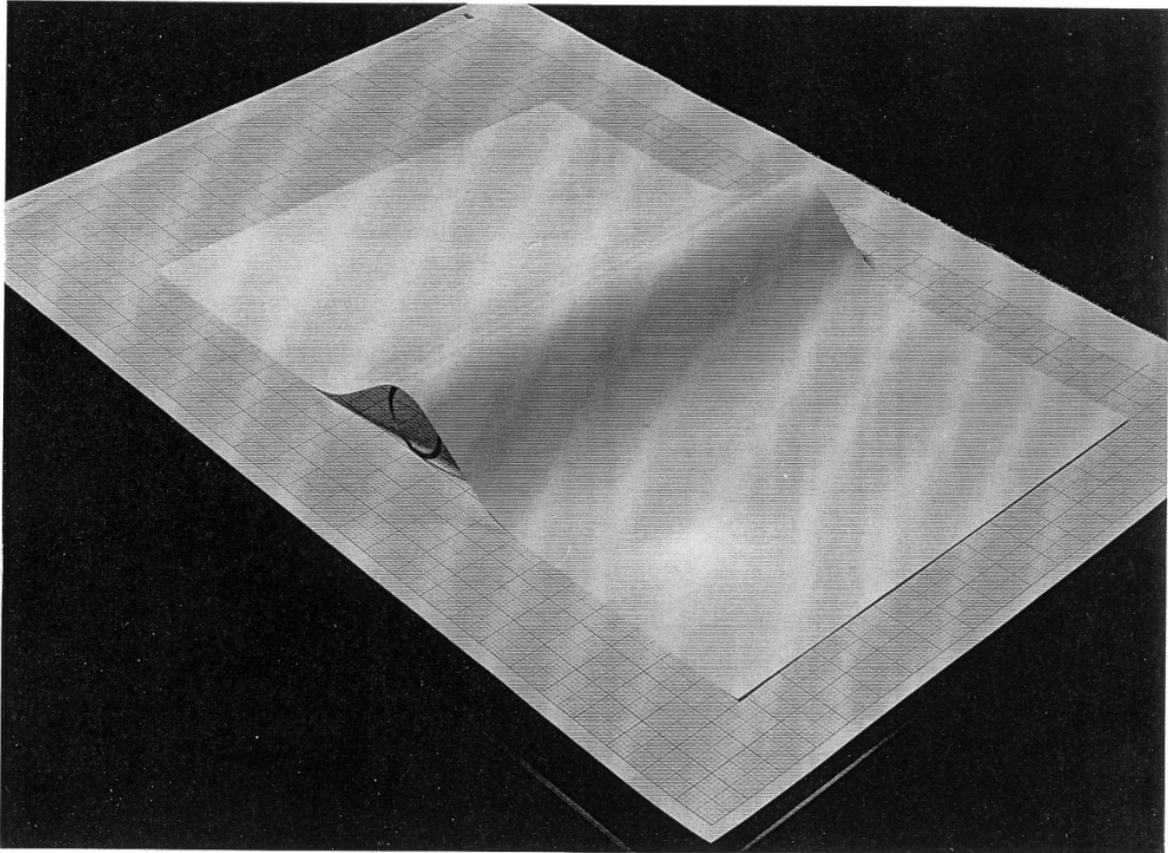


Abb.7: Mit dem Doctor-Blade-Verfahren hergestellte keramische Gr nfo-  
lie aus BaTiO<sub>3</sub> Pulver und Polymer-Bindemittel (PVA); Dicke 48 mm, Ober-  
fl che 22 x 16 cm<sup>2</sup>

