

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DÜŞÜK SICAKLIKTA BERABER SİNERLENEN SERAMİKLER (LTCC)
UYGULAMALARINDA KULLANILAN ÇOK KATMANLI
SERAMİKLERİN ÜRETİM VE ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

Ayşen KILIÇ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

ARALIK 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DÜŞÜK SICAKLIKTA BERABER SİNERLENEN SERAMİKLER (LTCC)
UYGULAMALARINDA KULLANILAN ÇOK KATMANLI
SERAMİKLERİN ÜRETİM VE ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

**Ayşen KILIÇ
(506022078)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. A. Okan ADDEMİR (İTÜ)
Eş Danışman : Doç. Dr. Volkan GÜNAY (TÜBİTAK MAM)**

ARALIK 2011

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün **506022078** numaralı Doktora Öğrencisi **Ayşen KILIÇ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**DÜŞÜK SICAKLIKTA BERABER SİNERJİLENEN SERAMİKLER (LTCC) UYGULAMALARINDA KULLANILAN ÇOK KATMANLI SERAMİKLERİN ÜRETİM VE ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Okan ADDEMİR**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Eş Danışman : **Doç. Dr. Volkan GÜNAY**
TÜBİTAK MAM

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Ercan AÇMA**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Eyüp Sabri KAYALI
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Lütfi ÖVEÇOĞLU
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Mehmet KOZ
Marmara Üniversitesi

Teslim Tarihi : **28 Haziran 2011**
Savunma Tarihi : **07 Aralık 2011**

*Canım annem Fatma Kılıç,
babam Emrullah Kılıç
ve kardeşim Kutlay Kılıç'a,*

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının yürütülmesinde her türlü imkan ve desteği sağlayan Sayın Hocam Prof. Dr. A. Okan ADDEMİR'e ve tez çalışmalarım süresince değerli fikir ve tecrübeleriyle beni yönlendiren Sayın Hocam Doç. Dr. Volkan GÜNAY'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımı gerçekleştirebilmem için maddi ve manevi her türlü imkanı sağlayan, laboratuvar olanaklarından faydalanmamı sağlayan TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü Sayın Müdür ve Müdür Yardımcılarına teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım süresince destek ve yardımlarını esirgemeyen Malzeme Enstitüsü kapsamında bulunan Seramik Süreç ve Test Laboratuvarları, Mekanik Testler Laboratuvarı, Metalografi Laboratuvarı, SEM ve XRD-XRF Karakterizasyon Laboratuvarları ile Uluslararası Yüksek Teknoloji Laboratuvarının (UYTL) değerli çalışanları Orhan İPEK, Cem BERK, Aygün GÜNGÖR, Hasan TAŞCAN, Bilal TEYMUR, Araştırmacı Aysun SAYINTI, Met. Müh. Gökhan GÜVEN, Yük. Met. Müh. Yusuf ÖZTÜRK ile Dr. Esin GÜNAY, Dr. Mustafa KARA, Doç.Dr. Havva KAZDAL ZEYTİN, Doç. Dr. Halil BAKAN ve Dr. Özgür DUYGULU'ya ve emeği geçen herkese teşekkür ederim.

Doktora tezim kapsamında çalışmalarım süresince maddi, manevi desteklerinin yanı sıra herşeye rağmen her zaman yanımda oldukları için sevgili arkadaşlarım Kimya Yük. Müh. Ayşegül AVİNAL, Ser. Yük. Müh. Yasemin TABAK, Bayise KAVAKLI VATANSEVER, Ergin KAYMAK, M. Yılmaz EMRE, Ser. Müh. Özlem ÖZCAN, Dr. Tahsin BOYRAZ, Fizikçi Gülten SADULLAHOĞLU, Dr. Esra ALVEROĞLU DURUCU, Yük. Müh. Murat DURUCU, Yrd. Doç. Dr. Didem ÖZÇİMEN ve Yrd. Doç. Dr. Melek Mümine EROL'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu uzun ve zorlu doktora eğitimim süresince her zaman yanımda olduklarını hissettiren, moral ve desteklerini esirgemeyen, çalışmalarım süresince beni teşvik ederek destekleyen ve bugünlere gelmemde emeği geçen canım anneme, babama ve kardeşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aralık 2011

Ayşen KILIÇ
Seramik Yüksek Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMALAR.....	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
SEMBOLLER	xxvii
ÖZET	xxix
SUMMARY	xxxix
1. GİRİŞ	1
2. CAM	5
2.1. Camın Tanımı	5
2.2. Cam Yapısı ve Oluşumu	9
2.3. Cam Oluşum Kriterleri	10
2.3.1. Goldschmidt teorisi	10
2.3.2. Zachariasen teorisi.....	10
2.3.3. Smekal'ın karışık bağlanma teorisi	11
2.3.4. Stanworth teorisi	11
2.3.5. Sun teorisi.....	13
2.3.6. Rawson teorisi	13
2.4. Cam Kimyası.....	14
2.4.1. Ağ yapıcı oksitler.....	15
2.4.2. Modifiye edici oksitler	15
2.4.3. Arayer oksitleri	16
3. CAM-SERAMİK.....	17
3.1. Tanım ve Tarihçesi.....	17
3.2. Cam-seramiklerin Bilimsel ve Teknolojik Önemi	21
3.3. Camlarda Faz Dönüşümleri.....	25
3.3.1. Kristalleşme prosesi.....	25
3.3.2. Çekirdeklenme	26
3.3.2.1. Homojen çekirdeklenme.....	26
3.3.2.2. Heterojen çekirdeklenme.....	31
3.3.3. Kristal büyümesi	33
3.4. Faz Ayrışması	33
3.5. Cam-seramik Prosesi	36
3.5.1. Bulk cam-seramik	37
3.5.1.1. Isıl işlem prosesi	39
3.5.2. Toz yöntemi ile bulk cam-seramik	42
3.6. Sinter Kristalleşme ile Cam-seramik.....	43
3.7. Cam-seramik Üretimi İçin Cam Kompozisyonunun Seçimi	45
3.8. Cam-seramiklerin Genel Özellikleri	45
3.8.1. Fiziksel ve kimyasal özellikler.....	46
3.8.1.1. Mikroyapı ve porozite	47
3.8.1.2. Yoğunluk	48
3.8.1.3. Kimyasal kararlılık	48
3.8.2. Mekanik özellikler.....	49

3.8.2.1.Mekanik mukavemet.....	49
3.8.2.2.Elastik özellikler	52
3.8.2.3.Sertlik ve aşınma dayanımı.....	53
3.8.3. Elektriksel özellikler	54
3.8.3.1.Elektriksel direnç.....	54
3.8.3.2.Dielektrik kaybı	54
3.8.3.3.Dielektrik mukavemet	54
3.8.4. Isıl özellikler	55
3.8.4.1. Isıl genleşme katsayısı.....	55
3.8.4.2. Isıl iletkenlik	56
3.8.5. Optik özellikler	56
3.9. Cam-seramiklerin Kullanım Alanları	56
4. CAM-SERAMİKLERİN ALTLIK UYGULAMALARINDA KULLANIMI	59
4.1. Bulk Kristalleştirilmiş Cam-seramikler	62
4.1.1. Cam ve cam-seramiklerin hazırlanması	62
4.1.2. $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ cam-seramik sistemi	63
4.1.3. $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ cam-seramik sistemi	66
4.1.4. $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ malzemeleri.....	69
4.1.4.1.Dielektrik özellikler	70
4.1.4.2.Mekanik özellikler	71
4.1.4.3. Isıl özellikler	72
4.1.5. Kalın ve ince film teknolojisi ile uyumluluk.....	73
4.1.5.1. Kalın film teknolojisi	73
4.1.5.2. İnce film teknolojisi.....	74
4.2. Toz Yöntemi ile Bulk Cam-seramikler	74
4.2.1. Cam ve cam-seramiklerin hazırlanması	75
4.2.2. Kompozisyonlar ve özellikler	76
4.2.2.1. $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ cam-seramik sistemi.....	76
4.2.2.2. $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ cam-seramik sistemi.....	77
4.2.3. Kalın film teknolojisi ile uyumluluk.....	77
5. LTCC ALTLIK TEKNOLOJİSİ	79
5.1. Giriş	79
5.2. Tarihçesi	83
5.3. Tipik LTCC Malzemeleri.....	85
5.4. Tipik LTCC Üretim Prosesleri.....	86
5.5. Tipik LTCC Ürün Türleri	88
5.6. LTCC'lerin Karakteristik Özellikleri	94
5.6.1. Yüksek frekans karakteristikleri	94
5.6.2. Isıl kararlılık (düşük ısı genleşme katsayısı, yüksek ısı direnç).....	96
5.6.3. Pasif bileşenlerin entegrasyonu	97
5.7. İlgili Şirketler Tarafından LTCC Üretimi için Geliştirilen Malzemeler ve Yenilikler	100
5.8. Seramik Malzemeler	108
5.8.1. Giriş.....	108
5.8.2. Seramik malzemeler için kritik parametreler	114
5.8.2.1.Camın akışkanlığı	114
5.8.2.2.Camın kristalizasyonu.....	115
5.8.2.3.Camın köpürmesi.....	119
5.8.3. LTCC üretiminde kullanılan seramiklerden beklenen özellikler	121
5.8.3.1.Cam ve seramik arasındaki reaksiyonlar	121
5.8.3.2.Dielektrik karakteristikleri	122
5.9. İletken Malzemeler.....	129
5.9.1. Giriş.....	129
5.9.2. İletken pasta malzemeleri	131
5.9.3. Alümina seramikler için metalizasyon yöntemleri	132

5.9.3.1. Kalın film metalleştirme işlemi	132
5.9.3.2. Birlikte pişirim yöntemi ile metalleştirme işlemi	134
5.9.4. İletkenlik özelliği	136
5.9.5. Birlikte pişirim işlemi için uygunluk	137
5.9.6. Seramik ve iletken malzeme arasındaki bağlanma	141
5.10. LTCC Proses Teknolojisi ve Önemli Özellikler	143
5.10.1. LTCC üretimi	143
5.10.2. Pişirme küçülmesinin kontrolü	146
5.10.3. Birlikte pişirim prosesi ve yeni nesil LTCC'ler	147
5.10.4. Güvenilirlik	148
5.10.5. LTCC'lerde ısı şok dayanımı	149
5.10.6. LTCC'lerde ısı genleşme ve kalıntı gerilim	150
5.10.7. LTCC'lerde ısı iletkenlik	151
5.11. LTCC'lerin Geleceği	152
5.11.1. Giriş	152
5.11.2. LTCClerin teknolojik gelişimleri	153
5.11.2.1. Malzeme teknolojilerinin gelişimi	153
5.11.2.2. Proses teknolojilerinin gelişimi	157
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	161
6.1. Giriş	161
6.2. Borosilikat Camı/Alümina Kompozit Sistemi	161
6.2.1. Borosilikat camı/alümina cam-seramik üretimi	161
6.2.1.1. Karışım hazırlama	162
6.2.1.2. Granülasyon ve presleme	163
6.2.1.3. Diferansiyel termal analiz (DTA)	164
6.2.1.4. Isıl işlem uygulaması	165
6.2.2. Borosilikat camı/alümina cam-seramiklere yapılan test ve analizler	166
6.2.2.1. X-Işınları difraksiyon (XRD) analizi	166
6.2.2.2. Yoğunluk, % su emme ve % porozite ölçümü	166
6.2.2.3.3 Nokta eğme mukavemeti ölçümü	166
6.2.2.4. Mikrosertlik ölçümü	167
6.2.2.5. Dilatometre analizleri	168
6.2.2.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri	169
6.2.2.7. Elektriksel özelliklerin ölçümü	170
6.2.2.8. Isıl iletkenlik ölçümü	171
6.3. CMS ve CMST Cam-Seramik Sistemi	172
6.3.1. Cam üretimi	172
6.3.1.1. Hammaddeler ve cam karışımının hazırlanması	172
6.3.1.2. Cam ergitme	173
6.3.2. Üretilen camlara yapılan test ve analizler	177
6.3.2.1. Tane boyut analizi	177
6.3.2.2. X-Işınları difraksiyon (XRD) analizi	177
6.3.2.3. Diferansiyel termal analiz (DTA)	178
6.3.2.4. Dilatometre analizleri	180
6.3.3. CMS ve CMST sistemine sahip cam-seramik üretimi	181
6.4. Üretilen Cam-Seramiklere Yapılan Test ve Analizler	182
6.4.1. X-Işınları difraksiyon (XRD) analizi	182
6.4.2. Yoğunluk, % su emme ve % porozite ölçümü	182
6.4.3.3 Nokta eğme mukavemeti ölçümü	182
6.4.4. Mikrosertlik ölçümü	182
6.4.5. Dilatometre analizleri	183
6.4.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri	183
6.4.7. Elektriksel özelliklerin ölçümü	183
6.4.8. Isıl iletkenlik ölçümü	184
6.5. Ag İletken Tel ve Pasta Uygulanmış Cam-Seramik Altlıkların Üretimi	184

6.6. Üretilen Altlıklara Yapılan Test ve Analizler	185
6.6.1. SEM analizleri ve görüntüleri	185
7. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEME	187
7.1. Borosilikat Camı/Alümina Kompozit Sisteminde Elde Edilen Deneysel Sonuçlar	187
7.1.1. DTA analizi sonuçları	187
7.1.2. XRD analizi sonuçları	188
7.1.3. Yoğunluk, % su emme ve % porozite ölçümü	195
7.1.4. 3 Nokta eğme mukavemeti ölçümü	201
7.1.5. Sertlik ölçümü	205
7.1.6. Dilatometre analizleri	206
7.1.7. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri	209
7.1.8. Elektriksel özelliklerin ölçümü	216
7.1.9. Isıl iletkenlik ölçümü	219
7.2. CMS ve CMST Cam-Seramik Sisteminde Elde Edilen Deneysel Sonuçlar ..	222
7.2.1. DTA analizi sonuçları	222
7.2.2. XRD analizi sonuçları	222
7.2.3. Yoğunluk, % su emme ve % porozite ölçümü	225
7.2.4. 3 Nokta eğme mukavemeti ölçümü	230
7.2.5. Sertlik ölçümü	233
7.2.6. Dilatometre analizleri	234
7.2.7. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri	237
7.2.8. Elektriksel özelliklerin ölçümü	242
7.2.9. Isıl iletkenlik ölçümü	246
7.3. Ag Tel ve Pasta Uygulanmış Cam-Seramik Malzemeye Yapılan Analizlerin Sonuçları	247
8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	255
KAYNAKLAR	263
EKLER	269
ÖZGEÇMİŞ	295

KISALTMALAR

LTCC	: Low Temperature Cofired Ceramic
DTA	: Differential Thermal Analysis
XRD	: X-ray Diffraction
SEM	: Scanning Electron Microscopy
MEMS	: Mikro-Elektro-Mekanik Sistemler
MCM-C	: Çoklu Çip Seramik Modülü
MOEMS	: Mikro-Opto-Elektro-Mekanik Sistem
CVD	: Chemical Vapour Deposition
PVD	: Physical Vapour Deposition
AlN	: Alüminyum Nitrür
LAS	: $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Cam-seramik Sistemleri
ZAS	: $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Cam-seramik Sistemleri
MAS	: $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Cam-seramik Sistemleri
DGMS	: Dietilen Glikol Monosterat
PVA	: Polivinil Alkol
WLL	: Wireless Local Loop (20-30 GHz)
RF	: Radyo Frekansı
SIP	: Optik Bilgi Paketi (System in Package)
HTCC	: High Temperature Co-fired Ceramic
APC	: Otomatik güç kontrol
BPF	: Band Pass Filter
LPF	: Low Pass Filter
SMD	: Yüzeyde Gömülü Cihaz
TAS	: Toplam Analiz Sistemleri
SMT	: Surface Mount Technology
PCB	: Printed Circuit Boards
PTFE	: Poli Tetra Flor Etilen
MLC	: Multi-Layer Ceramic
LTE	: Doğrusal Isıl Genleşme

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 :	Oksit esaslı camlarda elektronegatifliğe bağlı olarak iyonik bağ yüzdesinin değişimi	12
Çizelge 2.2 :	Oksit camlarda bulunan elementlerin elektronegatiflik değerleri	13
Çizelge 2.3 :	Bazı oksitlerin ergime sıcaklığı, tek bağ mukavemeti ve Rawson parametresi arasındaki ilişki	14
Çizelge 2.4 :	Genel ticari camlar ile çeşitli özel camların ağırlıkça yüzde bileşimleri	16
Çizelge 3.1 :	Çekirdeklenme ve büyüme mekanizması ile spinodal ayrışma arasındaki farklılıklar	35
Çizelge 3.2 :	Cam-seramiklerde kullanılan çekirdekletiriciler	39
Çizelge 3.3 :	Cam-seramiklerde gelişen kistal fazlarından örnekler.	46
Çizelge 3.4 :	Cam-seramiklerin Young's Modülü değerlerinin diğer malzemelerle karşılaştırılması	51
Çizelge 3.5 :	Cam-seramiklerin eğilme mukavemetlerinin diğer malzemelerle karşılaştırılması	52
Çizelge 3.6 :	Cam-seramiklerin elastisite modüllerinin diğer malzemelerle karşılaştırılması	53
Çizelge 3.7 :	Çeşitli cam-seramik sistemleri, özellikleri ve uygulama alanları	57
Çizelge 4.1 :	Bulk altlık malzemelerin genel özelliklerinin karşılaştırılması.	61
Çizelge 4.2 :	Seçilmiş bazı Al_2O_3 ve BeO seramiklerin özellikleri.	63
Çizelge 4.3 :	Seçilmiş bazı LAS cam-seramiklerin özellikleri.	64
Çizelge 4.4 :	Seçilmiş bazı ZAS cam-seramiklerin özellikleri.	67
Çizelge 4.5 :	Seçilmiş bazı $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ cam-seramiklerin özellikleri.	70
Çizelge 4.6 :	Kompakt cam tozlarının sinterlenmesi ile hazırlanan $ZnO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ cam-seramikleri.	77
Çizelge 5.1 :	LTCC ve HTCC için tipik malzeme kombinasyonları	85
Çizelge 5.2 :	Tipik LTCC ürünlerinin sınıflandırılması.	89
Çizelge 5.3 :	LTCC malzemelerin tipik özellikleri.	90
Çizelge 5.4 :	Seramik ve reçine malzemelerin dielektrik karakterisitiklerinin kıyaslanması.	96
Çizelge 5.5 :	LTCC ile ilgili çeşitli firmalara ait malzemelerin özellikleri (1985-1990).	101
Çizelge 5.6 :	LTCC ile ilgili çeşitli firmalara ait malzemelerin özellikleri (2000). ..	102
Çizelge 5.7 :	DuPont 943 LTCC malzeme sistemi için önerilen sinterlenme profile.	103
Çizelge 5.8 :	Ticari LTCC dielektriklerin dielektrik özellikleri.	103
Çizelge 5.9 :	Ticari LTCC'ler, alumina, cam-seramik ve camların termomekanik özellikleri.	104
Çizelge 5.10 :	İletken metalin elektriksel direnç ve erime noktası.	108
Çizelge 5.11 :	Ticari camın kompozisyonu (% ağırlıkça).	114
Çizelge 5.12 :	Her tipte kristal çöktürmeleri için Avrami katsayıları.	119
Çizelge 5.13 :	Kompozitlerin etkin dielektrik sabiti için karışım kuralları.	123
Çizelge 5.14 :	Kompozitler için ısıl genleşme katsayısı karışım kuralları.	125

Çizelge 5.15 :	Farklı tipte cam/seramik kompozitlerin termal genleşme katsayısı ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) (Turner eşitliği kullanılarak hesaplanan değer ile ölçülen değer).....	126
Çizelge 5.16 :	LTCC ve bileşen malzemelerin termal şok direnci ile ilgili fiziksel özellikleri.....	127
Çizelge 5.17 :	Atomik olarak % 1'in altında safsızlık çözündüğü zaman Cu ve Au'nun direnç değerleri.....	136
Çizelge 5.18 :	LTCC'lerde kullanılan malzemelerin ısıl gerilimle ilgili olan fiziksel özellikleri.....	150
Çizelge 6.1 :	Borosilikat camı ve borosilikat camı/alümina kompozit numunelere ait kodlar ve açıklamaları.....	162
Çizelge 6.2 :	Üretilen camlara ait kodlar ve açıklamalar.....	172
Çizelge 6.3 :	Üretilen camların % ağırlıkça bileşimleri.	173
Çizelge 6.4 :	Kullanılan hammaddelerin tane boyut analizi sonuçları.....	173
Çizelge 6.5 :	Renk ölçüm sonuçları.	176
Çizelge 6.6 :	Parlaklık ölçüm sonuçları.	176
Çizelge 6.7 :	Camların DTA ile belirlenen Tg ve Tp sıcaklıkları.....	180
Çizelge 7.1 :	BA grubu numunelerin Arşimet prensibine göre belirlenen yoğunluk, % porozite ve % su emme değerleri.	195
Çizelge 7.2 :	Cam/alumina kompozit cam-seramiklerin eğme mukavemeti değerleri.	202
Çizelge 7.3 :	Üretilen borosilikat camı/alümina cam-seramiklerin Knoop sertlik değerleri.	205
Çizelge 7.4 :	Borosilikat camı/alümina kompozit grubu cam-seramik numunelerine ait ısıl genleşme katsayıları.	206
Çizelge 7.5 :	Borosilikat camı/alumina cam-seramiklerin ısıl iletkenlik ölçümü sonucunda elde edilen değerleri.	219
Çizelge 7.6 :	CMS grubu numunelerin Arşimet prensibine göre belirlenen yoğunluk, % porozite ve % su emme değerleri.	226
Çizelge 7.7 :	CMS esaslı cam-seramiklerin eğme mukavemeti değerleri.....	231
Çizelge 7.8 :	Üretilen CMS kodlu cam-seramiklerin Knoop sertlik değerleri.....	234
Çizelge 7.9 :	CMS1 grubu cam-seramik numunelerine ait ısıl genleşme katsayıları.	234
Çizelge 7.10 :	CMS1T5 grubu cam-seramik numunelerine ait ısıl genleşme katsayıları.	234
Çizelge 7.11 :	CMS1T10 grubu cam-seramik numunelerine ait ısıl genleşme katsayıları.	235
Çizelge 7.12 :	Üretilen camlara yapılan dilatometre analizi sonuçları.	237
Çizelge 7.13 :	CMS kodlu cam-seramiklerin ısıl iletkenlik ölçümü sonucunda elde edilen değerleri.	246

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 :	Camlaşma özelliği gösteren bir malzemenin hacim-sıcaklık ilişkisinin şematik gösterimi	7
Şekil 2.2 :	A_2O_3 türü oksitin iki boyutlu şematik gösterimi a) kristal yapı, b) gelişigüzel ağ yapısı	10
Şekil 2.3 :	Sodyum-silikat (Na_2O-SiO_2) camının şematik yapısı	16
Şekil 3.1 :	Cam-seramik üretiminde kontrol değişkenleri	19
Şekil 3.2 :	Camlarda görülen faz dönüşümleri	25
Şekil 3.3 :	Çekirdeğin büyümesi ile birlikte serbest enerjide meydana gelen değişim	27
Şekil 3.4 :	Viskoz bir sıvıda homojen çekirdeklenme ve kristal büyüme hızları.	28
Şekil 3.5 :	Çekirdeklenme ile aşırı soğuma (ΔT) arasındaki ilişki.	30
Şekil 3.6 :	Katı alt tabaka üzerinde kristal demetin oluşumu	32
Şekil 3.7 :	Camlarda faz ayrışmasının görüldüğü bileşim-sıcaklık-serbest enerji diyagramı	34
Şekil 3.8 :	Cam-seramik ısıtıl işlemi genel karakteristiği	37
Şekil 3.9 :	Bir cam seramiğin ısıtıl işlem programı	40
Şekil 4.1 :	Al_2O_3 , BeO, AlN ve çeşitli cam-seramikler için olası lineer ısıtıl genişleme katsayılarının karşılaştırılması.	61
Şekil 4.2 :	$Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ sisteminde cam-seramik oluşma bölgesi (% ağırlıkça).	64
Şekil 4.3 :	Seçilmiş bazı $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ cam-seramiklerin dielektrik özellikleri (9,36 GHz'de).	66
Şekil 4.4 :	$ZnO-Al_2O_3-SiO_2$ sisteminde cam-seramik oluşma bölgesi (% ağırlıkça).	67
Şekil 4.5 :	Seçilmiş $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$ cam-seramikler için dielektrik özellikler (9.36 GHz'de).	68
Şekil 4.6 :	$MgO-Al_2O_3-SiO_2$ sisteminde cam-seramik oluşma bölgesi (% ağırlıkça).	69
Şekil 4.7 :	Seçilmiş $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ cam-seramiklerin dielektrik özellikleri (9.36 GHz'de).	71
Şekil 4.8 :	Alümina, BeO, silis ve $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ sistemindeki cam-seramiklerin ısıtıl genişleme karakteristikleri.	72
Şekil 4.9 :	Üzerinde kalın film devre sistemi bulunan bulk cam-seramik altlık.	74
Şekil 4.10 :	Çok tabakalı cam-seramik/iletken altlık	78
Şekil 5.1 :	Elektromanyetik tayf.	80
Şekil 5.2 :	a) Fujitsu tarafından üretilen ana sistem bilgisayarı çok tabakalı seramik devre kartı, b) Cu metali ile elektrik bağlantısı içeren devre kartının kesit alan görünümü.	84
Şekil 5.3 :	% 20 alümina içeren cam/alümina kompozit.	85
Şekil 5.4 :	Tipik bir LTCC modülün kesit görünümü	86
Şekil 5.5 :	Tipik bir çok tabakalı seramik altlık üretim prosesi.	87
Şekil 5.6 :	LTCC'ler için tipik sinterleme profili	88
Şekil 5.7 :	Çeşitli ticari LTCC şeritler için önerilen sinterleme profilleri	89
Şekil 5.8 :	a) Dielektrik kaybı ve iletken kaybının frekansa bağlılığı, b) Bir devrede dielektrik kayıp	95

Şekil 5.9 :	Altlık içine gömülü pasif bileşenler a) LTCC, b) baskılı reçine kart.	98
Şekil 5.10 :	LTCC cam-seramik yapıda camın ergimesinde bağlanmanın gelişimi.....	99
Şekil 5.11 :	Farklı program hızlarında alumina/kurşun bor silikat cam kompozitlerde a) lineer küçülme hızı, b) aktivasyon enerjisi eğrileri.	110
Şekil 5.12 :	Ticari camların viskozitesinin sıcaklığa bağlılığı ve çeşitli karakteristik sıcaklıklar (deformasyon noktası: $10^{14.5}$ poise, tavlama noktası: 10^{13} poise, yumuşama noktası: $10^{7.65}$ poise, çalışma noktası: 10^4 poise).	115
Şekil 5.13 :	Camlar için tipik bir DTA eğrisi (a: cam geçiş noktası, b: yumuşama noktası, c: kristalleşme sıcaklığı, d: kristalleşme piki, e: ergime sıcaklığı).	116
Şekil 5.14 :	Çekirdeklenme hızı (I) ve kristal büyüme hızının (U) sıcaklığa bağlılığı [a] camlaşma kolayca oluşur, b) kristaller kolayca oluşmuştur.].	117
Şekil 5.15 :	800-950°C arasında ısıtılmış camda çökelen kristaller için $\ln\{1/(1-x)\}$ karşı $\ln t$ eğrisi.....	119
Şekil 5.16 :	a) 800°C, b) 900°C, c) 1100°C sıcaklıklarda sinterlenmiş cam/alumina kompozitlerin mikroyapıları.	120
Şekil 5.17 :	Cam/alumina kompozitin 950°C'de sinterlenmesi esnasında farklı bekletme sürelerine bağlı olarak yoğunluğun değişimi.	120
Şekil 5.18 :	Akım ve voltaj arasındaki faz ilişkisi.	124
Şekil 5.19 :	LTCC'lerde görülebilen mikro ve makro kusurlar.....	125
Şekil 5.20 :	Kristobalit ısıtılma eğrisi.....	126
Şekil 5.21 :	Bir cam/alumina kompozitte çatlak geçişi.....	128
Şekil 5.22 :	Bir cam/alumina kompozitin ısıtılma iletkenliği (gerçek ölçüm ve hesaplanan değerler).....	129
Şekil 5.23 :	LTCC'lerde seramik ve iletken malzemelerin pişme küçülmesi davranışı.	130
Şekil 5.24 :	Çeşitli iletken pastaların tabaka direnci değerleri ($m\Omega/\square$).	131
Şekil 5.25 :	Alümina altlıkların düşük sıcaklık tipi kalın film metalizasyonu (1) frit bağ, (2) kimyasal bağ.....	133
Şekil 5.26 :	Ag-Pd ve Ag-Au tipi alaşımların elektrik direnci değerlerinin kompozisyona bağlılığı.	137
Şekil 5.27 :	Bir alumina altlık ve LTCC iletken üzerinde oluşan kalın film proses iletkeninin mikroyapısındaki değişiklikler.	138
Şekil 5.28 :	Çeşitli tipte metallerin termokimyasal diyagramı (Ellingham Diyagramı).	139
Şekil 5.29 :	Yüksek saflıkta gümüş oksit TG-DTA analizi sonuçları.....	140
Şekil 5.30 :	Çeşitli yöntemlerle üretilmiş Ag-Pd toz karışımının XRD analiz sonuçları.	141
Şekil 5.31 :	İletken içine seramik (cam/seramik) ilave edildiğinde bir Ag-Pd iletkenin a) bağlanma mukavemeti ve b) pişme küçülmesi davranışı.	142
Şekil 5.32 :	Hacimce a) % 10, b) % 40 seramik ilave edilmiş bir Ag-Pd iletkenin mikroyapısı.	142
Şekil 5.33 :	Yaş şerit döküm cihazının şematik görünümü.	143
Şekil 5.34 :	Elek baskı prosesinin şematik gösterimi.....	144
Şekil 5.35 :	Bir altlıkta oluşabilecek eğilme ve dalgalanma hatalarının kavramsal gösterimi (eğilme ve dalgalar = T-t).....	145
Şekil 5.36 :	Yaş şerit yoğunluğu ve pişme küçülmesi (x ve y ekseninde) oranı arasındaki ilişki.	146
Şekil 5.37 :	Bir ana sistem bilgisayarı için Cu iletken bağlantılarının kullanıldığı üç boyutlu çok tabakalı seramik devre kartının görünümü.....	149

Şekil 5.38 :	HTCC veLTCC’lerde seramik ve iletken genleşme uyumsuzluğu, Young modülü ve iletken malzeme ilişkisi.....	151
Şekil 5.39 :	Çeşitli iletkenlerin cidar derinliği ve frekans arasındaki ilişki.	154
Şekil 5.40 :	Çeşitli türde seramiklerin dielektrik sabiti, dielektrik kaybı ve pişirme prosesi sıcaklığı.	156
Şekil 5.41 :	Elektronikler, bilgi teknolojileri ve iletişim için yol haritası (2010-2025).....	160
Şekil 6.1 :	RETSCH marka PM100 model bilyalı kuru öğütme cihazı.	162
Şekil 6.2 :	Granüle edilmiş toz karışımı.	163
Şekil 6.3 :	Presleme aşamaları ve çubuk numune eldesi.	163
Şekil 6.4 :	Presleme aşamaları ve silindirik numune eldesi.	164
Şekil 6.5 :	SEIKO marka EXSTAR 6300 model DTA cihazı.	165
Şekil 6.6 :	3 nokta eğme test düzeneği ve ilgili bağıntılar.	167
Şekil 6.7 :	Zwick marka ZHV10 model mikrosertlik cihazı.	168
Şekil 6.8 :	Dilatometre ısı genleşme ölçüm cihazı.	169
Şekil 6.9 :	85071E Agilent Material Measurement Software.....	170
Şekil 6.10 :	Flash Line FOX50 ısı iletkenlik cihazı.	171
Şekil 6.11 :	a) B0A ve b) B15A kodlu cam-seramik numunelerinden bazı örneklerin görünümü.	172
Şekil 6.12 :	Asansörlü cam fırınında cam ergitme ve grafit kalıba cam dökümü.	174
Şekil 6.13 :	Grafit kalıba dökümü yapılan cam eriyiğın tavlama fırınına konmadan önceki görünümü.	174
Şekil 6.14 :	Üretilen ve kalıba dökümü yapılan CMS kodlu cam numunelerinin görünümü a) CMS1, b) CMS1T5, c) CMS1T10.	175
Şekil 6.15 :	CIELAB renk skalası.	175
Şekil 6.16 :	Cam eriyiğın suya dökümü ve elde edilen CMS1 kodlu fritin görünümü.....	176
Şekil 6.17 :	a) CMS1T5 ve b) CMS1T10 kodlu fritlerin görünümü.	177
Şekil 6.18 :	CMS1 cam numunesine ait XRD paterni.	178
Şekil 6.19 :	CMS1 cam numunesine ait DTA grafiğı.....	179
Şekil 6.20 :	CMS1T5 cam numunesine ait DTA grafiğı.....	179
Şekil 6.21 :	CMS1T10 cam numunesine ait DTA grafiğı.....	180
Şekil 6.22 :	Cam-seramik üretimi akım şeması.	181
Şekil 6.23 :	ISOMET seramik kesme cihazı.	183
Şekil 6.24 :	a) CMS1 ve b) CMS1T10 kodlu cam-seramik numunelerinden bazı örneklerin görünümü.	184
Şekil 6.25 :	LTCC altlık malzemesi üretimi akım şeması.	185
Şekil 7.1 :	B numunesine ait DTA grafiğı.	188
Şekil 7.2 :	Silika polimorfik dönüşümleri.	189
Şekil 7.3 :	700°C’de 1 saat bekleme ısı işlemi uygulanmış a) B0A, b) B5A, c) B10A, d) B15A kodlu numunelere ait XRD paternleri.....	191
Şekil 7.4 :	700°C’de 3 saat bekleme ısı işlemi uygulanmış a) B0A, b) B5A, c) B10A, d) B15A kodlu numunelere ait XRD paternleri.....	191
Şekil 7.5 :	700°C’de 5 saat bekleme ısı işlemi uygulanmış a) B0A, b) B5A, c) B10A, d) B15A kodlu numunelere ait XRD paternleri.....	192
Şekil 7.6 :	750°C’de 1 saat bekleme ısı işlemi uygulanmış a) B0A, b) B5A, c) B10A, d) B15A kodlu numunelere ait XRD paternleri.....	192
Şekil 7.7 :	750°C’de 3 saat bekleme ısı işlemi uygulanmış a) B0A, b) B5A, c) B10A, d) B15A kodlu numunelere ait XRD paternleri.....	193
Şekil 7.8 :	750°C’de 5 saat bekleme ısı işlemi uygulanmış a) B0A, b) B5A, c) B10A, d) B15A kodlu numunelere ait XRD paternleri.....	193
Şekil 7.9 :	700°C sıcaklıkta ve 1-3-5 saat bekleme süresine göre ısı işlem uygulanmış borosilikat camı/alumina sistemine sahip cam-seramiklerin yoğunluk değerlerinin Al ₂ O ₃ katkısının artışına bağılı olarak yoğunluk değişimi.	196

Şekil 7.10 :	750°C sıcaklıkta ve 1-3-5 saat bekleme süresine göre ısıtıl işlem uygulanmış borosilikat camı/alumina sistemine sahip cam-seramiklerin yoğunluk değerlerinin Al_2O_3 katkısının artışına bağlı olarak değişimi.	196
Şekil 7.11 :	700°C ve 750°C sıcaklık ve 3 saat bekleme süresi ısıtıl işlemi uygulanmış borosilikat camı/alumina sistemine sahip cam-seramiklerin yoğunluk değerlerinin Al_2O_3 miktarı ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi.	197
Şekil 7.12 :	700°C sıcaklıkta ve 1-3-5 saat bekleme süresine göre ısıtıl işlem uygulanmış borosilikat camı/alumina sistemine sahip cam-seramiklerin % porozite değerlerinin Al_2O_3 katkısının artışına bağlı olarak değişimi.	198
Şekil 7.13 :	750°C sıcaklıkta ve 1-3-5 saat bekleme süresine göre ısıtıl işlem uygulanmış borosilikat camı/alumina sistemine sahip cam-seramiklerin % porozite değerlerinin Al_2O_3 katkısının artışına bağlı olarak değişimi.	199
Şekil 7.14 :	700°C ve 750°C sıcaklık ve 3 saat bekleme süresi ısıtıl işlemi uygulanmış borosilikat camı/alumina sistemine sahip cam-seramiklerin % porozite değerlerinin Al_2O_3 miktarı ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi.	199
Şekil 7.15 :	700°C sıcaklıkta ve 1-3-5 saat bekleme süresine göre ısıtıl işlem uygulanmış borosilikat camı/alumina sistemine sahip cam-seramiklerin % su emme değerlerinin Al_2O_3 katkısının artışına bağlı olarak değişimi.	200
Şekil 7.16 :	750°C sıcaklıkta ve 1-3-5 saat bekleme süresine göre ısıtıl işlem uygulanmış borosilikat camı/alumina sistemine sahip cam-seramiklerin % su emme değerlerinin Al_2O_3 katkısının artışına bağlı olarak değişimi.	200
Şekil 7.17 :	700°C sıcaklıkta ve 3-5 saat bekleme süresine göre ısıtıl işlem uygulanmış borosilikat camı/alumina sistemine sahip cam-seramiklerin eğme mukavemeti değerlerinin Al_2O_3 katkısının artışına bağlı olarak değişimi.	203
Şekil 7.18 :	750°C sıcaklıkta ve 3-5 saat bekleme süresine göre ısıtıl işlem uygulanmış borosilikat camı/alumina sistemine sahip cam-seramiklerin eğme mukavemeti değerlerinin Al_2O_3 katkısının artışına bağlı olarak değişimi.	204
Şekil 7.19 :	700°C sıcaklıkta ve 1-3-5 saat bekleme süresine göre ısıtıl işlem uygulanmış borosilikat camı/alumina sistemine sahip cam-seramiklerin ısıtıl genleşme katsayısı değerlerinin Al_2O_3 katkısının artışına bağlı olarak değişimi.	207
Şekil 7.20 :	750°C sıcaklıkta ve 1-3-5 saat bekleme süresine göre ısıtıl işlem uygulanmış borosilikat camı/alumina sistemine sahip cam-seramiklerin ısıtıl genleşme katsayısı değerlerinin Al_2O_3 katkısının artışına bağlı olarak değişimi.	207
Şekil 7.21 :	700°C ve 750°C sıcaklık ve 3 saat bekleme süresi ısıtıl işlemi uygulanmış borosilikat camı/alumina sistemine sahip cam-seramiklerin ısıtıl genleşme katsayısı değerlerinin Al_2O_3 miktarı ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi.	208
Şekil 7.22 :	700°C'de 1saat sinterlenmiş borosilikat cam/alümina kompozit cam-seramiklerin a) B0A, b) B5A, c) B10A, d) B15A sırasıyla görünümü.	210
Şekil 7.23 :	750°C'de 1 saat sinterlenmiş borosilikat cam/alümina kompozit cam-seramiklerin a) B0A, b) B5A, c) B10A, d) B15A sırasıyla görünümü.	211

Şekil 7.24 :	700°C'de 3 saat sinterlenmiş borosilikat cam/alümina kompozit cam-seramiklerin a) B0A, b) B5A, c) B10A, d) B15A sırasıyla görünümü.	212
Şekil 7.25 :	750°C'de 3 saat sinterlenmiş borosilikat cam/alümina kompozit cam-seramiklerin a) B0A, b) B5A, c) B10A, d) B15A sırasıyla görünümü.	213
Şekil 7.26 :	700°C'de 5 saat sinterlenmiş borosilikat cam/alümina kompozit cam-seramiklerin görünümü.	214
Şekil 7.27 :	B5A-750C-1s kodlu numunede sinterlenmenin gelişimi.	214
Şekil 7.28 :	750°C'de 5 saat sinterlenmiş borosilikat cam/alümina kompozit cam-seramiklerin görünümü.	215
Şekil 7.29 :	B10A-700C-5s kodlu numunede cam tanecikleri üzerinde alumina çöktürmeleri.	215
Şekil 7.30 :	700°C de 3 saat ısıtıl işlem görmüş olan B0A kodlu cam-seramik numunesine ait dielektrik katsayı-frekans grafiği.	217
Şekil 7.31 :	750°C de 3 saat ısıtıl işlem görmüş olan B0A kodlu cam-seramik numunesine ait dielektrik katsayı-frekans grafiği.	217
Şekil 7.32 :	700°C de 3 saat ısıtıl işlem görmüş olan B15A kodlu cam-seramik numunesine ait dielektrik katsayı-frekans grafiği.	218
Şekil 7.33 :	750°C de 3 saat ısıtıl işlem görmüş olan B15A kodlu cam-seramik numunesine ait dielektrik katsayı-frekans grafiği.	218
Şekil 7.34 :	700°C'de sinterlenen B0A cam-seramik numunesinin 25°C ve 100°C'deki ısıtıl iletkenlik değerlerinin bekleme sürelerine bağlı değişimi.	220
Şekil 7.35 :	750°C'de sinterlenen B0A cam-seramik numunesinin 25°C ve 100°C'deki ısıtıl iletkenlik değerlerinin bekleme sürelerine bağlı değişimi.	220
Şekil 7.36 :	700°C'de sinterlenen B15A cam-seramik numunesinin 25°C ve 100°C'deki ısıtıl iletkenlik değerlerinin bekleme sürelerine bağlı değişimi.	221
Şekil 7.37 :	750°C'de sinterlenen B15A cam-seramik numunesinin 25°C ve 100°C'deki ısıtıl iletkenlik değerlerinin bekleme sürelerine bağlı değişimi.	222
Şekil 7.38 :	700°C'de a) 1 saat, b) 3 saat ve c) 5 saat bekleme sürelerine göre sinterlenen CMS1 kodlu cam-seramik numunesine ait XRD paternleri.	223
Şekil 7.39 :	750°C'de a) 1 saat, b) 3 saat ve c) 5 saat bekleme sürelerine göre sinterlenen CMS1 kodlu cam-seramik numunesine ait XRD paternleri.	223
Şekil 7.40 :	700°C'de a) 1 saat, b) 3 saat ve c) 5 saat bekleme sürelerine göre sinterlenen CMS1T5 kodlu cam-seramik numunesine ait XRD paternleri.	224
Şekil 7.41 :	750°C'de a) 1 saat, b) 3 saat ve c) 5 saat bekleme sürelerine göre sinterlenen CMS1T5 kodlu cam-seramik numunesine ait XRD paternleri.	224
Şekil 7.42 :	700°C'de a) 1 saat, b) 3 saat ve c) 5 saat bekleme sürelerine göre sinterlenen CMS1T10 kodlu cam-seramik numunesine ait XRD paternleri.	225
Şekil 7.43 :	750°C'de a) 1 saat, b) 3 saat ve c) 5 saat bekleme sürelerine göre sinterlenen CMS1T10 kodlu cam-seramik numunesine ait XRD paternleri.	225
Şekil 7.44 :	700°C sıcaklıkta ve 1-3-5 saat bekleme süresine göre ısıtıl işlem uygulanmış CMS esaslı cam-seramiklerin yoğunluk değerlerinin değişimi.	226

Şekil 7.45 :	750°C sıcaklıkta ve 1-3-5 saat bekleme süresine göre ısıtıl işlem uygulanmış CMS esaslı cam-seramiklerin yoğunluk değerlerinin değişimi.	227
Şekil 7.46 :	700°C ve 750°C sıcaklık ve 3 saat bekleme süresi ısıtıl işlemi uygulanmış CMS esaslı cam-seramiklerin yoğunluk değerlerinin değişimi.	227
Şekil 7.47 :	700°C sıcaklıkta ve 1-3-5 saat bekleme süresine göre ısıtıl işlem uygulanmış CMS esaslı cam-seramiklerin % porozite değerlerinin değişimi.	228
Şekil 7.48 :	750°C sıcaklıkta ve 1-3-5 saat bekleme süresine göre ısıtıl işlem uygulanmış CMS esaslı cam-seramiklerin % porozite değerlerinin değişimi.	228
Şekil 7.49 :	700°C ve 750°C sıcaklık ve 3 saat bekleme süresi ısıtıl işlemi uygulanmış CMS esaslı cam-seramiklerin % porozite değerlerinin değişimi.	229
Şekil 7.50 :	700°C sıcaklıkta ve 1-3-5 saat bekleme süresine göre ısıtıl işlem uygulanmış CMS esaslı cam-seramiklerin % su emme değerlerinin değişimi.	230
Şekil 7.51 :	750°C sıcaklıkta ve 1-3-5 saat bekleme süresine göre ısıtıl işlem uygulanmış CMS esaslı cam-seramiklerin % su emme değerlerinin değişimi.	230
Şekil 7.52 :	700°C sıcaklıkta ve 1-3-5 saat bekleme süresine göre ısıtıl işlem uygulanmış CMS esaslı cam-seramiklerin eğme mukavemeti değerlerinin değişimi.	232
Şekil 7.53 :	750°C sıcaklıkta ve 1-3-5 saat bekleme süresine göre ısıtıl işlem uygulanmış CMS esaslı cam-seramiklerin eğme mukavemeti değerlerinin değişimi.	232
Şekil 7.54 :	700°C ve 750°C sıcaklık ve 3 saat bekleme süresi ısıtıl işlemi uygulanmış CMS esaslı cam-seramiklerin 3 nokta eğme mukavemeti değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi.	233
Şekil 7.55 :	700°C sıcaklıkta ve 1-3-5 saat bekleme süresine göre ısıtıl işlem uygulanmış CMS esaslı cam-seramiklerin ısıtıl genleşme katsayısı değerlerinin TiO_2 katkısına bağlı olarak değişimi.	235
Şekil 7.56 :	750°C sıcaklıkta ve 1-3-5 saat bekleme süresine göre ısıtıl işlem uygulanmış CMS esaslı cam-seramiklerin ısıtıl genleşme katsayısı değerlerinin TiO_2 katkısına bağlı olarak değişimi.	236
Şekil 7.57 :	700°C ve 750°C sıcaklık ve 3 saat bekleme süresi ısıtıl işlemi uygulanmış CMS esaslı cam-seramiklerin ısıtıl genleşme katsayısı değerlerinin TiO_2 miktarı ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi.	236
Şekil 7.58 :	700°C'de a) 1 saat, b) 3 saat ve c) 5 saat bekleme sürelerine göre sinterlenen CMS1 kodlu cam-seramik numunesine ait kırık yüzey SEM görüntüleri.	237
Şekil 7.59 :	750°C'de a) 1 saat, b) 3 saat ve c) 5 saat bekleme sürelerine göre sinterlenen CMS1 kodlu cam-seramik numunesine ait kırık yüzey SEM görüntüleri.	238
Şekil 7.60 :	700°C'de a) 1 saat, b) 3 saat ve c) 5 saat bekleme sürelerine göre sinterlenen CMS1T5 kodlu cam-seramik numunesine ait kırık yüzey SEM görüntüleri.	239
Şekil 7.61 :	750°C'de a) 1 saat, b) 3 saat ve c) 5 saat bekleme sürelerine göre sinterlenen CMS1T5 kodlu cam-seramik numunesine ait kırık yüzey SEM görüntüleri.	240
Şekil 7.62 :	700°C'de a) 1 saat, b) 3 saat ve c) 5 saat bekleme sürelerine göre sinterlenen CMS1T10 kodlu cam-seramik numunesine ait kırık yüzey SEM görüntüleri.	241

Şekil 7.63 :	750°C'de a) 1 saat, b) 3 saat ve c) 5 saat bekleme sürelerine göre sinterlenen CMS1T10 kodlu cam-seramik numunesine ait kırık yüzey SEM görüntüleri.	242
Şekil 7.64 :	700°C de 3 saat ısıtıl işlem görmüş olan CMS1 kodlu cam-seramik numunesine ait dielektrik katsayı-frekans grafiği.	243
Şekil 7.65 :	750°C de 3 saat ısıtıl işlem görmüş olan CMS1 kodlu cam-seramik numunesine ait dielektrik katsayı-frekans grafiği.	243
Şekil 7.66 :	700°C de 3 saat ısıtıl işlem görmüş olan CMS1T5 kodlu cam-seramik numunesine ait dielektrik katsayı-frekans grafiği.	244
Şekil 7.67 :	750°C de 3 saat ısıtıl işlem görmüş olan CMS1T5 kodlu cam-seramik numunesine ait dielektrik katsayı-frekans grafiği.	244
Şekil 7.68 :	700°C de 3 saat ısıtıl işlem görmüş olan CMS1T10 kodlu cam-seramik numunesine ait dielektrik katsayı-frekans grafiği.	245
Şekil 7.69 :	750°C de 3 saat ısıtıl işlem görmüş olan CMS1T10 kodlu cam-seramik numunesine ait dielektrik katsayı-frekans grafiği.	245
Şekil 7.70 :	700°C'de sinterlenen CMS1 cam-seramik numunesinin 25°C ve 100°C'deki ısıtıl iletkenlik değerlerinin bekleme sürelerine bağlı değişimi.	246
Şekil 7.71 :	750°C'de sinterlenen CMS1 cam-seramik numunesinin 25°C ve 100°C'deki ısıtıl iletkenlik değerlerinin bekleme sürelerine bağlı değişimi.	247
Şekil 7.72 :	Ag tel uygulama aşamaları.	248
Şekil 7.73 :	Ag pasta uygulama aşamaları.	248
Şekil 7.74 :	Dupont marka Ag pastanın hava ortamında DTA analizi grafiği.	249
Şekil 7.75 :	Ag iletken tel ve pasta uygulanmış ve 750°C'de 3 saat sinterlenmiş numunelerin görünümü a) B15A/Ag, b) CMS1/Ag.	249
Şekil 7.76 :	Ag tel ve CMS1 cam-seramik kesitinden görünüm.	250
Şekil 7.77 :	Ag pasta ve CMS1 cam-seramik kesitinden görünüm.	250
Şekil 7.78 :	Ag tel ve B15A borosilikat camı/alümina kompozitinin kesitten görünüm.	250
Şekil 7.79 :	Ag pasta ve B15A borosilikat camı/alümina kompozitinin kesitten görünüm.	251
Şekil 7.80 :	Ag tel içeren CMS1 kodlu numunenin SEM mapping analizi görünümü.	252
Şekil 7.81 :	Ag tel içeren B15A kodlu numunenin SEM mapping analizi görünümü.	253
Şekil A.1 :	Alümina katkısı içermeyen B0A kodlu toza ait XRD paterni.	270
Şekil A.2 :	%5 Al ₂ O ₃ katkısı içeren B5A kodlu toz karışımına ait XRD paterni. ..	270
Şekil A.3 :	%10 Al ₂ O ₃ katkısı içeren B10A kodlu toz karışımına ait XRD paterni.	271
Şekil A.4 :	%15 Al ₂ O ₃ katkısı içeren B15A kodlu toz karışımına ait XRD paterni.	271
Şekil A.5 :	CMS1 kodlu toz karışımına ait XRD paterni.	272
Şekil A.6 :	CMS1T5 kodlu toz karışımına ait XRD paterni.	272
Şekil A.7 :	CMS1T10 kodlu toz karışımına ait XRD paterni.	273
Şekil B.1 :	B0A kodlu 700°C'de sinterlenmiş ve farklı bekleme süreleri uygulanmış kompakt numunelere ait dilatometre eğrileri.	274
Şekil B.2 :	B0A kodlu 750°C'de sinterlenmiş ve farklı bekleme süreleri uygulanmış kompakt numunelere ait dilatometre eğrileri.	274
Şekil B.3 :	B5A kodlu 700°C'de sinterlenmiş ve farklı bekleme süreleri uygulanmış kompakt numunelere ait dilatometre eğrileri.	275
Şekil B.4 :	B5A kodlu 750°C'de sinterlenmiş ve farklı bekleme süreleri uygulanmış kompakt numunelere ait dilatometre eğrileri.	275
Şekil B.5 :	Şekil B.5. B10A kodlu 700°C'de sinterlenmiş ve farklı bekleme süreleri uygulanmış kompakt numunelere ait dilatometre eğrileri.....	276

Şekil B.6 :	Şekil B.6. B10A kodlu 750°C'de sinterlenmiş ve farklı bekleme süreleri uygulanmış kompakt numunelere ait dilatometre eğrileri.	276
Şekil B.7 :	B15A kodlu 700°C'de sinterlenmiş ve farklı bekleme süreleri uygulanmış kompakt numunelere ait dilatometre eğrileri.	277
Şekil B.8 :	B15A kodlu 750°C'de sinterlenmiş ve farklı bekleme süreleri uygulanmış kompakt numunelere ait dilatometre eğrileri.	277
Şekil B.9 :	CMS1-700°C-1s kodlu cam-seramik numunesine ait dilatometre eğrisi.	278
Şekil B.10 :	CMS1-700°C-3s kodlu cam-seramik numunesine ait dilatometre eğrisi.	278
Şekil B.11 :	CMS1-750°C-1s kodlu cam-seramik numunesine ait dilatometre eğrisi.	279
Şekil B.12 :	CMS1T5-700°C-1s kodlu cam-seramik numunesine ait dilatometre eğrisi.	279
Şekil B.13 :	CMS1T5-750°C-3s kodlu cam-seramik numunesine ait dilatometre eğrisi.	280
Şekil B.14 :	CMS1T10-700°C-1s kodlu cam-seramik numunesine ait dilatometre eğrisi.	280
Şekil B.15 :	CMS1T10-700°C-3s kodlu cam-seramik numunesine ait dilatometre eğrisi.	281
Şekil B.16 :	CMS1 frit numunesine ait dilatometre eğrisi.	281
Şekil B.17 :	CMS1T10 frit numunesine ait dilatometre eğrisi.	282
Şekil C.1 :	a) 700°C ve b) 750°C sıcaklık ve 1 saat bekleme süresi ısı işlemi uygulanmış borosilikat camı/alumina sistemine sahip cam-seramiklerin yoğunluk değerlerinin Al_2O_3 miktarı ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi.	283
Şekil C.2 :	a) 700°C ve b) 750°C sıcaklık ve 5 saat bekleme süresi ısı işlemi uygulanmış borosilikat camı/alumina sistemine sahip cam-seramiklerin yoğunluk değerlerinin Al_2O_3 miktarı ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi.	283
Şekil C.3 :	a) 700°C ve b) 750°C sıcaklık ve 1 saat bekleme süresi ısı işlemi uygulanmış borosilikat camı/alumina sistemine sahip cam-seramiklerin % porozite değerlerinin Al_2O_3 miktarı ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi.	284
Şekil C.4 :	a) 700°C ve b) 750°C sıcaklık ve 5 saat bekleme süresi ısı işlemi uygulanmış borosilikat camı/alumina sistemine sahip cam-seramiklerin % porozite değerlerinin Al_2O_3 miktarı ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi.	284
Şekil C.5 :	a) 700°C ve b) 750°C sıcaklık ve 1 saat bekleme süresi ısı işlemi uygulanmış borosilikat camı/alumina sistemine sahip cam-seramiklerin % su emme değerlerinin Al_2O_3 miktarı ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi.	285
Şekil C.6 :	a) 700°C ve b) 750°C sıcaklık ve 3 saat bekleme süresi ısı işlemi uygulanmış borosilikat camı/alumina sistemine sahip cam-seramiklerin % su emme değerlerinin Al_2O_3 miktarı ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi.	285
Şekil C.7 :	a) 700°C ve b) 750°C sıcaklık ve 5 saat bekleme süresi ısı işlemi uygulanmış borosilikat camı/alumina sistemine sahip cam-seramiklerin % su emme değerlerinin Al_2O_3 miktarı ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi.	286
Şekil C.8 :	700°C ve 750°C sıcaklık ve 1 saat bekleme süresi ısı işlemi uygulanmış CMS esaslı cam-seramiklerin yoğunluk değerlerinin değişimi.	286

Şekil C.9 :	700°C ve 750°C sıcaklık ve 5 saat bekleme süresi ısıtma işlemi uygulanmış CMS esaslı cam-seramiklerin yoğunluk değerlerinin değişimi.....	287
Şekil C.10 :	700°C ve 750°C sıcaklık ve 1 saat bekleme süresi ısıtma işlemi uygulanmış CMS esaslı cam-seramiklerin % porozite değerlerinin değişimi.....	288
Şekil C.11 :	700°C ve 750°C sıcaklık ve 5 saat bekleme süresi ısıtma işlemi uygulanmış CMS esaslı cam-seramiklerin % porozite değerlerinin değişimi.....	288
Şekil C.12 :	700°C ve 750°C sıcaklık ve 1 saat bekleme süresi ısıtma işlemi uygulanmış CMS esaslı cam-seramiklerin % su emme değerlerinin değişimi.....	288
Şekil C.13 :	700°C ve 750°C sıcaklık ve 3 saat bekleme süresi ısıtma işlemi uygulanmış CMS esaslı cam-seramiklerin % su emme değerlerinin değişimi.....	289
Şekil C.14 :	700°C ve 750°C sıcaklık ve 5 saat bekleme süresi ısıtma işlemi uygulanmış CMS esaslı cam-seramiklerin % su emme değerlerinin değişimi.....	289
Şekil D.1 :	700°C ve 750°C sıcaklık ve 3 saat bekleme süresi ısıtma işlemi uygulanmış borosilikat camı/alumina sistemine sahip cam-seramiklerin eğme mukavemeti değerlerinin Al_2O_3 miktarı ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi.....	290
Şekil D.2 :	700°C ve 750°C sıcaklık ve 5 saat bekleme süresi ısıtma işlemi uygulanmış borosilikat camı/alumina sistemine sahip cam-seramiklerin eğme mukavemeti değerlerinin Al_2O_3 miktarı ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi.....	290
Şekil D.3 :	700°C ve 750°C sıcaklık ve 3 saat bekleme süresi ısıtma işlemi uygulanmış CMS cam-seramiklerin eğme mukavemeti değerlerinin değişimi.....	291
Şekil D.4 :	700°C ve 750°C sıcaklık ve 5 saat bekleme süresi ısıtma işlemi uygulanmış CMS cam-seramiklerin eğme mukavemeti değerlerinin değişimi.....	291
Şekil E.1 :	700°C ve 750°C sıcaklık ve 1 saat bekleme süresi ısıtma işlemi uygulanmış borosilikat camı/alumina sistemine sahip cam-seramiklerin ısı genleşme katsayısı değerlerinin Al_2O_3 miktarı ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi.....	292
Şekil E.2 :	700°C ve 750°C sıcaklık ve 5 saat bekleme süresi ısıtma işlemi uygulanmış borosilikat camı/alumina sistemine sahip cam-seramiklerin ısı genleşme katsayısı değerlerinin Al_2O_3 miktarı ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi.....	292
Şekil E.3 :	700°C ve 750°C sıcaklık ve 1 saat bekleme süresi ısıtma işlemi uygulanmış CMS kodlu cam-seramiklerin ısı genleşme katsayısı değerlerinin değişimi.	293
Şekil E.4 :	700°C ve 750°C sıcaklık ve 5 saat bekleme süresi ısıtma işlemi uygulanmış CMS kodlu cam-seramiklerin ısı genleşme katsayısı değerlerinin değişimi.	293

SEMBOLLER

T_g	: Cam geçiş sıcaklığı
T_m	: Ergime sıcaklığı
ΔG	: Serbest enerji değişimi
I	: Çekirdeklenme hızı
ΔT	: Sıcaklık değişimi
E	: Difüzyon aktivasyon enerjisi
ϵ	: Dielektrik sabiti
$\tan\delta$	: Dielektrik kaybı
T_u	: Kristal büyüme hızı
ν	: Poisson oranı
T_p	: Kristal piki sıcaklığı

DÜŞÜK SICAKLIKTA BERABER SİNERLENEN SERAMİKLER (LTCC) UYGULAMALARINDA KULLANILAN ÇOK KATMANLI SERAMİKLERİN ÜRETİM VE ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Bu çalışmada, düşük sıcaklıkta beraber pişirilen seramiklerin (LTCC) uygulamalarında kullanmak amacıyla borosilikat camı/alümina kompozitler ve CaO-MgO-SiO₂ esaslı cam-seramik malzemelerin uygun kompozisyonlarının belirlenmesi, üretimi ve özellikleri üzerine çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla, öncelikle borosilikat esaslı cam malzemeye belirli oranlarda alümina ilavesi yapılarak kompozit bir malzeme elde edilmiştir. Yapılan DTA analizleri ile belirlenen sıcaklıklar dikkate alınarak sinterleme yapılmıştır. Farklı sıcaklık ve bekleme süreleri uygulanarak alümina ve cam arasındaki etkileşim ve alümina miktarının kompozit özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. XRD analizleri sonucunda borosilikat camı/alümina sisteminde kristobalit ve korund fazları ile az miktarda amorf yapı görülmüştür. Yapılan karakterizasyon testleri ile cam-seramik sistemin sinterlenme davranışı, nihai fiziksel, mekanik ve ısı özellikleri araştırılmıştır.

Diğer sistem ise CaO-MgO-SiO₂ esaslı (CMS) cam-seramik malzemelerdir. Bu sisteme ayrıca belirli oranlarda TiO₂ katkısı yapılarak etkileri de incelenmiştir. Hammaddeler ile farklı bileşimlerde karışım hazırlanıp ergitilmesi sonucu elde edilen camlar uygun boyutlarda öğütülmüştür. Kuru presleme yöntemi ile şekillendirildikten sonra uygun ısı işlemlerin etkileri çalışılmak üzere sinterleme yapılmıştır. Isıl işlemler sonrası elde edilen malzemelere uygulanan XRD analizleri sonucunda CMS esaslı cam-seramik sisteminde diopsit, akermanit ve amorf fazlara rastlanmıştır. TiO₂ katkısı içeren CMS sistemlerinde bu fazların yanı sıra ayrıca brokit fazı da gözlenmiştir.

Borosilikat camı/alümina kompozitlerde, alümina katkısı yapılmayan sistemde mevcut olan kristobalit fazının alümina katkısının artışı ile önemli oranda baskılanabildiği görülmüştür. Sinterlenme prosesi sırasında kristobalit fazı nedeniyle ortaya çıkan yüksek miktarlardaki genleşme ve küçülme davranışlarından kaynaklanabilecek distorsiyonlar, fiziksel ve mekanik özelliklerdeki bozulmalar belirli oranda giderilebilmektedir.

CMS esaslı cam-seramik malzemelerin üretimi sonucunda uygun sinterlenme sıcaklığı ve bekleme süreleri belirlenmiştir. Distorsiyonun en az olduğu ve porozite, yoğunluk gibi fiziksel özelliklerin en iyi olduğu kompozisyon belirlenmiştir.

Çok çeşitli malzemelerin kullanıldığı LTCC ürünlerde oldukça önemli olan ve geniş uygulama alanlarında kullanılabilmesi için genellikle $6-12 \times 10^{-6}$ 1/K olması beklenen ısı genleşme katsayısı değerleri, borosilikat camı/alümina ve CMS cam-seramik sistemleriyle de elde edilebilmiştir.

Yapılan tüm test ve analizler sonucunda en iyi özellikleri sağladığı belirlenen malzeme ve sinterleme koşulları kullanılarak nihai malzeme üretimi gerçekleştirilmiştir. LTCC prosesinde temel uygulamalardan biri de iletken bir metal pastanın yaş cam-seramik bünyeye uygulanarak seramik ve metal bileşenlerin birlikte sinterlenmesi işlemidir. LTCC uygulamalarında kullanılmakta olan iletken metaller genellikle Ag, Cu ve Au olup bu çalışmada Ag metali tercih edilmiştir.

İletken Ag tel toz karışımının içine gömülürken, Ag metal pasta, preslenmiş ham seramik numunenin üst yüzeyine elek baskı ile uygulanmış ve daha önceden belirlenen sinterlenme sıcaklığı ve bekleme süresi kullanılarak sinterlenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile seramik-iletken arayüzey etkileşimleri incelenmiştir. B15A/Ag ve CMS1/Ag sistemlerinin SEM incelemeleri sonucunda Ag ve cam-seramik arasında bir reaksiyon tabakası olmadığı, Ag telin bulunduğu bölgede herhangi bir çatlak veya kırılmaya neden olmadığı ve hava ortamında sinterlendiğinde oksitlenmediği görülmüştür. Sonuç olarak, 750°C'de 3 saat sinterlenen B15A/Ag ve CMS1/Ag sistemlerinin LTCC altlık malzemesinden beklenen özellikleri sağlayabildiği görülmüştür.

A STUDY ON THE PRODUCTION AND THE PROPERTIES OF MULTILAYER CERAMIC SUBSTRATES FOR LOW-TEMPERATURE COFIRED CERAMIC (LTCC)

SUMMARY

Low Temperature Cofired Ceramic (LTCC) have become an attractive technology for electronic components and substrates in recent years. These components and substrates are compact and light. They offer high speed and functionality for portable electronic devices such as mobile phones, personal computers used for wireless voice and data communication in rapidly expanding mobile network systems. For their wiring these LTCCs use metals such as Ag, Cu and Au. The ceramics used in LTCCs have lower dielectric loss than organic materials. LTCCs are especially suitable for the high frequency circuits required for high speed data communications. LTCC are progressively used in ceramic packaging of microelectronic components for telecommunication, automotive and medical applications. This is a promising technology and it has become increasingly attractive for high frequency applications. Much attention has been paid to the development of LTCC technology due to the increased demand for microwave and millimeter-wave applications such as front-end module for mobile phones, 3G cellular, wireless local-area networks and radar for automobiles. In the microelectronic packaging industry, LTCC substrates have been developed to satisfy the requirements of high signal propagation speed, good reliability and low cost.

LTCC is ceramic cofired with metal wiring at low temperature and its constituent materials are metal and ceramics. The typical metals for LTCCs are those with high electric conductivity (Ag, Cu, Au, etc.). It is necessary to cofire the ceramic material with these metals. So, extreme precision is required to keep temperatures below the melting point of the metal. To obtain a high sintered density with low temperature firing, it is common to add amorphous glass, crystallized glass, low melting point oxides and etc. to the system to enhance sintering. Glass and ceramic composite, crystallized glass, composites of crystallized glass and ceramic and liquid phase sintered ceramic are well-known types. LTCCs are made by combining ceramic insulating materials, conductor materials and other materials through numerous processes in cofiring. The materials and the processes used are interdependent. It is possible to achieve circuit boards and various types of high frequency passive components with the desired characteristics. Each material has its own required characteristics. In order to meet the demands for LTCC in high frequency applications, glass plus ceramics and glass-ceramics have been investigated. The glass-ceramics have several suitable properties that can be controlled for LTCC substrates, such as a low dielectric constant and an appropriate coefficient of thermal expansion (CTE).

Glass based low temperature cofired ceramics (LTCC) offer significant advantages, relative to polymer based packaging materials. Despite their remarkable thermal stability, they provide a low dielectric constant and dissipation factor, even at high frequencies. LTCC enable integration of wiring, passive components, mechanical and fluidic functions into compact 3D architectures which offers a variety of possibilities in manufacturing complex and reliable microsystems.

In this thesis, it is aimed to produce and investigate an appropriate material to be used in LTCC production. Experimental studies have been made in two different systems such as glass and ceramic composite and glass-ceramic. The studies have been made about appropriate compositions, production and properties of borosilicate glass/alumina composites and CaO-MgO-SiO₂ based glass-ceramic materials to be used in the application of low temperature co-fired ceramics (LTCC). For this aim, first of all, a composite material was obtained by addition of alumina to the borosilicate based glass material in specific ratios such as 0%, 5%, 10% and 15%. The composite materials were sintered according to the critical temperatures which were determined by DTA analysis. The interaction between the alumina and glass and the effect of the amount of alumina on the properties of composite has been investigated in this system by performing different temperatures and retention times. For the borosilicate systems, cristobalite phase, corundum phase and small amount of amorphous phase were determined in XRD analysis. The sintering behavior, final physical, mechanical and thermal properties of the composite system have been examined by various characterization tests.

CaO-MgO-SiO₂ based (CMS) glass-ceramic materials are the other system that were studied in scope of this thesis. Beside this, titanium dioxide was added in various amounts and its effect on the properties of system was examined. The glasses were obtained by melting the mixtures in different compositions in platinum crucible in an electrical furnace. Each melt was poured into cold water and frit was obtained. These frits were milled. After shaping of glass powders by dry pressing, pressed samples were sintered and the effects of the applied heat treatments on samples were studied. In XRD analysis, diopside, akermanite and small amount of amorphous phases were determined in CMS system. In addition this, also brookite phases were found in CMS system including TiO₂ additive. The appropriate temperature of firing and retention times have been determined at the end of the production of CMS glass-ceramic materials. The composition at which the distortion is minimum and the physical properties such as porosity and density are the best has been determined.

In borosilicate glass/alumina composites, it is observed that the cristobalite phase that exists in the systems, in which the alumina is 0 % by wt, can be suppressed by the increase of alumina addition. It was seen that, the crystallization of borosilicate glass in glass/alumina composite can be prevented by varying the alumina content in the glass matrix, by which the diffused aluminium ion change the structure of glass. When approximately ≥ 15 wt. % of alumina filler is added, the structure of glass changes enough to decrease the formation of cristobalite crystals. During the firing process, distortions and deteriorations at the physical and mechanical properties can be seen because of unacceptable behaviors like shrinkage and expansion which occurs because of cristobalite phase. Thermal expansion coefficient which is very important for the LTCC products and expected to be usually $6-12 \times 10^{-6}$ 1/K for the usability in the wide range of application areas is thought to be approached with this system.

After various test and analysis, the optimum firing temperatures and retention times for both systems were determined. These heat treatments have been applied in the next stage "sintering". One of the basic applications in the LTCC process is the firing process by applying a conductive metal paste to the green glass ceramic substrate. The conductive metals which are used in LTCC applications are usually Ag, Cu and Au. The Ag conductor has been preferred in this study. The conductive Ag metal wire and paste has been applied to the unfired ceramic substrate and this body was co-fired by using the pre-determined firing profile. The conductive Ag wire was embedded into unfired ceramic pellet and Ag paste was applied on this body by screen printing. After this stage, samples were "co-fired". The glass ceramic-

conductor interface interactions have been investigated with scanning electron microscopy (SEM). After the investigation of B15A/Ag and CMS1/Ag systems, these results were found; there is not a reaction layer in the interface region, Ag wire does not cause cracks or fracture. These samples including conductive metal was not oxidized in firing conditions in air. As a result, B15A/Ag and CMS1/Ag systems sintered by the heat treatment of 750 C-3 hrs. By this way, final sample from both system which were sintered in 750 C-3 hrs, were found to be met with the expectations from LTCC substrate materials.

1. GİRİŞ

Günümüzde cep telefonu ve benzeri iletişim araçlarına olan ilginin artmasıyla birlikte cep telefonu gibi kablosuz olarak görüntü ve bilgi aktarımı yapan tüm iletişim cihazlarının teknolojik yönden hızla gelişmekte olduğu görülmektedir. Aynı zamanda bunlar kendilerine yüksek frekans ve geniş bantlı teknolojilerde kullanılmak üzere geniş bir çeşitlilikte uygulama alanı bulmaktadırlar. Bu çeşitliliğin ve hedef kitlenin taleplerinin artmasından dolayı, fonksiyonel özelliklerde ürünler elde edebilmek için farklı malzemelerden faydalanılmaktadır. Örneğin, mobil bağlantı cihazları, bluetooth, GPS ve kablosuz internet ağı (wireless LAN) gibi çeşitli fonksiyonları bir arada bulunduracak şekilde donanmış, kullanım ve taşıma kolaylığı ve fonksiyonellik taşıyan dayanıklı ve güvenilir elektronik ürünlerin üretimi için günden güne yeni yöntemler keşfedilmektedir. Yüksek hızda bilgi iletişimini sağlamak için yüksek frekanslar, geniş bant uzunluğu ve yüksek frekanslarda kayıpların düşük olması ihtiyaçlarını karşılayan elektronik bileşenler ve altlıkların elde edilebilmesi çalışmaları devam etmektedir. Tek bir modül üzerinde entegre olarak pek çok bileşen bulundurmaya, dolayısıyla boyuttan ve maliyetten tasarruf edilmeye çalışılmaktadır. Mikro-Elektro-Mekanik Sistemler (MEMS) içerisinde yer alan çeşitli paketleme yöntemlerinden biri olan LTCC uygulamaları, son 10 yıldır oldukça revaçtadır. LTCC üretimi, kullanılabilecek alternatif malzemeler ve nihai ürün özellikleri sürekli olarak araştırılmaktadır.

LTCC'ler, seramik yalıtım malzemeleri, iletken malzemeler ve diğer malzemelerin, sayısız prosesle birleştirilmesi ve sonunda birlikte pişirilmesi yoluyla üretilmektedir. Kullanılan malzemeler (proses süresince kullanılan organik bağlayıcı reçine gibi malzemelerde dahil) ve prosesler birbirinden bağımsızdır. İlk olarak malzemeler ve prosesler arasındaki uygunluktan emin olduktan sonra istenen özelliklerde devre kartları ve değişik türde yüksek frekans pasif bileşenleri elde etmek mümkündür [1].

Her malzeme kendi ihtiyacı yönünde özelliklere sahiptir. Örneğin, seramikler, düşük dielektrik sabiti, düşük dielektrik kaybı, düşük ısıl genleşme, yüksek mukavemet, yüksek ısıl iletkenlik ve benzeri birçok özelliğe ihtiyaç duyar. İletken metaller yüksek iletkenlik özelliği sağlar. Bu ihtiyaçları buluşturabilmek için malzemenin kompozisyonu, hammadde tane boyutu, şekli ve saflığının kontrol edilebilmesi gereklidir. Buna ilave olarak, iyi karakteristiklere sahip olan ve bunları birleştirebilen

seramik ve iletken malzemelerin, şekillendirme, baskı ve laminasyon aşamalarından pişirilmesine kadar olan tüm prosesin gerektiği gibi tamamlanabilmesi için proses şartlarının en iyi şekilde belirlenmesi ve uygulanması çok önemlidir. Proses süresince, farklı malzemeler arasında herhangi bir fiziksel ve ya kimyasal uyumluluk görülmezse bir önceki proses şartlarına yada temelde kullanılan malzemelerin türlerine ve kompozisyonlarına dönüp incelemek gerekecektir. Yapılan çalışmalar, LTCC üretiminde kullanılan alternatif malzemelerin, cam, cam-seramik, cam/seramik kompozitler olması durumunda olumlu sonuçlar alınabileceğın ipuçlarını vermiştir.

Bu nedenlerle LTCC konusundaki çalışmalarda, kullanılan her bir malzemenin teknik özellikleri ile uygulanacak prosesin şartları çok dikkatli olarak seçilmelidir. LTCC malzemelerin ve üretim prosesinin geliştirilmesi günden güne devam etmektedir.

Diğer malzemelerle karşılaştırıldığında seramiklerin (LTCC'ler), yüksek frekans kaybı küçüktür. Bunlar, farklı malzemelerle kolayca birleştirilebildiğinden iletişim ağlarında kullanılan donanımlar için içerik malzemesi olarak en uygun adaydır. Gelecekteki donanımlar için küçük boyutlarda, yüksek frekans, yüksek entegrasyon ve çok fonksiyonellik özelliklerini elde etmek için LTCC'lerin karakteristiklerinin gelecek uygulamalarla uyum sağlayabilmesi için ileriki gelişmelerin tasarlanması gerekmektedir.

Yüksek frekanslı, daha küçük ve çok fonksiyonlu entegre pasif bileşenlerin ve gömülü pasif bileşenli devre kartlarının elde edilmesi için malzeme ve proses teknolojilerinin geliştirilmesi gerekmektedir [1].

LTCC sistemlerin uygulanmakta olduğu çeşitli alanlar; Kablosuz bağlantılar, Otomotiv, Optik uygulamalar, Sensörler, devre kartları (bilgisayar, telefon, vb.), Tıbbi uygulamalar, Çoklu çip modülleri, Bluetooth, GPS, Askeri uygulamalar, Radar anteni ve uzay uygulamaları olarak sıralanabilir [2].

Düşük sıcaklıkta birlikte pişirilen seramikler (LTCC) teknolojisi, yaklaşık 20 yıldır entegre devrelerin paketlenmesinde kullanılan çok tabakalı bir altlık olan "çoklu çip seramik modül"lerinde (MCM-C) kullanılmaktadır. İlk başlarda bu teknoloji daha çok, yüksek hacimli mikrodalga cihazların üretiminde kullanılmıştır. Son yıllarda LTCC, sensör ve aktüatör üretiminde de kullanılmaktadır. Bunun nedeni, çok iyi elektriksel ve mekanik özellikler, yüksek güvenilirlik ve kararlılık, üç boyutlu entegre mikroyapı üretmeye imkan vermesi olarak açıklanabilir. LTCC teknolojisi, hem düşük hacimli yüksek performanslı askeri ve uzay uygulamalarında hem de yüksek hacimli düşük maliyetli uygulamalarda (kablosuz internet, otomotiv endüstrisi) başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. LTCC teknolojisinin en büyük avantajlarından biri, düşük sıcaklıkta

birlikte pişirmenin sağlanabilmesidir. Kalın tabakalı malzeme üretmeye imkan vermektedir. Farklı elektriksel özelliklere sahip bu malzemelerin çeşitliliği, pakette iletken patikalardan ağ yapmak ve sensör, aktüatör, mikrosistem, soğutma ve ısıtma sistemleri gibi çeşitli elektronik bileşenleri tek bir modülde entegre etmek (bütünleştirmek) için kullanılmaktadır. LTCC yapısı gün geçtikçe daha gelişmiş (komplike) bir hale gelmiştir. Bu teknolojiyi kullanarak MEMS (mikro-elektro-mekanik sistem) ve MOEMS (mikro-opto-elektro-mekanik sistem) paketlerini üretmek mümkün olmaktadır [3].

2. CAM

2.1. Camın Tanımı

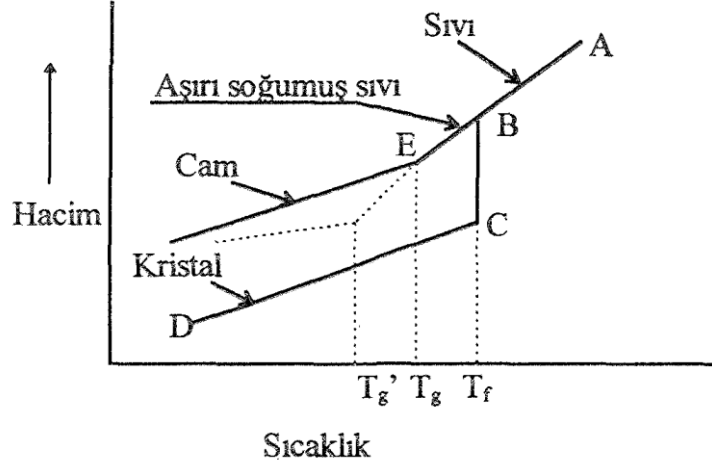
Camın, insanlar tarafından ilk olarak ne zaman kullanıldığı konusunda birbiriyle çelişkili birtakım iddialar bulunmasına karşın, ilk doğal camın çok eski zamanlarda işlendiği, insan yapımı camın ise ilk olarak M.Ö. 3000-4500 yılları arasında Mezopotamya ve Mısır'da üretildiği bilinmektedir. M.Ö. II. Yüzyılda bugünkü Suriye'de cam üfleminin keşfedilmesiyle camın günlük yaşamda kullanımı yaygınlaşmıştır. Romalılar döneminde önceleri sadece kap olarak kullanılırken daha sonra pencere yapımında da kullanılır olmuştur. Roma İmparatorluğu'nun çöküşünden sonra ise Bizanslılar ve Araplar cam üretiminde öne çıkarken, Venedik X. Yüzyılın sonlarından itibaren önemli bir cam merkezi haline gelmiştir. Gün geçtikçe teknolojinin de ilerlemesiyle cam teknolojisinde hızlı gelişmeler olmuştur. Camla ilgili bilimsel çalışmalar ve bunların teknolojiye uygulanması ise 20. yüzyıl içerisinde gerçekleşmiştir [4]. Cam bilimi, Faraday ve sonrasında Zeiss, Abbé ve Schott tarafından (1881'de optik camların gelişimi) çalışılana kadar pek gelişme göstermemiştir. 1900 yılı ile birlikte bu araştırmacılar yaklaşık 34 element ile deneysel cam çalışmaları yapmışlardır. Günümüze kadar her ne kadar 70 civarında element denenmiş ve sadece üç ana ticari cam sistemi tüm cam üretiminin ağırlıkça % 99'unu oluşturur. Bunlar; soda kireç camı, kurşun kristal camı ve düşük genleşmeli borosilikat camı'dır. Yıllar içerisinde ihtiyaçlara paralel olarak cam kompozisyonları hedeflenen uygulama alanlarına uygun özellikleri taşıyacak şekilde çeşitlendirilmiştir [5].

Camların tanımlanması, gelişimlerine paralel olarak çeşitli şekillerde olmuştur. Bunlardan bazıları; "kristal olmayan katılar", "kristallenme olmaksızın bir sıvının katılaşması ile elde edilen malzemeler" ve "kimyasal bileşime bakılmaksızın bir sıvının aşırı soğutulması ile elde edilen bütün amorf katılar" şeklindeki genel ifadelerdir [4]. ASTM tarafından cam, "kristallenme olmaksızın rijit koşullara soğutulmuş inorganik ergime ürünü" olarak belirtilmiş ve camla ilgili resmi bir tanımlama yapılmıştır [6,7]. Son zamanlardaki bilim ve teknolojiye gelişmeler, camların sadece ergitme-soğutma yöntemiyle üretilmediğini; sol-jel, reaktif püskürtme, buhar biriktirme gibi metotlarla da camların elde edilebileceğini

göstermiştir [4, 7-9]. Bu yöntemlerle üretilen camlar, ergitme-soğutma yöntemi ile elde edilen camlarla aynı kimyasal bileşime ve genellikle aynı özelliklere sahiptirler [7]. Buhar biriktirme yönteminde soğuk bir altlık üzerinde CVD veya PVD yöntemleri ile buhar biriktirme yoluyla cam üretilebilmektedir. Bu yöntem daha çok camsı ve kristalin elektronik ince film üretiminde kullanılır. Diğer yöntem, sol-jel prosesi olarak bilinir. Bu yöntemde, sıvı kimyasal bir çözeltiden düzensiz bir seramiğin çökeltilmesi ve devamında bir camın yoğunlaşması söz konusudur. Bu yöntemle elde edilen camların yapısı ve özellikleri, eriyikten elde edilen camlarınkinden farklı olabilir. Monolitik bir yapıyı gerektiren uygulamalarda, camların büyük bir çoğunluğu eriyikten cam elde etme prosesi ile üretilmektedir [8].

Organik camlara örnek olarak bazı polimerler gösterilebilir. Örneğin, polietilen ve polistren gibi polimerik organik bileşikler, etilen glikol ve gliserol gibi bazı basit organik bileşikler organik cam yapabilirler [10]. İnorganik esaslı camlar, camlaşma veya cam yapma özelliği gösteren SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_3 , SnO_2 gibi oksitlerden; As_2S_3 , Sb_2S_3 gibi sülfürlerden; BeF_2 , AlF_3 , ZnCl_2 gibi tuzlardan; KNO_3 - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ gibi nitratlardan; K_2CO_3 - MgCO_3 gibi karbonatlardan; Au_4Si , Pb_4Si gibi metalik bileşiklerden oluşabilir [4,7,10]. Bu örneklerden görüleceği gibi camlar geniş bir malzeme grubunu oluştururlar. Günlük yaşantımızda kullandığımız cam eşyalar (tabak, bardak, ampul, şişe, pencere camı) ve teknolojiye kullanılan cam malzemeler (teknik camlar, cam fiberler) oksit esaslı camlar olup, bu camlarda cam yapıcı özelliğe sahip olan SiO_2 daima ana bileşendir. Bu nedenle oksit esaslı camlar genellikle silikat camları olarak bilinirler [4,10,11].

Geleneksel olarak camlar, bir sıvının, kristalleşmenin engellenebileceği bir hızla soğutulması sonucu elde edilir. Dolayısıyla cam oluşumu, kristalleşmenin engellenmesi olarak ta tanımlanabilir. Prensipinde herhangi bir sıvıya, yeterli hızda bir soğutma uygulanarak camsı yapı elde edilebilir. Soğutma prosesi esnasında sıvı-katı faz dönüşümünün dolayısıyla fiziksel özelliklerde değişimin gerçekleştiği nokta cam geçiş sıcaklığı (T_g) olarak ifade edilir. Bu sıcaklığın üstünde kristalleşmenin yer alabileceği ergime sıcaklığı (T_m) bulunmaktadır. Camlar, kristalin malzemelerden farklı olarak keskin bir ergime noktası göstermez ve kademeli olarak yumuşarlar. Nihai olarak ta sıcaklığın sürekli artması ile devamlı olarak düşüş gösteren viskoziteden dolayı akışkan hale gelirler [8]. Camlaşma özelliği taşıyan bir malzemenin kristalin, amorf ve sıvı durumda hacim-sıcaklık diyagramı Şekil 2.1'de verilmiştir [10].



Şekil 2.1 : Camlaşma özelliği gösteren bir malzemenin hacim-sıcaklık ilişkisinin şematik gösterimi [10].

Bu grafikte eğrinin eğimi, hacimsel genleşme katsayısı ($\alpha = \partial V / \partial T$) ile ilgilidir. T_m nin altında sıvı olduğunda $T_g - T_m$ arasında aşırı soğutulmuş sıvı ortaya çıkar. Bu grafikte, bir camsı hale geçiş görülmekte olup yapısal yeniden düzenlenmeler bir süre sonra durmakta ve katı hale geçiş gerçekleşmektedir [8].

Sıvının başlangıçtaki A konumundan itibaren soğutulması sırasında sıcaklığın lineer ve sürekli olarak (A-B) azalması ile hacminde de sürekli bir küçülme görülür. Bu hacim küçülmesi, kristallenmenin başladığı T_f ile temsil edilen katılaşma noktasına kadar devam eder. Soğutma sırasında hacimdeki bu küçülme, hem sıcaklığın düşmesiyle daha kompakt olan sıvının yapısındaki değişikliklerden hem de atomik titreşimlerin genişliğinin azalmasından dolayı gerçekleşir. T_f sıcaklığında sıvıdan daha yoğun olan kristal fazın ortaya çıkması ile (ortamda çekirdekler mevcut ise) hacim, B-C hattı boyunca çok belirgin bir şekilde küçülür ve yoğunluk artışı meydana gelir. T_f sıcaklığının altında soğutmaya devam edildiğinde düz bir hat boyunca (C-D) hacimsel küçülme daha düşük bir hızda devam eder. Eğer soğuma hızı yeterince yüksek ise ve sıvı aşırı soğutulursa T_f sıcaklığında kristallenme meydana gelmez, B-E aralığında aşırı soğutulmuş sıvı oluşur. Aşırı soğutulmuş sıvının hacmi B-E hattı boyunca azalmaya devam eder ve aynı zamanda viskozite E noktasına (T_g sıcaklığına) erişilene kadar artar. Hacim-sıcaklık eğrisinin eğiminde değişimin meydana geldiği bu sıcaklık (T_g) "cam geçiş sıcaklığı" veya "dönüşüm sıcaklığı" olarak isimlendirilir. Malzeme yalnızca T_g sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda cam özelliği taşır. T_g sıcaklığındaki viskozite çok yüksek olup yaklaşık olarak 10^{13} poise ($\text{poise} = 1/10 \text{ Ns/m}^2$) mertebesinde [7,10,12-15]. Bu viskozite değeri aşırı soğutulmuş sıvıdaki çekirdeklerin kristal şekline dönüşümünü sağlayacak yeniden düzenlenme için çok yüksektir [21]. T_g sıcaklığından sonra sıcaklığın azalması ile hacimsel

değişim yaklaşık olarak kristalin malzemelerde olduğu gibidir. T_g sıcaklığına karşılık gelen E noktasının konumu soğuma hızına bağlı olarak değişir. Bu nedenle E noktasını (veya T_g sıcaklığını) sabit bir nokta olarak değil, "dönüşüm aralığı" olarak tanımlamak daha doğrudur [7,10,12-15].

Cam oluşum prosesi, viskozitenin sürekli değişimi ile karakterize edilir. Viskozite, zaman ve sıcaklıkla değişir [7]. Camların viskozite-sıcaklık arasındaki ilişki birkaç yönden oldukça önemlidir. Örneğin, bir camın ergimesi sırasında, düşük bir viskozite eriyikte gaz kabarcıklarının hızla yükselmesini ve bu sayede cam içerisinde kabarcık kalmamasını sağlar. Ayrıca camın şekillendirilmesi sırasında düzensiz soğumanın bir sonucu olarak ortaya çıkan gerilimlerin giderilmesi için uygulanan tavlama işleminde cam yeterli bir viskoziteye getirilerek içindeki gerilimi dışarı atılarak distorsiyona uğramaması sağlanır. Kontrollü şartlar altında çekirdeklenme ve kristalleşme kademelerini içeren cam-seramik yapımında en uygun ısıl işlemin seçimi, yine camın viskozite-sıcaklık karakteristiğine göre yapılmaktadır [8].

Viskozitenin sıcaklığa göre değişimi genellikle aşağıdaki denklemle verilmektedir [7]:

$$\eta = A \exp(E_c/RT) \quad (2.1)$$

Denklemde A cam için sabit bir değer, T sıcaklık (K), R gaz sabiti ve E_c viskoz akış aktivasyon enerjisidir. Camlarla ilgili bazı önemli viskozite değerleri aşağıda verilmiştir [8,9,12,15].