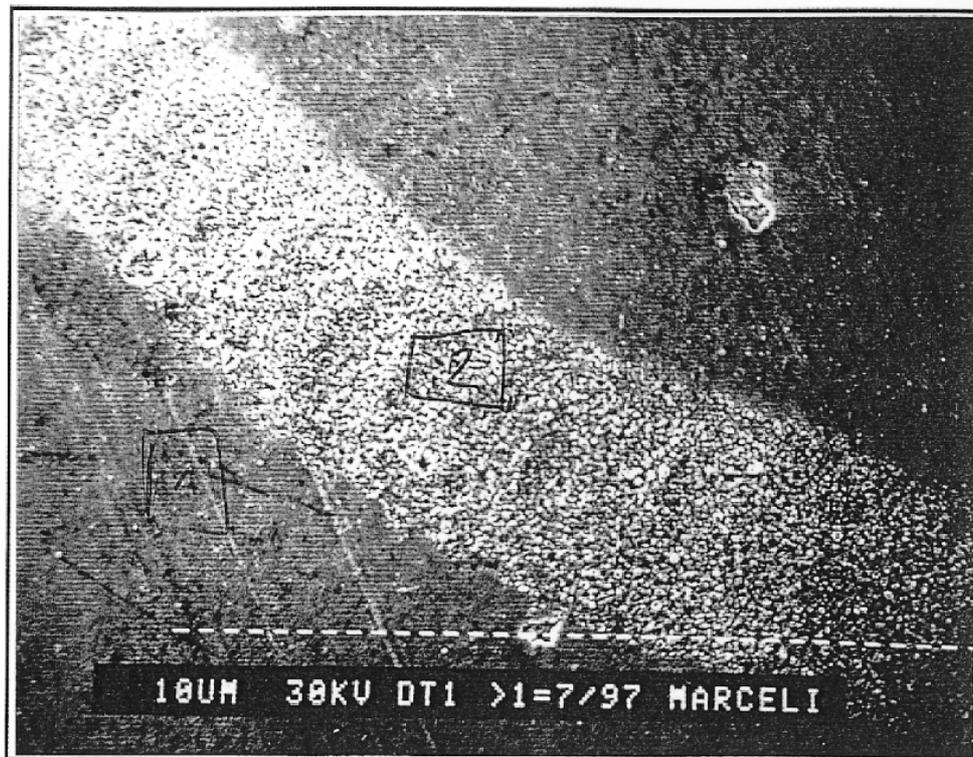


Abb. 18: REM - Aufnahme (RasterElektronenMikroskop) eines inhomogen abgetragenen Bereichs eines "S". Scangeschwindigkeit 150 mm/s, Pulsfrequenz 2 kHz; die Strichlänge der auf dem Bild eingeblendeten Skala beträgt 10 µm.