- Erime bölgesi: $\eta = 10^{1,5}-10^{2,5}$ poise (cam harmanının tamamen eridiği ve camın hazırlandığı sıcaklıktaki viskozite)
- Damla noktası: $\eta = 10^3$ poise (camı şekillendirmek için alınan damlanın viskozitesi)
- Çalışma aralığı: $\eta = 10^4-10^8$ poise (şekillendirmenin başladığı viskozite)
- Akma noktası: $\eta = 10^5$ poise (camın bir yüzeyde akmaya başladığı nokta)
- Sinterleşme noktası: $\eta = 10^6$ poise (cam parçalarının birbirine yapıştığı nokta)
- Yumuşama noktası: $\eta = 10^{7,65}$ poise (standart çap (0,5-1 mm) ve uzunluktaki (220 mm) cam elyafın kendi ağırlığı ile uzunluğunun 1 dakikada 1 mm arttığı sıcaklık)
- Tavlama noktası: $\eta = 10^{13,4}$ poise (camdaki gerilmelerin 15 dakika içinde kalktığı nokta)

- Gerilme noktası: $\eta = 10^{14,6}$ poise (camdaki gerilmelerin 4 saatte kalktığı nokta)

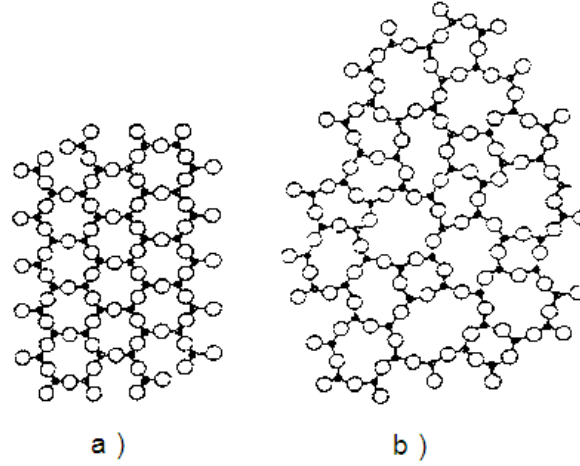
Camlaşma gösteren malzemelerin hacim-sıcaklık-viskozite ilişkileri göz önüne alınarak camları "sıvı halden soğutma esnasında herhangi bir sıcaklıkta birden fazla faza ayrışma ve kristalizasyon gibi süreksizlik göstermeyen, aynı zamanda soğumayla beraber viskozitesinde sürekli bir artış olan, düzensiz bir atom yapısına sahip amorf katı hal" şeklinde de tanımlamak mümkündür [12].

2.2. Cam Yapısı ve Oluşumu

Camların yapılarını açıklamaya yarayan birçok model ve yaklaşım geliştirilmiştir. Bunlardan en önemlisi, amorf bir malzemenin üç boyutlu yerleşimini açıklayan gelişigüzel ağ modelidir. Bu modele göre camlar, belirli bir simetrisi ve tekrarı olmayan üç boyutlu ağlar olarak görülür. Oksit esaslı camlarda bu tekrarı olmayan şebekeler oksijen polihedralarından oluşur. X-ışınları difraksiyonu ile camlarda periyodik ve simetrik yapının olmadığı gözlenmiştir. Camın yapısındaki oksit ağlarının gelişigüzelliği, camın kristal halden daha yüksek iç enerjiye sahip olmasına neden olur. Camlaşma olayı ile ilgili ilk teorilerden birini ortaya atan Zachariasen'in gözlemleri bu modeli desteklemektedir. Bu gözlemlerden bazıları aşağıda belirtilmiştir [1,8,9,13].

Şekil 2.2' de A_2O_3 türü bir oksitin, gelişigüzel ağ yapısı ve düzenli kristal yapısı arasındaki farklılıklar görülmektedir. Her iki durumda da yapılar AO_3 üçgenlerinden oluşmaktadır. Amorf yapılı malzemeler olan camların kristal malzemelerde görülen ve periyodik olarak tekrarlanan düzenli yapıları yoktur. Birkaç üniteden meydana gelen ve boyutları 100 Å 'un altında olan küçük kristalitlerin yapılarında yer almasına rağmen genelde kısa mesafeli düzen gösterirler [7-9,13].

Bağ açılarındaki küçük sapmalar x-ışınları difraksiyonunda kristal paternlerin elde edilemeyeceği kısa mesafeli düzene sahip periyodik olarak tekrarlanmayan gelişigüzel ağ yapısının oluşmasına yol açar. Örneğin SiO_2 camında Si-O-Si bağ açısındaki değişimler, yani gelişigüzelik değeri $\pm \% 10$ 'dur [8].



Şekil 2.2 : A_2O_3 türü oksitin iki boyutlu şematik gösterimi a) kristal yapı, b) gelişigüzel ağ yapısı [7].

Cam yapısının oluşabilmesi için ergime sıcaklığının altına hızlı bir şekilde soğutma yapıp, aşırı soğumuş sıvının kristalizasyonunun önlenmesi gerekir. Bu nedenle kristalizasyon hızı, cam oluşumunu kontrol eden önemli bir faktördür [16].

Camlaşan malzemelerde kristalizasyon hızı çok düşük olmalıdır. Eğer bir malzeme, camsı amorf yapıda katılaşması için yeterli hızda soğutulamaz ise kristallenme meydana gelir [4,17].

2.3. Cam Oluşum Kriterleri

Oksit esaslı malzemelerin cam oluşturma eğilimleri için değişik araştırmacılar tarafından önerilen teoriler şunlardır:

2.3.1. Goldschmidt teorisi

Goldschmidt 1926 yılında A, metal katyonu olmak üzere A_mO_n genel formülü ile ifade edilen bir oksit için camlaşma eğilimiyle iyonik yarıçaplar arasında bir ilişki olduğunu tesbit etmiştir. Cam yapıcı oksitlerde $R_A/R_o=0.2-0.4$ arasındadır. Oksit esaslı iyonik bileşiklerde iyonik yarıçapların oranı koordinasyon sayısını belirler. $R_A/R_o = 0.225-0.414$ arasında olduğunda koordinasyon sayısı 4 olmakta ve silikat camlarının çoğunda görülen ağ yapısını oluşturarak camlaşmayı teşvik eden tetrahedral yapı ortaya çıkmaktadır [4,14,15,18]

2.3.2. Zachariasen teorisi

Oksit esaslı camların camlaşma özelliklerini inceleyen Zachariasen, 1932 yılında bir oksidin cam yapabilmesi için bazı şartların yerine getirilmesi gerektiğini belirterek şu kuralları ortaya koymuştur [4]

1. Oksijen atomları ikiden fazla A katyonuna bağılı olmamalıdır.
2. A katyonu etrafındaki oksijenlerin sayısı düşük olmalıdır (3 veya 4).
3. Polihedralar birbiri ile kenar ve yüzeylerinden değil köşelerinden bağılı olmalıdır.
4. Polihedraların en az 3 köşesi diğerleri tarafından paylaşılmalıdır.

A_2O ve AO şeklinde formülleri olan oksitler bu kurallara uymadıklarından cam meydana getirmezler. Periyodik tablodaki I. ve II. Grup elementlerinin cam yapamaması bunu doğrulamaktadır. A_2O_3 oksitleri, eğer oksijenler her A atomu etrafında üçgenler oluşturacak olurlarsa; AO_2 ve A_2O_5 oksitleri, eğer oksijenler her A atomu etrafında tetrahedra oluştururlarsa ve AO_3 ile A_2O_7 oksitleri de, eğer oksijenler her A atomu etrafında oktahedra oluştururlarsa Zachariasen kurallarına uyarak cam meydana getirirler. B_2O_3 ve As_2O_3 yapısı üçgen ünitelerden (AO_3) meydana gelmiş camlar için uygun bir örnektir. SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_5 ise tetrahedral ünitelerden (AO_4) oluşmuştur [4,8,14,15,20].

2.3.3. Smekal'ın karışık bağlanma teorisi

Smekal'a göre kusursuz kovalent bağlar, kesin bir şekilde belirlenen bağ uzunluklarına ve bağ açlarına sahiptir. Bu durum, camda atomların gelişigüzel düzenlenmesi ile zıtlık teşkil etmektedir. Sabit ve rijit yönleri ile tamamen kovalent bağlar (elmasdaki C-C bağları) yönsele karaktere sahip olmayan tamamen iyonik veya metalik bağlardaki gibi düzensiz yapılara izin vermez. Oysaki karışık bağların varlığı camlarda olduğu gibi gelişigüzel düzenlenmeye yol açar. Bir malzemede karışık kimyasal bağlanmanın olması, cam oluşumu için gereklidir. Smekal karışık bağlanma ile camlaşan maddeleri aşağıdaki gibi üç gruba ayırmıştır [4,13,14].

- a) A-O bağlarının kısmen iyonik kısmen de kovalent olduğu SiO_2 , B_2O_3 gibi inorganik bileşikler,
- b) Zincir içerisinde kovalent bağlara, zincirler arasında ise Van der Waals kuvvetlerine sahip olan S, Se gibi zincir yapıları elementler,
- c) Molekül içerisinde kovalent bağ, moleküller arasında Van der Waals kuvvetleri olan geniş moleküller içeren organik bileşikler [4].

2.3.4. Stanworth teorisi

Stanworth 1946, 1948 ve 1952 yıllarında yapmış olduğu bir seri çalışmasında oksitler için, oksitin camlaşma kabiliyeti ve A-O bağının kovalentlik derecesi arasında kantitatif bir ilişki olduğuna dikkat çekmiştir. Pauling ise 1945'de iki

elementin elektronegatiflik değerleri arasındaki farklılığın bağın iyoniklik yüzdesinin bulunmasına yardımcı olduğunu ifade etmiş ve daha küçük farklılığın daha fazla kovalent karakterde bağların oluşumuna yol açtığını belirtmiştir. Çizelge 2.1'de elektronegatiflik değerleri arasındaki farka bağlı olarak iyonik bağ yüzdesinin değişimi verilmiştir [13]. Si ve O'nin elektronegatiflikleri sırasıyla 1.8 ve 3.5'dir. İki elementin elektronegatiflikleri arasındaki farklılık değeri 1.7'dir ve bu da Si-O bağının iyonik bağ yüzdesinin % 50 olduğunu belirtir [4].

Camlarda yaygın bir şekilde bulunan bazı elementlerin elektronegatiflik değerleri Çizelge 2.2'de verilmiştir. Stanworth'a göre elementler 3 grupta sınıflandırılmıştır. Birinci grupta tek başlarına ergitildikleri zaman camlaşan kuvvetli cam yapıcı elementler vardır. Üçüncü gruptaki elementlerin oksitleri, camlardaki gelişigüzel ağ yapısını modifiye edici oksitlerken, ikinci gruptaki elementlerin oksitleri de tek başlarına cam yapma özellikleri olmayan, ancak cam ağının oluşumunda yer alabilen ara oksitler'dir [4].

Stanworth kriteri bütün oksit camları için aynı sonuçları vermemektedir. Sb, Si ile aynı elektronegatifliğe (1.8) sahiptir. Fakat Sb_2O_3 camını elde etmek SiO_2 camına göre daha güçtür. Oksit camlarının dışında bu kriter pek geçerli değildir. Se-Se bağı tamamen kovalent iken, Se kolayca camlaşır. Ayrıca Be-F bağı % 80 iyoniktir ve BeF_2 kolayca cam yapabilir [4].

Çizelge 2.1 : Oksit esaslı camlarda elektronegatifliğe bağlı olarak iyonik bağ yüzdesinin değişimi [13].

İki elementin elektronegatiflikleri arasındaki fark	% iyonik bağ
0.2	1
0.4	4
0.6	8
0.8	15
1.0	22
1.2	30
1.4	39
1.6	47
1.8	55
2.0	66
2.2	70
2.4	76

Çizelge 2.2 : Oksit camlarda bulunan elementlerin elektronegatiflik değerleri [4,13]

1. Grup	2. Grup	3. Grup
B 2.0	Be 1.5	Mg 1.2
Si 1.8	Al 1.5	Ca 1.0
P 2.1	Ti 1.6 (1.5)*	Sr 1.0
Ge 1.8	Zr 1.6 (1.4)*	Ba 0.9
As 2.0	Sn 1.7 (1.8)*	Li 1.0
Sb 1.8 (1.9)*		Na 0.9
		K 0.8
		Rb 0.8

Stanworth'un 1948 yılında yapmış olduğu çalışmadan elde ettiği Çizelge 2.2'de verilen değerlerden (*) işaretli olanlar, 1960'da Pauling tarafından düzeltilmiştir [13].

2.3.5. Sun teorisi

Sun tarafından ileri sürülen kriter, oksitlerdeki tek bağ mukavemeti ile ilgilidir. Bir malzemede kristallenme, atomik yeniden düzenlenme sonucu meydana geldiğinden, kristallenme sırasında bazı bağların kopup yeniden düzenlenmeleri gereklidir. Bağlar ne kadar kuvvetli olursa, yeniden düzenlenme o kadar yavaş olacak ve cam oluşumu kolaylaşacaktır [4,13,14,18].

AO_x formülündeki bir oksitte A-O bağ mukavemeti, oksitin gaz halinde elementlerine ayrılması için gerekli olan enerji (E_d) değerleri yardımıyla bulunmaktadır. E_d değerlerinin kristalde veya camda A atomu etrafındaki oksijen atomlarının sayısına (koordinasyon sayısı) bölünmesi ile A-O bağının tek bağ mukavemeti hesaplanır [4,13,14]. E_d değerleri spektroskopik ölçümlerden elde edilir [4]. Hesaplanan bağ mukavemetleri Çizelge 2.3'de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde bağ yapıcı oksitlerin tek bağ mukavemeti değerlerinin modifiye edici ve ara oksitlere göre daha büyük olduğu görülmektedir [4].

2.3.6. Rawson teorisi

Sun tarafından ileri sürülen tek bağ mukavemeti yerine bağ mukavemeti ile ergime sıcaklığı arasında ilişki kuran Rawson kriteri daha doğru ve hassas sonuçlar vermektedir. Bu kriter gereğince Rawson parametresi olarak isimlendirilen bağ mukavemeti/ergime sıcaklığı oranı, bağların kopması için gerekli olan ısı enerjisinin bir ölçüsüdür [4].

Sun teorisi bütün AO_x formülündeki oksitler için geçerli değildir. Örneğin Sun teorisi CO_2 'e uygulandığında, C-O bağ mukavemeti 120 kcal/mol olmasına rağmen, CO_2 molekülleri cam yapmazlar. C-O bağ mukavemeti moleküller arası zayıf Van der Waals kuvvetlerine sahip CO_2 için cam oluşumunu karşılayamamaktadır [4,13,15].

Sun teorisine göre yüksek tek bağ mukavemetine sahip olan oksitler cam yapıcılar olarak kabul edilmiştir. Bu teoriye göre kuvvetli cam yapıcı olan SiO_2 ve aslında bir ara oksit olan ZrO_2 cam yapıcı oksit olarak kabul edilmiş olup, tek bağ mukavemetleri sırasıyla 106 ve 81 kcal/mol'dür. Rawson kriterinde esas alman tek bağ mukavemeti/ergime sıcaklığı oranı SiO_2 için 0.053 olup cam yapıcı oksit olmayan ZrO_2 için de yüksek ergime derecesinden dolayı 0.023'tür [4,15].

İyi bir cam yapıcı oksit olan ve çok zor kristallenen B_2O_3 'ün Rawson parametresi de yüksek olup 0.164 ile 0.122 değerleri arasında değişmektedir. SiO_2 ile karşılaştırıldığında bu durum çelişki göstermektedir ve Sun kriterinde olduğu gibi Rawson kriteri de bazı istisnalara sahiptir [4,13,15].

Çizelge 2.3 : Bazı oksitlerin ergime sıcaklığı, tek bağ mukavemeti ve Rawson parametresi arasındaki ilişki [4,13,14]

Oksit	Tek bağ muk. (kcal/mol) B_{A-O}	Ergime Sıc. T_m (K)	Rawson Parametresi B_{A-O} / T_e
B_2O_3	119 (B-O)	723	0.164
B_2O_3	89 (B-O)	723	0.122
SiO_2	106 (Si-O)	1993	0.053
GeO_2	108 (Ge-O)	1388	0.078
P_2O_5	88-111 (P-O)	843	0.104-0.131
V_2O_5	90-112 (V-O)	943	0.095-0.119
TiO_2	73 (Ti-O)	2123	0.034
ZrO_2	81 (Zr-O)	2923	0.023
MoO_3	92 (Mo-O)	1068	0.086
WO_3	103 (W-O)	1748	0.059
TeO_2	68 (Te-O)	1006	0.067
MgO	37 (Mg-O)	2913	0.013
CaO	32 (Ca-O)	2773	0.011
BaO	33 (Ba-O)	2193	0.015

Tüm bu teorilerin yanı sıra cam oluşumunu tamamen açıklayan bir teori bulunmayıp, geliştirilen tüm teorilerin belirli istisnaları vardır. Cam oluşum kriterlerinin incelenmesinde bu konu göz önüne alınmalıdır [4].

2.4. Cam Kimyası

Ticari cam üretiminde kullanılmakta olan oksitler, üç temel sınıfa ayrılır. Bunlar; ağ yapıcı oksitler, modifiye edici oksitler ve arayer oksitleri'dir [15,19].

2.4.1. Ağ yapıcı oksitler

Genelde cam yapıcı oksijen polihedraları, üçgen veya tetrahedralardır. Ergitme ve soğutma sonucunda bu polihedrayı yani camsı yapıyı oluşturan katyonlar, cam veya ağ yapıcı oksitler olarak adlandırılır. Bu oksitler, sürekliliği olan üç boyutlu rastgele ağ yapısı oluşturma kabiliyetindedir. Ağ yapıcı oksitlerden en temel olanları; başta SiO_2 olmak üzere B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_5 'tir [7-9,15,19].

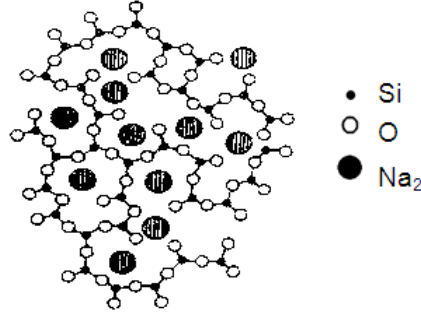
Sadece ağ yapıcı oksitler kullanılarak üretilen bir cam, sınırlı faydalar sağlayabilmektedir. Saf B_2O_3 camı, suya karşı dayanıklılık gösterememektedir. Sadece SiO_2 'den üretilen bir cam ise, kimyasal kararlılık, yüksek uygulama sıcaklığı ve ısı şok dayanımı yönünden değerlendirildiğinde ancak 1727°C üzerindeki sıcaklıklarda işlem gördüğünde bu özellikleri gösterebilmektedir. Bu nedenle, proseste ve özelliklerde değişiklik yapabilmek için modifiye edici oksitler ve arayer oksitleri kullanılmaktadır [15-19,21].

2.4.2. Modifiye edici oksitler

Modifiye edici oksitler tek başlarına cam yapamaz fakat camın ağ yapısını bozarak daha yoğun dizilmiş bir düzen oluştururlar. Bu oksitlerin iyonları gelişigüzel bir şekilde ağ yapısındaki tetrahedraların birleştikleri noktalardan içeri girerek yapıyı koparır ve arayer boşluklarına rastgele biçimde yerleşirler [4,7-9,19]. Bu oksitler belirli oranlarda kullanıldığında, nihai camın üretim şartlarını veya özelliklerini modifiye etme olanağı verirler. Bu modifikasyonlar, camın viskozitesinin düşürülmesi, ısı genleşme katsayısının artırılması veya ergime sıcaklığının düşürülmesi gibi düzenlemeleri içerebilir. Modifiye edici oksitlere örnek olarak, Na_2O , K_2O ve Li_2O verilebilir [15,19,21].

Alkali oksitler, çok etkili modifiye edicilerdir fakat bunun yanı sıra nihai camın kimyasal kararlılığı düşüktür. Kimyasal kararlılık, modifiye edici oksitlerden olan CaO katkısı ile büyük oranda geliştirilebilir. PbO , MgO , ZnO ve BaO gibi oksitler de modifiye edici oksit gibi davranabilir ve nihai ürünün bozulmasını önler [15,19].

Alkali iyonları yapı içerisinde gelişigüzel yerlere dağılırlar. Bu dağılım için en önemli kriter, elektriksel olarak toplam yükün sıfır olması koşuludur. Şekil 2.3'de sodyum-silikat camının şematik yapısı görülmektedir. Bu cam yapısında modifiye edici olarak kullanılan Na_2O 'daki Na^+ iyonları, yapı içerisinde rastgele boşluklara yerleşmiştir. Yapıya çok sayıda Na_2O 'nun girmesi durumunda bunların her biri Si-O bağlarını koparır ve tetrahedralardaki doymamış oksijen iyonları tarafından nötralize edilirler [4,7-9,15].



Şekil 2.3 : Sodyum-silikat ($\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$) camının şematik yapısı [7,19].

2.4.3. Arayer oksitleri

Arayer oksitleri, genel olarak tek başlarına cam yapabilme kabiliyetleri olmasa da cam ağ yapısına katılabilmektedirler. Bu oksitlere şartlı cam yapıcılar da denmektedir. Örnek olarak, Al_2O_3 , BeO , PbO , TiO_2 ve ZrO_2 verilebilir. Bu ara oksitler grubu, hem şebeke yapıcı hem de modifiye edici oksit görevini görebilmektedir [4,8,10,15-21].

Bazı ticari camlar ile çeşitli özel camların ağırlıkça yüzde bileşimleri Çizelge 2.4’de görülmektedir. İkincil bileşenler her zaman az miktarlarda kullanılmakta olup renk (geçiş metal oksitleri) veya üretim şartlarının (arsenik ve antimon oksitler) değişimi amacıyla kullanılırlar [19]. Tipik bir ticari camda, her sınıftan farklı oksit bileşenlerinin sayıları genellikle az olmaktadır.

Çizelge 2.4 : Genel ticari camlar ile çeşitli özel camların ağırlıkça yüzde bileşimleri [15-19]

	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	BaO	MgO	PbO	Fe_2O_3
Şerit Cam	72.5		1.5	13	0.3	9.3		3		0.1
Şişe Camı	73		1.0	15		10				0.05
Ampul	80.6		1.0	16	0.6	5.2		3.6		
Borcam	54.6	12.6	2.2	4.2		0.1		0.05		0.05
Cam Fiber	55.5	8.0	14.8	0.3	0.3	17.4		4.5		
Kristal	28				11.0				33	
Optik Cam				1.0	1.0				70	
Na cam fanus		36	27				27	10		

3. CAM-SERAMİK

3.1. Tanım ve Tarihçesi

Bir cam-seramik, başlangıçta cam olan bir maddeye belli aşamalarda çekirdekleştirici ilave edilerek ya da kendiliğinden çekirdekleşebilme kabiliyeti olan özel bir kompozisyon hazırlayarak çekirdek oluşturulması sonucu elde edilir [5,19].

Daha genel bir ifadeye göre cam-seramikler camların kontrollü kristalizasyonu ile elde edilen çok kristalli katılardır. Kristalizasyon, uygun camların uygun şekilde belirlenmiş ısı işleme maruz bırakılması sonucu söz konusu camın içinde kristal fazların çekirdeklenmesi ve büyümesi ile gerçekleşir [8,19]. Bu malzemelerde genellikle 1 μm dolayında ve 1 μm 'den daha küçük kristaller tüm malzeme hacminin yaklaşık % 50 ve daha fazlasını kapsamaktadır. Pek çok durumda kristalizasyon prosesi tamamen gerçekleşse de bazı durumlarda bu küçük kristallerin yanı sıra ısı işlem koşullarına ve camın bileşimine bağlı olarak kalıntı cam fazı da bulunmaktadır. Bu tanımlar, bazı genel özelliklerin avantajlarına ve daha detaylı olarak incelenecek önemli alanlara dikkati çeker [4,8,9,19,22-24].

Ana cam içinde çökelen kristallerin boyutlarının küçük olması cam-seramik malzemelerin tokluk, darbe dayanımı, aşınma gibi çeşitli mekanik özelliklerini iyileştiren en önemli etkidir. İstenilen büyüklüklerde ve düzenlerde kristal oluşumunu sağlamak için 1 cm^3 hacimde yaklaşık 10^{12} - 10^{15} çekirdek oluşumu gerekmektedir. Bu yoğunlukta ve çoklukta çekirdek sıklığı elde etmek için camın ergitilmesi ve şekillendirilmesi sırasında çekirdeklendirici olarak bilinen çeşitli katkıları kullanılır. Bunlardan en önemlileri TiO_2 , Cr_2O_3 , ZrO_2 ve P_2O_5 oksitleri, platin grubu metalleri, diğer asil metaller ve floritler olup bu katkıları; çekirdeklenme merkezi gibi davranarak camın kristalizasyonunda etkin bir rol oynamaktadır. Kristal fazların bu çekirdekler üzerinde büyümesiyle, kristalizasyon sırasında bir veya daha fazla sayıda kristal fazın çökmesi sağlanır. Bu büyümenin morfolojisi çeşitli biçimlerde (dendritik, çubuk, levha, spiral, lamelar, sferülit, epitaksal) olabilir [4,8,9,23-27].

Geleneksel cam şekillendirme yöntemleri (üfleme, presleme, çekme, haddeleme, ekstrüzyon, döküm) ile üretilen cam-seramik malzemelerde amaç, kullanılan çekirdeklendiriciler ile ısı işlemin sıcaklık ve süresinin optimize edilmesiyle, amorf

olarak üretilmiş camın mikroyapısında ince taneli ve düzenli dağılmış kristallerin elde edilmesidir [4,8,9,11,23-28].

Cam üretim teknikleri, nihai şekle en yakın malzemeyi elde etmeye ve yüksek hızda otomasyon uygulanmasına imkan vermektedir. Üretim yöntemi, sıfır poroziteye ve nihai ürün özelliklerinin yüksek oranda homojen olmasına neden olur. Bunun nedeni, üretim esnasında, ilk kademe ürünün eriyik halde olması ve sonraki çekirdeklenme prosesinin doğası gereğidir. Seramiklerle karşılaştırıldığında cam-seramiklerin üretim esnasındaki boyut değişikliklerinin oldukça küçük olduğu görülmektedir [5,19].

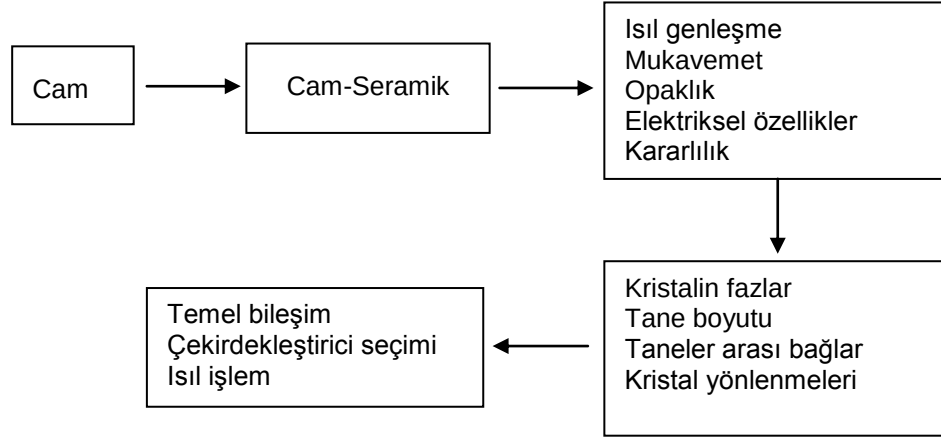
Yapılan çalışmalardan elde edilen tecrübelerle göre, cam-seramik üretimi ile pratik anlamda birçok faydanın sağlandığı görülmüştür. Prensip olarak, camsı halde soğutulabilecek kompozisyonlara sahip malzemeleri, seçkin bazı özelliklere sahip mühendislik malzemeleri haline getirmek mümkündür. Temel kompozisyon aşamasında yapılan tasarım ile seramiklere çeşitli özellikler kazandırılabilir. Bunlar; -20.10^{-7} - 200.10^{-7} aralığında ısı genleşme katsayısı, 6.10^7 - 10^8 N/m² aralığında mukavemet, her derecede şeffaflık, çözünübilirlikten inertliğe kadar kararlılık ve iletkenlikten yalıtkanlığa kadar tüm elektriksel özellikleri içermektedir [5,19]. Bazı durumlarda, diğer yöntemlerle elde edilemeyen yeni kristal fazlar da üretilebilmekte ve bu alanda yeni açılımlara neden olmaktadır [19,29].

Bir cam-seramiğin nihai özelliklerini etkileyen ve kontrol altına alınması gereken faktörler aşağıdaki gibi olup, Şekil 3.1'de özet olarak gösterilmiştir.

1. Kristal fazların özellikleri: Geleneksel seramiklerle karşılaştırıldığında kristallerin kendine özgü özellikleri malzemenin nihai özellikleri üzerinde oldukça büyük etkiye sahiptir. Bu durumda yapının etkisi daha az olacaktır.
2. Tane boyutu
3. Taneler arası sıçrama: Bu özellik tane boyutu ile birlikte ürünün nihai mukavemeti ve görünümü üzerinde baskın bir etkiye sahiptir.
4. Kristal yönelmesi
5. Kristalleşme yüzdesi ve kalıntı cam faz dağılımı: Cam-seramikler % 100 kristalin olabildiği gibi bazı uygulamalar için kalıntı cam fazına sahip olması da istenebilir [5-19]

Pratik cam-seramiklerin gelişimi yeni olarak kabul edilse de pek çok camın uygun bir sıcaklıkta yeterli sürede ısıtılması ile kristalleşebileceği uzun zamandır bilinmektedir.

Bu bilgi ilk olarak Fransız kimyager Réaumur'un (1739) camdan çok kristalli malzeme üretim denemelerine kadar uzanmaktadır. Réaumur, yapmış olduğu çalışmalarında cam şişelerin kum ve alçıtaşı karışımına gömülüp yüksek sıcaklıkta uzun süre tutulması halinde opak porselene benzeyen çok kristalli seramiğe dönüştüğünü göstermiştir. Bununla birlikte camı cam-seramiğe dönüştürme imkanına sahip olmasına karşın kristalleşme prosesini kontrol edebilme imkanına sahip değildi. Bu nedenle elde edilen ürünler düşük mekanik mukavemete sahipti [4,5,8,19]. Ancak Réaumur camları çok kristalli seramiklere dönüştürebilmesine rağmen, gerçek cam-seramik üretimi için gerekli olan kontrollü kristalizasyonu başaramamıştır. Uyguladığı tekniklerle elde ettiği malzemelerin düşük mekanik mukavemete sahip olup ısıtma işlemi sırasında distorsiyonlar meydana geldiği görülmüştür [4,8,28,30].



Şekil 3.1 : Cam-seramik üretiminde kontrol değişkenleri [5,19].

İstenen nihai ürünü elde edebilmek için cam bünye içinde sonrasında kristal büyümenin gerçekleşeceği birçok bölge oluşturmak gerektiği anlaşılmıştır. 1950'lere kadar bir gelişme görülme de bu yıldan sonra ABD'de Corning Glassworks ve devamında dünya çapında diğer kuruluşlar, uygun şartlar altında bir camın kontrollü kristalizasyonu ile çok kristalli seramiklerin üretilebileceğini göstermişlerdir [19,31]. Corning Glass Works'de yapılan araştırmalar cam-seramiklerin günümüzdeki gelişimine yol göstermiştir. Bu gelişmelerden elde edilen ilk önemli sonuç, ışığa duyarlı camların üretilmiş olmasıdır. Işığa duyarlı camlar az miktarlarda Cu, Ag veya Au metallerini içerirler. Cama uygulanan ısıtma işlemi süresince bunlar, çok küçük kristaller şeklinde yapıya çökerler. Bu işlemi hızlandırmak için, cam, ısıtma işlemine tabi tutulmadan önce ultraviyole ışıkla uyarılır. Uygun bir maske veya negatif kullanılarak selektif uyarma yapıldığında camda fotografik bir görüntü oluşturulabilir [4,8,28].

Daha sonraki gelişmelerde ışığa duyarlı camların, uyarılmış bölgelerde önceden mevcut kristaller üzerine daha ileri derecede kristal çökmesi ile

opaklaştırılabileceği gösterilmiştir. Ancak bu şekilde üretilen malzemelerde, ana yapının sadece küçük bir oranı kristal halde olduğundan gerçek anlamda cam-seramik malzeme olarak kabul edilmezler [4,8].

Corning Glass Works'de S.D. Stookey ışığa duyarlı olarak opaklaştırılmış camı ısıtılma prosesinde kullanılan normal sıcaklıktan daha yüksek bir sıcaklığa ısıtıldığında, ergime yerine camın çok kristalli opak seramiğe dönüştüğünü belirlemiştir. Bu malzemelerin mekanik mukavemeti ve elektrik yalıtkanlığı gibi diğer bazı özelliklerinin orijinal camdan çok daha yüksek olduğu görülmüştür. Camdan seramiğe dönüşüm, herhangi bir distorsiyon olmadan sadece boyutlarda küçük değişimlerle gerçekteşmiştir. Bu malzeme ilk gerçekte cam-seramik olarak kabul edildi. Burada, küçük metalik kristaller ana fazların camdan kristalizasyonu için çekirdeklenme merkezi etkisi göstermektedir. Çok sayıda çekirdeğin mevcut oluşu ve bunların homojen olarak dağılımı, kristal büyümesinin homojen bir şekilde ilerlemesini sağlamıştır. Oluşan kristal şebekesi, camın sıcaklığı yükseltildiğinde rijitliğini korumasını sağlar [4,8].

Işığa duyarlı metallerin camların kontrollü kristalizasyonunda çekirdeklerime katalisti olarak başarı ile uygulanması diğer tür çekirdeklenme katalistlerinin geliştirilmesi yolunu açmıştır. Bu yöntemler genellikle, çekirdeklenme merkezi etkisi gösteren kolloidal partiküllerin cam içerisinde çökeltilmesi ile ilgilidir. S.D. Stookey çekirdeklenme katalisti olarak TiO_2 içeren geniş bir bileşim aralığına sahip camları geliştirmiştir. Bu tip camlarda TiO_2 'in yanı sıra Cu, Ag ve Au gibi metaller de çekirdeklenme katalisti olarak kullanılmıştır. Camların kontrollü kristalizasyonunda metalik fosfatların kullanımı İngiltere'de Mc Millan ve çalışma arkadaşları tarafından bulunmuştur. Daha sonra yapılan çalışmalarda, değişik araştırmacılar tarafından cam-seramik üretiminde kullanılan çok değişik türde çekirdeklenme katalistleri bulunmuştur [4,8].

Yıllardır bilinen diğer bir konu da önemli sayıda camın tek faz olmayıp iki yada daha fazla sayıda farklı fazı (muhtemelen sadece mikro ölçekte) içerdiiğidir. Bu durum, bir cam-seramik üretiminde gerekli bir basamak olarak görülmektedir fakat yıllardır cam teknolojisi ile uğraşanlar için faz ayrışması içeren camın korozyon direnci gibi bir takım özelliklerinin kötüleşmesi problem olmuştur. Ancak bu durum çeşitli şekillerde avantaja çevrilebilmektedir. Örneğin borosilikat camından yüksek silika içelikli cam elde etmek için uygulanan Corning Vycor prosesinde [19,31] ve suyun desalination için mikroporoz membran üretiminde bu bir avantajdır [4,19,32].

Yıllardır camlarda faz ayrışması ile çekirdeklenme ve kristalleşme olayları hakkında pek çok şey anlaşılır hale gelmiştir [19,33,34]. Bu da malzemelerin sınır aralığını belirlemiştir çünkü hazırlanma şekli cam-seramikleri temsil etmektedir [19,35,36]. Günümüzde oldukça geniş bir aralıkta cam-seramik elde etmek mümkün olup gün geçtikçe yenileri eklenmektedir. Böylece birçok uygulamada kullanılabilecek özelliklere sahip malzeme üretimi ve kullanımı mümkün hale gelmiştir. Cam-seramiklerin gelişi, çok kristalli seramik malzeme aralığını genişleterek büyütmeyi ve sinter malzemeler gibi diğer seramiklerin uygulanamadığı kullanım alanları ortaya çıkarmayı sağlamıştır [19,28]

3.2. Cam-seramiklerin Bilimsel ve Teknolojik Önemi

Cam-seramiklerin araştırılması ve geliştirilmesi, aşırı soğutulmuş sıvıların çekirdeklenme ve kristalleşme çalışmaları ile yakından ilişkili olup ilgi alanı bu konu üzerine yoğunlaşmıştır. Bu tür araştırmalar için cam son derece uygun bir malzemedir. Zira cam benzeri sıvılar çok yüksek viskoziteye sahip olduklarından, çekirdeklenme ve kristal büyümesini kontrol eden difüzyon ile atomik olarak yeniden düzenlenme nispeten yavaştır. Sıcaklık düşürüldüğünde viskozitenin hızla yükselmesi nedeni ile hızlı soğutmayla kristalizasyonu durdurmak mümkündür. Böylece kristal büyümesinin çeşitli aşamaları ve gelişmeler, hızlı soğutma yapılarak klasik muayene yöntemleri ile izlenebilir. Kristal çekirdeklenmesi ve büyümesi çalışmaları, amorf faz ayrışması çalışmalarıdır. Bu konu, gerek amorf faz ayrışması olayının esasları açısından ve gerekse yapısal değişimlere eşlik eden cam özelliklerinin modifikasyonu ile ilgilidir. Ayrıca, faz ayrışmasının camın kristalizasyonu üzerindeki etkisi hem cam-seramiklerin üretimi hem de camın kararlılığı bakımından önem taşır [4,8,19,28].

Amorf halde üretilen geniş bileşim aralıkları, faz dönüşümlerinin farklı kimyasal çevrelerde incelenmesine olanak sağladığı için oldukça önemlidir. Kararlı ve yarı kararlı fazlarla katı çözeltilerin oluşumunu içeren birçok kristal tiplerinin gelişimi kontrollü şartlar altında araştırılabilir. Çünkü ergimiş cam, metal oksitler, belirli metaller ve tuzlarla diğer bazı bileşikler için iyi bir çözücü olduğundan, camda mevcut düşük oranlardaki bu bileşenlerin kristal çekirdeklenmesi ve büyümesi üzerindeki etkisi incelenebilmektedir. Bu çalışmalar, cam-seramik mikroyapıların gelişimi ile ilişkili olarak ilgi çekici bir araştırma konusudur [4,8,9,28].

Cam-seramikler, fiziko kimyasal etkiler hakkında yapılan çalışmalarda öneminin yanı sıra, belirli fiziksel özelliklerin incelenmesi için de uygun malzemelerdir. Bunlardan en önemli olanlarından biri, gevrek malzemeler için mekanik mukavemet

ve kırılma prosesinin araştırılmasıdır. Cam-seramiklerin bu tür çalışmalarda önemli olmasının bir nedeni, çok ince bir mikroyapıya sahip olabilecek şekilde üretilibilmeleri ve dolayısıyla geniş aralıkta çeşitli tiplerde kristaller içeriyor olmalarıdır. Diğer önemli bir olasılık ise, her bir kimyasal kompozisyon için kristalleşme derecesinin, amorf camdan tamamen kristal cam seramiğe kadar değişebilmesidir. Bu ikinci olasılık, sadece mekanik özelliklerin incelenmesi açısından değil aynı zamanda difüzyon prosesine bağlı özelliklerin incelenmesi açısından da ilgi çekicidir [4,8,9,28].

Cam-seramikler, malzeme bilimi alanında oldukça önemlidir. Bunun nedeni, diğer seramik malzemeler ile karşılanması mümkün olmayan çeşitli fiziksel özellikler sunmasıdır. Cam araştırmacılarına göre cam-seramiklerin gelişimi, cam yapım tekniklerinin uygulama alanlarını genişletmesinin yanı sıra yeni cam-seramik araştırmalarının cam kompozisyonu ve çeşitli tipte camların göreceli olarak kararlılıklarının araştırılması konularına yönelmesini sağlaması açısından ilgi çekmektedir. Bu bilgiler, geleneksel camların üretimi ve gelişimi konusunda önemli katkılarda bulunabilir. Geleneksel camlarda kristalografik içerik ve fiziksel özellikler arasındaki ilişki üzerine yapılan çalışmalar ilginçtir. Cam-seramik incelemeleri, mevcut kristal fazlar, kontrollü proses uygulanarak çeşitlendirilebildiği için ve aynı kimyasal kompozisyona sahip malzemeler farklı kristalografik kompozisyonlarda elde edilebiliyor olduğu için büyük öneme sahiptir. Cam-seramiklerde amorf fazın kimyasal bileşiminde ve oranında yapılan değişikliklerin ne gibi etkiler göstereceğinin araştırılabilmesi, bazı geleneksel seramiklerde amorf fazın, çeşitli özelliklerin belirlenmesinde önemli rol oynamasından dolayı önemlidir [4,8,9,28].

Teknolojinin gelişmesine paralel olarak cam-seramik malzemelerin üretimi ve kullanım alanlarında birçok araştırma yapılmaktadır. Çeşitli malzemelerin birbiriyle değişik oranlarda birleşimi ve çeşitli çekirdeklendirici katkıların ilavesi ile hazırlanabilen cam-seramik malzemeler, yeni kristal fazların ve değişik özelliklerde malzemelerin elde edilmesine olanak sağladığı için bilimsel çalışmalar açısından büyük önem taşımaktadır [4].

Cam-seramik üretim proseslerinde ilk adım olan camın hazırlanmasının ardından istenilen biçimdeki parçaları hazırlamak için şekillendirilir. Cam parçalara daha sonra çeşitli fazların çekirdeklenme ve büyümesini sağlayan kontrollü bir ısıtma işlemi uygulanmasıyla çok kristalli bir seramik ürün elde edilir. Bu metod, klasik seramiklerin üretim tekniğinden farklı olup, önemli bazı avantajlara sahiptir. Cam homojen koşullarda üretilbildiğinden, elde edilen cam-seramikte de kimyasal bileşim homojenliği kolayca sağlanabilir. İnce taneli ve porozitesiz bir cam-seramik,

homojen bir ana cam fazına uygulanan kontrollü ısıtma işlemi sayesinde elde edilir. İnce taneli yapı, yüksek mekanik mukavemeti ve iyi elektriksel yalıtım özellikleri sağladığından malzemeye önemli avantajlar kazandırmaktadır [4,8,11,28].

Cam-seramik prosesinin önemli bir özelliği, çok geniş bir kompozisyon aralığında kullanılabilir olmasıdır. Bu, ısıtma işlemde uygulanabilecek çeşitliliklerle birlikte, çeşitli kristal tiplerinin kontrollü oranlarda geliştirilebileceği anlamına gelmektedir. Sonuç olarak cam-seramiklerin fiziksel karakteristikleri, kontrollü bir şekilde geliştirilebilir ve bu durum, cam-seramiklerin pratikteki uygulama alanları üzerinde önemli etkilere sahiptir. Örneğin, cam-seramiklerin ısıtma genleşme katsayıları çok geniş bir aralıkta değişim göstermektedir. Böylece bir tarafta düşük genleşme katsayısı gösteren ve iyi derecede ısıtma şok direncine sahip cam-seramikler elde edilebilirken diğer tarafta sıklıkla kullanılan metallerle uyumlu olacak kadar yüksek ısıtma genleşme katsayısına sahip malzemeler elde edilebilmektedir [4,8,11,19,28,37].

Presleme, üfleme ve çekme gibi çeşitli cam şekillendirme proseslerinin kullanımı, geleneksel seramiklerin şekillendirilmesi için kullanılan tekniklere göre belirli avantajlara sahiptir. Çünkü cam, yüksek hızla üretim yapan otomatik makinelerle şekillendirilmeye uygun bir malzemedir. Genelde, ekstrüzyon ve sulu çamur dökümü gibi geleneksel seramiklerin şekillendirilmesinde kullanılan teknikler, cam şekillendirme yöntemlerinden daha yavaştır ve bir seramik gereç, şekillendirme sonrası çatlama ve bozulmaların önlenmesi için genellikle uzun süreli kurutma ve sinterleme işlemleri de görmektedir. Cam-seramik prosesinin avantajları, ince kenarlı çukur kapların ve bu tür küçük bölümleri içeren seramiklerin üretiminde açıkça görülmektedir. Bu tür seramik gereçler pişmeden önce çok kırılgandır. Oysa ki cam-seramik prosesinde ana cam malzemesi nispeten dayanıklıdır [8,19,28].

Camın cam-seramiğe dönüştürülmesi sırasında, boyutsal bir değişim meydana gelir. Fakat bu değişiklik az ve kontrol edilebilirdir. Böylece, cam-seramik parçanın boyut ve şeklinin kontrolü, zor olmamaktadır. Geleneksel seramiklerde boşluklu, karmaşık şekilli ve ince kesitli parçaların üretiminde bazı zorluklar vardır. Geleneksel seramiklerde, kuruma ve pişirme işlemleri sırasında önemli ölçüde küçülmeler (hacimce % 40-50) meydana gelir. Bu boyutsal değişimler beraberinde şekilsel bozulukları getirmektedir. Bunun sonucunda da nihai ürünün boyutlarının kontrolü cam-seramiklere kıyasla geleneksel seramiklerde daha zordur [8,19,28]. Cam-seramiklerin üretiminde ise yeterli bir akışkanlığa sahip camdan karmaşık şekilli parçaların dökümle elde edilmesi mümkündür. Dökümden sonra cama uygulanan kontrollü ısıtma işlemi sırasında meydana gelen boyutsal değişimler oldukça küçük olduğundan boyut kontrolü kolaydır. Cam-seramik proseslerinin avantajları özellikle

ince kesitli parçaların üretiminde daha belirgindir. Zira burada malzeme kesiti incedir ve sinterlenmemiş bu tip geleneksel seramikler kırılgan olup, cam-seramik prosesindeki ana cam parçalar nispeten daha sağlamdır [4,8,11,19,28].

Cam-seramik prosesi, yeni yöntemlerin uygulanmasına imkan veren belirli özel karakteristikler içerir. Malzemeler cam esaslı olduğundan ve cam eriyik haldeyken diğer malzemeyi ıslatabileceğinden dolayı metallerle daha kolay bağlanabilmektedir. Böylece, temel cam malzemesini uygun bir metal bağlamak ve bu kompozit parçayı camdan kristalin seramik malzemeye dönüştürmek mümkündür. Bu yöntem, geleneksel seramikler için kullanılabilen karmaşık ve pahalı ön işlem ile fırınlama prosedürlerini içeren proseslere göre çeşitli avantajlara sahiptir [8,19,28].

Son yıllarda, cam-seramiklerin mikroyapılarının kontrolündeki önemli gelişmeler sayesinde işlenebilir cam-seramikler ile ve yönlendirilmiş mikroyapıya sahip bulk ve fibröz cam-seramiklerin üretiminin geliştirilmesi mümkün olabilmektedir [4,8,11,19,23,28,38-40].

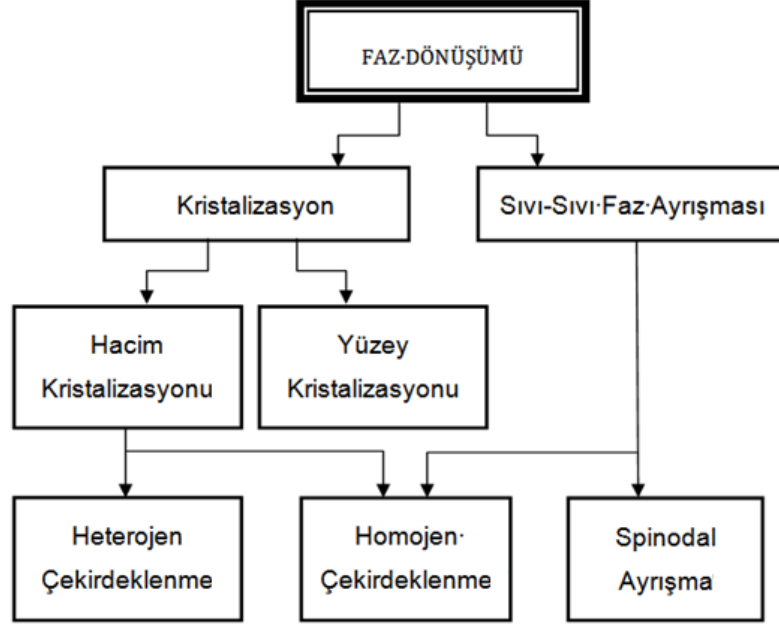
Cam-seramikler, çeşitli alanlarda ticari olarak öneme sahip malzemeler haline gelmiştir. Bu alanlara örnek olarak; tüketim ürünleri, vakum tüpü kılıfı, astronomik teleskoplar, uzay endüstrisi için radar tertibatı, metaller için koruyucu kaplama, mikrodalga radar tertibatı, mikroelektronik altlıklar, paketleme ve biyomalzeme uygulamaları verilebilir [8,19,28]. Örneğin cam-seramik kaplı metallerin üretilmesi de en önemli gelişmelerden biridir. Ergimiş durumdaki cam metallerle iyi bir bağ oluşturabildiğinden ve metal yüzeyini ıslatabildiğinden cam kaplı metallerin kontrollü kristalizasyonu ile koruyucu seramik kaplamaların elde edilmesi mümkündür [4,8,9,11,23,28].

Cam-seramikler, tasarım mühendislerine göre mevcut malzemelere ilave olan en kıymetli katkıdır. İnorganik ve ametal olmaları sayesinde yüksek sıcaklıkta kullanılabilme özelliklerini, yüksek oranda kimyasal kararlılık ve korozyon direnci özellikleri ile birleştirmektedirler. Cam-seramikler, özelliklerinin eşsiz bileşimi sayesinde bir çok özel mühendislik uygulamaları için ilgi çekici malzemelerdir [8,19].

Günümüzde cam-seramikler; metallere nazaran üstün aşınma ve korozyon dayanımı, camlara göre üstün tokluk ve darbe direnci özelliklerinden dolayı mutfak malzemesinden yer döşemesine kadar günlük kullanım alanlarının yanı sıra, füze başlığından teleskop aynasına, koruyucu seramik kaplamalardan uzay araçlarının radar cihazlarındaki kubbeler ve vücut protezlerine kadar sayısız ileri teknoloji alanlarında uygulamaya sahip malzemelerdir [4,8,9,11,23,28,40-43].

3.3. Camlarda Faz Dönüşümleri

Camlarda, kristalizasyon ve faz ayrışması olarak iki temel faz dönüşümü mevcuttur. Bu dönüşüm çeşitleri Şekil 3.2'de görülmektedir.



Şekil 3.2 : Camlarda görülen faz dönüşümleri [37].

3.3.1. Kristalleşme prosesi

Kristalizasyon, düzensiz sıvı yapısından düzenli latis kristallerinin elde edildiği bir prosestir. Bir başka deyişle, cam fazından bir veya daha fazla sayıda kristal fazın çekirdeklenip büyümesi olup, oluşan bu fazlar camın başlangıç bileşimi ile aynı veya farklı bileşimde olabilirler [4,8,14,23]. En basit haliyle, kristalizasyon, saf halde tek bir element yada bileşik eriyiği soğuduğunda gözlemlenir. Sıvıdan katı hale geçiş, verilen basınç için uygun olan ve donma noktası olarak bilinen bir sıcaklıkta gerçekleşir. Yapılan çalışmalar sonucunda, bir cam bileşiminin dönüşüm ve kristallenme sıcaklığı arasındaki fark ne kadar yüksek olursa cam oluşturma özelliğinin o derece iyi olduğu, kolay işlenebildiği ve ısı işlem ile cam-seramiğe dönüştürülmesinde daha kolay kontrol sağlandığı tespit edilmiştir [4,44].

Kristalizasyon prosesi ve hatta diğer faz dönüşümü prosesleri için de geçerli olan önemli bir gözlem şudur ki dönüşüm, ana cam fazından aynı anda oluşmamaktadır. Dönüşüm, farklı merkezlerden gelişmekte olup ilk oluşan en küçük kristal yada çekirdek üzerinde malzeme birikimi yoluyla kristal büyümesi gerçekleşir. Bu yüzden kristalizasyon prosesi iki aşamaya ayrılır. Bunlar, çekirdeklenme ve kristal

büyümesidir. İlk kısım kararlı bir çekirdeğin oluşumunu ve ikinci kısım ise çekirdeğin büyüyerek kristali oluşturmasını içermektedir [19].

Cam-atmosfer arayüzeyinde çekirdeklenen fazların büyümesi sonucu yüzey kristalizasyonu meydana gelir. Yüzey kristalizasyonunda kristallenen fazlar genellikle arayüzeye dik yönde büyürler. Hacim kristalizasyonunda kristal büyümesi malzeme içindeki çekirdeklenme merkezlerinde başlar ve bütün hacimde kristalizasyon meydana gelir. Çekirdeklenmeyi başlatan merkezler yabancı maddeler ise "heterojen çekirdeklenme", camı oluşturan bileşenlerden biri ise "homojen çekirdeklenme" olarak isimlendirilir. Yüzey kristalizasyonu sadece cam yüzeyinde meydana geldiğinden camın iç kısımlarında kristalizasyon görülmemektedir. Buna karşılık hacim kristalizasyonunda tüm cam kütlesi kristalize olduğundan cam-seramiklerin üretimi açısından önem taşımaktadır [4,8,14].

3.3.2. Çekirdeklenme

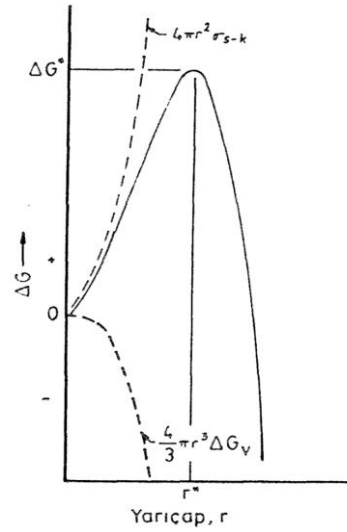
Çekirdeklenme, normalde sıvı içinde mevcut olandan ziyade daha geniş aralıkta atomik düzenli bölgelerin oluşumunu içerir. Bu kararsız ara bölgeler embriyo olarak bilinir. Kararlı fazın büyük taneciklerine kendiliğinden gelişme yeteneği sağlayan kritik minimum boyuta sahip embriyolar ise çekirdek olarak adlandırılır. Çekirdeklenme, homojen ve heterojen olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Eğer saf bir fazdan ortaya çıkıyorsa homojen, bir arayüzeyde (örneğin içinde bulunduğu kabın duvarları, baloncuklar veya ikinci bir fazın tanecikleri) oluşuyorsa heterojen çekirdeklenme olarak adlandırılır. Cam malzeme, homojen çekirdeklenme için yüksek enerji bariyeri olmasından dolayı oluşur. Cam-seramik oluşumunda heterojen çekirdeklenme çok önemlidir. Bu nedenle temel cam bileşimine çekirdeklenme katalistleri ilave edilir. Bu tür ajanların ilave edilmesini daha az deneysel olarak değerlendirmek ve sahip olması gereken özellikleri açıklamak için kantitatif olarak her iki çekirdeklenme mekanizmasını karşılaştırmak faydalı olacaktır [5,8,19].

3.3.2.1. Homojen çekirdeklenme

Bir sıvı hızlı soğutulduğunda bir kristal çekirdeğinin oluşması mümkündür. Bu iki değişiklik içerir. Bunlardan ilki sıvıdan katı faza dönüşüm ve ikincisi ise katı-sıvı arayüzey oluşumudur [8,19]. Camlarda sıvı fazdan itibaren meydana gelecek kristalizasyon diğer malzemelerde olduğu gibi çekirdeklerin oluşumu ve oluşan bu çekirdeklerin büyümesi aşamalarından oluşmaktadır. Klasik çekirdeklenme-büyüme teorisinde olduğu gibi, homojen çekirdeklenmenin meydana gelebilmesi için bu çekirdeklerin belirli bir "kritik boyuta" ulaşmaları gerekir. Bu kritik boyuta ulaşan

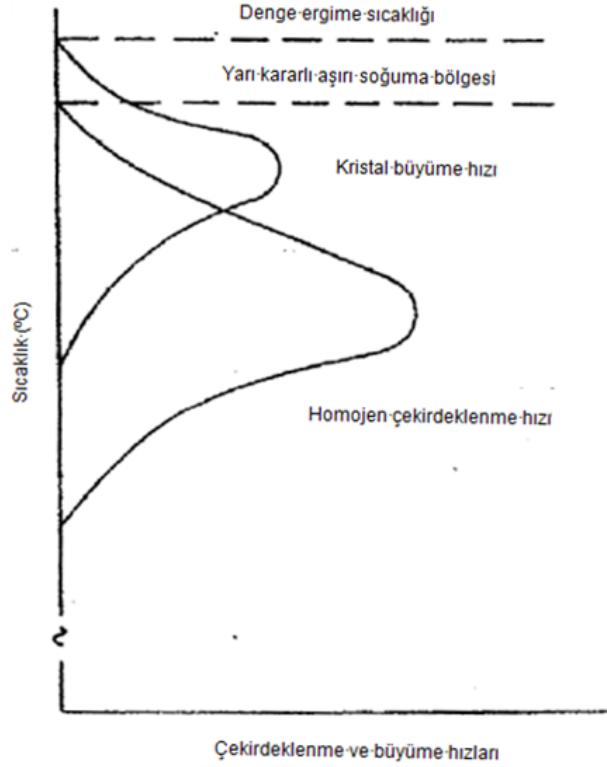
çekirdekler kararlılık kazanırlar ve kristal büyümesi bu çekirdekler üzerine taşınım sonucu gerçekleşir [4,14].

Eğer çekirdekler kritik boyutun altında kalırsa "embriyon" olarak isimlendirilir ve embriyonlar kararsız olup tekrar çözünür. Çekirdeği küresel olarak kabul ettiğimizde, embriyonun kararlı büyüyen çekirdeğe dönüştüğü kritik yarıçap değerinde serbest enerjideki artış maksimum değerini alır. Bu andan itibaren çekirdeğin büyümesi ile birlikte bu artış miktarı azalır ve negatife yani serbest enerji düşüşüne doğru gider. Bu durum Şekil 3.3'de görülmektedir [4,14].



Şekil 3.3 : Çekirdeğin büyümesi ile birlikte serbest enerjide meydana gelen değişim [14]

Tamman (1925), inorganik camları içeren hızlı soğutulmuş sıvılarda kristalleşme çalışmaları yaparak çekirdeklenme ve kristalleşme prosesine ilmine büyük oranda katkıda bulunmuştur [8,19]. Denge ergime sıcaklığının altında yarı kararlı bölge olarak ifade edilen bir bölge bulunduğunu ve bu bölgede, çekirdek oluşumunun tespit edilebilir hızda olmadığını göstermiştir. Bununla beraber, bu bölgede çekirdeklendirici kullanımı ya da eriyik aşılama yoluyla çekirdek oluşumu gerçekleştirilirse, kristal büyümesi görülebilir. Bu bölgenin altındaki sıcaklıklarda kristalleşme prosesi iki faktör tarafından kontrol edilir. Bunlar; çekirdek oluşum hızı ve kristal büyüme hızıdır. Cam oluşturabilen ve soğuma sırasında viskozitesinde hızla artış meydana gelen eriyikler, çekirdeklenme ve kristal büyümesinde maksimum hıza sahiptir. Bunun nedeni, düşük sıcaklıklarda viskozitenin yüksek olmasının, atomların yeniden düzenlenmesine ve çekirdeklenme ile kristal büyümesi için gerekli olan difüzyon işlemine engel olmasıdır. Buna göre, viskoz bir eriyiğin çekirdeklenme ve kristal büyümesi hızı için eğri Şekil 3.4'deki gibidir.



Şekil 3.4 : Viskoz bir sıvıda homojen çekirdeklenme ve kristal büyüme hızları.

Şekilde de görüldüğü gibi küçük kristallerden mümkün olan en yüksek sayıda üretmek amaçlanıyorsa çekirdeklenme, maksimum çekirdeklenme hızının ortaya çıktığı sıcaklıklarda ya da yakınında oluşmalıdır. Açıkça görüldüğü gibi, en uygun çekirdeklenme sıcaklığının seçimi, cam-seramiklerin üretiminde çok önemlidir.

Denge ergime sıcaklığının altında yarı kararlı aşırı soğuma bölgesi (T1-T2) oluşur. Bunun nedeni, çok küçük kristal çekirdeklerinin, bulk malzemeninkinden belirgin şekilde düşük ergime sıcaklıklarına sahip olmasıdır. Benzer olarak, çözeltide aşırı doymuş yarı kararlı bölge, büyük kristallerden ziyade küçük kristalitlerin yüksek çözünürlüğü sonucunda meydana gelir. Şekil 3.4'den görüldüğü gibi T3 sıcaklığı altında homojen çekirdeklenme, eriyiğin yüksek viskozitesinden dolayı sıfıra eşittir [4,14].

Kritik çekirdek boyutu sıcaklığa bağlı olup katılaşma noktasında sonsuzdur ve sıcaklık düştüğünde azalır. Homojen çekirdeklenmede r yarıçapında çekirdeklerin oluşumu ile sıvı-katı faz dönüşümünde serbest enerji değişimi;

$$\Delta G = -4/3\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma_{s-k} \quad (3.1)$$

ifadesinden bulunabilir. Bu ifadede serbest enerji değişimini meydana getiren iki terim vardır. İlk terim, $4/3 \pi r^3 \Delta G_v$ olup, $4/3 \pi r^3$ hacmindeki çekirdeğin oluşumu (kristal) sonucu meydana gelen serbest enerji değişimidir. İkinci terim ise, $4\pi r^2$

yüzey alanına sahip çekirdeğin oluşumu ile yüzey gerilimi (sıvı-kristal arayüzey enerjisi) σ_{s-k} nedeniyle meydana gelen enerji artışını temsil eder. Çekirdek yarıçapının (r) küçük olması durumunda yüzey gerilimi terimi baskın olur ve toplam serbest enerji değişimi (ΔG) pozitif bir değer alır (Şekil 3.3). Bununla birlikte yarıçap (r) arttıkça, birinci terim baskın olacak ve toplam serbest enerji değişimi (ΔG) negatif değer alacaktır. Başka bir ifadeyle, (3.1) denkleminde birinci terim ile sağlanan serbest enerjideki azalma, ikinci terime göre sağlanan artıştan daha büyük olduğunda (sonuç negatif çıktığında) toplam serbest enerji azalacağı için kristallenme gerçekleşecektir. Serbest enerjideki bu değişim r yarıçapındaki çekirdeğin boyutuna bağlı olduğu için, serbest enerjide düşme meydana getirecek r^* yarıçapındaki kritik çekirdek boyutu (3.1) denkleminde ΔG_v 'nin r 'ye göre türevi alınarak sıfıra eşitlenmesiyle bulunabilir;

$$d(\Delta G_v)/dr = -12/3 \pi r^2 \Delta G_v + 8\pi r \sigma_{s-k} = 0 \quad (3.2a)$$

$$r^* = 2\sigma_{s-k}/\Delta G_v \quad (3.2b)$$

Böylece, yarıçapı r^* 'den daha küçük olan embriyonlar ($r < r^*$) kararsız olup tekrar çözünecek iken, yarıçapı r^* 'den daha büyük olanlar ($r > r^*$) kararlı çekirdekleri oluşturacak ve büyüyeceklerdir. Kritik boyutta (r^* yarıçapında) çekirdekler mevcut olduğunda çekirdeklenmenin olması için aşılması gereken enerji engeli (sistemin toplam serbest enerjisinde meydana gelecek düşme) ΔG^* ile gösterilirse, bu değer (3.2b) denklemi ile bulunan kritik boyut değerini (3.1) denkleminde yerine koyarak bulunabilir [14,45];

$$\Delta G^* = -4/3 \pi (2\sigma_{s-k}/\Delta G_v)^3 \Delta G_v + 4\pi (2\sigma_{s-k}/\Delta G_v) \sigma_{s-k} \quad (3.3a)$$

$$\Delta G^* = 16\pi (\sigma_{s-k})^3 / 3(\Delta G_v)^2 \quad (3.3b)$$

Kristalizasyonun gerçekleşebilmesi için r^* boyutundaki kritik yarıçaplı çekirdeklerin oluşumu ile serbest enerjide ΔG^* değerinde bir düşme sağlanmalıdır. Diğer bir ifadeyle kararlı bir çekirdeğin oluşumu için gerekli minimum enerji "çekirdeklenme için termodinamik engel" olarak da isimlendirilmektedir [4,8-14,23].

Homojen çekirdeklenme hızının belirlenmesi için, kritik boyutlu çekirdeklerin gelişigüzel düzensiz değişim ile oluştukları kabul edilir. Çekirdeklerin oluşumunun ve boyut dağılımının düzensiz değişimlerle ilişkili olduğu varsayılır. Düzensiz değişimin kritik olduğu olasılık $\exp(-\Delta G^*/k_B T)$ ile orantılıdır ve dengede her bir birim hacim için kritik yarıçaplı (r^*) çekirdeklerin sayısı yaklaşık olarak $n \cdot \exp(-\Delta G^*/k_B T)$ 'dir [4,8,10].

Bir çekirdeğin büyümesi difüzyon mekanizması sayesinde bir veya birkaç birimin ilavesi ile gerçekleşir. Eğer çekirdek-matris arayüzeyindeki sıçrama, aktivasyon

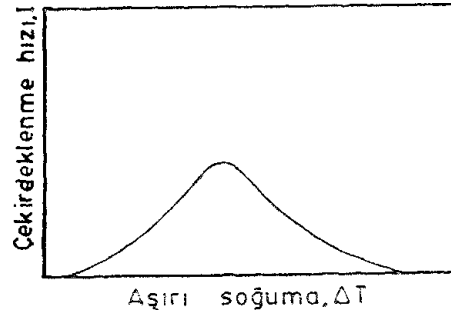
serbest enerjisi (ΔG_a) ile kontrol edilirse; birim hacimde meydana gelen çekirdeklenme hızı,

$$I = B \exp[-(\Delta G^* + \Delta G_a)/k_B T] \quad (3.4)$$

denklemini ile verilir. Bu denklemde ΔG_a terimi "çekirdeklenmeye karşı kinetik engel" olarak isimlendirilir. Denklemdaki k_B , Boltzman sabiti ve B ise genellikle $10^{41} - 10^{42} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ değerleri arasında değişen sabit bir sayıdır.

Çekirdeklenme hızının sıcaklıkla olan ilişkisi Şekil 3.5'de görülmektedir. Eğrinin durumu (3.4) denklemindeki $\exp$ ifadeleri yardımıyla anlaşılabilir. $\exp(-\Delta G^*/k_B T)$ denklemini liküdü sıcaklığında sıfır olacak ve aşırı soğuma miktarı ΔT arttıkça artacaktır. Daha fazla aşırı soğumalarda $(-\Delta G_a/k_B T)$ denklemini üstün olur ve bir maksimumdan geçtikten sonra soğumanın artması ile çekirdeklenme hızı azalır [14].

Homojen çekirdeklenme ile kristalizasyonun gerçekleşmesi için termodinamik ve kinetik engellerin aşılması gereklidir. Gerek camlarda ve gerek polimerlerde ergime sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda homojen çekirdeklenmenin sağlanması mümkün olmakla birlikte, endüstriyel üretim koşullarında sistemde heterojen çekirdeklenmeye neden olabilecek yabancı partiküller de hemen her zaman mevcuttur [8,9,11]. Birçok cam yapıcı sıvı aşırı soğutulduğu zaman homojen çekirdeklenme denklemlerine göre kristallenmez. Camlarda kristallerin homojen çekirdeklenmesi ile ilgili örnekler nadirdir. Bununla birlikte, baryum-silikat camları homojen çekirdeklenme gösterirler. BaSi_2O_5 bileşimindeki bir cam kendi kendine ve içten bir çekirdeklendirici ilavesi olmaksızın kristallenir [11]. Cam ve amorf polimerlerde çekirdeklenme ve büyüme hızının düşük olmasında kinetik engelin büyük bir öneme sahip olduğu açıktır. Metal ve alaşımların ve diğer inorganik malzemelerin sıvı durumdaki viskoziteleri düşük olup kolayca kristalleşirler. SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 gibi mükemmel cam yapıcı sistemlerde üç boyutlu şebeke yapısı vardır ve bu tür yapının akışkanlık özelliği zayıftır. Cam bileşimine girdiği zaman şebeke yapısını bozan oksitlerin kristalizasyona neden olmaları veya camlaşma özelliğini düşürmeleri bu şekilde açıklanabilir [8,14].



Şekil 3.5 : Çekirdeklenme ile aşırı soğuma (ΔT) arasındaki ilişki [14].

Homojen çekirdeklenme için tüm yabancı çekirdekler dışarıda bırakılmalıdır ki bu her zaman için anlaşılması zor bir durumdur [19].

3.3.2.2. Heterojen çekirdeklenme

Heterojen çekirdeklenmede çekirdek, yabancı bir katı (altlık) yüzeyi üzerinde oluşur. Altlık, kabın duvarı ya da sıvı içinde dağılmış katıdan gelişebilir. Eğer soğumakta olan bir sıvıya uygun bir altlık ilave edilirse çekirdeklenme için enerji bariyeri düşürülebilir. Bununla birlikte uygun altlığın seçimi oldukça önemlidir. Altlık, sıvı tarafından tamamen ıslatılabilmelidir. Fakat bu sadece bizim bildiğimiz kısmıdır. Burada kristal kimyası, bazen yönlenmiş aşırı büyüme olarak ta adlandırılan epitaksiyal büyüme şeklinde katkıda bulunur. Eğer soğumakta olan bir sıvıya, oluşması istenen kristaldeki atomik boşluk ve düzenlenmeler içeren düşük endeks düzlemine sahip tohum kristal ilave edilirse sıvı, yabancı çekirdek üzerinde kristalleşmeye başlar. Eğer yakın bir uyum yoksa sıvı kristalleşmez. Bu durumda tolerans metal sistemler için en az % 15, cam-seramiklerde ise % 8 civarındadır. Buna rağmen sadece altı latis boşluğundan sonra tam uyumsuzluk meydana gelecektir [12,19].

Aşırı doymuş çözelti veya aşırı soğutulmuş eriyik içinde önceden dahil olan yüzeylerin (koloidal inklüzyonlar, kap duvarı, vb.) etkisi, ΔG değerini azaltmak ve arayüzey enerjisini düşürerek homojen çekirdeklenme için gereken serbest enerjiyi azaltmaktır. Sıvı ve kristal faz arasında hacim serbest enerji değişimi, heterojen çekirdeklenme ve ne de difüzyon aktivasyon enerjisi (E) ile değişmemektedir. Heterojen çekirdeklenmenin önemli özelliği, heterojenlik ve çekirdeklenen faz arasındaki arayüzey geriliminin düşük olma zorunluluğudur. Böylece, katalizör yüzeyin etkisi, altlık-eriyik-çökelti bağlantısındaki temas açısının belirlenmesidir.

Heterojen çekirdeklenme ile ilgili olan değerlendirmeleri özetlediğimizde çekirdeklenme katalistinin etkinliğinin belirlenmesinde iki önemli kriterin olduğu görülmektedir. Bunlar; çekirdeklenme katalisti ve birincil kristal faz arasındaki arayüzey geriliminin düşük olma zorunluluğu ile kristal yapıların çok yakın olması zorunluluğudur. Böylece düşük endeks düzlemlerde uyumsuzluk % 15den fazla olmayacaktır [8,19].

Genel olarak, cam oluşum sistemlerinde kristalizasyon çoğunlukla her zaman heterojen çekirdeklenme ile oluşur. Genellikle bir dış yüzeyden veya bir iç baloncuktan veya başka bir süreksizlikten ilerler [19,46].

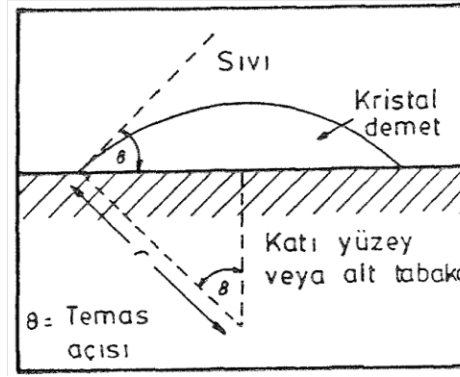
Camların kristalizasyonu heterojen çekirdeklenme sonucu daha hızlı ve kolay meydana gelmektedir. Bunun da nedeni sistemde hazır çekirdeklenme

merkezlerinin (yüzeylerinin) mevcut olmasıdır. Endüstriyel cam üretim koşullarında bu tür empüriteler hemen her zaman mevcut olup, ergimiş cam banyosu, oksit türündeki pek çok yabancı maddeyi çözme özelliğine sahiptir [4,8,9,11].

Heterojen çekirdeklenmede çekirdekler, yabancı bir katının yüzeyinde oluşurlar. Çekirdeklenmenin meydana geldiği katı madde (ait tabaka), camın konulduğu kabın duvarı veya sıvı içerisinde dağılmış olan bir katı olabilir. Şekil 3.6'da temas açısı θ olan ve bir katı yüzeyinde şekillenen kristal demeti görülmektedir. Oluşan bu demetin serbest enerji değişimi için (3.3b) denklemi aşağıdaki gibi olur.

$$\Delta G = V_d/V_m \Delta G_v + S_{s-k} \sigma_{s-k} + S_{k-a}(\sigma_{k-a} - \sigma_{s-a}) \quad (3.5)$$

Burada V_d , demetin hacmi; V_m , kristal fazın molar hacmi; S_{s-k} , sıvı-kristal arayüzeyinin yüzey enerjisi; S_{k-a} , kristal-alt tabaka arayüzeyinin yüzey enerjisidir. σ_{s-k} , σ_{k-a} , σ_{s-a} sırasıyla sıvı-kristal, kristal-alt tabaka ve sıvı-alt tabaka arasındaki arayüzey enerjileridir.



Şekil 3.6 : Katı alt tabaka üzerinde kristal demetin oluşumu [14].

Kristal demeti r yarıçaplı küresel bir şapkadır. Üç faz arasında statik bir dengenin ve ait tabakanın düzlem olduğunun kabul edilmesi ile aşağıdaki denklemler yazılabilir [14]:

$$\sigma_{s-k} = \sigma_{k-a} + \sigma_{s-k} \cos \theta \quad (3.6)$$

$$V_d = 4/\pi r^3 (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)/4 \quad (3.7)$$

$$S_{s-k} = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta) \quad (3.8)$$

$$S_{k-a} = \pi r^2 \sin^2 \theta \quad (3.9)$$

$$\Delta G^*_{het} = \Delta G^* f(\theta) \quad (3.10)$$

$$f(\theta) = (2 - \cos \theta + \cos^3 \theta)/4 \quad (3.11)$$

$$r^* = 2\sigma_{s-k} V_m / \Delta G_v \quad (3.12)$$

Burada $f(\Theta)$, alt tabaka ve kristal çekirdek arasındaki temas açısına (Θ) bağlı olan bir fonksiyondur ve $0 < \Theta < \pi$ için $f(\Theta) \leq 1$ 'dir. Heterojen çekirdeklenme için termodinamik engel, homojen çekirdeklenme için termodinamik engelden daha küçüktür ($\Delta G^*_{het} < \Delta G^*$). Termodinamik engel azalması 0 değerine bağlıdır. Tamamen ıslanma durumu için ($0 \approx 0$), $\Delta G^*_{het} \rightarrow 0$ olur. Bu, kritik çekirdek boyutunda ve aşırı soğuma bölgesinde önemli bir azalmayla sonuçlanır [4].

Aşırı soğumuş sıvılarda düz bir alt tabakadaki kararlı hal heterojen çekirdeklenme hızı,

$$I_{het} = n_s (kt/h) \exp [-(\Delta G^*_{het} + \Delta G_a)/kT] \quad (3.13)$$

denklemleri ile verilir. Burada n_s , sıvının her bir birim hacmindeki alt tabaka taneleri ile temasdaki sıvı atomlarının toplam sayısı; h , Planck sabiti; k , reaksiyon hız sabiti ve t , zamandır [4].

3.3.3. Kristal büyümesi

Camların kontrollü kristalizasyonu çekirdeklenme gibi kristal büyümesini de içerir. Mikrokristalin cam-seramik üretiminde bir sonraki proses çok kritik olduğu gibi büyüme prosesi de üretilen malzeme morfolojisinin belirlenmesinde kayda değer bir öneme sahiptir. Kristal büyümesi iki faktöre bağlıdır. Bunlardan ilki, düzensiz cam yapısının, büyüyen kristalin periyodik latisinde yeniden düzenlenebildiği hız ve ikincisi de faz dönüşüm prosesinde alınan enerjinin elimine edildiği hızdır. Bu ikinci hız, kristal cam arayüzeyinden ısı akışının hızıdır.

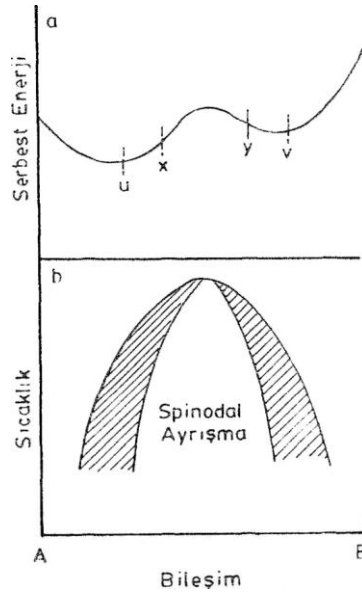
3.4. Faz Ayrışması

Cam yapıcı bazı sistemlere uygulanan ısı işlemleri kristal olmayan iki faz ayrışmasına neden olabilir. Bu faz ayrışması likidüs sıcaklığının üzerinde olursa "kararlı karışmazlık", likidüs sıcaklığının altında meydana gelirse "yarı kararlı karışmazlık" veya "cam içinde cam fazı ayrışması" olarak isimlendirilir. Faz ayrışmasının çekirdeklenme ve büyümeden önce meydana gelmesi durumunda kristalizasyon kinetiğinde önemli değişimler görülebilir. Cam-seramik malzemelerin üretimi açısından önem taşıyan cam içinde cam fazı ayrışması iki mekanizma ile meydana gelebilir:

- a) Çekirdeklenme ve büyüme mekanizması
- b) Spinodal faz ayrışması.

Birinci mekanizma kristallerin çekirdeklenme ve büyüme mekanizmasına benzer şekilde gerçekleşir. İkinci mekanizmada ise kristalizasyon için çekirdeklenmeye ihtiyaç duyulmaz. Faz ayrışmasının meydana geldiği bir ikili sistemde serbest enerji-bileşim ve bileşim-sıcaklık diyagramları Şekil 3.7'de gösterilmiştir.

Serbest enerji-bileşim diyagramında u ve v ile temsil edilen iki minimum nokta u-v bileşim aralığında faz ayrışmasının meydana geleceğini göstermektedir. Zira bu noktalardan çizilen ortak teğet, serbest enerjide faz ayrışması sonucu düşmenin görüleceğini ifade etmektedir. Sıcaklık-bileşim diyagramında iki kubbe görülmektedir. Bunlardan dıştaki kubbe serbest enerjinin sıcaklıkla değişimi sırasında u ve v noktalarının konumlarının geometrik yerini temsil eder. Sıcaklık düştüğünde iki minimum nokta birbirinden ayrılırken (aralarındaki mesafe büyüyüp, kubbenin genişliği artarken), sıcaklık yükseldikçe bu noktalar birbirine yaklaşırlar. Böylece u ve v noktalarının konumlarının sıcaklığa bağlı olarak değişmesi sonucu dış kubbe çizilmiş olur [4].



Şekil 3.7 : Camlarda faz ayrışmasının görüldüğü bileşim-sıcaklık-serbest enerji diyagramı [4,8].

İki minimum noktanın çakıştığı T_c sıcaklığında kubbenin tepesi oluşur (kritik sıcaklık). Serbest enerji eğrisinde x ve y ile gösterilen noktalar "büküm noktaları"dır. X ve y arasındaki bileşim aralığında serbest enerji-bileşim eğrisinin ikinci mertebeden diferansiyeli $\partial^2 G / \partial C^2$ negatiftir. Bu nedenle, bu bölgede bileşimdeki küçük değişimler serbest enerjide azalmaya neden olur. X-y aralığındaki bileşim değişimleri serbest enerjide düşme meydana getirdiğinden kararlı olup, büyüme eğilimi gösterirler. Bu bölge içinde meydana gelen faz ayrışması çekirdeklenmeye ihtiyaç göstermez ve "spinodal ayrışma" olarak isimlendirilir. Denge diyagramında

içteki kubbe, serbest enerji eğrisinde x ve y büküm noktalarının konumlarının sıcaklıkla değişiminin geometrik yerini oluşturur. T_c kritik sıcaklığında x ve y noktaları çakışırlar. İçteki kubbenin oluşturduğu spinodal faz ayrışması bölgesindeki çekirdeklenmeye ihtiyaç duyulmadan kristalizasyon meydana gelir. İç ve dış kubbeler arasında yer alan u-x ve v-y bileşim aralığında $\partial^2 G / \partial C^2$ pozitif olup, bu aralıkta bileşimde meydana gelen değişimler kararsızdır ve serbest enerjide artışa neden olurlar. Bu nedenle, u-x ve v-y aralığında bileşim değişimi sonucu oluşan çekirdeklerin kararlılık kazanabilmeleri için çekirdeklerin kritik boyut engelini aşmaları gerekir. Çekirdeklenme ve büyüme mekanizması ile spinodal faz ayrışması mekanizmaları arasındaki farklılıklar Çizelge 3.1'de görülmektedir.

Çizelge 3.1 : Çekirdeklenme ve büyüme mekanizması ile spinodal ayrışma arasındaki farklılıklar [4,8].

	Çekirdeklenme ve Büyüme Mekanizması	Spinodal Ayrışma
Fazların Bileşimi	Ayrışan fazın bileşimi çekirdeklerin oluşum aşamasından itibaren sabittir.	Denge durumuna ulaşmaya kadar bileşim değişir.
Fazlar Arasındaki Arayüzey	Fazlar arasında belirgin bir arayüzey vardır.	Arayüzey başlangıçta belirgin değil iken, ayrışmanın ileri aşamasında belirginleşir.
Morfoloji	Kristallen fazlar genellikle küresel şekillidir. Fazlar arası mesafelerde düzensizlikler vardır ve tanelerin birbiri ile temas derecesi düşüktür.	Büyüyen kristaller temas derecesi yüksek iğnesel şekillidir. Ayrışmanın meydana geldiği bölgeler düzgün bir şekilde birbirinden ayrılırlar ve tanelerin birbiri ile temas derecesi yüksektir.

Cam, Şekil 3.7'de verilen denge diyagramından da anlaşılacağı gibi, ayrışma sıcaklığının üstündeki bir sıcaklıkta soğutulması sırasında önce çekirdeklenme-büyüme mekanizması, daha sonra da spinodal faz ayrışması mekanizması geçerli olan bölgelerden geçirilmektedir. Bu nedenle, normal soğutma yapılan sistemlerde, faz ayrışmasının spinodal ayrışmadan çok, çekirdeklenme ve büyüme mekanizması ile meydana gelmesi beklenmektedir.

Camlarda kristalizasyondan önce faz ayrışmasının meydana gelmesi, camın kristalizasyon davranışını ve mikroyapısını önemli derecede etkileyebilmektedir. Ayrışan fazlar, daha sonraki kristalizasyon aşamasında heterojen çekirdeklenme merkezi etkisi gösterirler. Faz ayrışması gösteren camların kontrollü kristalizasyonu ile elde edilen ince mikroyapı, kısmen çekirdeklenme yoğunluğundaki artış, kısmen

de ayrışan fazların difüzyon aktivasyon enerjilerini yükselterek kristal büyüme hızını düşürmeleri sonucudur [14].

Sıvı-sıvı faz ayrışmasının endüstriyel bir uygulaması "Vycor" camının üretimidir. Vycor camı, 500 - 800°C arasında ısıtılma tabi tutulan ve yaklaşık olarak bileşimi % 8 Na₂O, % 20 B₂O₃ ve % 72 SiO₂ olan camdan yapılır. Vycor camının likidüs sıcaklığı 1100°C civarındadır. Bu camlarda faz ayrışması, biri silikaca diğeri de B₂O₃'ce zengin iki fazın oluşmasına yol açar. Seyreltik HCl ile işleme tabi tutulduğu zaman bu iki camın çözünürlük davranışları farklılık gösterir. Silikaca fakir faz kolayca çözünür ve silikaca zengin faz daima çözünmemiş olarak kalır. Böylece yüksek poroziteli saf bir silika camı elde edilir ve bu malzeme biyolojik eleklerin yapımında kullanılır [4,10,14].

3.5. Cam-seramik Prosesi

Cam-seramik üretimi, birkaç basamaktan oluşur. Bunlar, homojen bir camın hazırlanması, istenilen şekilde şekillendirilmesi ve kontrollü ısıtılma işlemi prosesi uygulanarak kristalleştirilmesi aşamalarından oluşur.

Bu basamaklardan ilki olan cam hazırlama işlemi için, istenen kompozisyonu oluşturacak hammaddeler homojen şekilde karıştırılır. Hammadde seçiminde dikkat edilmesi gereken en önemli noktalar; saflığı, fiyatı ve basit bileşimi olmasıdır. Ayrıca hammaddelerin hazırlanması, karıştırılması ve ergime dereceleri de göz önünde bulundurulması gereken faktörlerdir. Camın ergime ve işleme özellikleri ile cam-seramiğin fiziksel ve mekanik özellikleri cam bileşimi ile kontrol edilir. Küçük miktarlardaki safsızlıklar bile camların ve cam-seramiklerin özelliklerini etkileyebilir. Bu nedenle cam üretiminde kullanılan başlangıç malzemelerinin mutlaka yüksek saflıkta olması gerekir [11,29]

Hammadde karışımı uygun bir kaptaki kompozisyona bağlı olarak 1000-1700°C aralığında bir sıcaklıkta ergitilir. Kaliteli bir cam eldesi için yapılan rafinasyon ve homojenleştirme işlemlerinin ardından cam eriyiği, cam endüstrisinde kullanılan döküm, presleme, çekme veya suda soğutma (frit döküm) yöntemi gibi genel şekillendirme yöntemleriyle çalışılmaktadır.

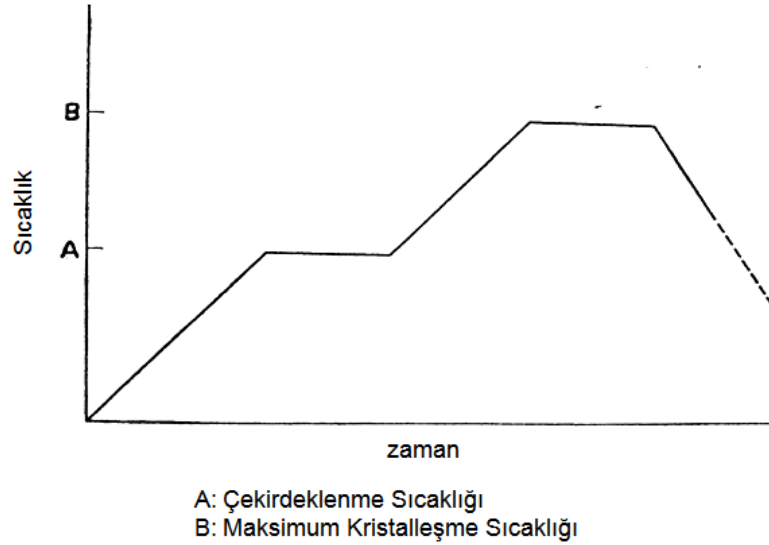
Cam-seramikleri oluşturan kompozisyonların pek çoğu silikat esaslıdır. Ergitilebilen ve sonradan bir cam seramiğin çok kristalli yapısına dönüşebilen kompozisyon aralığı da oldukça geniştir. En eski cam-seramikler, lityum silikat ve lityum alümina silikat kompozisyonu esaslı olmasına karşın, günümüzde pek çok alkalisiz malzeme üretimi mümkündür. Bu sayede, daha refrakter ve daha gelişmiş mekanik ve

elektriksel (özellikle dielektrik) özelliklere sahip bileşimler kullanılmaktadır. Tüm bu malzemeler için üretim yöntemleri, bulk cam şekillendirme tekniklerinden faydalanabilir veya malzemeler, sinter seramik üretiminde olduğu gibi toz yöntemi ile üretilir [19,28].

3.5.1. Bulk cam-seramik

Camlara şekil vermede kullanılan teknikler, cam-seramik üretiminde kullanılacak camların şekillendirilmesinde de kullanılmaktadır. En basit teknik döküm olup bunun yanı sıra; haddeleme, çekme, üfleme, presleme gibi tekniklerle levha, şerit, boru, tüp veya çubukların üretimi mümkün olmaktadır. Üretilen camlarda soğuma sırasında meydana gelen gerilmeleri gidermek için kristalizasyon ısıtılmasından önce gerilme giderme tavlama yapılır. Tavlama sıcaklığında camın viskozitesi 10^{12} - 10^{14} poise'dir [11,29].

Üretilen camı, orijinal özelliklerinden daha iyi özelliklere taşımak amacıyla Şekil 3.8'de verilen ısıtılma işlem karakteristiğine uygun olarak kristalleştirme prosesi uygulanır.



Şekil 3.8 : Cam-seramik ısıtılma işlemi genel karakteristiği [22,29].

Daha az ve kaba kristaller üretmek yerine, daha yoğun ve ince kristaller üretmek hedefi, ısıtılma işlemin çekirdeklenme kademesinde daha dikkatli ve kontrollü olunmasını gerektirir. Isıtılma süresince camın bileşimi, çökelen değişik kristallere bağlı olarak değişmekte ve pek çok durumda kristalizasyon, kalıntı cam fazının refrakterlik özelliğini arttırmaktadır. Isıl işlem sırasında ısıtılma ve soğutılma hızı çok önemlidir. Dikkatli bir şekilde kontrol edilmesi gerekmektedir. Isıl işlem sırasında oluşan bazı kristal fazların yoğunluğu, orijinal cam faza göre değişebildiğinden, cam ile kristal

fazlar arasında oluşan gerilmelerin cam-seramiklerde çatlama ve kırılmalara yol açmasını önlemek için hızlı ısıtmadan kaçınılmalıdır. Yavaş ısıtma sayesinde bu gerilmeler cam fazın viskoz akışkanlığı ile önlenir [29].