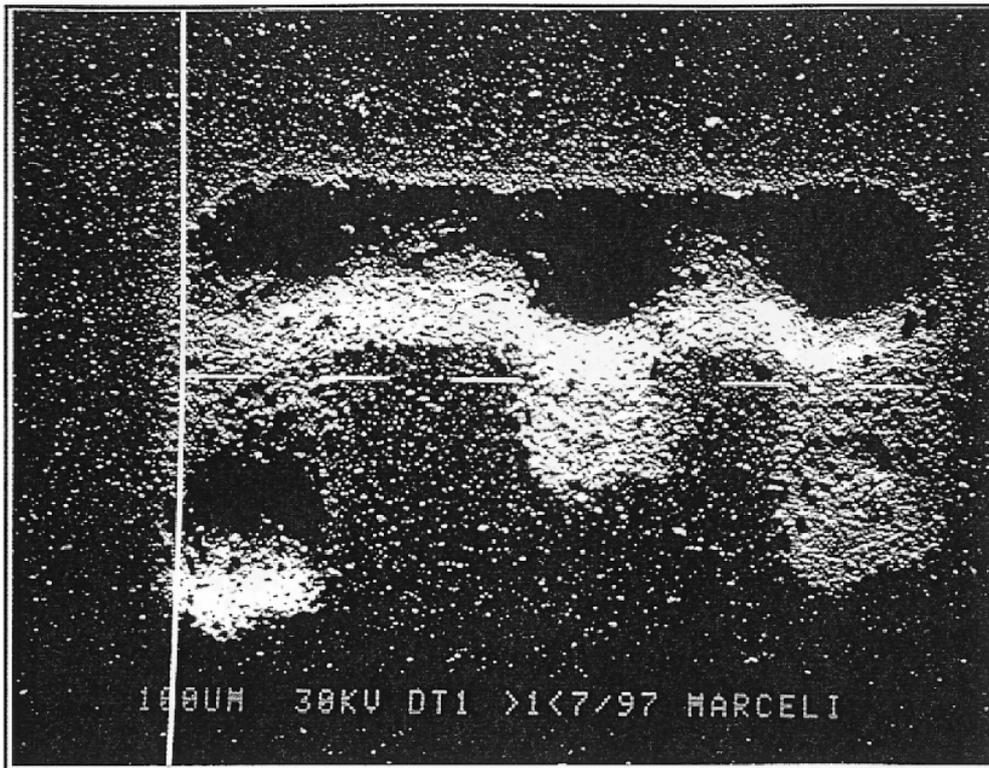


Abb. 20: REM - Aufnahme eines mit dem Laserstrahl geschriebenen Buchstaben E. Scangeschwindigkeit 150 mm/s, Pulsfrequenz 2 kHz, nach 5 aufeinanderfolgenden Teilscans.

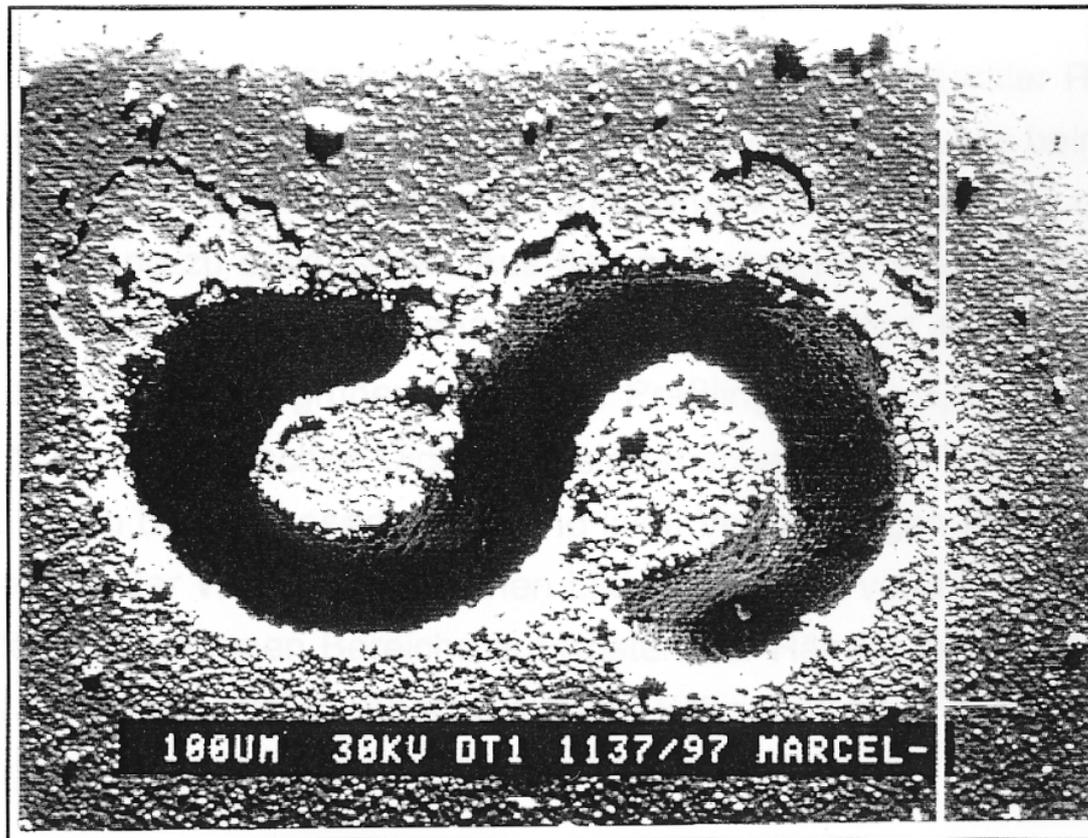


Abb. 25: REM - Aufnahme der Struktur des Buchstaben "S" im Preßling vor dem Sintern. Laserparameter wie in Abb.23. Die Anzahl der Scans betrug 8.