Bulk cam için kristalleşme eğilimi ve yeteneği, Şekil 3.4'de verilen çekirdeklenme ve kristal büyümesi eğrileri ile açıklanabilir. Bu eğri, bir camdaki homojen çekirdeklenme ve kristalleşme hızını göstermektedir. Denge ergime sıcaklığının altında yarı kararlı bölge olarak adlandırılan ve içinde çekirdeğin tespit edilebilir hızda oluşmadığı bir sıcaklık bölgesi mevcuttur. Bundan dolayı çok küçük kristal çekirdeği, bulk malzemeye göre önemli oranda düşük bir ergime sıcaklığına sahiptir. Yeterli büyüklükteki bir çekirdek aşılama ile sağlanıyorsa (heterojen çekirdeklenme), kristaller bu bölgede büyüebilir. Bu bölgenin altındaki sıcaklıklarda kristalleşme prosesi, çekirdek oluşma hızı ve kristal büyüme hızı ile kontrol edilmektedir. Şekil 3.4'de görüldüğü gibi sıcaklık düşerken çekirdeklenme ve kristalleşme hızları artar. Çünkü camın viskozitesinin artmasıyla birlikte çekirdeklenme ve kristal büyümesi için gerekli olan atomik yeniden düzenlenmeler ve difüzyon proseslerini engeller. Sonuçta, yine düşük olan sıcaklıklarda viskozite o kadar çok artar ki böylece çekirdeklenme ve kristalleşme prosesleri sona erer [19,28].

Genelde, çekirdeklenme ve kristalleşme eğrileri bir dereceye kadar çakışmaktadır (Şekil 3.4) ve bu durum büyük oranda bir sayıda çekirdek mevcut olduğunda kristal büyümesinin başlamasına izin verir. Böylece istenen ince kristal yapısının elde edilmesi mümkün olmaktadır. Eğer amaç, çok miktarda çekirdek üretmekten ziyade üzerinde aynı anda kristal büyümesinin başlayabileceği çok sayıda küçük kristal üretmek ise sıcaklık ve bekletme süresi oldukça önemlidir. Literatürde yapılan çalışmalardan görülmüştür ki çekirdek sayısının en yüksek miktarı, en yüksek çekirdeklenme hızı sıcaklığında ısıtılarak değil daha düşük sıcaklıkta ve uzun sürelerde bu sıcaklığı koruyarak geliştiği görülmüştür [19,47]. Bu koşullar altında, sonradan oluşan çekirdek sayısı yüksek olmasına rağmen çekirdeklenme başlamadan önce uzun bir başlatma süreci gözlemlenebilir. Bu nedenle, bulk camdan tatmin edici bir cam-seramik hazırlanması, cam kompozisyonunun ön deneylerle belirlenmiş kontrollü koşullar altında kristalizasyonuna bağlıdır. Bu sayede çok sıkı bir bağlanma, mikrokristalin yapı ve düzgün yüzey, çatlaksız ve hatasız bir cam-seramik elde edilebilir. Buna ulaşmak için genellikle camın, devamında kristal büyümesini sağlayacak veya camın içindeki yapısal düzenlenmeyi, istenen tipte kristallerin büyümesi yönünde etkileyecek bir bileşen içermesi gereklidir. Farklı çalışmalarda kullanılmış çeşitli çekirdekletiricilerin bir listesi Çizelge 3.2'de verilmiştir [19,48]. TiO_2 , P_2O_5 ve ZrO_2 gibi oksit

çekirdekletiriciler çalışılmış ve aynı miktarda denenmiş olan diğer çekirdekletiricilere göre iyi özellikler sağladığı için tercih edilmiştir [19,28,49,50].

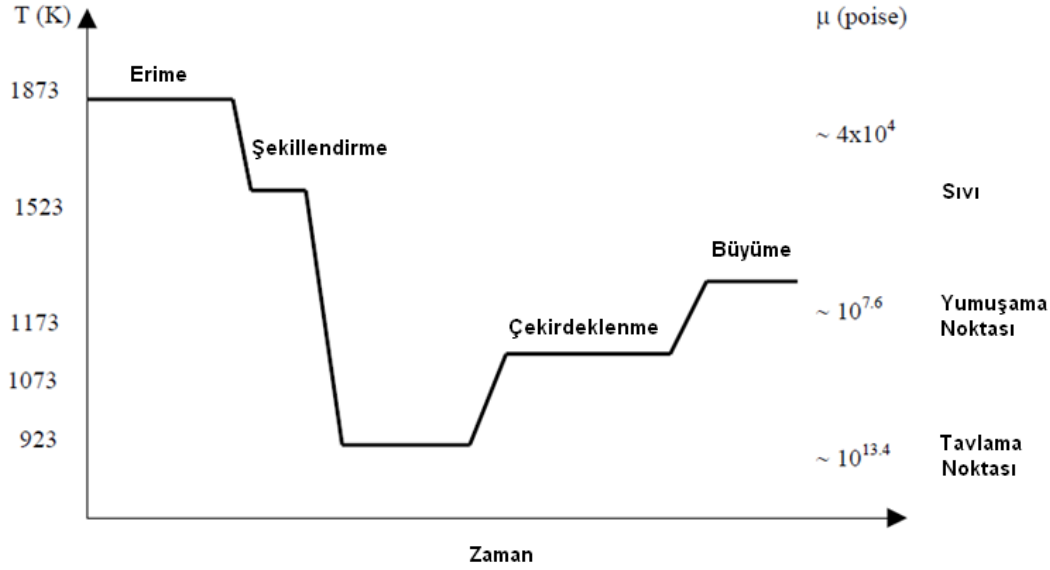
Çizelge 3.2 : Cam-seramiklerde kullanılan çekirdekletiriciler [48].

Metaller	Au, Ag, Cu, Pt
Tek çekirdekletiriciler	TiO ₂ , P ₂ O ₅ , ZrO ₂ , Fe ₂ O ₅ , V ₂ O ₅
Karmaşık çekirdekletirici	P ₂ O ₅ +TiO ₂ , P ₂ O ₅ +ZrO ₂ , P ₂ O ₅ +MoO ₃ , P ₂ O ₅ +WO ₃ , TiO ₂ +P ₂ O ₅ , ZrO ₂ +TiO ₂

3.5.1.1. Isıl işlem prosesi

Isıl işlemin amacı camı, orijinal cama göre çok daha iyi özelliklere sahip mikrokristalin cam-seramiklere dönüştürmektir. Yüksek bir mekanik mukavemete ulaşmak oldukça önemlidir. Mukavemetin artırılması, ince taneli bir mikroyapı ile sağlanabilir. Dolayısıyla amaç, birbirine iyi kenetlenmiş küçük boyutlarda çok sayıda kristal içeren bir cam-seramik üretmektir [29,51]

Isıl işlem prosesinin çeşitli kademeleri hakkında net bir fikir, Şekil 3.9'da cam-seramikler için verilen ideal ısıtma çevrimi ile elde edilebilir. Isıl işlem çevriminin farklı bölümlerinin daha detaylı düşünülmesi önerilmektedir. Bu sayede önemli çeşitli faktörlerin üzerinde durulabileceği belirtilmektedir. İstenen fazların kontrollü tane boyutlarında kristalizasyonu, iki aşamalı ısıtma uygulaması ile elde edilmektedir. Bunların ilki kristalitlerin çokça çekirdeklenmesi ve ikincisi ise kristallerin büyümesidir. Nesne, 1250°C'de liküid bölgesine yakın bir sıcaklığa karşılık gelen çalışma aralığı viskozitesinde (10⁴ poise) camdan oluşmuştur. Daha sonra cam nesne oda sıcaklığından çekirdeklenme sıcaklığına kadar ısıtılmıştır [51]. Genellikle uygulanan ısıtma hızı kristalizasyon prosesi kadar kritik değildir. Bu esas olarak, cam malzemedeki sıcaklık değişiklikleri sonucu çatlak oluşumuna neden olabilecek tehlikeli gerilimler nedeniyle sınırlandırılmıştır. En başta, camın kalınlığı uygulanabilecek ısıtma hızını belirleyecek olsa da camın ısıtma genleşme katsayısı da bu konuda rol oynayabilir. Düşük genleşme katsayılı camlar, yüksek genleşme katsayılılara göre yüksek sıcaklık farklılıklarından kaynaklanabilecek çatlaklara daha dayanıklıdır. Genelde, sağlam bir cam malzeme elde etmek için 2 ve 5°C/dak ısıtma hızları uygulanmakta olup ince camlar için bu hız 10°C/dak olabilmektedir.



Şekil 3.9 : Bir cam seramiğin ısıtım programı [51].

En uygun çekirdeklenme sıcaklığı genellikle, 10^{11} ve 10^{12} poise değerindeki viskozitelere karşılık gelen sıcaklık aralığında bulunmaktadır. Bu aralıktaki sıcaklık, deneylerle belirlenmektedir. İlk yaklaşım olarak, en uygun çekirdeklenme sıcaklığı cam geçiş sıcaklığı ve bu sıcaklığın 50°C üzerindeki sıcaklık arasındadır. Daha net bir tanımlama ise aşağıdaki yöntemle kullanılarak yapılabilir. Bir cam damlası, fırında ergitilerek hızlı ve kesin olarak sıcaklığı ölçülür ve ayarlanır ki böylece mikroskop altında incelenebilmektedir. Cam damlası, isteğe göre seçilen bir sıcaklığa soğutulur, birkaç dakika beklenir ve sonra camın en düşük liküdüs sıcaklığına (bir kaç farklı kristal fazı, camın kristallenmesi ile oluştuğu zaman bu, uygun bir sayıda liküdüs sıcaklığına sahip olacaktır) kadar tekrar ısıtılır. Eğer en düşük liküdüs sıcaklığına kadar tekrar ısıtma ile kristalizasyon oluşmazsa cam damlacık tekrardan tamamen ergitilir ve bir öncekinden biraz daha düşük bir sıcaklığa kadar soğutulur ve sonra tekrar ısıtılarak eğer varsa kristal oluşumu gözlemlenir. Bu prosedür, maksimum çekirdeklenme sıcaklığı belirlenene kadar devam eder. Camın çekirdeklenme sıcaklığında tutulma süresi genellikle 0,5-2 saat aralığında değişmekte olup daha uzun süreler bozunmaya neden olmamaktadır. Çekirdeklenme sıcaklığı ve tavlama noktası arasındaki herhangi bir sıcaklıkta çekirdeklenme oluşsa da çekirdeklenme için daha düşük sıcaklıkların kullanımı çekirdeklenmenin tamamlanma süresini büyük oranda arttırabilir. Bunun nedeni, sıcaklığın düşmesi ile viskozitede meydana gelen ani artış çekirdeklenme hızını büyük oranda düşürmesidir. Örneğin, $10^{13,4}$ poise viskozite değerine karşılık gelen tavlama sıcaklığında, 100 saatlik bir süre, çekirdekleştirici olarak TiO_2 içeren camların tatmin edici şekilde çekirdeklenmesini sağlayabilmek için

gerekebilmektedir. Çekirdeklenme prosesi ile ilgili olarak belirtilebilecek diğer önemli nokta, optimum mukavemete sahip bir cam seramiğin elde edilebilmesi için camın çekirdeklenme ısıtma basamağından önce maksimum çekirdekleştirici sıcaklık altındaki bir sıcaklıkta soğutulmasıdır. Bu sıkça olayların doğal akışında gerçekleşir. Malzeme camsı halde soğutulur, çekirdeklenme sıcaklığından düşük sıcaklıklarda tavlânır ve sonra oda sıcaklığına yavaşça soğutulur. Fakat bazı durumlarda kristalizasyon ısıtma işlem prosesi cam gerecin şekillendirilmesinden hemen sonra uygulanabilir. Bu durumda camın büyük ölçüde çekirdeklenme sıcaklığının altında soğutulması gerekmektedir. Bazı durumlarda gereken sıcaklık aralığı 100°C-300°C olabilmektedir. Bu sayede TiO₂ çekirdekleştiricisi içeren bir camın tatmin edici şekilde çekirdeklenmesi mümkün olabilmektedir.

Önceki paragrafta anlatılan prosedüre alternatif olarak çekirdeklenme için en uygun sıcaklık çekirdeklenme aralığında çeşitli sıcaklıklarda belirli zamanda (örn 1 saat) ısıtma işlem uygulanması ve kristal büyüme sıcaklığında tutulan bir fırına aktarılması ile belirlenebilmektedir. Önceden belirlenen bir zamandan sonra numuneler fırından çıkartılır. Numuneler etkili olarak hızlı biçimde soğutulur, böylece kristal büyüme prosesi engellenmiş olur. Optik ve elektron mikroskopları ile büyüme merkezleri ve ortalama kristal çapları belirlenebilmekte ve kullanılan çekirdekleşme sıcaklığına kuvvetle bağlı olduğunu göstermektedir.

Çekirdeklenme basamağını takiben cam sıcaklığı yeterince yavaş olacak şekilde kontrollü bir hızla kristal büyümesinin oluşumuna izin verecek şekilde arttırılmıştır. Bu sayede camın deformasyonu söz konusu olmayacaktır. Baskın kristal fazın liküdü sıcaklığına ulaşıldığında kristalizasyon hızla artarak oluşur fakat ilk aşamalarda cam fazın baskın olmasından dolayı meydana gelebilecek deformasyonu önlemek için 5°C/dak ve hatta daha düşük bir ısıtma hızı uygulanmıştır. İzin verilebilir ısıtma hızı, iki keskin uç tarafından desteklenen çubukların çekirdeklenme ısıtma işlem basamağına maruz bırakılıp sonra çeşitli hızlarda ısıtıldıkları deneyler sayesinde belirlenebilir. Çubuğun ortasında oluşan eğilme ölçülür ve kabul edilebilir ısıtma hızına karar verilmesine rehberlik eder.

Bir cam-seramik için en yüksek kristalizasyon sıcaklığı seçilmiştir. Böylece malzeme aşırı deforme olmadan maksimum şekilde kristalize edilebilir. Nihai ürünün deforme olabileceği sıcaklık, baskın kristal fazın liküdü sıcaklığına karşılık gelmektedir. Sıcaklığın liküdü sıcaklığının üzerine çıkması durumunda fazın tekrar çözünmesi durumu oluşabilir. En yüksek kristalizasyon sıcaklığı baskın kristal fazın 25-50°C gibi uygun bir aralıkta yeniden çözüldüğü sıcaklıktan daha düşük olmalıdır.

Bahsi geçen yöntemlerle belirlenen en yüksek kristalizasyon sıcaklığı en az 1 saat olmak üzere bir süre korunur. Fakat eğer cam-seramikte istenen kristalleşme derecesine ulaşmak için gerekliyse daha uzun bekleme süreleri uygulanabilir. Bekleme süresi tamamlandığında cam-seramik oda sıcaklığına soğutulur. Cam-seramiklerin yüksek mekanik mukavemetleri sayesinde yüksek orandaki sıcaklık farklılıklarına dayanabildiğinden dolayı soğutma hızlı yapılabilir.

Yüksek ısı genleşme katsayısına sahip malzemelerin soğutulmasında soğutma hızları $10^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ gibi yüksek bir değer kullanılsa da önemli oranda dikkat gösterilmelidir. Düşük genleşme katsayısına sahip malzemeler için ise soğutmanın hızlı olmasının malzeme üzerinde zararlı bir etkisi yoktur. Camlardan farklı olarak cam-seramikler, malzeme içinde kalıcı gerilme oluşumunun engellenmesi amacıyla tavlama işlemine gerek duymaz.

Mevcut bazı kristal fazlar belirli sıcaklık bölgelerinde yapısal değişiklikler gösterir. Bu değişimlere, yoğunluk ve ısı genleşme katsayısındaki değişiklikler eşlik eder. Geleneksel bir seramikte, bu türün yapısal değişiklikleri, seramik parça kritik sıcaklık bölgesine kadar yavaş soğutulmadıkça kırılmalara neden olabilir. Cam-seramikler için kritik sıcaklık bölgesine kadar hızlı soğutulduğunda malzemede kırılmalara neden olmadığı için bu sınırlama cam-seramikler için aynı oranda geçerli değildir. Bu açıdan bakıldığında cam-seramiklerin mükemmelliği çok küçük boyutta kristallerin varlığından ve dolayısıyla meydana gelen gerilim sonucu ortaya çıkan hacim değişikliklerinin küçük olmasından kaynaklanmaktadır [8,19].

3.5.2. Toz yöntemi ile bulk cam-seramik

Toz tanelerinin bir araya getirilmesiyle bulk bir malzeme elde edilmesi yöntemi, esasen geleneksel sinter seramik teknolojisi prensiplerini takip etmektedir. Bu yöntemin farkı başlangıç malzemesinin cam olması ve sinterleme ile kristalleşme proseslerinin tek bir ısı çevrim içinde gerçekleştirilmesidir.

Bu yöntemin avantajları esas olarak dielektrik malzemesinin bulk malzeme üretim yöntemine göre daha ucuz olan bir prosesle ince film şeklinde elde edilebilmesidir. Çünkü bulk olarak altlık malzemesinin üretimindeki maliyetin büyük kısmı, o malzemenin işlenmesi masraflarıdır. Genellikle diğer sinter malzemelerde de olduğu gibi pişmiş üründe kapalı porların olması bir problem teşkil etmektedir. Bu kapalı porlar, dielektrik özellikleri, dielektrik duraksatma mukavemeti, mekanik mukavemet ve yüksek kalitede yüzey düzgünlüğü elde edilebilirlik gibi özellikleri kötü etkilemektedir.

Toz yöntemi ile bulk cam-seramik elde etmek üzere araştırmacılar tarafından bir grup cam-seramik tipi belirlenmiştir. Bu malzemeler, LAS, ZAS ve MAS'tır. Malzemelerdeki çekirdeklenme ve kristalleşme olayı, bulk cam-seramiklerde denenmiş olanlardan farklıdır. Bu bir parça, tane yüzeyinin doğasından kaynaklanır ve bulk çekirdeklenmiş kristalizasyondan ziyade yüzey kristalizasyon proseslerinin büyük oranda baskın olmasıyla sonuçlanır.

Çeşitli tipte camlar, bulk malzemeler için uygulanan yöntemle benzer şekilde hazırlanır. Cam, rafinasyon işleminden hemen sonra soğuk suya yada soğuk metale dökümü yapılarak frit elde edilir. Kurutma (gerekliyorsa) işleminin ardından cam frit, bilyeli değirmende öğütülerek toz haline getirilir. Sinter cam-seramik elde etmek için elde edilen tozlara tane boyut analizi yapılarak tane dağılımı belirlenir.

Cam-seramik malzemelerin hazırlanmasında kullanılan toz yöntemi; kuru veya izostatik presleme ile tozların kompaktlaştırılması, uygun çekirdeklenme/kristalleşme veya sinterleme aşamalarını içerir. Prosesin geliştirilmesinde nihai tekrarlar her durumun ayrı ayrı işlenmesi gerekmektedir. Gerekli olan sinterleme şartları, pişmemiş bünyenin şekillendirilme yöntemine göre geniş bir alanda değişmektedir.

Pişmemiş cam-seramik bünyenin şekillendirilmesinin ardından, malzeme maksimum yoğunluğa ulaşmak için sinterlenmelidir. İlk aşamalarda 500°C civarında bağlayıcı giderilir ve bu proses sırasında fırın atmosferinde yeterli miktarda oksijen bulunmalıdır. Bu sayede zararlı herhangi bir çökelti maddenin (örn. karbon) bünyede kalması önlenmiş olur. Sonrasında sinterlemenin olması için sıcaklık artırılırken fırın atmosferinin oksitleyici olması gerekmeyip hatta bazı durumlarda nötr olması tercih edilmektedir. Pişme işlemi kompozisyona bağlı olarak 800°C den 1200°Cye kadar devam edebilir. Prosesin bu aşamasında sinterleme, taneler arası katı faz reaksiyonları ve yumuşayan cam tanelerinin akışı yoluyla gerçekleşmektedir. Aynı zamanda taneler içinde kristalleşme, hacim ve yüzey proseslerinin bileşimi ile gelişir. Bu sayede, başlangıçta zayıf bağlı olan cam tozları, yoğun bir cam-seramik malzemeye dönüşmektedir [19,23].

3.6. Sinter Kristalleşme ile Cam-seramik

Klasik cam-seramik üretim yönteminin bir dezavantajı, kontrolü zor ve ekonomik olarak maliyeti yüksek bir çekirdeklenme/kristal büyüme basamağına ihtiyaç duymasıdır. Ayrıca, cam malzemedeki por gibi hatalar, cam-seramik içinde de kalarak nihai ürünün mekanik özelliklerini kötü etkilemektedir. Bu sorun, özellikle başlangıç malzemesi olarak atık cam kullanıldığı durumda bir baskı unsurudur. İyi

bir cam-seramik elde etmek için mevcut camın çok iyi şekilde rafine edilmesi ve dolayısıyla cam eriyiğın gaz kabarcıklarından arındırılması sağlanmalıdır. Rafinasyon işlemin, ağır metal içeriklerinden dolayı cam koyu renkte ise ve bu nedenle radyasyon yolu ile ısı iletkenliğı düşük ise özellikle yüksek sıcaklık ve uzun bekletme sürelerine ihtiyaç duyar. Bununla birlikte, geleneksel yolla üretilen cam seramiğın görünümü, doğal taş ve geleneksel seramiklerin görünümünden kötüdür. Bu problemleri gidermek için 1950'lerde yeni bir cam-seramik üretim yöntemi geliştirilmiştir. Bu alternatif yöntem, mimari uygulamalarda kullanılabilir nitelikte mermer benzeri cam-seramik elde etmeyi sağlayan sinterleme yöntemidir. Bu yaklaşım 1990'ların başında tekrar değerlendirilmiş ve Karamanov ve arkadaşlarının çalışmalarında daha çok atıkların değerlendirilmesi alanında bu yöntemle çalışmalar yapılmıştır.

Cam-seramik üretimi için sinterlenme yöntemi uygulanmasının avantajı, çok kısa süreli bir camlaşma işlemi uygulamanın yeterli olması ve frit dökümü öncesi eriyiğın rafinasyonuna gerek olmamasıdır. Bu sayede üretim maliyeti de düşürölmektedir. Bundan sonra, öğütölmüş cam tozu kristalleşme ile birlikte sinterlenmenin de gerçekleştiğı belirli bir sıcaklığa ısıtılır. Aynı anda sinterlenme ve kristalleşme işlemine sinter-kristalizasyon adı verilir. Cam yüzeyi, kristalizasyon için tercih edilen bir bölgedir ve bundan dolayı öğütölmüş cam, aynı kompozisyona sahip bulk cama göre daha kolay kristalleşir. Çekirdekleştirici ilavesi gerekmemektedir.

Karamanov ve arkadaşları son dönemde bu yöntemi, demirce zengin atıklardan başlayarak yapı malzemesi olarak kullanılmak üzere sinter cam sermik üretimi için faydalanmışlardır. Sinter kristalizasyon süresince ısıtma şartlarının ne kadar önemli olduğı görölmüşür.

Karamanov ve arkadaşları, yüzey kristalleşmesi ve bulk kristalleşme arasındaki dengenin, çok kuvvetli şekilde ısıtma hızından etkilendiğini belirtmişlerdir. Düşük ısıtma hızları, hacim kristalleşmesinin oluşması yönünde destek olur ve sinterleme, kristal fazı tarafından kısıtlanarak tamamlanmamış yoğunlaşmaya neden olabilir. Yüksek ısıtma hızları, sinterlenmeye destek olur. Böylece malzeme içinde çok az porozite kalması sağlanabilir. Fakat kristal fazın oluşum derecesi daha düşüktür çünkü kristalizasyon sadece yüzeyde gerçekleşir.

Diğer çalışmalar, sinter kristalizasyonun uygulanabilirliğini doğrulamaktadır. Atıklardan, iyi mekanik özelliklere sahip cam-seramik elde etmek için uygun bir yoldur. Cheng ve arkadaşları, MSW uçucu küllerinden iyi basma mukavemeti (30-50

MPa) ve kabul edilebilir kararlılığa sahip cam-seramik parçalar (% 12-26 porozite) üretmiştir.

Brusatin ve arkadaşları, ince tozları soğuk presleyip 940°C'de 5 saat pişirerek yüksek yoğunlukta sinter cam-seramikler elde etmiştir. Bu malzemeler, kayda değer bir eğilme dayanımı (> 7 GPa) ve kırılma tokluğu (>2 MPa m^{0.5}) gösterir [19].

3.7. Cam-seramik Üretimi İçin Cam Kompozisyonunun Seçimi

Bir cam şekillendirme sisteminin verilen herhangi bir bölümünde, tek bir kristal fazı, cam seramiğe dönüşürken baskındır. Çizelge 3.3'de, bazı cam-seramik şekillendirme sistemlerinde gelişen başlıca kristal fazlara tipik örnekler verilmiştir. Üretilen fazlar, sadece malzeme bileşiminde yer alan ana bileşenlerden değil, aynı zamanda cam-seramik içindeki minör bileşenlerden de etkilenebilmektedir. Örneğin, yüksek genleşmeli Li₂O-SiO₂ (düşük miktarda alümina) esaslı bir malzemede % 5'e kadar bir oranda K₂O ve BaO gibi büyük iyonların var olması, kristobalitten ziyade kuvars olarak görünen silika kristal fazının oluşmasını sağlar. Diğer ilginç bir olay, cam-seramikte, az miktarlarda (% 1 civarında) ZnO bulunması ile ilgilidir. Çünkü bu durumda malzeme içinde demirin var olmasından dolayı nötr yada indirgeyici bir atmosferde cam seramiğin renginin bozulması önlenmektedir. Bunun nedeninin, yüksek sıcaklıklarda ZnO'nin oksijeni serbest bırakma kabiliyeti olduğu düşünülmektedir. Faz bileşimi, camlara, özellikle de yüksek silika içeren camlara yapılan ısıtılardan etkilenebilmektedir. Dolayısıyla bunlar da cam seramiğin özellikleri üzerinde önemli etkiler gösterecektir. Bu nedenle, cam-seramik prosesinden türetilen kristal fazlarının, faz diyagramları çalışmalarından beklenenle uyumlu olmasının gerekmediği anlaşılmalıdır. Bu durum, cam-seramiklerde kristal fazların geliştirilmesi ve faz diyagramlarının oluşturmak için kristal fazların üretilmesi ile ilgili farklı metotlarda da beklenmektedir [19,22].

3.8. Cam-seramiklerin Genel Özellikleri

Cam-seramik malzemeler, kalıntı cam faz içinde homojen olarak dağılmış ince kristallerden oluşan porozitesiz bir malzeme olarak düşünülebilir. Cam-seramikler, kendiliğinden yönelmiş kristaller içerdiğinden, özellikleri de yönden bağımsızdır. Çok ince ve homojen yapı, malzemenin bulk hali içinde dağılımı ve por içermemesi, cam-seramik malzemelerin yapısı için önemli karakteristiklerdir [19].

Çizelge 3.3 : Cam-seramiklerde gelişen kistal fazlarından örnekler [28].

Cam-seramik sistemi	Kristal fazlar
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (düşük Al_2O_3)	Kuvars, kristobalit, lityum disilikat, lityum metasilikat
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (düşük Al_2O_3)	B-spodümen, β -ökrizit
$\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$	Kuvars, kristobalit, lityum disilikat, lityum metasilikat, enstatit, forsterit
$\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$	Kuvars, kristobalit, lityum disilikat, lityum metasilikat, villemite
$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	Kuvars, kristobalit, enstatit, forsterit, kordierit
$\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	Kuvars, kristobalit, villemite, gahnit

Cam-seramik malzemelerin özellikleri öncelikli olarak ana kristal fazın fiziko-kimyasal özelliklerine ve kristal boyutuna, kalıntı cama, toplam bulk malzeme içinde mevcut olan camın miktar ve morfolojisine ve kristal faz ile cam fazı arasında oluşan arayüzeye bağlıdır. Önemli özelliklerinden bazıları özet olarak aşağıda verilmiştir [8].

3.8.1. Fiziksel ve kimyasal özellikler

Cam-seramiklerin fiziksel özellikleri üzerinde en etkili parametre, uygulanan ısı işlemlerdir. Isıl işlem tarafından getirilen en belirgin değişim, şeffaf camın opak bir çok kristalli malzemeye dönüşmesidir. Cam seramiğin opaklığı, farklı kırınım indislerine sahip olan kalıntı cam fazı ve kristaller ile bitişik kristallerin arayüzeylerinden ışığın saçılımından kaynaklanır. Kristaller küçük olduğu veya farklı fazların kırınım indislerinin birbirine çok yakın olduğu belirli bazı durumlarda cam-seramik şeffaf veya yarı şeffaf olabilir. Görünümdeki bu apaçık değişimin yanı sıra malzeme yüksek büyütmelede incelendiğinde görülebilen daha hafif değişiklikler de görülmektedir. Örneğin, cam seramiğin yüzeyi, ana camın yüzeyine göre pürüzlüdür ve bu ancak mikroskopta tespit edilebilir. Isıl işlemin sonucunda, yuvarlak kristal sınırlarından yapılan genellikle dalgalı bir yüzey üretilmekte olup bazen de açısız kristallerden dolayı daha farklı bir yüzey oluşmaktadır. Yine de her ne kadar cama göre daha pürüzlü bir yüzeyi olsa da bu durum, cam-seramiklerin pratik kullanımlarını olumsuz etkilememektedir.

Bir cam seramiğin özgül ağırlığı, ana camından farklıdır çünkü bu camda ısıl işlemle birlikte ortaya çıkan hacimsel değişiklikler çok azdır. Bu değişiklikler ister küçülme olsun ister genleşme olsun, genellikle % 3'ü geçmemektedir. Geleneksel seramiklerde kurutma ve pişme küçülmelerinin toplamda % 40-50 olduğu düşünüldüğünde bu değerin oldukça küçük olduğu görülebilir. Cam-seramiklerdeki hacim genleşmesi, ısıl işlem sonucu camdan oluşturulan kristal fazların özgül ağırlıklarındaki toplam değişikliğin bir sonucudur. Oluşan kristal fazları, cama göre

daha yüksek veya daha düşük yoğunlukta olabilir. Bu nedenle, kristalizasyonun net etkisi, malzemenin genleşmesine veya küçülmesine neden olabilir. Isıl işlem süresince ortaya çıkan küçük boyutsal değişiklikler, geleneksel seramik üretimine göre cam-seramik üretim prosesinin avantajlarından biridir. Bu sayede nihai ürüne en yakın boyutlar küçük toleranslar ile elde edilebilmektedir.

Cam-seramiklerin ısı genleşme katsayıları, genellikle ana camıkinden belirgin şekilde farklıdır. Camın kristallendirilmesi sonucunda, oluşan kristallerin türüne bağlı olarak ısı genleşme katsayısında artış yada azalma gerçekleşebilir. Örneğin kristobalit oluşumu, özellikle 293-473 K aralığında, yüksek ısı genleşme katsayısına neden olur. Diğer yandan, β -spodümen veya β -ökrüptit gibi lityum alümina silikat türü kristallerin oluşumu, düşük ısı genleşme katsayısına neden olur.

Karakteristik özelliklerdeki diğer bir önemli değişim, malzemenin mekanik özelliklerindeki iyileşmedir. Cam-seramiklerin elektriksel özellikleri de camlara göre daha iyidir. Elektriksel direnç artarken, dielektrik kaybı azalır. Özelliklerdeki bu gelişmeler, camın düzensiz yapısına karşılık cam-seramiklerin düzenli kristal latilerine ve alkali iyonların sıkı bağlanmış olmasına bağlı olduğu düşünülmektedir [8].

3.8.1.1. Mikroyapı ve porozite

Cam-seramiklerin en önemli özelliklerinden biri, çok ince tane boyutuna sahip olmalarıdır. Bu özellik, malzemenin önemli özelliklerinin ölçümünün neredeyse büyük bir bölümünden sorumludur. Bir cam seramiğin, ince dokusundan dolayı, ideal çok kristalli mikroyapıya sahip olduğu söylenebilir. Kristaller, boyut açısından tam olarak homojendir ve rastgele yönelmişlerdir. Genellikle kullanılabilir cam-seramiklerde ortalama kristal boyutu, birkaç mikrondan daha büyük değildir. Ortalama kristal boyutu, 200-300 Å olan malzemeler bilinmektedir. Fakat, camların kristalizasyonu ile hazırlanan bazı malzemelerde özellikle de doğası gereği çekirdeklenme yoğunluğu düşük ve kristal büyümesi küresel olan malzemelerde daha büyük ortalama tane boyutları elde edilmektedir. Fakat bu tür malzemelerin mekanik mukavemetleri düşüktür.

Kristal fazlara ilave olarak kalıntı cam fazı da genellikle bulunmaktadır. Bu faz, ana cam ile aynı kompozisyonda olmayıp kristalleri oluşturan oksitler yönünden eksiktir. Cam-seramiklerin ince mikroyapısının aksine sinter alümina seramiklerin ortalama kristal boyutu genellikle 10-20 μm civarında olup mineral esaslı seramiklerde örneğin elektroporselenlerde 40 μm üzerine çıkabilir.

Geleneksel yöntemlerle üretilen seramikler, yoğunlukla sıvı veya gazları geçirmediğinden ve dolayısıyla görünür poroziteleri sıfır olduğundan ve vakumla sıkıştırılmış olduğundan kapalı porozite içermemektedirler. Yüksek oranda alümina içeren sinterlenmiş bir seramikte kapalı porozite yüzdesi genellikle % 5-10 arasındadır. Elektrik yalıtımı için kullanılan feldispatik porselen türlerinde ise % 10 civarındadır. Geleneksel seramiklerin aksine cam-seramikler, hiçbir türde porozite içermez çünkü türetildikleri cam, gaz kabarcıklarından arındırılmıştır. Camdan seramiğe geçiş süresince porozite oluşmaz, toplam hacimdeki değişiklik ise çok küçüktür. Çoğu zaman hacim değişimi çekme anlamına gelir fakat dönüşüm, hacim artışını beraberinde getirmiş olsa dahi malzeme içinde boşluklar oluşmaz. Oluşan hacim artışı, orijinal camdan daha düşük yoğunluğa sahip kristallerin oluşumundan kaynaklanır. Cam-seramiklerde hiçbir şekilde por bulunmaması karakteristik bir özelliktir ve iyi özelliklerin gelişimine katkıda bulunur. Çünkü porlar malzemeye zarar vererek mekanik mukavemeti düşürürler [8,19].

3.8.1.2. Yoğunluk

Bir cam seramiğin yoğunluğu, mevcut olan çeşitli kristal ve cam fazların ilave bir fonksiyonu olmaktadır. Camdan cam seramiğe geçiş sırasında oluşan hacim değişimi genellikle küçük olduğundan çeşitli oksitlerin cam seramiğin yoğunluğu üzerine etkilerinin, geleneksel camlarda gözlemlenen etkilerin aynısı olması beklenmektedir.

Camlarda yüksek yoğunluğa neden olma eğilimindeki baryum veya kurşun oksit gibi oksitler, cam-seramiklerde de yüksek yoğunluklara neden olur. Benzer olarak, ana bileşen olarak lityum oksit içeren cam-seramikler, aynı bileşeni içeren camlarda olduğu gibi düşük yoğunluğa sahiptir. Ayrıca, cam-seramiklerde Al_2O_3 veya SiO_2 miktarlarındaki azalma durumunda MgO , CaO , ZnO , BaO veya PbO oranlarında artış yapılırsa bu durum daha yüksek yoğunluklara neden olur ve özellikle BaO ve PbO kullanıldığında en belirgin etki görülmektedir. Bazı cam-seramiklerde düşük miktarlarda mevcut olan oksitler, yoğunluk üzerinde önemli etkiler gösterebilir çünkü mevcut olan kristal fazların tiplerini etkilerler [8,19].

3.8.1.3. Kimyasal kararlılık

Bir malzemenin su veya diğer reaktifler tarafından kaynaklanan kimyasal saldırıya karşı dayanımı, kayda değer bir önem taşımaktadır. İçerdiği proses yoğunlukla çok karmaşıktır ve kimyasal kararlılık çalışması yöntemleri genellikle kontrollü yüzey alanı olan bir nımunenin tam olarak belirlenmiş test şartlarına maruz bırakılmasını içermektedir. Genellikle beklenen servis koşulları ile karşılaştırıldığında, saldırı

prosesi, artan sıcaklık ve bazı durumlarda basınç gibi uygulama şartları tarafından hızlandırılır. Testler göstermiştir ki cam-seramikler genellikle iyi kimyasal kararlılık gösterir ve diğer seramik türleriyle bu anlamda olumlu yönde karşılaştırılabilir.

Pek çok durumda şöyledir ki bir cam-seramik kimyasal olarak saldırıya uğradığında ilk etki, mevcut olan cam faz üzerinedir. Çünkü saldırının ilk aşamaları, camda hidrojen ve hareketli katyonlar (genellikle alkali metal iyonları) arasındaki iyon değişimini içerir. Sonradan silika ağ yapısı, bir proses hidratasyonu tarafından saldırıya uğrayabilir. Cam fazdaki alkali metal iyonlarının kristal fazlardaki benzer iyonlar ile karşılaştırıldığında daha yüksek olan hareketliliği, cam fazın reaktivitesinin daha yüksek olmasına ve kimyasal saldırıya karşı düşük dayanım göstermesine neden olur.

Cam-seramiklerin belirli türleri korozyon kimyasal reaktiflerin saldırısına karşı dayanımı iyidir. Lityum alüminasilikat camlarından türetilen düşük genleşmeli cam-seramikler kuvvetli asit saldırısına karşı dayanıklı borosilikat camlara göre sadece az miktarda daha düşüktür. Ayrıca alkali çözeltilerinin saldırısına karşı da daha dayanıklıdır. Yüksek sıcaklıklarda dahi belirli türde cam-seramikler, korozyon gazların saldırısına karşı dayanıklı olabilmektedir [8,19].

3.8.2. Mekanik özellikler

Mukavemet, elastisite, sertlik ve aşınma dayanımı gibi mekanik özellikler, kristal fazın hacim oranı ve tane boyutundan, arayüzey bağ mukavemetinden, elastisite modülü farklılıklarından ve ısı genleşme farklılıklarından etkilenmektedir. Cam seramiğin, türetildiği temel cama göre artan mukavemeti, ince tane ve homojen mikroyapısının bir sonucudur.

3.8.2.1. Mekanik mukavemet

Bir malzemenin mekanik mukavemeti, o malzemenin en önemli özelliklerinden biridir. Belirli bir uygulama için malzemenin uygunluğunun belirlenmesinde çoğunlukla temel faktördür. Ayrıca, bir malzemenin ısı şok dayanımı gibi diğer önemli karakteristikleri de önemli oranda mekanik mukavemetten etkilenmektedir. Sadece normal ortam sıcaklıklarında yüksek mekanik mukavemete sahip olması değil, aynı zamanda yüksek sıcaklıklarda da yüksek mukavemet özelliğini sürdürmesi istenmektedir. Çünkü malzemelerin çoğunlukla bu tür koşullarda işlenmesi gerekli olmaktadır. Bu sebeplerle bir cam seramiğin mukavemetinin, cam seramiğin bileşiminden ve dış faktörlerden nasıl etkilendiğinin bilinmesi gerekmektedir. Bileşim,

ısıtım işlem prosesi, sıcaklık ve yüzey koşulları, cam seramiğin mekanik mukavemetini etkilemektedir.

Camlar üzerine yapılan mekanik mukavemet araştırma sonuçlarının yorumları, ağırlıklı olarak çok iyi bilinen ve Griffith (1920) tarafından türetilen mekanik mukavemet (σ) ifadesine dayanmaktadır.

$$\sigma = \sqrt{2E\gamma/\pi c} \quad (3.14)$$

Burada;

E, elastisite modülü, γ , kırılma yüzey enerjisi ve c, kritik çatlak uzunluğunu göstermektedir.

Buradan da görüleceği gibi, mukavemet, sadece E veya γ 'nin artması veya c'nin azalması ile artmaktadır. Cam-seramiklerin mekanik mukavemeti ile ilgili olarak bu parametrelerin önemini belirlemek konusu ilgi çekmektedir.

Bir cam seramiğin mekanik mukavemeti (σ), iyi bilinen Hall-Petch eşitliğine göre ortalama tane çapı (d) ile ilişkilidir:

$$\sigma = Kd^{-1/2} \quad (3.15)$$

Burada;

K, çekme faktörüdür. Bu ilişkinin ifade ettiği şey, Griffith eşitliğindeki çatlak uzunluğunun (c), tane çapı ile orantılı olduğudur.

Cam-seramiklerin mekanik mukavemetleri, benzer aşınma işlemine maruz kalmış numuneler kullanılarak karşılaştırıldığında, birçok seramik ve cama göre daha yüksektir. Porların yokluğu, yüksek mukavemete katkıda bulunan bir faktör olarak düşünülmektedir. Fakat bu, gözlemlenen mukavemetler için yeterli bir açıklama vermemektedir. Bu durumdan çeşitli faktörlerin birleşiminin sorumlu olduğu görülmektedir. Çeşitli olasılıklar aşağıda verilmiştir [8,19].:

1. Cam-seramiklerin elastisite modülü, türetildikleri camlarınkine göre önemli oranda daha büyüktür. Bu nedenle, kritik gerilim konseptine dayanan mekanik mukavemet teorileri, cam-seramikler için daha yüksek bir mukavemet gösterecektir. Fakat bu açıklama yetersizdir. Cam-seramikler çoğunlukla camlara göre elastik modülü oranından daha büyük bir faktörle daha güçlüdür.
2. Cam-seramikler camlara göre daha sert olup daha yüksek aşınma dayanımına sahiptir. mukavemet kaybına neden olabilen yüzey hasarları, verilen bir aşındırıcı koşul için daha az zarar vericidir.

3. Farklı ısı genleşmelere sahip cam ve kristal fazların bileşimi, yüksek mekanik mukavemetleri destekleyen bir mikroyerilim sistemine önderlik edebilir. Bir kristalin, etrafını çevreleyen cama göre daha yüksek ısı genleşme katsayısına sahip olduğu yerde, camdaki dairesel gerilimler çekme gerilmeleri olacaktır. Kristalin daha düşük ısı genleşme katsayısına sahip olduğunda, gerilimlerin işaretleri ters olacaktır.
4. Bir cam-seramikte kristallerin varlığı, kırık ucunun yön değiştirmesine ve olasılıkla körleşmesine neden olacaktır. Böylece kırılma çalışmaları arttırılmış ve çatlak yavaşlatılmış hatta kristal ve cam fazlar arasındaki sınırı geçtiğinde veya karşıya atladığında engellenmiş olabilmektedir. Çünkü sınırı geçme durumunda kesilmeden ilerleyen bir çatlak yolu oluşabilmektedir.
5. Cam-seramiklerin mekanik mukavemetleri, büyük olasılıkla yüzeydeki mikroçatlakların büyüklüğü ve dağılımı tarafından kontrol edilmektedir. Mikroçatlaklar kristal cam sınırları boyunca müdahale edilen camda olduğundan daha büyük bir zorlukla ilerliyorsa, bu faktörler, cam seramiğin yüzey mikroyapısı tarafından kontrol edilecektir. Bu durumda mikroçatlakların uzunlukları, kristal fazların hacim oranları ve boyutları ile ilişkilidir. Büyük olasılıkla optimum mikroyapı oluşacak ve bu durumda minimum ortalama mikroyapı uzunluğu ve dolayısıyla maksimum mekanik mukavemet ile sonuçlanacaktır [8,19].

Cam-seramik malzemelerin Young modülü ve eğme mukavemetleri diğer malzemelerle karşılaştırılabilir. Bu karşılaştırma Çizelge 3.4 ve Çizelge 3.5'de gösterilmiştir [19].

Çizelge 3.4 : Cam-seramiklerin Young's Modülü değerlerinin diğer malzemelerle karşılaştırılması [19].

Malzeme	Eğilme Mukavemeti (MPa)
Cam-seramik	8-14
Soda kireç camı	7.0
Bor silikat camı	6.6
Seramikler (yüksek Al_2O_3)	28-35
Mermer	2.7-8.2
Granit	4.2-6.0

Çizelge 3.5 : Cam-seramiklerin eğilme mukavemetlerinin diğer malzemelerle karşılaştırılması [19].