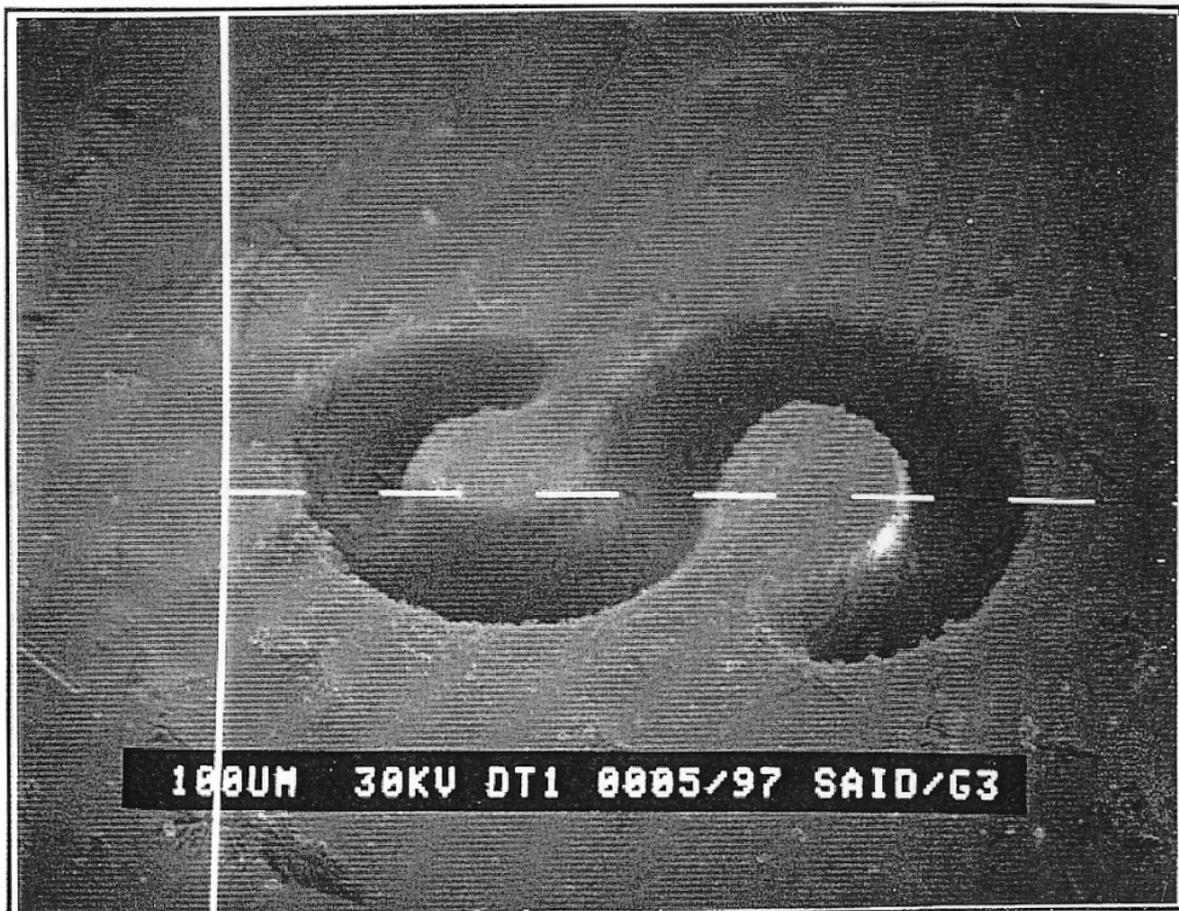


Abb. 26: REM - Aufnahme der Struktur des Buchstaben "S" im Preßling nach dem Sintern. Laserparameter wie in Abb.23. Die Anzahl der Scans betrug 8.