Malzeme	Eğilme Mukavemeti (MPa)
Cam	55-70
Cam-seramik	70-350
Yüzeyi modifiye edilmiş cam-seramik	1400'e kadar
Elektroporselen (sırlı)	86-140
Seramikler (yüksek Al_2O_3)	212-353
Dökme demir	140-320*
Çelik	300-1400*

* Çekme mukavemeti

3.8.2.2. Elastik özellikler

Bir malzemenin elastik özellikleri, deformasyona maruz kaldığında göstereceği davranışı belirlemek açısından önemlidir. Örneğin elastik modülü, bir cam seramiğe bir sıcaklık gradyanı uygulandığında gerçekleşen deformasyonun ürettiği gerilimlerin seviyeleri ile üstesinden gelinebilir. Bu, malzeme aniden ısıtılıp soğutulursa oluşabilir. Bu durumda düşük bir elastik modülü istenir. Benzer olarak eğer cam-seramik farklı ısıl genleşme katsayısına sahip başka bir malzemeye mühürlendiğinde, düşük bir elastik modül faydalı olmaktadır. Çünkü verilen deformasyon için gerilimler düşük olacaktır. Elastisite modülünün yüksek olmasının istendiği durumlarda vardır. Bu durum, takviye plastiğin fiber şeklinde kullanıldığı camlarda istenmektedir. Cam-seramiklerin elastisite modülü, sıradan camlar ve bazı geleneksel seramiklerden daha yüksektir fakat saf oksit sinter seramiklerinkinden daha düşüktür. Cam-seramik malzemelerin elastisite modüllerinin diğer malzemelerle karşılaştırılması Çizelge 3.6'da gösterilmiştir. Camlar için elastisite modülü (E), kabaca kimyasal bileşimle de ilişkilidir. Çok fazlı bir seramiğin elastisite modülü, kristalin ve camsı fazların kendilerine özgü karakteristiklerinin ilave bir fonksiyonu olacaktır. Yüksek elastisite modülü değerlerinin gelişimine neden olan oksitlerin (özellikle de CaO, MgO ve Al_2O_3) cam fazlarının varlığı, camların elastisite modülleri üzerinde belirgin etkiler göstermesine rağmen bir cam-seramikte elastisite modülünün öncelikli olarak ana kristal fazın elastik sabitleri ile belirlenmesi beklenmektedir [8].

Çizelge 3.6 : Cam-seramiklerin elastisite modüllerinin diğer malzemelerle karşılaştırılması [19].

Malzeme	Elastisite Modülü (MPa.10 ⁴)
Cam	7.2
Soda kireç camı	6.9
Cam-seramikler	8.3-13.8
Elektro porselen (sırlı)	6.6
Seramikler (Yüksek Al ₂ O ₃)	36.6
Pyrex	6.6

3.8.2.3. Sertlik ve aşınma dayanımı

Sertlik, bir malzemenin temel fiziksel özelliklerinden biri değildir fakat test yöntemine bağlı olarak değişen derecelerde birleşmiş olan fiziksel özelliklerin karmaşık bir fonksiyonudur. Bir anlamda bir malzemenin sertliğini, aşınma veya sürünme dayanımı ile eşitleyebiliriz. Bu karakteristik, normal kullanımda malzemenin karalılığını belirlediği ve ayrıca aşınma dayanımının öncelikli önemde olduğu özel uygulamalar için malzemenin uygunluğuna karar verebildiği için ilgi çekicidir. Böylece, belirli şartlar altında malzemenin aşınma dayanımı, sertliğin ölçümünde tek ölçü olarak alınabilir. Malzemenin diğer malzemeler tarafından çizilmesine karşın gösterdiği dayanım da, sertliğinin diğer bir ölçüsünü temsil eder. Belirli şartlar altında malzemenin içine piramit yükün (genellikle elmas) girdiği derinlik, sertliğin diğer bir ölçüsünü temsil etmektedir. Maksimum sertlik, yaklaşık olarak cam-seramik içindeki kristal fazın maksimum hacimsel oranı ile uyuşmaktadır. Mikroyapısal etkiler sertliği etkilemektedir.

Araştırmalar göstermiştir ki kristal fazların doğası, sertliğin belirlenmesinde oldukça önemli bir rol oynar. Bazı kristal fazlar, özellikle az miktarda bulunsa dahi sertlik üzerinde önemli artışlar ile sonuçlanmaktadır. Spinel tipi fazlar bu açıdan oldukça etkili görünmektedir.

Cam-seramiklerin göreceli sertliklerinin çalışılmasının daha pratik ve güvenilir bir yöntemi, onları standart koşullar altında aşınmaya maruz bırakmak ve oluşan miktarı ölçmektir. Kayma veya dönme nedeniyle birbiriyle bitişik şekilde hareket eden cam-seramik arçaların arasında oluşan sürtünmenin belirlenmesinde, hangi boyutta sürtünmenin olduğu önemli hale gelmektedir. Bu sebeplerle cam-seramik yüzeyler arasındaki sürtünme katsayısının değerlerinin bilinmesi ilgi konusudur [8].

3.8.3. Elektriksel özellikler

3.8.3.1. Elektriksel direnç

Eğer bir cam-seramik elektriksel yalıtkan olarak kullanılacaksa, direnci olabildiğince yüksek olmalıdır. Birçok durumda, yalıtkan malzemenin, normal ortam sıcaklıklarına yakın yada o sıcaklıkta çalışılması gerekmektedir. Fakat bazı cihazlarda yüksek sıcaklıklarda çalışmaya uygun yalıtkan gerekebilmektedir. Bu tür uygulamalar için, elektriksel direncin sıcaklıkla değişimi önemlidir. Kimyasal kompozisyona ve mevcut kristal fazın doğasına bağlı olarak, cam-seramiklerin elektriksel dirençleri çok çeşitlidir. Örneğin 300°C'deki direnç değerleri 10^6 ve 10^{12} ohm.cm aralığındadır.

3.8.3.2. Dielektrik kaybı

Cam-seramikler için dielektrik kayıplar, camlara göre daha karmaşıktır. Çeşitli kristal fazların ve kalıntı cam fazın kesin etkilerinin değerlendirilmesi zordur çünkü camın kesin kimyasal bileşimi genellikle bilinmemektedir. Tek kristallerin dielektrik kayıpları küçük olup esas olarak safsızlıklarla belirlenmektedir. Cam seramiğin cam fazı, dielektrik kaybının esas yardımcısıdır. Bunun anlamı, düşük kayıplara ulaşmak için kalıntı cam fazın miktarı mümkün olduğunca az olmalıdır. Kimyasal içeriğin etkilerine ilave olarak bir cam seramiğin dielektrik kaybı, bir camda olduğu gibi, belirli bir sıcaklıkta ölçülen frekans ile ilişkilidir. Her ne kadar dielektrik kayıplarının sıcaklığa bağımlılığı, frekans arttıkça daha az dikkat çekici hale gelse de kayıplar için genel etki, sıcaklığı arttırmaktır.

3.8.3.3. Dielektrik mukavemet

Eğer yalıtkan bir malzeme büyük bir voltaj değişimine maruz bırakılırsa malzeme, patlamadan dolayı bozunur. Bu olasılık, yüksek voltaj yalıtkanlarının tasarımını kontrol eden önemli faktörlerden biridir. Dielektrik duraksatma mukavemeti, enerji depolama uygulamalarında olduğu gibi yüksek voltajlarda çalışması gereken kapasitörlerin tasarımında önemlidir.

Cam-seramikler, geleneksel seramiklerle karşılaştırıldığında yüksek dielektrik duraksatma mukavemetine sahiptir. Bunun kısmi bir nedeni, oluşan malzemede kapalı porların yokluğu olabilir. Porozite bölgesel elektrik alanda çeşitliliğe neden olma eğilimindedir ve böylece düşük ölçülen değerleri yükseltmektedir. Cam-seramiklerin ince taneli ve homojen doğası, yüksek duraksatma mukavemetlerini geliştiren diğer bir faktör olabilmektedir [8].

3.8.4. Isıl özellikler

3.8.4.1. Isıl genleşme katsayısı

Sıcaklık değişimi ile oluşan boyutsal değişiklikler, birkaç bakış açısı yönünden oldukça büyük öneme sahiptir. Örneğin, eğer bir cam seramiğin yüksek ısı şok dayanımına sahip olması gerekiyorsa ısı genleşme katsayısı mümkün olduğunca az olmalıdır. Çünkü ancak bu şekilde malzeme içinde sıcaklık farklılığından doğabilecek deformasyon minimize edilebilir. Ayrıca, eğer cam-seramik, metal gibi farklı bir malzeme ile birleştirilir yada mühürlenirse, çok yakın bir ısı genleşme katsayısına sahip olmaları gerekmektedir. Bu sayede kompozit malzeme ısıtıldığında ya da soğutulduğunda, yüksek gerilimlerin oluşması önlenmiş olur. Bazı uygulamalarda, sıcaklık değişimi ile birlikte boyutsal kararlılık önemli olabilir ve bunun için sıfıra yakın ısı genleşme katsayısına sahip bir cam-seramik gerekecektir.

Cam-seramikler, çok geniş aralıkta ısı genleşme katsayısı için dikkat çekici malzemelerdir. Bir tarafta negatif ısı genleşme katsayısına sahip malzemeler mevcutken diğer tarafta çok yüksek pozitif ısı genleşme katsayısına sahip kompozisyonlar gözlemlenmiştir. Bu iki nokta arasında, pratik olarak ısı genleşme katsayısı sıfıra eşit olan cam-seramikler, sıradan camlar veya seramikler veya metal ve alaşımlarinkine benzer ısı genleşme katsayısına sahip cam-seramikler bulunmaktadır.

Bir cam seramiğin ısı genleşme katsayısı, türetildiği ana camın değerinden belirgin şekilde farklı olabilir. Cam-seramik, oluşan kristal fazlara bağlı olarak daha yüksek veya daha düşük ısı genleşme katsayısına sahip olabilir. Kristal fazların gelişimi genellikle ısı genleşme katsayısında büyük değişikliklere neden olurken kristalizasyon, kalıntı camın bileşimini ana caminkinden farklı olacak şekilde değiştirecektir. Bu durum, cam-seramiklerin ısı genleşme katsayılarının içerikleri ile ilişkili olarak analizleri yapıldığında mutlaka hesaba katılmalıdır. Belirli durumlarda kalıntı cam fazın bileşimindeki değişiklikler, kristal fazın gelişiminin etkilerini dengelemek için ısı genleşme katsayısında yeterli büyüklükteki değişikliklerle sonuçlanır.

Isıl genleşme katsayılarının çok geniş bir aralıkta olması, farklı kristal tiplerinden kaynaklanır ve bu fazların uygun oranlarda gelişimi, kontrollü ısı genleşme katsayısına sahip cam-seramiklerin üretiminin temelini oluşturur.

Bu yüzden düşük ısı genleşme katsayısına sahip bir cam-seramik, ana fazlar olarak β -ökrüptit, β -spodümen veya kordiyerit içerirken diğer yanda yüksek ısı genleşme

katsayısına sahip cam-seramik, lityum disilikat, kuvars veya kristobalit gibi kristalleri ana faz olarak içermektedir [3].

3.8.4.2. Isıl iletkenlik

Bir cam-seramik, ısı iletken yada ısı yalıtkan olarak kullanılması gerektiğinde , bu uygulamalar için uygunluğu ağırlıklı olarak, verilen bir sıcaklık gradyanı altında içinden geçen ısı transferi oranı ile belirlenecektir. Eğer malzeme bir pişirme kabı şeklinde kullanılacaksa o malzemenin yüksek ısı iletkenliğe sahip olması istenmektedir. Bununla beraber, malzemenin ısı şok dayanımı, ısı iletkenlikten etkilenmektedir. Cam seramiklerin ısı iletkenlikleri, üretildikleri camlarınkinden biraz daha yüksektir fakat saf oksit seramiklerinkinden daha düşüktür [8].

3.8.5. Optik özellikler

En önemli optik özellik radyasyon geçirimidir. Her ne kadar bazı cam-seramikler yarı şeffaf veya şeffaftır veya kızıl ötesi radyasyonu geçirir. Pek çok malzeme opaktır. Işığın geçişi öncelikli olarak kristal boyutundan etkilenir. Eğer kristaller görünür ışığın dalgaboyundan daha küçük ise cam-seramik malzemeler şeffaftır. Yüksek geçirgenliğe sahip şeffaf cam-seramik malzemeler, iyi elektro-optik özellikler gösterir [19].

3.9. Cam-seramiklerin Kullanım Alanları

Cam-seramiklerin, mühendislik seramikleri olarak ifade edilen malzeme sınıfı içerisinde yer aldığı düşünülmektedir. Mühendislik bakımından seramiklerin yük altında, özellikle çekme gerilmesi altında kırılma eğilimi sürekli olarak üzerinde durulan bir konudur. Bu nedenle, seramik bir malzemenin kullanımı söz konusu olduğunda tasarımında oldukça dikkatli davranılmaktadır [28]. Gün geçtikçe seramikler ve cam-seramikler, elektrik yalıtımı ve geleneksel uygulamalar gibi bilinen mühendislik uygulamaları dışındaki bazı kritik uygulamalarda da kullanılır hale gelmiştir. Bu malzemeler, diğer malzeme gruplarından farklı olan özellikleri ve o alandaki ihtiyaçlara cevap verebilmesi nedeniyle kullanılmaktadır. Bu özellikler; sertlik, aşınma dayanımı, oksitlenme direnci, yüksek sıcaklık dayanımı, ısı özellikler, kimyasal kararlılık, boyutsal kararlılık, optik ve diğer geçirim karakteristikleri ve belirli elektriksel özellikler olarak sayılabilir. Cam-seramiklerin tümü bu özellikleri taşıyor olsa da her malzeme, her özel ürün, mühendislik performansları yönünden çeşitli avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Özel uygulamaların gerekleri doğrultusunda malzeme ve bileşenlerin geliştirilmesi, tasarım mühendisleri ve cam-seramik

uzmanlarının ortak çalışmaları ile gerçekleştirilmektedir. Bu anlamda cam-seramiklerin faydalandığı bazı kullanım alanları aşağıda liste olarak verilmiştir [8,19,28].

- Motor, valf, pompa ve boru uygulamaları
- İşlenebilir cam-seramikler
- Refrakter cam-seramikler
- Yüksek dielektrik sabitine sahip malzemeler
- Elektronikte altlık uygulamaları
- Radyoaktif atık depoları
- Düşük ve sıfır genleşmeli malzemeler
- Malzeme bağlantıları
- Süperiletken malzemeler
- Biyomedikal uygulamalar

Çizelge 3.7’de bazı cam-seramik sistemleri, özellikleri ve uygulama alanları özetlenmiştir [4].

Çizelge 3.7 : Çeşitli cam-seramik sistemleri, özellikleri ve uygulama alanları [4].

Sistem (katalist)	Ana kristal faz	Özellik	Uygulama alanı
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (ZrO_2 , TiO_2)	β -kuvars β -spodümen β -ökrüptit	Düşük ısı genleşme Yüksek sıcaklık direnci Şeffaflık	Mutfak eşyaları Teleskop aynaları Fırın üstleri
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (P_2O_5)	$\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$	Dielektrik özellikler Kimyasal direnç	Elektronik yalıtım Optik kodlama Manyetik kayıt kafası Elektrik kovanı
$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (TiO_2 , P_2O_5)	Kordiyerit	Radar geçirgen Düşük genleşme Yüksek mukavemet	Füze başlığı Radar kubbesi
$\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (F)	Rankinit	Isı ve vakum yalıtımı	Elektroteknoloji Mikroelektronik devreler kapasitör
$\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (TiO_2)	Selsian BaTiO_3	Yüksek mukavemet Isıl şok direnci	Mutfak eşyaları
$\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{K}_2\text{O}$ (F)	Flogopit Mika	İşlenebilir Dielektrik özellikler	Elektroteknoloji İzolatör Hermetik eklemler
$\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}$ (P_2O_5)	Apatit	Vücuda uyum Mukavemet Kimyasal dayanım	Dişçilik Vücut protezleri
$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (TiO_2)	Mg-Al titanat	Sertlik Mukavemet Aşınma dayanımı	İnşaat malzemesi

Çizelge 3.7 (devam) : Çeşitli cam-seramik sistemleri, özellikleri ve uygulama alanları [4].

CaO- Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (ZnO)	wollastonit	Sertlik Mukavemet Kimyasal dayanım	Dış cephe malzemesi
MgO- Al ₂ O ₃ -SiO ₂ - CaO (sülfür, florit, oksit)	Wollastonit, anortit, piroksen, diopsit	Sertlik Mukavemet Aşınma dayanımı Kimyasal dayanım	Yer karosu Dış cephe malzemesi Pompa, boru

4. CAM-SERAMİKLERİN ALTLIK UYGULAMALARINDA KULLANIMI

Cam-seramikler, günümüzde mühendislik malzemeleri olarak başarılı şekilde uygulanabilir hale gelmiştir. Geleneksel camlar ve sinter seramikler ile ifade edilen uygulama aralığı genişletilmiş ve birçok farklı alana göre çeşitlendirilmiştir. Teknik ve mühendislik uygulamaları konusundaki araştırmalar da bu doğrultuda genişletilmektedir. Cam-seramikler, genellikle silikat esaslı inorganik malzemelerdir. Başlangıçta cam eriyiği hazırlanır ve geleneksel cam şekillendirme teknikleri uygulanarak bulk cam elde edilir. Daha sonra uygun bir ısıtma işlemi ile camda ilk olarak çekirdek oluşumu ve sonrasında kristal fazların geliştirilmesi sağlanır. Çekirdeklenme ve kristalleşme aşamalarını içeren tipik bir cam-seramik ısıtma işlemi prosesi Şekil 3.8'de gösterilmiştir.

Isıtma işlemi uygulamalarında bekletme aşamaları, istenen yapı ve özellikte cam-seramik elde etmek için artırılabilir [52,53]. Isıtma işlemi prosesi, nihai bünyede bir yada daha fazla kristal faz olacak şekilde (beraberinde kalıntı cam fazı da bulunmaktadır) bir mikroyapıya sahip olmasına göre tasarlanır. Ortalama kristal boyutu 1 µm civarında hatta bazı durumlarda daha da küçük olacak şekilde birbirine sıkıca bağlanmış yapıda bulunurlar [4].

Alternatif olarak cam-seramikler, toz yöntemi (örneğin kalıpta veya izostatik preslenmiş, slip döküm, şerit döküm veya bir toz kaplama şeklinde) ile elde edilen malzemenin yoğun yapıya sinterlenmesi ile üretilebilir. Uygun bir ısıtma işlemi uygulaması ile sinterlenen yapı, bir cam seramiğe dönüşebilir veya tek pişirim uygulaması ile gerekli olan kristalleşme sağlanabilir.

Cam-seramiklerin özelliklerinin çok geniş bir aralıkta yer alması, elektrik ve elektronik sanayisinde yaygın bir biçimde kullanılan çip malzemesi altlıkları ile kalın yada ince film devre üretiminde gerekli olan geniş bant frekans uygulamaları için altlık üretilebilmesini mümkün kılar. Pek çok durumda, cam ve seramikler gibi diğer birçok altlık malzemesine karşın ilgi çekici bir alternatif malzeme elde etmeye imkan verir.

Elektrik ve elektronik sanayisinde yaygın bir biçimde kullanılmakta olan bu tür altlıkların üretiminde kullanılan malzemeler, önceleri erimiş silis, bor silikat camı, alümina, alüminyum nitrür ve berilyum oksit seramiklerini içermekteyken yeni bir

mühendislik malzeme grubunu oluşturan cam-seramiklerinde önemli yeri vardır [52,53]. Camlar, nispeten düşük dielektrik sabitine sahip ve böylece yüksek frekanslarda kullanılabilir olmalarına rağmen düşük mekanik özelliklerinden dolayı sınırlı kullanıma sahiptirler. Özellikle alümina seramikler, altlık uygulamalarında geniş kullanıma sahiptirler. Şerit döküm yada ekstrüzyon gibi modern üretim yöntemleri sayesinde, iyi yüzey düzgünlüğüne sahip yüksek kalitedeki bir altlığın daha düşük maliyetle üretilmesi mümkündür. Alümina, 10 değerinde dielektrik sabitine sahip olduğundan, 10-20 GHz aralığı üzerindeki frekanslarda kullanımını sınırlamaktadır. Böylesi uygulamalar için düşük dielektrik sabitine ihtiyaç vardır. Sinterlenmiş kordiyerit seramikleri yaklaşık 4.5 ϵ değerleriyle dikkat çekmektedirler. Fakat dar bir pişirme aralığına sahip olmaları yüzünden fabrikasyonları zordur. Yine alümina seramiklerin mukavemet değerleri ve kırılgenliği nedeniyle alüminadan üretilen altlığın güvenle taşınabilir boyutlarını sınırlamaktadır. Eğer büyük boyutlara ihtiyaç duyulursa, yeterli mukavemetin sağlanabilmesi için daha kalın altlıklar üretmek gerekecektir.

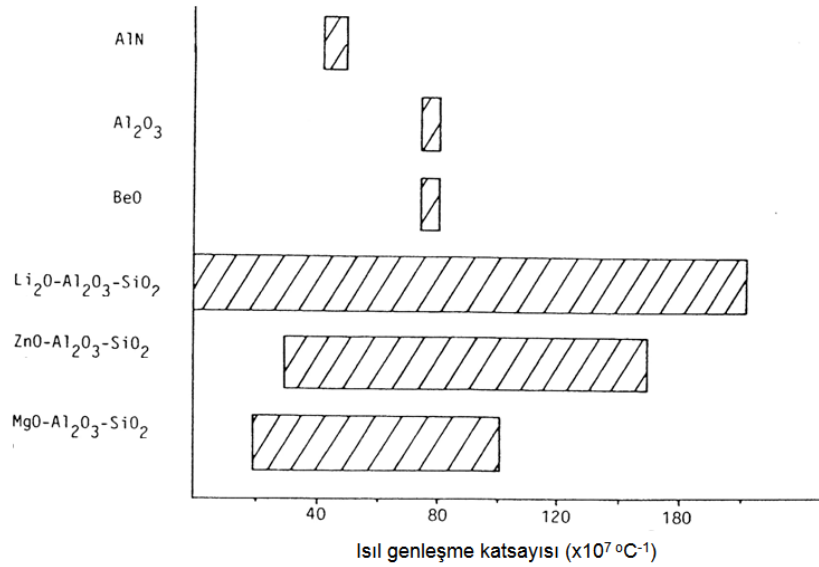
Altlık uygulamalarında kullanılabilen diğer bir malzeme de berilyum oksit (BeO)'tir. Alüminaya göre avantajı, dielektrik sabitinin 6.5 değerinde olmasıdır. Aynı zamanda ısı iletkenlik değeri daha yüksek olduğundan, devre altlıkları gibi yüksek ısı yayılımının gerektiği yerlerde daha çok tercih edilmektedir. Fakat yine de alüminaya göre daha zayıftır. İstenen yüzey düzgünlüğünü elde etmek kolay değildir. Özellikle toz haldeyken son derece zehirlidir. Bundan dolayı üreticiler, ürünlerinde bu maddeyi tanımlamak dolayısıyla kullanmaktan kaçınmaktadırlar.

Altlık üretiminde kullanılabilir yeni seramik malzemelerden biri alüminyum nitrür (AlN)'dür. Alüminyum nitrür, yüksek ısı iletkenlik özelliği konusunda berilyum okside alternatif olabilecek, üstelik zehirli etki göstermeyen bir malzemedir. AlN gibi malzemelerin dezavantajları ise; pahalı olması ve mikroelektronikte kullanılan bazı malzemelerle (kalın film mürekkepleri gibi) uyumsuzluk göstermesidir.

Bu malzemelerin gerekli özellikleri ve bu özelliklerin cam-seramikler ile ulaşılabilen aralık değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Cam-seramiklerin temel grupları ile elde edilebilen doğrusal ısı genleşme katsayısı aralıklarının detayı Şekil 4.1'de verilmiş olup alümina, berilyum oksit ve alüminyum nitrür seramikleri ile karşılaştırılmıştır.

Çizelge 4.1 : Bulk altlık malzemelerin genel özelliklerinin karşılaştırılması.

	Cam-seramik	Ergimiş silika	Borosilikat camı	Alümina	BeO
ϵ	5-8.5	3.5	4.5	~ 10	~ 6.5
$\tan\delta \cdot 10^4$	2 ile >100 arası	<10	<10	1-10	<10
Mukavemet	Orta - yüksek	Düşük	Düşük	Yüksek	İyi
$\alpha \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (20-500 $^\circ\text{C}$)	0-180 (bileşime bağlı olarak)	5	30-50	75-80	75-80
Isıl iletkenlik	Düşük	Çok düşük	Çok düşük	Yüksek	Çok yüksek
Surface finish possible	Çok iyi	Çok iyi	Çok iyi	İyi-çok iyi	Orta



Şekil 4.1 : Al₂O₃, BeO, AlN ve çeşitli cam-seramikler için olası lineer ısıl genleşme katsayılarının karşılaştırılması.

Cam-seramikler için önemli diğer bir özellik ise, ince kristal yapısı elde edebilecek şekilde hazırlanabiliyor olmalarıdır. Bu sayede, aşındırma ve parlatma ile yüksek kalitede yüzey özelliği elde edilebilir ve camlardaki yüzey kalitesine yaklaşılmış olur. Dolayısıyla, bu malzemelerin kalın ve ince film devrelerde kullanımı mümkündür. Aynı zamanda cam-seramikler, camlardan ve hatta bazı durumlarda seramiklerden bile daha dayanıklı olup bu sayede güvenle taşınabilir özellik göstermektedirler.

Aşağıda, bulk camdan elde edilen çeşitli cam-seramiklerin özellikleri ve diğer altlık malzemelerin özellikleri ile karşılaştırılması yapılmış ve aradaki farklılıklar vurgulanmıştır. Cam-seramiklerin en büyük dezavantajı, ısıl iletkenlik değerlerinin camlara göre nispeten yüksek olmasına karşın, Al₂O₃, BeO ve AlN seramiklere göre, özellikle de son ikisine göre, daha düşük olmasıdır. Cam seramiğin ısıl iletkenliğinin

yükseltilmesi amacıyla, metal plakalar üzerine ince kaplama yöntemi uygulaması da yapılmaktadır. Bu sayede, cam seramiğin düşük ısı iletkenlik değeri, çok geniş bir aralığa denkleştirilerek hibrid devrelerde kullanıma uygun olacak şekilde yüksek ısı yayınına sahip olan güçlü ve rijit altlık üretmek mümkün olmaktadır. Bu konuda yapılmış çalışmalar bulunmaktadır.

4.1. Bulk Kristalleştirilmiş Cam-seramikler

Bu bölümde, mikroelektronik alanında kullanılmak üzere bulk camların kontrollü kristalizasyonu ile hazırlanan çeşitli cam-seramik sistemleri detaylı olarak verilmektedir. Bu alanda kullanılmış olan en önemli cam-seramik sistemleri; $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS), $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (ZAS) ve $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (MAS)'tır. Bu sistemler, çok geniş bir aralıkta özelliğe sahip olup altlık olarak kullanıma uygundur [52,53].

4.1.1. Cam ve cam-seramiklerin hazırlanması

Çeşitli tipte camların hazırlanması, gerekli hammaddelerin karıştırılması, laboratuvar ölçekli üretimde Pt/Rh potada (büyük ölçekli üretimde zirkon gibi uygun refrakterler kullanılmaktadır) $1200-1650^\circ\text{C}$ aralığında ergitilmesi ve rafinasyon aşamalarını kapsar. Eriyik cam, önceden ısıtılmış metal kalıplara silindir, blok yada düz plaka elde etmek amacıyla dökülür yada preslenir. Şekillendirilmiş camlara, gerilim giderme amacıyla, $450-700^\circ\text{C}$ aralığında tavlama işlemi uygulanır. Düşük alkali içeren ya da alkali içermeyen camlar için yüksek bir tavlama sıcaklığı uygulanır.

Dökümü yapılan ve şekillendirilen cam numuneleri, cam-seramik üretimi için ısı ısıleme tabi tutulur. Isıl işlem prosesi, genellikle iki bekletme basamağı içerir (Şekil 3.8'deki gibi). Bunlardan ilki, çekirdekendirme amacıyla $500-900^\circ\text{C}$ aralığında, ikincisi ise kristalleştirme amacıyla $800-1250^\circ\text{C}$ aralığında uygulanmaktadır. Düşük bekletme sıcaklıkları, alkali içeren camlar için uygun olup alkali içermeyen camlar için yüksek bekletme sıcaklıkları uygundur.

Çeşitli cam-seramiklerdeki çekirdeklenme/kristalleşme prosesleri daha önceden yapılmış bazı çalışmalarda çeşitli tekniklerle anlatılmıştır. Bu çalışmalar, ısı ısıleme prosedürünün farklı cam-seramikler için geliştirilmesini mümkün kılmaktadır. Bu sayede belirli uygulamalar için cam-seramik özellikleri (özellikle de elektriksel ve mekanik özellikler) iyileştirilebilir.

Cam-seramiklerde elde edilen tipik özellikler, diğer alternatif seramik altlık malzemeleri olan alümina ve berilyum oksit ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.2'de

verilmiştir. Altlık üretiminde kullanılmış olan cam-seramik sistemleri ile ilgili detay bilgiler aşağıdaki gibi özetlenmiştir.

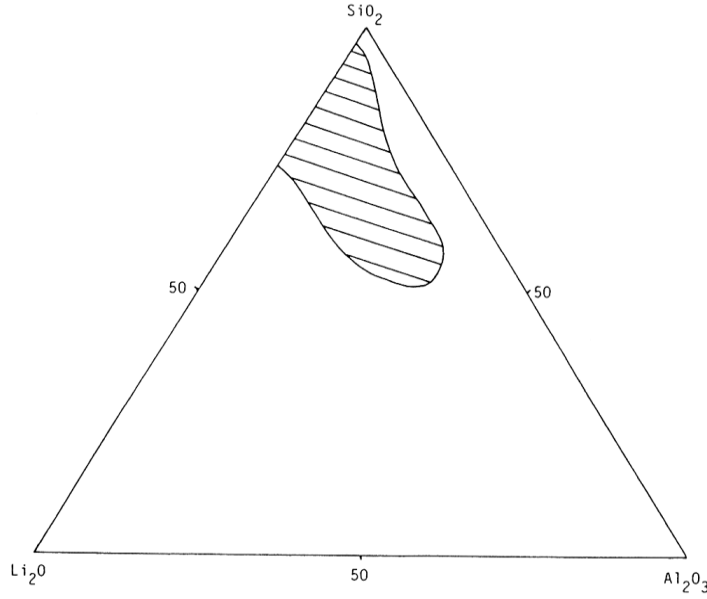
Çizelge 4.2 : Seçilmiş bazı Al_2O_3 ve BeO seramiklerin özellikleri.

	A1	A2	A3	B1
Al_2O_3	99	99	95	-
BeO	-	-	-	99
Özellikler, X-Bandi				
ϵ				
20°C	9.31	9.66	9.02	6.6
400°C	9.88	10.30	9.47	-
$\text{Tan}\delta \cdot 10^4$				
20°C	10	1	7	5
400°C	10	2	9	-
Yoğunluk (g/cm^3)	3.73	3.84	3.64	2.95
Mukavemet (MPa)	280	310	300	240
Isıl genleşme katsayısı $\alpha \cdot 10^{-7} (20-500^\circ\text{C})$	78	78	75	78

4.1.2. $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ cam-seramik sistemi

Bu tip cam-seramik malzemeler, Şekil 4.2’de gösterilen cam oluşturma sistemi içerisinde hazırlanabilir. Isıl genleşme katsayısı aralığı oldukça geniş olup $0-120 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ değerleri arasındadır. Bu özelliklerinden dolayı, mikroelektronik teknolojisinde kullanıma uygundur.

Bu sistemin kullanımı, düşük genleşme katsayısına sahip, dolayısıyla ısıl şok direnci yüksek olan malzemelerin ve yine bu alanda kullanılan metal ve alaşımlarla uyumlu ısıl genleşme karakteristiğine sahip malzemelerin üretilebilmesine imkan verir. Altlık olarak kullanılabilecek malzemeler orta-yüksek ısıl genleşme katsayısına sahip olup bazı tipik özellikleri Çizelge 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.2 : $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sisteminde cam-seramik oluşma bölgesi (% ağırlıkça).

Bu malzemelerin doğrusal ısı genleşme karakteristikleri, içeriğindeki alümina miktarından önemli oranda etkilenmektedir. Alümina içeriği düşük olan ve ana kristal fazları lityum disilikat ile silika (kuvars veya kristobalit şeklinde) olan malzemeler yüksek genleşmeye sahiptir. Alümina miktarındaki artış, düşük genleşmeli fazlar olan β -spodümen ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) veya β -ökriptit ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) oluşumu ile sonuçlanarak düşük, hatta sıfır genleşmeli, cam-seramiklerin elde edilmesine imkan verir.

Çizelge 4.3 : Seçilmiş bazı LAS cam-seramiklerin özellikleri.

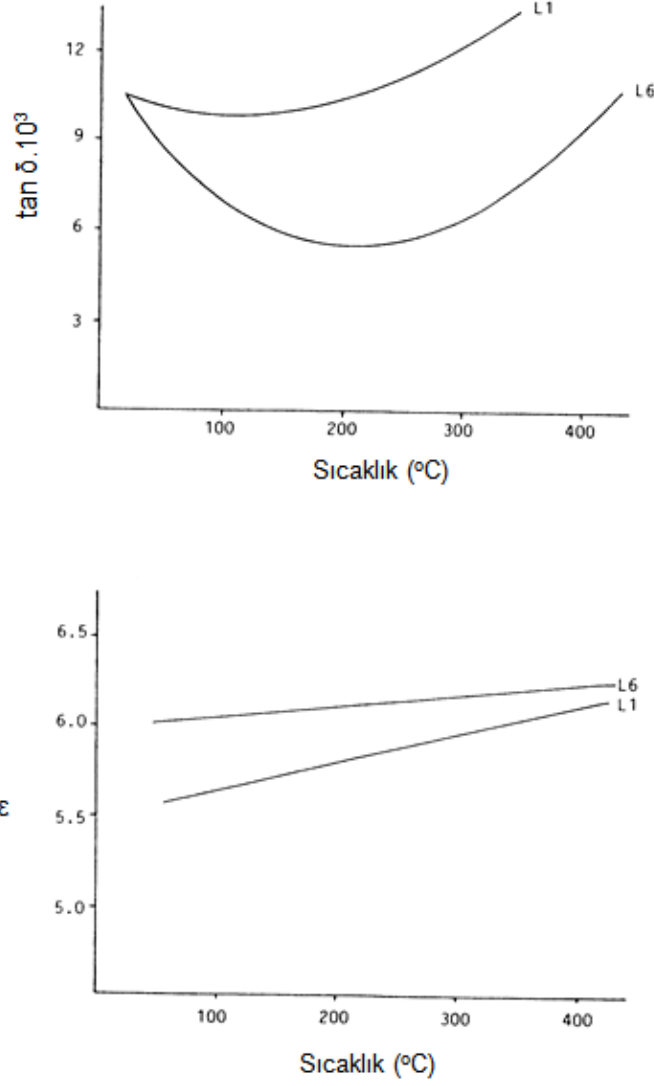
	L1	L2	L3	L4	L5	L6
Toplam alkali (%)	14	12	10	15	10	4
Alümina (%)	10	10	10	5	10	20
Toprak alkaliler	-	% 2 BaO	% 5 BaO	-	% 9	
Çekirdekletiriciler	P_2O_5	P_2O_5	P_2O_5	P_2O_5	P_2O_5	$\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$
Özellikler, X-Bandı						
ϵ						
20°C	5.63	5.68	5.66	5.21	5.97	5.91
400°C	6.21	6.15	5.98	-	6.31	-
Tan$\delta \cdot 10^4$						
20°C	106	93	68	138	107	1300
400°C	208	168	-	-	110	-
Yoğunluk (g/cm³)	2.44	2.47	2.51	2.40	2.59	-
Mukavemet (MPa)	255	230	160	380	175	-
Isıl genleşme katsayısı $\alpha \cdot 10^7$ (20-500°C)	52	45	45	93	50	~0

Kompozisyonda yapılan değişiklikler çekirdekleştiricilerin tipini de etkilemektedir. İnce taneli malzemelerin elde edilmesinde, bu durum özellikle etkilidir. İnce taneli olması, yüksek mukavemet ve iyi bir yüzey düzgünlüğü elde etmede oldukça önemli bir faktördür. Bu durum, ince film uygulamalarının gerektiğı durumlarda özellikle iyi sonuç vermektedir. Alümina miktarı az olan malzemelerde en etkili çekirdekleştirici P_2O_5 , alümina miktarı fazla olanlarda ise TiO_2 'dir. Düşük genleşme katsayılı cam-seramiklerde olabildiğı gibi bazı durumlarda TiO_2 , ZrO_2 gibi çekirdekleştiriciler kombine olarak kullanılabilir.

Bu tip cam-seramik malzemeler için dielektrik özellikler Şekil 4.3'de verilmiştir. Dielektrik sabiti değeri, oda sıcaklığında geniş bir frekans aralığı için 5-6 civarındadır. Mikrodalga frekanslarında dielektrik sabiti, düşük frekanslardan bekleneyeğı gibi, sıcaklık arttıkça artar. Değişikliklere rağmen mikrodalga frekanslarındakinden büyük olması beklenmektedir. Cam-seramiklerde alkali miktarının düşmesi ve alkalinin iki değerlikli metal oksit (özellikle BaO) ile yer değiştirmesi, dielektrik sabitinin sıcaklıkla ($\partial\epsilon/\partial T$) artışında azalmaya neden olur. Bu tür cam-seramiklerde, 20-400°C sıcaklık aralığında dielektrik sabitindeki (ϵ) değişme, 0.3 gibi küçük bir miktardır.

Dielektrik kayıpları, ZAS ve MAS gibi diğer cam-seramik sistemlerine göre çok düşük değildir. Mikrodalga frekanslarında (X bandı) oda sıcaklığında kayıp açısı ($\tan\delta$) genellikle, 0.007-0.014 aralığında değişmektedir. İlginç bir şekilde, dielektrik kayıpları başlangıçta, sıcaklıktaki artışla birlikte düşer. 200°C'de minimuma ulaşp sonrasında da yükselişe geçer. Şekil 4.3'te verilen grafikte görüldüğü gibi, 400°C'lerdeki değeri, oda sıcaklığındaki değeriyle benzer şekilde elde edilir. Bekleneceğı gibi, en düşük kayıplı malzemeler, alkali içeriğı en düşük olanlardır.

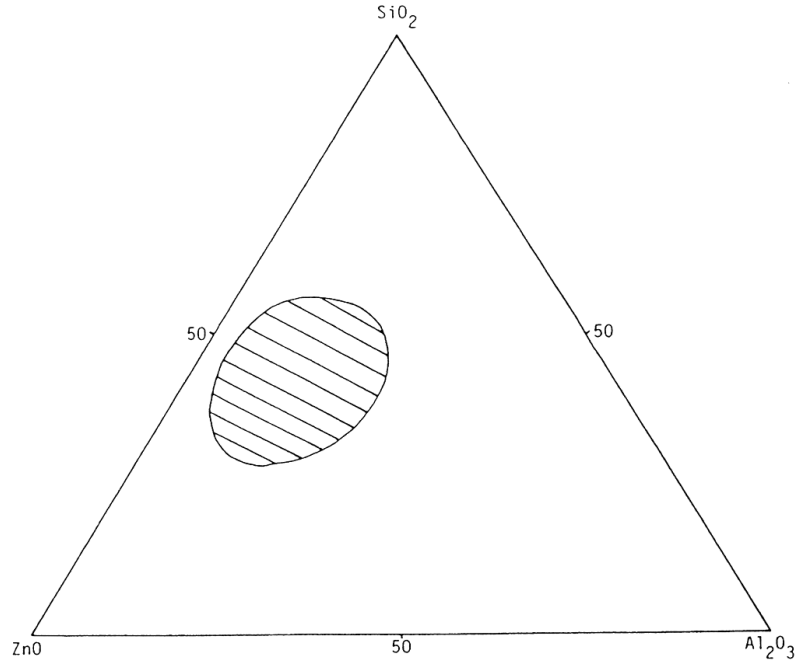
Karşılaştırma yapıldığında, yüksek saflıkta alümina seramiklerinin dielektrik sabiti, X bandında 9.3-9.7 olup dielektrik kaybı ($\delta\epsilon$) 20-400°C aralığında 0.4-0.6'dır ve altlık olarak kullanıma uygundur. Alüminanın sıcaklıktaki artışla değişen dielektrik sabiti, titanat gibi katkılarla düşürülebilir. Fakat dielektrik kaybı sıfıra düşerken dielektrik sabiti 11.7'ye yakın bir değeriye kadar yükselir. Yüksek saflıktaki ya da katkılı alüminalardaki dielektrik kaybı, düşünülen sıcaklık aralığının üstünde düşük olup 0.001'den daha azdır.



Şekil 4.3 : Seçilmiş bazı $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ cam-seramiklerin dielektrik özellikleri (9,36 GHz'de).

4.1.3. $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ cam-seramik sistemi

Bu tip cam-seramikler Şekil 4.4'de gösterilen bölgeye düşmekte olup ısı genleşme katsayıları, $30-150 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ aralığında değişmektedir. Bu cam-seramiklerin yüksek genleşme özelliği, çok miktarda kristobalit fazı içermesinden kaynaklanmaktadır. Az miktarda kristobalit fazı içeren ve ana kristal fazı çinko silikat (willemite, Zn_2SiO_4) olan malzemelerin ısı genleşme katsayıları $30-60 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ aralığında olup bu malzemeler potansiyel altlık malzemeleri olarak görülmektedirler. Bu malzemelerden bazılarının tipik özellikleri Çizelge 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.4 : ZnO-Al₂O₃-SiO₂ sisteminde cam-seramik oluşma bölgesi (% ağırlıkça).

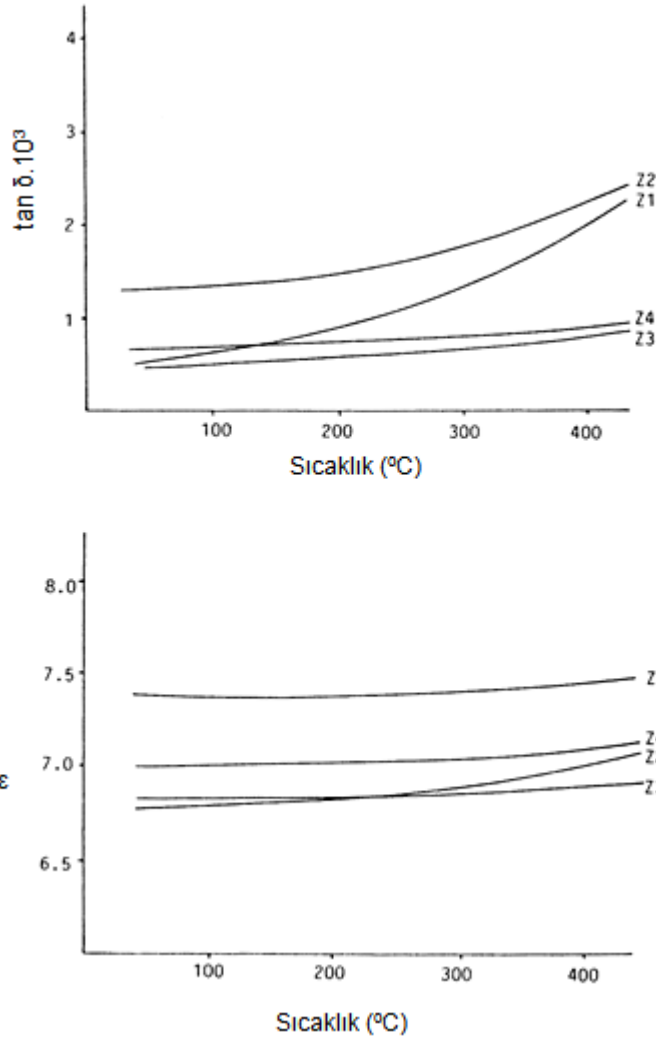
Yukarıda da belirtildiği gibi, bu malzemelerin ısı genleşmeleri, silika içeriklerinden önemli oranda etkilenmektedir. Yeterli miktarda silika bulunduğu, silika fazının (genellikle kristobalit) gelişimine imkan vereceğinden dolayı genleşme hızla artar ve genleşme karakteristiğini yansıtan belirgin hacimsel artış, 270°C civarında α-β kristobalit faz değişimi nedeniyle ortaya çıkar [52,53].

Çizelge 4.4 : Seçilmiş bazı ZAS cam-seramiklerin özellikleri.

	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5
ZnO (%)	14	12	10	15	10
BaO (%)	10	10	10	5	10
Çekirdekleştiriciler	TiO ₂	TiO ₂ +P ₂ O ₅	TiO ₂ +P ₂ O ₅	TiO ₂ +P ₂ O ₅	TiO ₂ +P ₂ O ₅
Özellikler, X-Bandı					
ε					
20°C	7.35	6.76	6.79	6.97	6.45
400°C	7.49	7.14	7.00	7.18	6.73
Tanδ.10⁴					
20°C	6	13	5	8	22
400°C	30	31	9	9	56
Yoğunluk (g/cm³)	3.46	3.79	3.70	3.72	3.68
Mukavemet (MPa)	125	-	95	-	-
Isıl genleşme katsayısı α.10⁷(20-500°C)	50	60	30	31	38

Bu malzemelerin çekirdeklenmesi konusundaki çalışmalar, ağırlıkça % 5 civarında TiO_2 katkısının etkili olduğunu göstermiştir. TiO_2 , P_2O_5 gibi daha düşük miktarlarda başka çekirdekletiricilerle bir arada kullanılabilir. Böylece bu kompozisyon ile ince taneli malzemeler elde edilebilir. Bu cam-seramik sistemi, LAS sistemine göre daha refrakter özellikte olup 1000°C üzerinde sıcaklıklarda kullanılabilir. Birçok LAS malzemesi 850°C altında sıcaklıklarda kullanılamamaktadır.