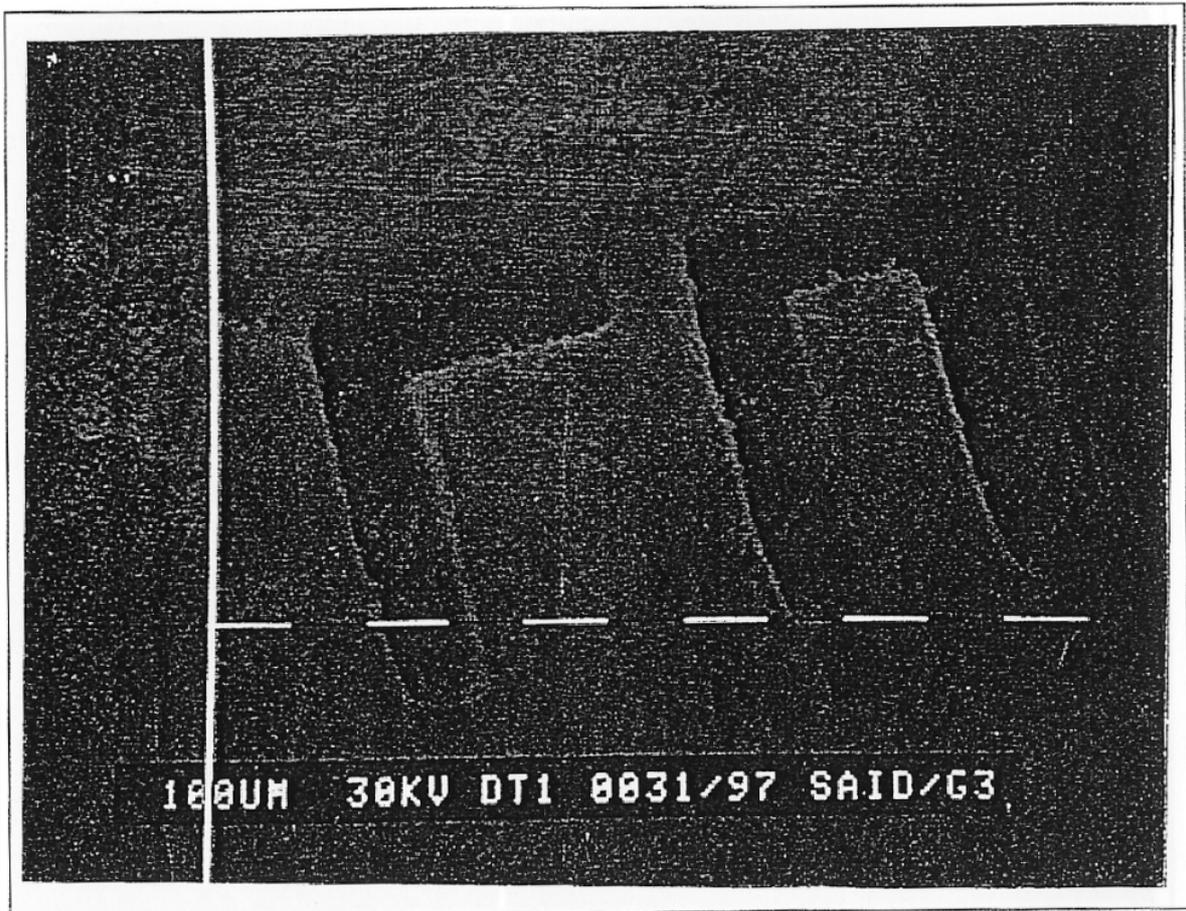


Abb. 34: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer LU - Struktur in einem keramischen Grünfolienpreßling,  $10 \text{ Jcm}^{-2}$ , 2000 Pulse.



Abb. 36: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer LU - Struktur in einen keramischen Grünfolienpreßling,  $10 \text{ Jcm}^{-2}$ , 2000 Pulse.