Bu cam-seramik sistemine ait en tipik olanlar için dielektrik özellikleri, Çizelge 4.4 ve Şekil 4.5’de verilmiştir. Bu malzemelerin dielektrik sabitleri, geniş bir frekans aralığı için 6-7,5 değerindedir. Mikrodalga frekanslarında sıcaklıkla ortaya çıkan değişimler Şekil 4.5’de gösterilmiştir. BaO ve/veya SrO gibi toprak alkali oksitlerin ilavesi, oda sıcaklığındaki dielektrik sabitini arttırma fakat 400°C ’ye çıkan sıcaklıklarda dielektrik sabitinin değişimini düşürme eğilimindedir. Dielektrik sabitinin (ϵ) düşük miktarda değişimi, ZAS malzemeleri ile mümkün olup $20\text{-}400^\circ\text{C}$ aralığında 0.14 kadardır.



Şekil 4.5 : Seçilmiş $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ cam-seramikler için dielektrik özellikler (9.36 GHz’de).

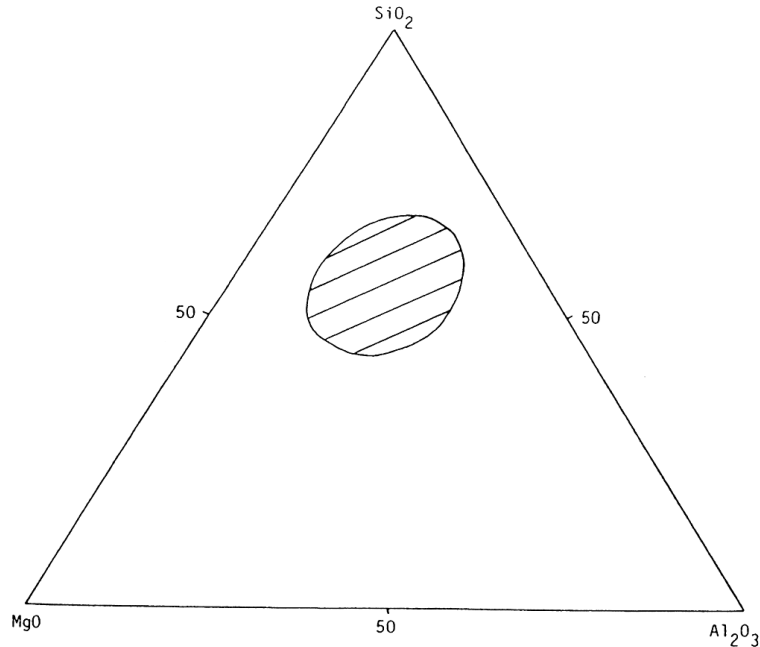
Bu malzemelerde gözlemlenen dielektrik kayıpları, mikrodalga frekanslarda oldukça düşüktür. Üstelik dielektrik kaybı, LAS sistemindeki değerden daha düşük olup bunun nedeninin düşük alkali içeriği (genelde safsızlık şeklinde, % 0.1'den daha az olması durumunda) olduğu düşünülmektedir. Yüksek alümina seramiklerinde elde edilen değerler ile karşılaştırılması Çizelge 4.2'de verilmektedir.

Yoğunluğu ~ 2.5 g/cm³ olan LAS sisteminden farklı olarak bu cam-seramikler, alümina seramiklerinkine (~ 4 g/cm³) yakın bir yoğunluğa sahiptir. Genel olarak, alümina seramiklerde görülen ve LAS sisteminin de yaklaşılabildiği yüksek mukavemet değerlerini gösteremez [52,53].

4.1.4. MgO-Al₂O₃-SiO₂ malzemeleri

Bu tip cam-seramikler Şekil 4.6'da gösterilen bölgeye düşmekte olup ısı genleşme katsayıları, $20-100 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ aralığında değişmektedir.

MAS sisteminde incelenen iki temel cam-seramik tipi, kordiyerit ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) ve klinoenstatit ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) esaslıdır. Diğer kristal fazlar, kristobalit (SiO_2), forsterit ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$), müllit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), spinel ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) ve zirkonya (ZrO_2) olup bazı malzemelerde minör olarak görülürler. Kordiyerit esaslı malzemeler için tercih edilen çekirdekleştirici, TiO_2 yada $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ 'dir. Klinoenstatit cam-seramikler için ZrO_2 en etkili katkıdır.



Şekil 4.6 : MgO-Al₂O₃-SiO₂ sisteminde cam-seramik oluşma bölgesi (% ağırlıkça).

Kordiyerit esaslı cam-seramikler, 850-900°C aralığında çekirdeklenmekte olup devamında 1250°C'ye kadar ısıtılarak istenen kristal fazın gelişimi sağlanabilir.

Kristalleşme prosesi karmaşık olup çekirdekleşme fazının (yapısal olarak petalite benzeyen bir magnezyum alümina silikat fazı) oluşumunu takiben 1150-1250°C arasında kordiyerit gelişimi öncesi belirli sayıda ara fazı görülür.

Klinoenstatit esaslı malzemeler, başlangıç camının 550-700°C arasında çekirdeklendirme ve 800-1100°C arasında kristalleşme basamaklarına maruz bırakılmasıyla üretilirler. Bu cam-seramiklerde başlangıç fazı tetragonal zirkonya olarak görülmektedir. Isıl işlemin ilk aşamasında, yüksek miktarda tetragonal zirkonya çekirdekleri olduğu görülmektedir. Isıl işlem devam ederken, mikroyapıdaki gelişim ve nihai tane boyutunun 1-2 µm olduğu görülmüştür. Böylece ortalama boyutu ~0.2 µm olan tetragonal zirkonya taneciklerinin klinoenstatit fazı için büyüme bölgeleri oluşmasına etki etmediği ve nihai mikroyapının hala ince taneli olduğu görülmektedir. Tetragonal zirkonya varlığının, zirkonyayı kübik formda stabilize etmesi beklenen MgO miktarı kadar yüksek oranda olması şaşırtıcı bulunmuştur. Tetragonal zirkonya, XRD analizi sonucunda tanımlanmıştır [52,53].

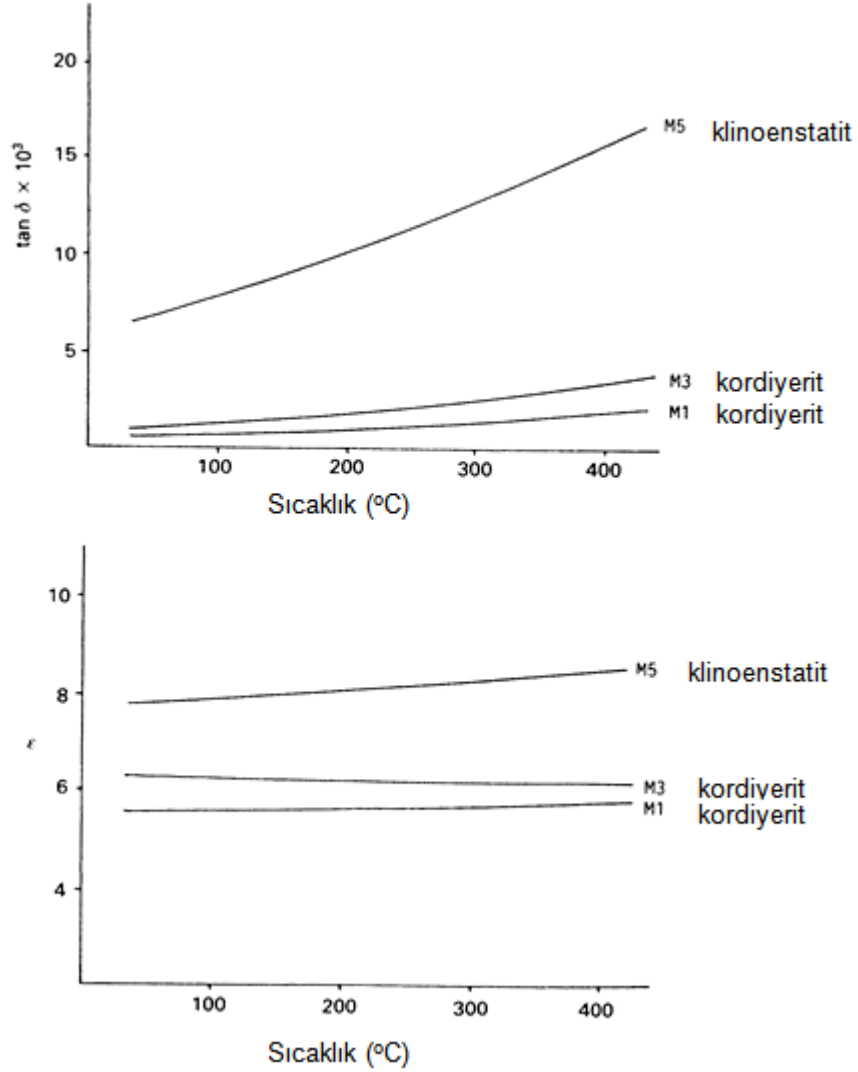
4.1.4.1. Dielektrik özellikler

MAS cam seramiğin her iki tipi için dielektrik sabitleri, alümina (özellikle de kordiyerit esaslı) malzemelerinkinden düşüktür. Sonuç olarak, bu durum, yüksek frekanslarda kullanımları için avantaj olabilir. Kordiyerit esaslı malzemelerin düşük yoğunluğu ve yüksek silika içeriği, mikrodalga frekanslarında 6 civarında olan düşük dielektrik sabitine katkıda bulunmaktadır. Kordiyerit esaslı tipik cam-seramiklerin dielektrik özellikleri, Çizelge 4.5 ve Şekil 4.7’de verilmiştir (M1 ve M3). Kompozisyonda ve titanyum oksit içeriğinde değişiklikler yaparak, $\delta\epsilon/\delta T$ oranı 20-400°C aralığı için sıfır hatta negatif olan cam-seramik üretimi mümkün olmaktadır. Bu malzemelerde dielektrik kayıpları, oda sıcaklığında düşüktür. Fakat yüksek sıcaklıklarda ZAS malzemeleri ve alümina seramiklerinkinden daha yüksek olma eğilimindedir.

Çizelge 4.5 : Seçilmiş bazı MgO-Al₂O₃-SiO₂ cam-seramiklerin özellikleri.

	M1	M2	M3	M4	M5
MgO (%)	15	12	14	12	22
Al ₂ O ₃ (%)	20	26	30	26	22
Çekirdekletiriciler	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂ +ZrO ₂	ZrO ₂
Özellikler, X-Bandı					
ε					
20°C	5.65	5.91	6.39	5.60	8.50
400°C	5.78	5.90	6.29	5.65	8.8
Tanδ.10 ⁴					
20°C	3	5	5	4	60
400°C	20	43	43	25	172
Yoğunluk (g/cm ³)	-	-	-	-	3.18
Mukavemet (MPa)	350	162	127	270	750
Isıl genleşme katsayısı α.10 ⁷ (20-500°C)	53	32	24	31	82

Düşük silika ve yüksek ZrO_2 içeriğinin, klinoenstatit esaslı malzemelerin yüksek dielektrik sabitinden ($\epsilon=8-8.5$) sorumlu olduğu düşünülmektedir. Bu cam-seramiklerdeki dielektrik kayıplar, mikrodalga frekanslarında kordiyerit esaslı malzemelerinkinden önemli oranda yüksektir. Fakat mantıksal olarak 1 MHz gibi düşük frekanslarda düşüktür ($\sim 5.10^{-4}$). Yapılan çalışmalara göre, düşük dielektrik kaybına sahip bir malzeme için, alkali metal iyonlarının olmaması gerekmektedir. Bu nedenle yüksek saflıkta hammadde kullanımına gereksinim vardır [52,53].



Şekil 4.7 : Seçilmiş $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ cam-seramiklerin dielektrik özellikleri (9.36 GHz'de).

4.1.4.2. Mekanik özellikler

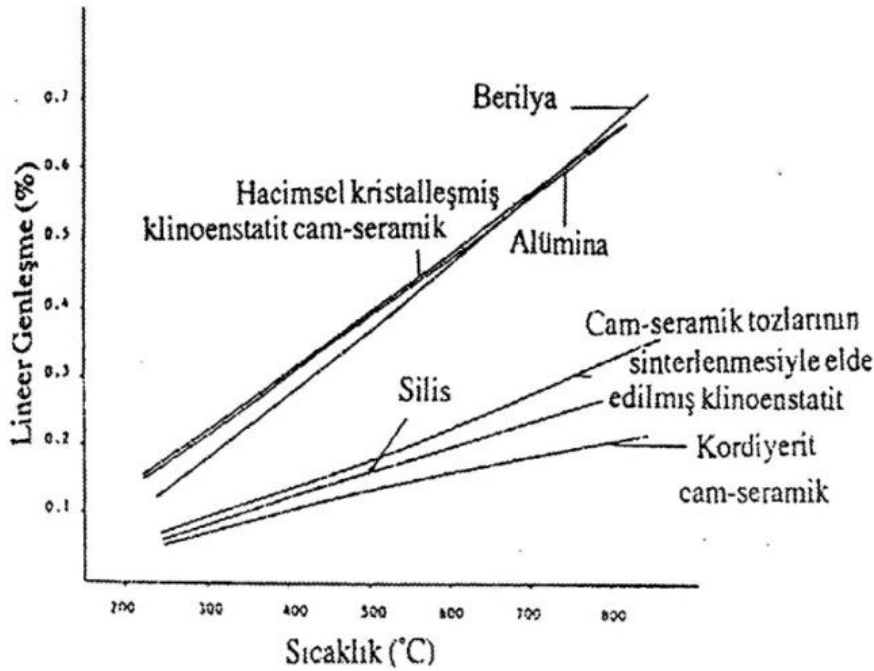
MAS esaslı cam-seramiklerin mukavemeti, kordiyerit veya klinoenstatit fazlarından hangisinin ana faz olarak geliştiğine bağlıdır. Kordiyerit cam-seramikler, çalışma şartlarında ~ 250 MPa iken, klinoenstatit esaslı malzemeler ise 350 MPa'nın üzerinde mukavemet gösterirler. Klinoenstatit esaslı malzemelerin yüksek mukavemeti, tetragonal zirkonya taneciklerinin dönüşüm toklaşması ile açıklanabilir. Bu cam-

seramiklerdeki diğer mukavemetlendirme mekanizması, ısıtma işlem süresince malzeme yüzeyinde oluşan farklı oranlarda kristal fazların gelişimidir. ~50 µm kalınlığında bir tabaka oluşturabilir.

Bu yüzey tabakasının ısıtma genleşme katsayısı, $40 \cdot 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 'dir. Bulk numunedan elde edilen değerden daha düşüktür ve yüzeyde basma gerilimlerini artırır. Bu yüzey basma gerilimine sahip malzemelerin mukavemeti 600-750 MPa olabilmektedir. Bu sayede, geniş yüzeyli ve güvenli taşınabilir altlık malzeme üretimi mümkün olabilir.

4.1.4.3. Isıl özellikler

Çizelge 4.5'de bazı malzemelerin doğrusal ısıtma genleşme katsayıları verilmiştir. Genleşme eğrileri ise Şekil 4.8'de gösterilmiştir.



Şekil 4.8 : Alümina, BeO, silis ve MgO-Al₂O₃-SiO₂ sistemindeki cam-seramiklerin ısıtma genleşme karakteristikleri.

Klinoenstatit esaslı cam-seramikten türetilmiş bir bulk malzemenin, genleşme karakteristiği yönünden alümina ve berilyum oksit ile oldukça uyumlu olduğu görülmüştür. Mikro elektronik devrelerdeki kaplama ve paketleme teknolojisinde, bu tür malzemeler ile genleşme katsayısı uyumu çok önemli ve gerekli olduğundan, bu durum bir avantajdır. Kordiyerit malzemeler, genleşme karakteristiği olarak silisyuma benzemektedir. Bu tür malzemelerin silisyum ile uyumlu teknoloji geliştirilmesinde katkıları olacağı düşünülmektedir.

4.1.5. Kalın ve ince film teknolojisi ile uyumluluk

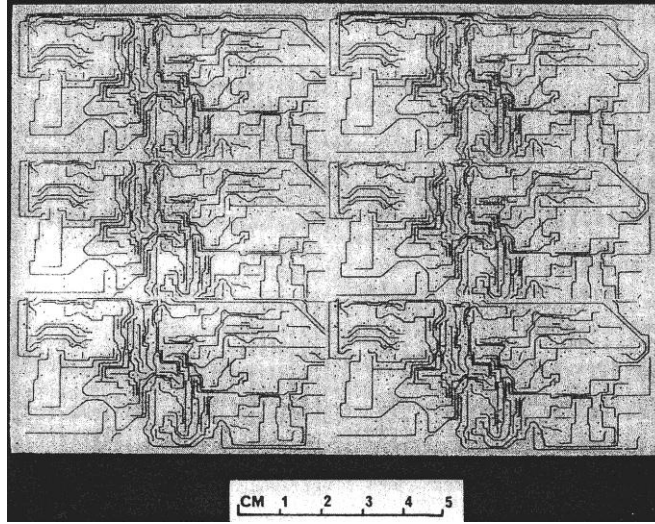
İletken kanallar ve direnç elemanları uygulamasının, ince ve kalın film teknolojisi ile uyumluluğu için değişik gereksinimler vardır. Fakat her ikisi de bulk cam-seramikler ile karşılanmaktadır [52,53].

4.1.5.1. Kalın film teknolojisi

Kalın film devre sistemi, elek baskı teknolojisi ile uygun mürekkeplerin (organik bağlayıcı ve pek çok örneğinde olduğu gibi belirli oranda ince taneli cam tozu içerir) kullanımı ile uygulanmaktadır. Bu, başarılı bir proses olup farklı yöntemdeki mürekkeplerin (altın, paladyum-gümüş ve bakırdan iletken kanallar için) kullanımı mümkündür. Ticari olarak kullanılabilen mürekkeplerin çoğunluğu, alümina seramiklerle uyumlu olacak şekilde geliştirilmiştir. Bunlardan bazılarının, bahsedilen cam-seramiklerle de uyumlu olabileceği yapılan çalışmalarda belirlenmiştir.

Kalın film uygulamalarına uyumlu olması için, altlığın düz olması gereklidir. Cam-seramiklerde gerekli olan yüzey düzgünlüğü, alümina seramiklerde uygulanabilen ile aynıdır (0-4 μm Ra). Elek baskıdan sonra mürekkep kurutulur ve 800-900°C aralığında pişirilir. Genel olarak, mürekkepli cam-seramikler için gereken pişirme sıcaklığı alümina için olandan daha düşüktür çünkü cam-seramikteki camsı faz, cam-seramik ve mürekkep (cam faz) arasında daha kolay reaksiyon oluşmasına neden olur. LAS tipi cam-seramikler, yüksek sıcaklık mürekkepleri ile uyumlu olmayabilir çünkü 850°C (kompozisyona bağlı) üzerindeki sıcaklıklara dayanamazlar ve mürekkebin yüzmesi gibi bir durum söz konusu olabilir. Buna ilave olarak gümüş içeren mürekkepler, bu tip cam-seramiklerde istenmez çünkü altlıkta gümüş difüzyonu oluşabilir. Bu da sarı renkte bir kirlenmeye neden olur. Eğer kozmetik alanında beyaz bir toz üretimi için kullanımı düşünülüyorsa, bu durum istenmez. Ayrıca bazı durumlarda belirsiz uzun dönem etkileri ile cam seramiğin elektrik direncinde önemli bir bozulmaya neden olabilir.

Cam dahil, içerdiği tüm fazlar refrakter özellikte olan ve alkali içermeyen bulk cam-seramikler, alkali içeren malzemelere göre daha iyidir. Tüm mürekkepler için pişirme sıcaklığı kabul edilebilir olup gümüş difüzyonu yönünden daha az şüphe içerir. Şekil 4.9'te üzerinde kalın film devre sistemi bulunan bulk bir cam-seramik altlık görülmektedir.



Şekil 4.9 : Üzerinde kalın film devre sistemi bulunan bulk cam-seramik altlık.

4.1.5.2. İnce film teknolojisi

Cam-seramiklerin ince kristal yapısı, iyi bir yüzey düzgünlüğü elde edilmesini sağlar. Yüksek alümina içerikli altlıklara olduğundan daha rahatlıkla gerçekleştirir. Bu, çok ince kristal yapıdan ve yüzey işleme esnasında kristal kopması olmamasından kaynaklanır. Cam-seramikler alümina kadar sert olmadığından iyi bir yüzey düzgünlüğü elde edilebilir. Bu tür bir yüzey özelliği, ince film devre sistemlerinde uygulama için tatmin edicidir. İnce film iletken kanalları (örneğin Au) ve direnç elemanları (örneğin nikrom), uygun kaynak ve maskeleme kullanılarak vakum buharlaştırma ile uygulanabilir. Devre sisteminin altlıkla tutunma kalitesi, devre üzerindeki konumlara tellerin lehimlenebilme eğilimi ile gösterilebilmektedir.

4.2. Toz Yöntemi ile Bulk Cam-seramikler

Cam kompozisyonuna uygun şekilde hazırlanmış toz karışımının şekillendirilip sinterlenmesi yoluyla da cam-seramikler elde edilebilmektedir. Bulk malzeme elde etmek için toz tanelerinin birleştirilmesi yöntemi, geleneksel seramik sinterleme teknolojisi prensiplerini takip eder. Bu teknolojinin farkı, başlangıç tozunun cam olmasından ve sinterleşme ile kristalleşme proseslerinin tek bir pişirme kademesinde gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır.

Bu yöntemin avantajları, ince film dielektrik malzemelerin aşağıda açıklanan ve bulk malzemelerin işlenmesinden kaynaklanabilecek yüksek altlık maliyetleri bulunan prosese göre daha ucuz bir proses ile elde edilebilmesidir. Dezavantajı ise, pişmiş üründe kapalı porların oluşabilmesi ve bunların dielektrik özellikleri, dielektrik

breakdown mukavemeti, mekanik mukavemet ve kaliteli yüzey özellikleri elde edebilme yeteneğini kötüleştirmeleridir.

LAS, ZAS ve MAS malzemeler için, tozdan bulk cam-seramik hazırlanması konusunda araştırmalar yapılmış ve çekirdeklenme/kristalleşme olayının, diğer prosese göre bazı farklılıklar içerdiği görülmüştür. Bu durum, tane yüzeyinin doğasından kaynaklanmakta olup bulk camın çekirdeklenme/kristalleşme prosesine göre daha baskın bir yüzey kristalleşmesi olayı ile sonuçlandığı gözlenmiştir.

4.2.1. Cam ve cam-seramiklerin hazırlanması

Çeşitli tipte camlar, bulk malzemeler için uygulanan yöntemle benzer şekilde hazırlanır. Camların rafinasyonunu takiben soğuk suya yada soğuk metale döküm yapılarak frit elde edilmektedir. Kurutma işleminin ardından cam frit, bilyalı değirmende öğütülerek toz haline getirilir. Elde edilen tozların tane boyut analizi yapılarak sinterleme öncesi tane dağılımı hakkında bilgi edinilir. Kalite kontrol prosedürleri yönünden, sonraki harmanlar için de bu analiz tekrarlanmaktadır.

Daha önceden çeşitli cam-seramik sistemlerinde yapılan çalışmalarda çekirdeklenme/kristalleşme prosesi için tanımlanan teknikler, toz kompakt numunelerin sinterlenmeleri ve malzemelerin istenen özelliklerde geliştirilebilmesi için şartların belirlenmesine imkan vermektedir. Uygulanacak sinterleme şartları, pişmemiş bünyenin şekillendirilme yöntemine göre değişmektedir.

Genellikle, cam-seramik altlıkların hazırlanmasında kullanılan toz yöntemi, aşağıdaki aşamaları içermektedir.

1- Kuru pres veya izostatik presleme ile tozların kompaktlaştırılması

Presleme öncesinde, toz taneciklerinin verilen şekli korumasını sağlamak için dietilen glikol monosterat (DGMS) veya polivinil alkol (PVA) gibi bir bağlayıcı ile tozlar karıştırılarak uygun presleme yöntemi ile kompaktlaştırılır.

2- Şerit döküm

Bu proses ise tozların uygun organik sıvılarla viskoz bir malzeme üretmek amacıyla karıştırılmasını içerir. Bu viskoz malzeme, şerit döküm yöntemiyle uygun bir organik taşıyıcı film üzerinden geçirilerek kesiksiz bir şerit malzeme üretilmektedir. Seramik/bağlayıcı karışımı, esnek bir şerit elde edecek şekilde ayarlanır. Bu şeritler, şerit üzerine delikler açılması gibi ön proses işlemlerinden sonra çok tabakalı yapı oluşturmak için kullanılır. Bu yöntem alümina (altlık) ve BaTiO₃ (kapasitör) gibi

seramiklerle kullanılmaktadır. Fakat son zamanlarda cam-seramikler için de uygulama araştırma ve çalışmaları yapılmaktadır.

3- Elek baskı

Önceden hazırlanmış olan altlık üzerinde birçok tabakanın inşa edilebilmesi için faydalanılan bir prosestir. Elek yöntemi ile delinmiş olan malzeme üzerine uygun bir mürekkep uygulanır. Toz ve organik bağlayıcı (örn. Ethyl cellulose in terpineol) bir mürekkep oluşturmak amacıyla karıştırılır. Seçilen desene uygun olarak, mürekkep uygun bir elek aralığından geçirilerek uygulanabilir. Bu yöntem ayrıca, metal üzerine cam-seramik ince film uygulaması için tercih edilir.

4- Pişirme

Pişmemiş cam-seramik bünyenin hazırlanmasını takiben, malzeme maksimum yoğunluğa ulaşmak için sinterlenmelidir. İlk aşamalarda 500°C civarında bağlayıcı giderilir ve bu proses sırasında fırın atmosferinde yeterli miktarda oksijen bulunmalıdır. Bu sayede zararlı herhangi bir çökelti maddenin (örn. karbon) bünyede kalması önlenmiş olur. Sonrasında sinterlemenin olması için sıcaklık artırılırken fırın atmosferinin oksitleyici olması gerekmeyip hatta bazı durumlarda nötr olması tercih edilmektedir. Pişme işlemi kompozisyona bağlı olarak 800°C den 1200°Cye kadar devam edebilir. Prosesin bu aşamasında sinterleme, taneler arası katı faz reaksiyonları ve yumuşayan cam tanelerinin akışı yoluyla gerçekleşmektedir. Aynı zamanda taneler içinde kristalleşme, bulk ve yüzey proseslerinin (özellikle de ince tanelerde) birleşmesi ile gelişir. Bu sayede, başlangıçta zayıf bağlı olan cam tozları, yoğun bir cam-seramik malzemeye dönüşmektedir.

4.2.2. Kompozisyonlar ve özellikler

Toz sinterleme prosesi ile hazırlanan tipik bazı cam-seramikler aşağıda verilmiştir [52,53].

4.2.2.1. ZnO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ cam-seramik sistemi

Bu malzemeler kompozisyona bağlı olarak 800-1200°C aralığında bir pişirme sıcaklığına ihtiyaç duyar. Örnekler Çizelge 4.6'da verilmiştir. Toz sinterleme ile yapılan malzemeler temel kristal fazları, çinko alüminat, çinko borat ve kuvars olmak üzere mikrokristal yapıdadır ve bulk olarak kristallenen malzemenin fazları ile aynıdır. Pişirilen malzemenin yüzeyleri düzgün ve kusursuzdur. Bu tip cam-seramiklerin ısı genleşme katsayıları, $10-60 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ aralığındadır. Eğilme dayanımı değeri 180 MPa olup yüksek hacim dayanımına sahiptir.

Çizelge 4.6 : Kompakt cam tozlarının sinterlenmesi ile hazırlanan ZnO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ cam-seramikleri.

	ZnO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂	Diğer Katkılar	Sinterleme Koşulları (°C/s)	Lineer ısı genleşme katsayısı (x10 ⁻⁷) 20-500°C	Hacim direnci (Ω.cm) 500°C	Eğilme dayanımı (MPa)
ZB1	20	20	30	20	-	800/1/2	41	-	180
ZB2	30	20	10	40	-	1200/1/4	43	-	130
ZB3	30	17	15	30	5CaO, 3P ₂ O ₅	900/1	48	-	150
ZB4	35	16	15	26	5BaO, 3P ₂ O ₅	825/1/4	49	-	115
ZB5	36	17	15	30	4ZrO ₂	800/1/2	37	1.0.10 ⁸	75

4.2.2.2. MgO-Al₂O₃-SiO₂ cam-seramik sistemi

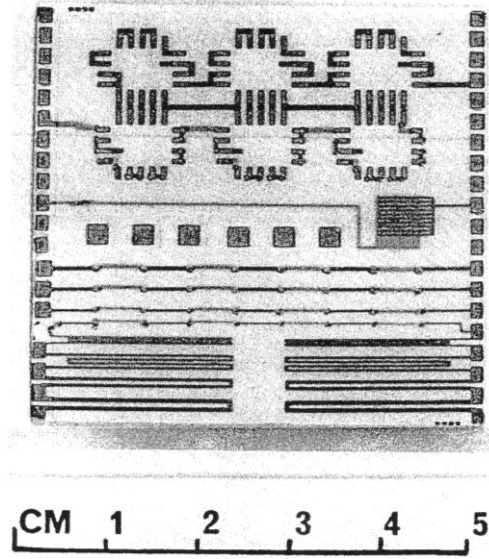
MAS sisteminde çok tabakalı malzemelerin ve cam-seramik altlıkların toz yöntemi ile hazırlanması birkaç araştırmacı tarafından detaylı olarak çalışılmış bir konudur. Çalışmalar, ana fazı kordiyerit olan cam-seramikler üzerine yoğunlaşmıştır. Bunun nedeni, bu tür cam-seramiklerin, silisyum ile benzer ısı genleşme karakteristiğine sahip olmalarıdır. Böylece, ZAS sisteminde de olduğu gibi uyumlu genleşmeye sahip bir sistem elde edilebilmektedir. Toz yöntemi ile hazırlanan kordiyerit kompozisyonları, teorik yoğunluğa yakın bir değere sinterlenebilir. Bu kompozisyonlar, kalın film mürekkepleri için gerekli olan 1000°C altında sıcaklıklarda tercih edilen α-kordiyerit fazını verecek şekilde kristalleşebilir. Bu, LTCC gibi birlikte pişirilen yapıların hazırlanmasını mümkün kılar.

Bu tip cam-seramiklerdeki en son ilginç gelişme, bulk halde kristalize edildiğinde ana faz olarak klinoenstatit içeren malzemelerle ilgilidir. Bu tip kompozisyonlar toz yöntemi ile elde edildiğinde, klinoenstatit fazı ana faz olmayıp silisyum ile genleşme uyumuna sahip düşük genleşmeli malzemeler üretilmiş olur. (Şekil 4.8). Pişme sıcaklıkları, kalın film mürekkepleri ile uyumlu olacak şekilde 900°C aralığında yer alır ve böylece, çok tabakalı birlikte pişirilen yapıların hazırlanmasına imkan verir. Bu malzemelerin dielektrik sabitleri 7.5 civarında olup kordiyerit cam-seramiklerin değerinden (5-6) daha yüksektir. Fakat yine de alümina seramiklerin değerinden (yaklaşık 10) önemli oranda düşüktür. Böylece yüksek frekanslarda potansiyel kullanıma sahiptir.

4.2.3. Kalın film teknolojisi ile uyumluluk

Daha önce de bahsedildiği gibi, toz yöntemi ile elde edilen cam-seramikler, kalın film mürekkepleri ve pişirme teknolojisi ile uyumludur. Kordiyerit cam-seramiklerden hazırlanan pişmemiş şerit dökümler üzerine elek baskı yöntemi ile iletken yollar

izilmiştir. Bu şekilde hazırlanan tabakalar, st üste yığılmış ve üzerlerine silisyum çiplerin yerleştirilebileceği çok tabakalı altlık üretimi için birlikte pişirme işlemine tabi tutulmuşlardır. Elek baskı ya da şerit döküm ile üretilen cam-seramik tabakalar, delikli olarak hazırlanır, böylece farklı seviyelerdeki iletken yollar birbiriyle bağlanabilir. Başarılı bir dielektrik ve iletken tabaka uygulaması ile delikler yoluyla birbirine bağlanmış çok tabakalı bir yapının inşa edilmesi ve birlikte pişirilmesi mümkün olmaktadır. Bu sayede gerekli olan devre sistemi, daha küçük bir hacme sıkıştırılarak retilenmektedir.



şekil 4.10 : Çok tabakalı cam-seramik/iletken altlık.

MAS tipi cam-seramiklerle birlikte başarılı şekilde kullanılabilmekte olan kalın film mürekkepleri, altın, bakır ve her ne kadar bazı durumlarda cam-seramik içine gümüş g söz konusu olsa da paladyum-gümüş içermektedir. şekil 4.10, elek baskı yöntemi kullanılarak üretilen çok tabakalı bir altlık yapısını göstermektedir.

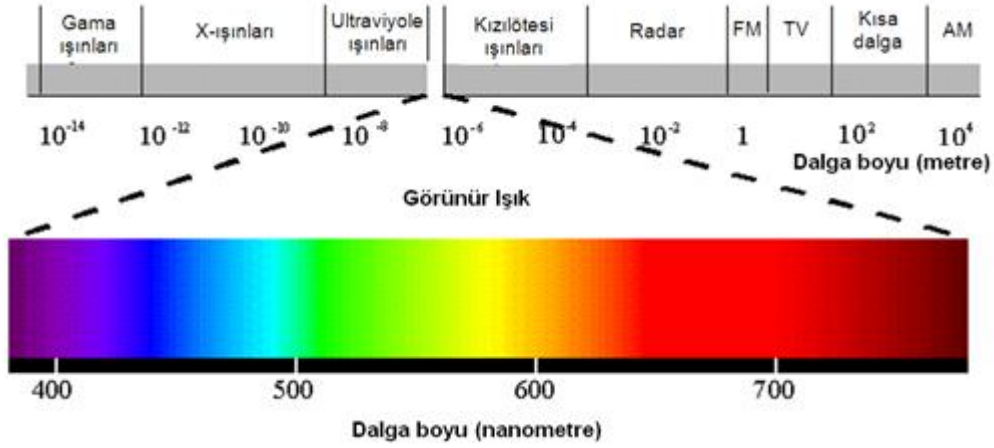
5. LTCC ALTLIK TEKNOLOJİSİ

5.1. Giriş

Günümüzde cep telefonu ve benzeri iletişim araçlarına olan ilginin artmasıyla birlikte cep telefonu gibi kablosuz olarak görüntü ve bilgi aktarımı yapan tüm iletişim cihazlarında teknolojik birçok ilerleme hızla gerçekleşmektedir. Aynı zamanda bunlar kendilerine yüksek frekans ve geniş bantlı teknolojilerde kullanılmak üzere geniş bir çeşitlilikte uygulama alanı bulmaktadırlar. 800 MHz, 1.5 GHz ve 2 GHz dalgalarını kullanarak cep telefonları giderek daha yüksek frekanslarda kullanılır hale gelmiştir. Kablosuz internet ağı için bluetooth (2.45 GHz), ETC (5.3 GHz) ve benzerleri, ticari uygulamalarda kullanılmaktadır. 2 GHz ve ya üzeri ise artarak kullanılır hale gelmektedir. Şekil 5.1’de kısa ve uzun dalgaboylarını gösteren elektromanyetik tayf şematik olarak gösterilmiştir. Yakın bir zamanda, 10 GHz veya daha yüksek (milimetreye yakın-quasimilimeter) dalgaboylarının da WLL (wireless local loop, 20-30 GHz) ve otomobil radarı (50-140 GHz ve 76 GHz) uygulamalarında kullanılır hale getirilmesidir. Bu çeşit yüksek frekanslı kablosuz iletişim teknolojilerinde bu ilerlemelerin gerçekleştirilebilmesi için donanım teknolojisinin gelişimi ile birlikte sistem çözümündeki gelişim, mobil bağlantı cihazlarının çok fonksiyonel, yüksek performanslı ve minyatürleştirilmiş hale getirilmesinde oldukça önemli bir rol oynar. Örneğin, mobil bağlantı cihazları, bluetooth, GPS ve kablosuz internet ağı (wireless LAN) gibi çeşitli fonksiyonları bir arada bulunacak şekilde donanmış ve bu sayede devre sisteminin nihai boyutlarında meydana gelecek artış önlenmiş olacaktır. Devre sistemlerinin üretiminde tercih edilen, çeşitli yüksek frekanslı fonksiyonların ve pasif bileşenlerin altlığı yüzeyine monte edilmesi yerine altlığın içine yerleştirmektir. Bununla birlikte, yüksek hızda bilgi iletişimini sağlamak için yüksek frekanslar, geniş bant uzunluğu ve yüksek frekanslarda kayıpların düşük olması ihtiyaçlarını karşılayan elektronik bileşenler ve altlıkların elde edilebilmesi beklenmektedir [1].

Yeni elektronik sistemler, otomotiv, endüstriyel, medikal, askeri ve uzay alanlarında uygulama için günden güne gelişmeye devam etmektedir. Bu gelişmeler, paketleme mühendisliği ve teknolojisi için daha yüksek yoğunluk, daha yüksek sıcaklık ve kullanılabilir sınırlı alan gibi artan performans ihtiyaçlarını karşılamak yönünde gerçekleşmektedir. Bu yenilikler, çoklu çip modülleri (MCM-multi chip modules) gibi özgün paketleme tekniklerine öncülük etmektedir. Bu sistem, devre yoğunluğunu

arttırmanın yanı sıra güvenilirliği, elektriksel, ısı ve sızdırmazlık performanslarda da artışı sağlamalıdır. Günümüzde, T/R ve MCM teknolojisinde odak noktası, lamine, seramik ve ince film gibi çeşitli paketleme teknolojileri olmuştur. Bu seramik teknolojilerinden biri olan LTCC, iyi ısı ve sızdırmazlık özellikleri gerektiren RF ve yüksek yoğunluklu hızlı dijital uygulamalarında kullanım için diğer paketleme teknolojilerine göre daha önemli faydalar sağlamaktadır [2].



Şekil 5.1 : Elektromanyetik tayf.

Seramik mikro elektromekanik sistemlerin (MEMS) bu dönemde ivme kazanması beklenmektedir. Elektrostatik MEMS ile ilgili problemlerin ancak, piezoelektrik ince film sürücülerin kullanımıyla giderilmesi mümkün olabilecektir. Güç elektronikleri ve mikrodalga teknolojileri için LTCC esaslı yüksek oranda entegre modüller, ilave fonksiyonel seramikleri entegre etmek üzeredir. Özel kanal tasarımı, kanal yapıları, gelişmiş ısı yönetimi ve termoelektriklerin entegrasyonu, olağandışı şartlar altında ilave uygulamalarda faydalanılmasına olanak vermektedir.

Seramik paketler, önemli optik fonksiyonların (ışık kaynakları, ışık modülatörler, ışık sensörleri) entegrasyonu için uzun dönemde öngörülmüşlerdir. Bunlar, elektriksel bileşenlerle birleştğinde, tam bir optik bilgi paketi (system in package, SIP) sağlayacaktır. Yüksek sıcaklık elektronikleri için ileri seramiklerin kalın film, çoklu tabaka ve şeritler ve ince filmler şeklinde önemli bir rol oynaması beklenmektedir [54].

Mikroelektronik ve mikroçip teknolojisinde son 20-30 yıldaki atılım sonucunda yaşantı şeklimiz çok etkilendi ve bugün küçük cep telefonları, bilgisayarlar ve internet hayatımızın vazgeçilmez parçaları oldular. Günümüzde benzer bir atılımın, kısaca MEMS diye adlandırılan MikroElektroMekanik Sistemler adlı teknoloji sayesinde gerçekleşeceği beklenmektedir.

Bu teknoloji sayesinde mikroçipler üzerinde sadece mikroelektronik entegre devreler değil, mikromekanik yapılar da yapılabilmektedir. Böylece hem mikrosensör ve mikroaktuatör hem de elektronik devre bir çip içinde yapılabilmekte, yani sistem fiyatı ve boyutları çip kadar ucuz ve çip kadar küçük olabilmektedir.

MEMS teknolojisinin uygulama alanları çok çeşitlidir ve bu teknolojinin hem askeri hem de sivil kullanım alanları vardır. Otomotiv, biyomedikal, telekomünikasyon, beyaz eşya ve bilişim teknolojileri gibi birçok konuda MEMS teknolojisi sayesinde devrim niteliğinde gelişmeler olmaya başlamıştır. Uygulama alanlarının genişliği, ucuz üretim potansiyeli, yüksek performans elde edilebilmesinden dolayı, MEMS teknolojisi savunma endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

MEMS günlük hayatımız içinde birçok alanda çeşitli paketleme teknolojileri ile uygulanmaktadır. Bunlardan bazıları, bilgisayar yazıcılarında, hafıza kartlarında, fiber optik iletişimde veri aktarımı ve internet iletişimidir. Mikrosistem teknolojilerinin tıp alanında da özellikle mikro sensörler olarak kullanımı yaygındır. Basınç, sıcaklık, nem sensörü, radar sensörleri ve RF MEMS devre elemanları (anahtarlar, faz kaydırıcılar, faz dizili antenler) gibi ürünler de MEMS teknolojileri ile geliştirilmektedir. Dolayısıyla mikroelektronik ve MEMS çalışmaları hızlı bir ivme ile büyüyerek hayatımız içine girmiştir [55].

Değişik karakteristiklere sahip malzemelerle LTCC leri birleştirmek nispeten kolay olup seramik için farklı tiplerde bileşenlerin yerleştirilmesi ve entegre edilmesi de mümkündür. Buna ilaveten, düşük kayıplı metallerin iletken olarak birleştirilebilmesi mümkün olduğunda seramik, reçine ve benzeri malzemelerle karşılaştırıldığında yüksek frekanslarda düşük dielektrik kaybına sahip olur ve bu durum onu, düşük kayıp performanslarına ulaşmada daha etkili hale getirmektedir. Ayrıca, reçine türü malzemeler ve diğer seramik malzemeleri ile karşılaştırıldığında bu seramiklerin ısıl genleşme katsayısı daha düşüktür ve LSI bileşenlerin yüksek yoğunlukta paketlemeleri için mükemmel bağlantı güvenilirliği yeteneğine sahiptir. Bu nedenlerle LTCC'ler, yüksek frekans uygulamalarında bileşen ve altlık entegrasyonu için umut vadeden geleceğin teknolojisi olarak ifade edilmektedir [1].

Düşük sıcaklıkta birlikte pişirilen seramikler (LTCC) teknolojisi, yaklaşık 20 yıldır entegre devrelerin paketlenmesinde kullanılan çok tabakalı bir altlık olan "çoklu çip seramik modül"lerinde (MCM-C) kullanılmaktadır. İlk başlarda bu teknoloji daha çok, yüksek hacimli mikrodalga cihazların üretiminde kullanılmıştır. Son yıllarda LTCC, sensör ve aktuatör üretiminde de kullanılmaktadır. Bunun nedeni, çok iyi elektriksel ve mekanik özellikler, yüksek güvenilirlik ve kararlılık, üç boyutlu entegre mikroyapı

üretmeye imkan vermesi olarak açıklanabilir. LTCC teknolojisi, hem düşük hacimli yüksek performanslı askeri ve uzay uygulamalarında hem de yüksek hacimli düşük maliyetli uygulamalarda (kablosuz internet, otomotiv endüstrisi) başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. LTCC teknolojinin en büyük avantajlarından biri, düşük sıcaklıkta birlikte pişirmenin sağlanabilmesidir. Kalın tabakalı malzeme üretmeye imkan vermektedir. Farklı elektriksel özelliklere sahip bu malzemelerin çeşitliliği, pakette iletken patikalardan ağ yapmak ve sensör, aktüatör, mikrosistem, soğutma ve ısıtma sistemleri gibi çeşitli elektronik bileşenleri tek bir modülde entegre etmek (bütünleştirmek) için kullanılmaktadır. LTCC yapısı gün geçtikçe daha gelişmiş (komplike) bir hale gelmiştir. Bu teknolojiyi kullanarak MEMS (mikro-elektro-mekanik sistem) ve MOEMS (mikro-opto-elektro-mekanik sistem) paketlerini üretmek mümkün olmaktadır.

LTCC teknolojisi ile ilk sensör uygulaması 1993 yılında ISHM Konferansında Banský tarafından sunulmuştur. Bu yıldan itibaren LTCC sensör, aktüatör ve mikrosistem uygulamaları ile bu konuda yapılan yayınların sayısı önemli oranda artış göstermiştir. İlk LTCC Seramik Mikrosistem Konferansı, Baltimor'da 2005 yılında organize edilmiştir. LTCC teknolojisi, esas olarak Japonya, ABD ve Almanya'da üretilmektedir. LTCC teknolojisi hakkındaki araştırmalar Polonya Wrocław'da 10 yıl önce başlamıştır [3].

LTCC teknolojisi pek çok çeşitli alanda yıllardır kullanılmaktadır; otomotiv, veri işleme, telecom, datacom, askeri ve uzay, endüstriyel, paketleme gibi. Malzeme, proses ve yaklaşımlardaki gelişimler, bu malzemelerin maliyet ve performanslarını çekici hale getirmiştir. Bu, yüksek frekans/optoelektronik ürünler açısından özellikle geçerlidir [56].

LTCC sistemlerin uygulanmakta olduğu çeşitli alanlar aşağıdaki gibidir [57]:

- Kablosuz bağlantı
- T/R Modüller
- Otomotiv
- Optik uygulamalar
- Sensörler
- Elektronik test araçlarında kullanılan arayüz kartları (probe cards)
- Tıbbi uygulamalar
- Çoklu çip modülleri
- Kablosuz ağ bağlantısı
- Bluetooth

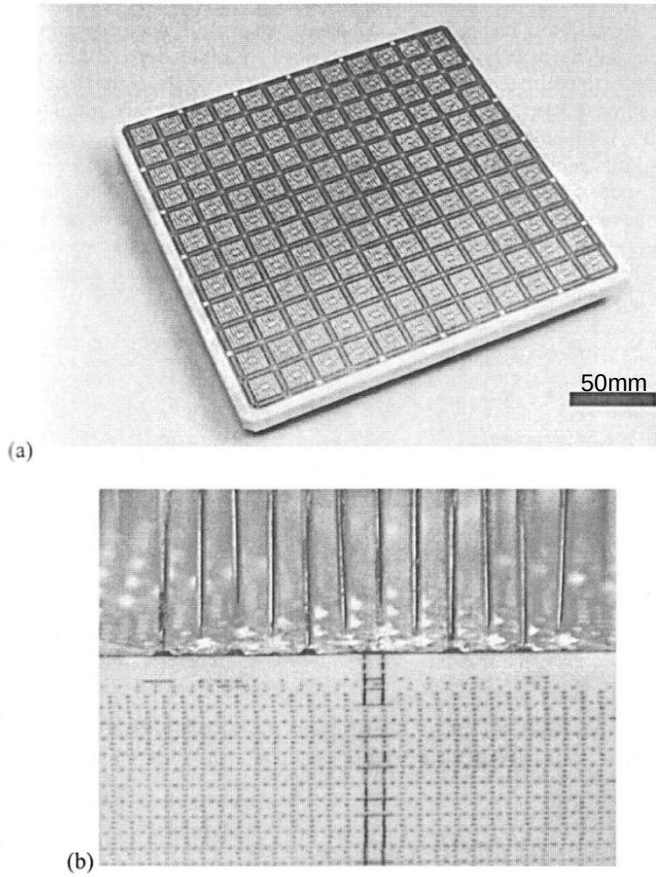
- GPS
- BGA/PGA
- Dijital devreler
- Analog devreler
- Uzay uygulamaları
- Entegre pasif bileşenler
- Askeri uygulamalar
- Radar anteni

5.2. Tarihçesi

Çok tabakalı seramik altlık teknolojisinin kökeninin, 1950'lerin sonlarındaki gelişmelere dayandığı söylenmektedir. Günümüzde kullanılmakta olan proses teknolojilerinin temellerinin de (yaş şerit üretim teknolojisi, boşluk oluşturma teknolojisi ve şerit döküm tekniği ile çok tabakalı laminasyon teknolojisi) o zamanlarda keşfedildiği ifade edilmektedir. Bundan sonraki ilerlemeler, IBM firmasının bu teknolojileri kullanarak öncülüğü almasıyla devam etmiştir. IBM'in 1980'lerin başında ticarileşen ana bilgisayar için devre kartı (kart boyutları: 9 cm², 33 adet tabaka, 100 adet LSI bileşeni ile bağlı iki taraflı çip) bir mirastır. Bu çok tabakalı kart, alümina yalıtım malzemesi ve iletken (Mo, W, Mo-Mn) malzeme ile birlikte 1600°C gibi yüksek sıcaklıklarda pişirildiğinde daha sonraları geliştirilen LTCC'den ayırmak için HTCC olarak adlandırılan malzeme elde edilmiştir. 1980'lerin ortalarından itibaren bilgisayarın performansının artırılmasında kilit nokta olan ana bilgisayarların hızlarının artırılması konusundaki çabalar ile birlikte sonraki gelişmeler, çok tabakalı seramik altlıklara yüksek yoğunlukta bağlantı uygulamaları için yapılmıştır. Yüksek yoğunlukta montaj amacıyla devre kartlarında tel yoğunluğunu arttırmak için daha ince teller kullanılarak tellerin elektrik direnci artırılır ve sinyallerde dikkat çekici bir azalma meydana gelir. Bu nedenle, elektrik telleri için düşük elektrik direncine sahip (Cu, Ag veya benzeri) malzemelerin kullanılması gereklidir. Buna ilaveten, çıplak LSI bileşenlerin doğrudan çift taraflı olarak bağlanmasıyla birlikte kartın ısı genleşme katsayısının silisyum (3.5 x 10⁻⁶/°C) bileşenlerinkinden çok farklı olması durumunda birbirleri ile olan bağlantılardaki zayıflık meydana gelebilir. Bu nedenle düşük ısı genleşme katsayılı bir yalıtkan malzeme (seramik) tercih edilmektedir. Bununla birlikte, sinyallerin yüksek hızda geçişini sağlayabilmek için o seramiğin düşük dielektrik sabitine sahip olması gerekmektedir. 1990'ların başında birçok Japon ve Amerikan elektronik ve seramik üreticileri, bu ihtiyaçları karşılayan çok tabakalı kartları (LTCC) geliştirmiştir. Bunların

arasından Fujitsu ve IBM, bakır elektrik teli malzemesi ve düşük dielektrik sabitine sahip seramikler kullanarak çok tabakalı altlıkların ticari uygulamalarında ilk başarıları elde edenlerdendir. 1990'ların ikinci yarının sonlarına günümüze kadar, uygulamaların odak noktası, mobil iletişim cihazları, öncelikli olarak ta mobil telefonlarda kullanılan elektronik bileşenler, modüller ve bunun gibi parçalar için kablosuz yüksek frekans uygulamaları olmuştur. Çok tabakalı devre kartları için LSI bileşenlerin yüksek yoğunlukta montajının yapılabilmesi amaçlandığında, düşük genleşme katsayılı seramikler onun en büyük kabiliyetidir. Fakat yüksek frekanslı iletişim uygulamaları için düşük geçiş kaybı, onun anahtar noktasıdır ve düşük dielektrik sabitine sahip seramik, diğer malzemelere göre ona avantaj kazandırır [1].

Şekil 5.2'de bir ana sistem bilgisayarında kullanılan çok tabakalı devre kartı ile kesit alanı görülmektedir. Kartın boyutları 245x245 mm olup 52 tabakadan oluşmaktadır. Cu elektrik bağlantısının oluşturulduğu kanal çapı, 80 μm , çizgi aralığı, 100 μm , tabaka başına dielektrik malzeme kalınlığı ise 200 μm 'dur.



Şekil 5.2 : a) Fujitsu tarafından üretilen ana sistem bilgisayarında çok tabakalı seramik devre kartı, b) Cu metali ile elektrik bağlantısı içeren devre kartının kesit alan görünümü.

5.3. Tipik LTCC Malzemeleri

İsminden de anlaşıldığı üzere LTCC, düşük sıcaklıkta metal elektrik tertibatı ile birlikte pişirilen seramiktir. Bileşenleri seramikler ve metallerdir. LTCC'ler için tipik metaller yüksek elektrik iletkenliğine sahip (Ag, Cu, Au ve Ag-Pd, Ag-Pt, Au-Pt gibi alaşımları) malzemelerdir. Bu metaller 1000°C civarında düşük ergime sıcaklığına sahip olup sıcaklık aralıkları Çizelge 5.1'de verilmiştir. Seramiğin bu metallerle birlikte pişirilmesi gerektiğinden pişme sıcaklığını, bu metallerin ergime sıcaklıklarının altında (900-1000°C) tutmak gerekmektedir. Düşük sıcaklıkta yüksek sinter yoğunluğuna ulaşıldığından emin olmak için sisteme, amorf cam, kristalize cam, düşük ergime sıcaklığına sahip oksitler ve benzer bazı maddeler eklenerek sinterlenme artırılır [1].

Çizelge 5.1 : LTCC ve HTCC için tipik malzeme kombinasyonları [1].

	Seramikler		İletkenler	
	Malzeme	Pişme sıcaklığı (°C)	Malzeme	Erime noktası (°C)
LTCC	Cam/Seramik kompozit Kristalin cam Kristalin cam/Seramik kompozit Sıvı faz sinterlenmiş seramikler	900- 1000	Cu	1083
			Au	1063
			Ag	960
			Ag-Pd	960-1555
			Ag-Pt	960-1186
HTCC	Alümina seramikler	1600-1800	Mo	2610
			W	3410
			Mo-Mn	1246 -1500

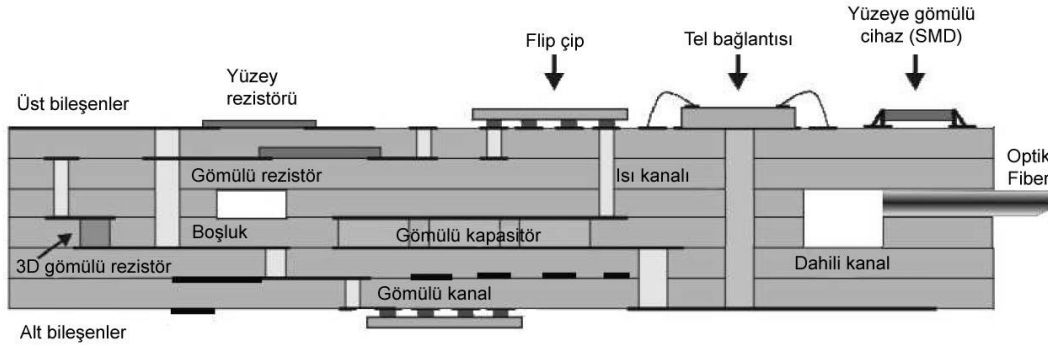


Şekil 5.3 : % 20 alümina içeren cam/alümina kompozit.

Cam ve seramikten oluşan temsili bir seramik malzeme Şekil 5.3'de görülmektedir. Kompozitin dielektrik sabiti 5.6, ısıl genleşme katsayısı $3.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, ısıl iletkenliği 2.4 W/mK ve eğilme mukavemeti 200 MPa'dır. Bu türün yanı sıra, kristalize cam,

kristalize cam/seramik kompozit ve sıvı faz sinterlemesine sahip seramikler de diğer iyi bilinen türlerdir [1].

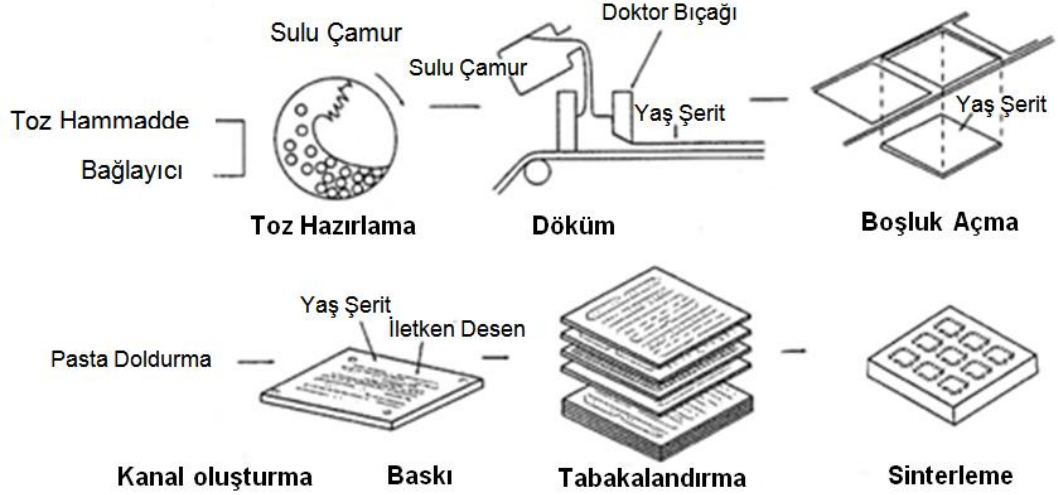
LTCC teknolojisinin başlangıç noktası, şerit döküm tekniği ile üretilen yaş seramik şerittir. LTCC malzemeleri, kristalleşebilen camlar ya da cam ve seramik (alümina, silika, kordiyerit, vb.) karışımı esaslıdır. Seramik şeridin özellikleri, farklı fiziksel ve elektriksel (piezoelektrik, ferroelektrik, varistor, vb.) özelliklere sahip malzemelerin kullanılması ile değiştirilebilir. Isıl genleşme katsayısı, alümina, galyum arsenik veya silisyum ile uyumlu olacak şekilde ayarlanmalıdır. Tipik bir LTCC modül, dielektrik şeritler, bağlayıcı boşluklar, iç ve dış iletkenler ile pasif bileşenlerden oluşmaktadır. Standart kalın tabaka iletken, rezistör ve kapasitör malzemeleri, LTCC devrelerde yüzeyde ya da gömülü (iki ya da üç boyutlu) bileşenler olarak kullanılmaktadır. iletken ve pasif bileşenler kalın tabaka teknolojisi için tipik bir uygulama olan şablon baskı (screen printing) yöntemi ile yerleştirilmektedir. Kalın ya da ince filme bileşenleri pişmiş modülün her iki yüzüne de uygulanabilir. Ek aktif ya da pasif bileşenler, çeşitli montaj yöntemleri kullanılarak pişmiş yapının alt ya da üst yüzüne ilave edilebilir. Bu amaç için tipik olarak lehimleme, flip chip ve wire bonding teknikleri kullanılmaktadır. LTCC modülün şematik kesit görünümü Şekil 5.4'de gösterilmiştir [2,3].



Şekil 5.4 : Tipik bir LTCC modülün kesit görünümü.

5.4. Tipik LTCC Üretim Prosesleri

Çok tabakalı seramik altlıkların temel üretim yöntemi Şekil 5.5'de gösterilmiştir. İlk olarak seramik tozu ve organik bağlayıcı süt kıvamında bir çamur elde etmek için karıştırılır. Çamur, şerit döküm (doktor bıçağı) tekniği kullanılarak bir şerit üzerine dökülürken pişmemiş seramik şeritler elde edilir. Bu şeritler pişirme öncesi, kâğıt gibi esnek bir yapıya sahiptir.



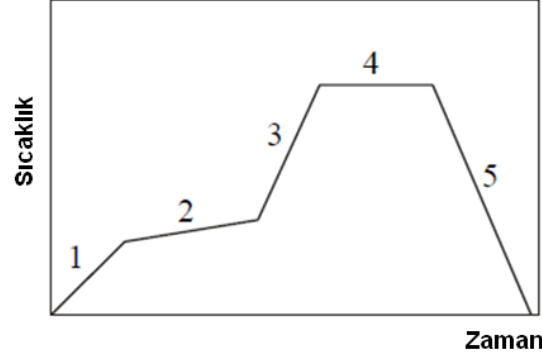
Şekil 5.5 : Tipik bir çok tabakalı seramik altlık üretim prosesi.

Tabakalar arası iletim için boşluklar ve elektrik teli desenleri, iletken bir pasta kullanılarak pişmemiş şeritler üzerine elek baskı tekniği ile basılır. Baskılı şeritlerin birçok tabakası katman katman düzenlenir. Bu tabakalar, sıcaklık ve basınç uygulanarak üst üste preslenerek katmanlaştırılır. Laminasyon süresince, pişmemiş şeritler içindeki organik bağlayıcı, yapışkan görevi görerek her bir tabakanın birbirine bağlanmasını sağlar. İçerikteki organik bağlayıcı giderilirken seramik ve iletken metalin birlikte pişirilmesi sonucunda çok tabakalı bir seramik altlık elde edilir. Üretim prosesi sırasında akılda tutulması gereken en önemli nokta, boyutsal değişimlerin ve nihai üründe malzeme kalitesinin kontrol altına alınmasıdır. Proses şartları, prosesin her aşamasında malzemenin mikro ve makro yapıları homojen olacak şekilde ayarlanmalıdır. Farklı dielektrik karakteristiklerine sahip ikiden fazla seramik şerit tipinin laminasyonu ve birlikte pişirim tekniği ile birlikte pişirim yöntemi ile rezistör oluşturma prosesi de iyi bilinen tekniklerdir [1].

Uygun pişirme özellikleri, dielektrik malzemenin 950°C'den düşük sıcaklıklarda yoğun ve porozitesiz bir mikroyapıya ulaşabilmesi anlamına gelmekte olup bu düşük sıcaklık sayesinde Ag ve Cu gibi düşük dirençte iletken malzemelerle birlikte pişirilme imkanına sahip olurlar. Bu, en temel gereklilik olup hiçbir koşulda göz ardı edilemez. Bununla birlikte, bileşimin yoğunlaşması yada kristalleşmesi hiçbir şekilde düşük bir sıcaklıkta başlamamalıdır çünkü bu durum, dielektrikte ve iletken pastada kullanılan solvent yada organiklerin buharlaşmasını engeller ve böylece mikroyapıda kalıntı karbon artıklarına neden olur.

Ticari LTCC'ler için, pişirme profili üreticiler tarafından verilen bilgiye göre kesin olarak tanımlanmıştır. Bu, yeni dielektrik malzemeler için gelişimlerinde olmazsa

olmaz bir noktadır. Şekil 5.6'da LTCCler için tipik bir pişirme rejimi görülmektedir. 1, 3 ve 5. basamaklar, ısıtma ve soğutma aşamalarını, 2. basamak organik katkıların yanarak sistemden uzaklaşmasını ve 4. basamak sinterleme aşamasını göstermektedir.



Şekil 5.6 : LTCC'ler için tipik sinterleme profili.

Tüm bu basamaklar, ticari LTCCler için tipik olmakla beraber soğuma ve ısıtma hızlarında, maksimum sıcaklıklarda ve bekletme sürelerinde, kullanılan bileşime ve katkılara bağlı olarak farklılıklar olmaktadır [58].

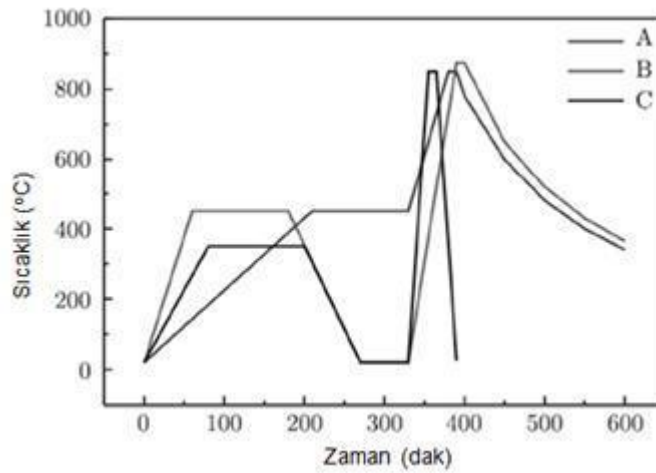
5.5. Tipik LTCC Ürün Türleri

LTCC'ler çeşitli işlemleri (kuplör-bağlayıcı ve balun-empedans dönüştürücü) yerine getiren farklı bileşenlerde kullanılmaktadır. Örneğin, GPS li çift bantlı mobil bir telefonda (CDMA, PCS) devre modülü oluşturan devre kartları için LTCC'ler kullanılır. Geçirim incelendiğinde sesin analog sinyali AD konvertör tarafından dijital sinyale çevrilir. Sonra, bir karıştırıcı kullanılarak sinyalin yüksek frekanslı bir bileşenle karışması için bir işlem yapılır. Böylece toplam frekansı artırılır. Sonra bu gürültü SAW filtre ile elimine edilir ve ilave olarak sinyalin dayanımı, amplifikatör aracılığıyla artırılır ve bir antene aktarılır. SAW filtre paketi de LTCC tekniği ile üretilmiştir. Tüm bunlardan anlaşılabileceği gibi, yüksek frekanslı bir mobil bağlantı devresi için pek çok LTCC ürün kullanılabilmektedir. Gelecekte, noktalar ile işaretli olarak gösterilen kısımlarda da LTCC kullanılabileceği düşünülmektedir. Ürün türleri Çizelge 5.2'de görüldüğü gibi üç kısma ayrılmıştır. Bunlar; devre kartları ve paketler gibi ayrı, süreksiz bileşenler, diğeri modüller ve son olarak ta bitişik (gömülü) parçalarıdır. Tüm bunlar, ticari uygulamalarda kablosuz iletişim amacıyla kullanılan ürünlerdir [1].

Çizelge 5.2 : Tipik LTCC ürünlerinin sınıflandırılması.

Tip	Ürün
Modül	Ön uç modül
	Rx modül
	Otomatik güç kontrol, (APC)/ bağlayıcı modül
Paket/Altılık	Güç Amp (PA) modül
	Saw device Package
Yüzeyde Gömülü Cihaz (SMD)	Band Pass Filter (BPF)
	Low Pass Filter (LPF)
	Balun
	Bağlayıcı
	Duplexer
	Anten

Prosesin ilk aşamasında şerit, belirli standart boyutta boş olarak üretilip registration boşlukları yapılır. Daha sonra her bir şeritteki boşluklar, mekanik basma, delme, lazer şekillendirme veya foto modelleme ile şekillendirilir. Bu aşamadan sonra boşluklar özel iletken mürekkeplerle (Ag, Au, vb.) doldurulur. Takip eden aşamada, iletkenler ve pasif bileşenler şablon baskı yöntemi ile yerleştirilir. Baskıdan sonra oyuklar, otomatik basma ve ya lazer kullanılarak yapılır. Biten şeritler istiflenerek tek yönlü ve ya izostatik preste preslenir. Tipik presleme parametreleri, 10 dakika süreyle 70°C’de 200 atm basınçtır. Çeşitli ticari LTCC malzemeler (A-Ferro, B-DuPont, C-Heraeus) için Şekil 5.7’de önerilen sinterlenme profili uygulanmaktadır.



Şekil 5.7 : Çeşitli ticari LTCC şeritler için önerilen sinterleme profilleri.

İlk aşamada tipik olarak 500°C’de organik bağlayıcılar giderilir. İkinci aşamada 850°C’de seramik malzeme sinterlenir. Pişmiş seramikler genellikle x ve y doğrultusunda %12, z doğrultusunda ise %17 çekme gösterir. Kalın yada ince filmin birlikte pişirilmesinden sonra bileşenler, üst yada alt yüzeylere yerleştirilebilir ve ilave aktif yada pasif bileşenler eklenebilir. Birlikte pişirim prosesinden sonra LTCC yapılar, özel bir testere (dicing saw), ultrasonik kesici veya lazer kesici ile tek tek

parçalara ayrılır. Çeşitli üreticilere ait LTCC malzemelerinin özellikleri Çizelge 5.3’de verilmiştir.

Çizelge 5.3 : LTCC malzemelerin tipik özellikleri

Özellik	DuPont DP 951	DuPont DP 943	Ferro A6M	ESL 41110-70C	Heraeus CT 2000	Heraeus HL 2000
Elektriksel						
Dielektrik sabiti	7.85	7.5	5.9	4.3-4.7	9.1	7.3
Dissipation factor	0.0045	0.001	0.002	0.004	0.002	0.0026
Breakdown voltaj (V/25 µm)	>1000	>1000	>1000	>1500	>1000	>800
Yalıtım direnci (Ωcm)	>10 ¹²	>10 ¹²	>10 ¹²	>10 ¹²	>10 ¹³	>10 ¹³
Boyutsal						
Kalınlık-pişmemiş ürün (µm)	50, 112, 162, 250	125	125, 250	125	25, 50, 98, 127, 250	131
Kalınlık-pişmiş ürün (µm)	42, 95, 137, 212	112	92, 185	105	20, 40, 77, 102, 200	87-94
Küçülme x, y (%)	12.7±0.3	9.5±0.3	14.8±0.2	13±0.5	10.6±0.3	0.16±0.24
Küçülme z (%)	15±0.5	10.3±0.3	27±0.5	16±1	16.0±1.5	32
Isıl						
Genleşme katsayısı (ppm/K)	5.8	4.5	7	6.4	5.6	6.1
İletkenlik (W/mK)	3	4.4	2	2.5-3	3	3
Mekanik						
Yoğunluk (g/cm ³)	3.1	3.2	2.45	2.3	2.45	2.45
Eğilme mukavemeti (MPa)	320	230	>170		310	>200
Young modülü (GPa)	152		92			

LTCC teknolojisinin kısıtlamaları, kalın film pasif bileşenlerin ve minimum film kalınlığının toleransı, büzülme çeşitliliği, zayıf termal iletkenliktir. Büzülmeyi elimine etmek için bazı üreticiler, “altlık üzerinde şerit” (tape-on-substrate) teknolojisini geliştirmiştir. Bu yöntemde büzülme, her bir şerit tabakanın alümina, BeO veya AlN’den yapılmış bir altlık üzerine kat kat olacak şekilde yerleştirilerek birlikte pişirilmesi ile elimine edilmiştir. Şerit altlığa yapışarak bağlanır. Böylece x ve y doğrultusunda büzülme olmayıp sadece z doğrultusunda bir küçülme söz konusu olur.

Heraeus tarafından üretilen yeni bir kendinden kontrollü HeraLock™ 2000 şerit, pişirme sonrası x ve y doğrultusunda sifıra yakın bir büzülme gösterir. Özellikleri RF uygulamaları, otomotiv modülleri ve genel amaçlı paketlemeler için uygun olan bu ürün, kurşun ve kadmiyum içermeyen bir formüle sahiptir. Opto elektronik

uygulamalar için pişme sonrası distorsiyonsuz kalabilen optik kanal ve fiberleri gömmek mümkün olmaktadır. Düşük x-y büzülmesi, ferrit transformatör veya çip kapasitör gibi gömülü pasif bileşenlerle birlikte şeridin pişirilmesini sağlar. LTCC'nin 2.0-2.5 W/mK değerindeki ısı iletkenliği, bu yapının bir eksikliği olup gücün gereksiz yere boşa harcanmasına neden olmaktadır. Z doğrultusunda ısı transferini arttırmanın en genel yöntemi ısı kanalları kullanmaktır. Isı kanalları, gümüş veya altın ile doldurulan ve sıcak bileşenlerin altına yerleştirilen boşluklardır. Z ekseninde ısı iletkenlik sırasıyla, Ag ile 120 W/mK ve Au ile 70 W/mK'a kadar iyileştirilebilir.

LTCC, pasif bileşenlerin bir modülde yapının yüzeyinde yada içinde gömülü olarak yüksek ölçekte entegre edilmesine imkan verir. Gömülü elemanlar düzlemsel (2D) yada üç boyutlu (3D) olarak şekillendirilir. Elektriksel özellikleri benzerdir. Pasif bileşenler, Rezistör, Kapasitör ve İndüktör olarak sıralanabilir [2,3].

Şerit döküm (yüksek k, piezoelektrik, vb.), kalın filmler için yeni malzemeler kullanılmakta olup LTCC mikrosistemler üretmek için özel LTCC teknikleri geliştirilmiştir. Bu teknikler, ince çizgi desenleme, LTCC şeritlerin mikro işlenmesi, laminasyon, oyuk, boşluk ve kanal üretimi, LTCC şeritlerin diğer malzemelere bağlanmasını içermektedir. Dar ve belirli kalın film çizgileri, sensor ve aktüatörlerin minyatürleştirilmesi için çok önemlidir. LTCC modülde üç boyutlu yapılar, kanallar ve oyuklar yapmak için özel yöntemler kullanılır. En sık kullanılan yöntemler; lazer mikro işleme numerik olarak kontrol edilen öğütme yöntemi, jet buhar dağlama, fotolitografik desenleme, fotoformable LTCC şeritler, döküm ve kabartmadır.

LTCC modüllerde sıklıkla ısıtma ve soğutma sistemleri kullanılır. Sensor ve mikrosistem özellikleri, önemli oranda sıcaklığa ve onun dağılımına bağlıdır. Isıtıcılar, tipik resistor veya pattern de basılı iletken mürekkeplerden yapılır. Pt esaslı ısıtıcı, yüksek TCR den dolayı sıcaklık ölçümleri için kullanılabilir.

Tipik LTCC sensör ve aktüatör çeşitleri,: sıcaklık sensörü, basınç sensörü, mesafe sensörü, gaz ve sıvı akış sensörü, gaz sensörü, termistör ve termokupl olup bunlar LTCC mikrosistemde yapılmıştır.

Günümüzde LTCC teknolojinin birçok yeni mikroelektronik ve mikroelektronik olmayan orta ölçekli uygulamaları bulunmaktadır. LTCC, yüksek voltaj, yüksek basınç veya vakum uygulamaları için idealdir. Bu teknoloji, minyatür yakıt pili enerji çevrim sistemleri, ilaç salınımı, biyolojik parametre izleme, gaz ya da sıvı kromatograflar, soğutma ve ısıtma eşanjörleri, parçacık ayırıcılar, fotonik cihazlar, MOEMS ve MEMS paketleme için mikrosistemler inşa etmek için uygulanır.

LTCC'nin önemli yeni uygulamaları, genellikle kimyasal analizler için kullanılan mikroakışkan sistemlerdir. Bunun yanı sıra, LTCC mikrobeşarj cihazı, LTCC plazma jeneratörü, fiber optik ve elektro optik ambalajlar, LTCC esaslı opto-elektronik MEMS paketleme, LTCC'nin ilgi çekici uygulama alanlarıdır [2,3].

LTCC teknolojisinin en son geleneksel olmayan uygulamaları oldukça ilgi çekicidir. Teknolojinin bir çok yeni mikroelettronik ve mikroelettronik olmayan orta ölçekli uygulamaları mevcuttur. Bu konudaki Pazar, düşük yatırım maliyeti, kısa geliştirme süresi, seramiklerin ilgi çekici özellikleri ve teknolojinin esnekliği nedeniyle çok hızlı büyümektedir.

LTCC seramiğin pazar içerisinde başarılı olabilmesini sağlayan avantajları aşağıdadır: iyi elektriksel ve mekanik parametreleri, yüksek güvenilirlik ve kararlılık, oyuk ve kanalları olan üç boyutlu mikroyapılar oluşturma olanağı, yüksek entegrasyon düzeyi (bir LTCC modülünde sensörler, tetik mekanizmaları, ısıtma, soğutma, mikroakışkan, elektronik ve fotonik sistemler), yüksek voltajda, yüksek basınçta ve yüksek vakumda çok iyi özellikler.

LTCC sistemlerinin üretim prosesi basit, hızlı ve ucuzdur. Yatırım maliyeti silikon veya ince film endüstrisi için olandan çok daha düşüktür. Kısa üretim süreçleri verimlidir. Teknoloji küçük ve orta ölçekli işletmeler için uygundur [2,3].

LTCC teknolojisi, düşük maliyet ve yüksek performanslı RF ve mikrodalga bileşenlerinin üretiminde kullanılan çok katmanlı bir seramik prosesidir. Bu teknoloji çok yönlü olup basit yapı ve paketlerden, karmaşık altsistemlere kadar oldukça geniş bir aralıkta kullanılabilir. LTCC teknolojisi çok tabakalı bir seramik prosesidir. Seramik tabakalar, şerit döküm yöntemi ile pişmemiş halde elde edilir ve ön pişirme tabi tutulur. Şeritler istenen boyutlara göre kesilir. Farklı şerit tabakalara, boşluk ve oyuklar açılır. Geçiş delikleri, genelde gümüş olmak üzere doldurulur ve sonra kalın film prosesi, seçilmiş yada her bir tabaka üzerinde metalizasyon paterni basmak için kullanılır. Kalın film prosesi kullanıldığında en düşük çizgi genişlik/aralık oranı 100 μm 'dur. Eğer ince çizgi geometrisi gerekiyorsa foto görüntüleme prosesi kullanılabilir (1). Her tabaka ayrı ayrı incelenir, kaydedilir, üst üste yığılır ve 850°C civarında birlikte pişirme işlemine maruz bırakılır. LTCC prosesi, FR4 gibi lamine malzemeler kullanılarak üretilen çok tabakalı geleneksel devre altlıklarına benziyor gibi görünse de LTCC teknolojisinin belli başlı avantajları vardır. Bunlar:

- Düşük dielektrik kaybı (düşük $\tan\delta$)
- dielektrik özelliklerin daha iyi kontrol edilebilmesi (ϵ_r , $\tan\delta$, kalınlık)
- düşük maliyetli SMT paketlerin üretimi için uygundur.

LTCC modül üretilebilirliği

Bir çok proses, basılı pasif bileşenlerin (rezistör, kapasitör ve indüktör) entegrasyonuna izin verir. LTCC prosesinde tabakalar paralel olarak düşük maliyet ve yüksek kazanç ile üretilebilmektedir. Tek bir pişirme işlemi ve dolayısıyla kısa sürelerde üretim süresi ve maliyeti düşürülebilmektedir. Her bir tabaka istifleme öncesi incelenmekte olup bu sayede ürün kalitesi arttırılmaktadır. Çok tabakalı yapı, balun ve filtre gibi yenilikçi basılı yapıların gerçekleştirilebilmesine ve minyatürleştirmeye imkan verir.

LTCC teknolojisinin bazı dezavantajları ise; prosesin hala çeşitli açık noktaları olması ve gelişmeye devam etmesi, hem entegre pasif bileşenler hemde malzemenin kendisi için RF karakterizasyon verileri, kolay kullanılabilir olmamasıdır. Pişirme prosesi sırasında tabakalarda (x ekseninde %12, y ekseninde %16 ve z ekseninde biraz daha fazla) meydana gelen pişme küçülmesinin control etmesi sorunludur. Aksi takdirde üzerine ve iç yapısına monte edilen çeşitli entegre parçalar ile uyumsuz bağlanmalar ortaya çıkmaktadır [59].

LTCC bir seramik altlık sistemi olup elektronik devrelerde kullanılır. Gelişigüzel sayıda tabakalı altlık teknolojisi ile rekabet edebilecek uygun maliyetli bir malzemedir. Printed altın ve gümüş iletkenler veya bunların platin yada paladyum alaşımları genel olarak kullanılmaktadır. Bunun dışında bakır iletkenler de kullanılmaktadır. Metalleştirici hamur, pişmemiş veya pişmemiş seramik levha üzerine kat ve kat basınç altında laminasyon yada istifleme yöntemleri ile uygulanacaktır. Çok tabakalı seramik istifi, üretimin son aşamasında sinterlenecektir. Sinterleşme sıcaklığı LTCC cam-seramikleri için 900°C'nin altındadır. Bu göreceli düşük sıcaklık aynı zamanda altın ve gümüş iletkenlerin de seramikle beraber pişirilmesini sağlar. Altın ve gümüşün ergime sıcaklıkları sırasıyla 960°C ve 1100°C dir.

LTCC hamuru, yeniden kristalleşmiş cam ve seramik tozlarının bağlayıcı ve organik çözücülerle karıştırılması ile hazırlanır. Düzgün bir tabaka kalınlığı elde etmek için "doctor blade" yöntemi ile dökümü yapılır. Kurutulan tabaka taşıyıcı bir tabaka üzerine sarılarak üretim için hazır hale getirilir. HTCC'den farkı alümina altlık olmasıdır. Alümina altlığın sinterlenme sıcaklığı 1600 C'dir ve sadece yüksek ergime sıcaklığına sahip tungsten (W, 3370°C) ve molibden (Mo, 2623°C) gibi iletkenler ile birlikte pişirmeye imkan verir. Bu iletkenlerin dezavantajları; düşük iletkenlik dolayısıyla yüksek oranda frekans yönlendirme kaybına neden olmalarıdır.

Düşük hat kayıpları ve rekabet edebilir üretim maliyetleri LTCC'lerin RF (radyo frekansı) ve mikrodalga uygulamalarında kullanımı için avantajdır. Pratikte HTCC den ziyade FR4 gibi PCB (printed circuit boards) ile rekabet içindedir. FR4, düşük başlangıç ve üretim maliyetine sahip sofistike ve iyi kurulmuş bir altlık teknolojisidir. Fakat FR4, yüksek frekanslı uygulamalar için uygun değildir. Diğer PCB altlıkları GHz seviyesinde yapılmıştır. Bu altlıklar PTFE (poli tetra flor etilen), cam fiber ve seramikten yapılmakta olup FR4'ten daha pahalıdır. LTCC, tüm bu ürünlerle karşılaştırıldığında oldukça avantajlıdır [60].

Yüksek frekans iletişimin ve elektronik yüzeye gömülü teknoloji (SMT) gelişimi, yüksek frekanslı çok tabakalı çip indüktörleri gibi yüksek frekanslı elektronik parçalara talebi arttırmaktadır [61].

5.6. LTCC'lerin Karakteristik Özellikleri

LTCC'ler, basılı reçine b devrelerle karşılaştırıldığında üç yönden çok daha iyi özellikler göstermektedir. Bunlar; yüksek frekans karakteristikleri, ısı kararlılık ve entegre pasif bileşenler için kapasiteleridir. Bu malzemeler aynı zamanda entegre altlıklar ve yüksek frekans uygulamaları için elektronik bileşenlere uyumlu özellikler gösterebilmektedir [1].

5.6.1. Yüksek frekans karakteristikleri

Yüksek frekans geçirim kaybı ($1/Q$), dielektrik kaybı ($1/Q_d$) ve iletken kaybı ($1/Q_c$) arasındaki ilişki olarak tanımlanır. Dielektrik kaybı, Şekil 5.8a'da görüldüğü gibi, geçirim hattındaki zemin düzlemi ve iletken arasında taşınan yük kaybıdır. Bu, frekansın artmasına ve böylece akım kaybının oluşmasına neden olur. İletkenden akımın geçişi engellenmiş olur. Dielektrik kaybının genel olarak ifade edildiği formülü;

$$1/Q_d = 20\pi \log e / \lambda_g \tan \delta = 2,73 f / C \sqrt{\epsilon_r} \tan \delta \text{ (dB/m)} \quad (5.1)$$

Burada;

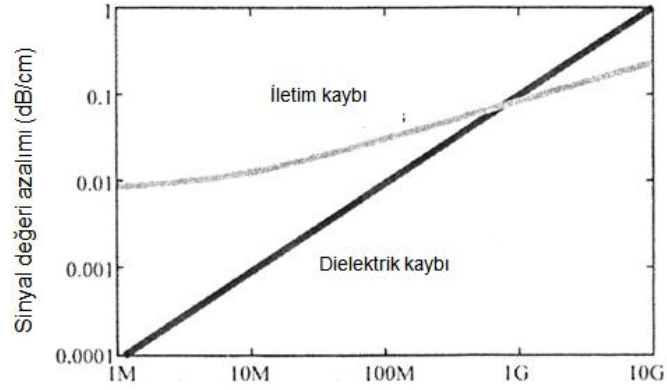
λ_g , dalga boyu

f, frekans

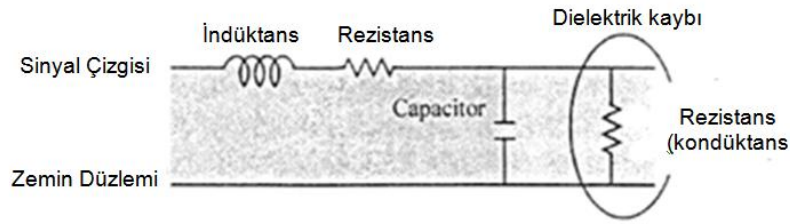
c, ışık hızı

ϵ_r , dielektrik sabiti

$\tan \delta$, dielektrik kaybı tanjantı'dır.



(a)



(b)

Şekil 5.8 : a) Dielektrik kaybı ve iletken kaybının frekansa bağlılığı, b) Bir devrede dielektrik kayıp.

Bununla birlikte iletken kaybı, iletkenin direncine (yüzey direnci) bağlıdır. Frekans arttıkça akımın, iletkenin yüzey kısımlarında yoğunlaşma eğilimi oluşur. Akımın aktığı kısım, cidar derinliği olarak bilinir. Bu derinlik, yüzeyde akım yoğunluğunun değerinin $1/e=0.37$ 'ye düştüğü yerdir. Cidar derinliği, frekansın karekökü ile ters orantılı olarak düşer. Yüzey direnci (R_s), aşağıdaki formüldeki gibi cidar derinliği (d) ve iletkenin iletkenliği (σ) ile belirlenir. Bu direnç, iletkenin iletkenliğinin karekökü ile ters orantılı olup frekansın karekökü ile orantılı olarak artar [1].

$$R_s = 1/d\sigma = \sqrt{\pi f \mu_0 / \sigma} = \sqrt{\pi f \mu_0 \rho} \quad (5.2)$$

Burada;

f , frekans

μ_0 , vakum geçirimsiliği

ρ , iletken direnci

Şekil 5.8b, dielektrik kaybı ve iletken kaybının frekansa bağlılığını göstermektedir. Burada gösterilen model, 30 μm kalınlık, 203.2 μm (8 mil) genişlik, 0.02 tan δ , 3.5 ϵ_r ve 50 Ω karakteristik empedans özelliklerindedir. 1 GHz'den düşük frekanslarda iletken kaybı, sinyal sönümlenmesi ile ilgili olduğu kadar dielektrik kaybindan daha

baskındır. Bununla birlikte, 1 GHz'den yüksek frekanslarda, dielektrik kaybının etkisi, frekanstaki artış ile birlikte daha belirgin hale gelir [1].

Görüldüğü gibi, 1 GHz'den yüksek frekanslarda kaybı azaltmak için, düşük $\tan \delta$ değerine sahip dielektrik malzeme kullanılması faydalı olmaktadır. Çizelge 5.4'de gösterildiği gibi, genelde $\tan \delta$ değeri, reçine malzemelerine göre seramik malzemelerde daha düşüktür [1].

Çizelge 5.4 : Seramik ve reçine malzemelerin dielektrik karakterisitiklerinin kıyaslanması.

	Malzeme	Dielektrik sabiti (@ 2 GHz)	$\tan \delta$ [Q değeri] (@ 2 GHz)
Seramikler	Soda-kireç camı	6.8	0.01 [95]
	Borosilikat camı	4.5	0.006 [150]
	Silika cam	3.8	0.00016 [6.000]
	Alümina	9.0	0.0003 [3.000]
	LTCC (Alümina/borosilikat camı)	5 – 8	0.005 - 0.0016 [200 - 600]
Organik Malzemeler	Epoksi	3.1	0.03 [30]
	FR4 (Epoksi+ EGlass 60 wt%)	4.3	0.015 [65]
	Polvimid	3.7	0.0037 [270]
	Teflon (PTFE)	2.0	0.0005 [2.000]

Üstelik LTCC'lerin $\tan \delta$ değeri, baskılı reçine kartlar için kullanılan bir malzeme olan FR4 (epoksi/E-cam)'lerdekenden 1/3 daha düşüktür. Dolayısıyla baskılı reçine devre kartları ile karşılaştırıldığında LTCC'ler, yüksek frekans uygulamaları için daha uygundur [1].

5.6.2. Isıl kararlılık (düşük ısı genleşme katsayısı, yüksek ısı direnç)

Devre kartları ve paketler, LSI bileşenleri ve diğer elektronik parçalar üzerlerine yerleştirilirken uygulanan lehimleme işlemi gibi montaj prosesleri sırasında ısı gerilimlerine maruz kalır. Bu durumda nihai ürüne güvenilirlik testleri yapıldığında kart ile bileşenler arasında bağlantı sorunları ortaya çıkabilmektedir. LTCC'lerin ısı dirençleri reçine malzemelere göre oldukça iyi olduğundan bunlar yüksek sıcaklıklarda daha güvenilir ürün özellikleri verir. Bununla birlikte, LTCC'lerin ısı genleşme katsayıları, reçine malzemelerden ($\alpha_{LTCC}=3-4.10^{-6}/^{\circ}C$, $\alpha_{FR4}=16-18.10^{-6}/^{\circ}C$, $\alpha_{Si}=3.5.10^{-6}/^{\circ}C$) daha düşüktür. LTCC ısı şok direnci, baskılı reçine devre kartlarında olduğundan daha iyi bir ısı kararlılık ve bağlantı güvenilirliği sağlar. Temsili güvenilirlik test spesifikasyonları aşağıdaki gibidir [1]:

- Basınçlı pişme testi: sıcaklık, 120°C, nem, % 100, test süresi, 50 saat
- Isıya maruziyet testi: sıcaklık, 150°C, test süresi, 1000 saat
- Sıcaklık çevrim testi: sıcaklık, -65°C'den oda sıcaklığına ve sonra 125°C'ye çıkış, test çevrimi, 100

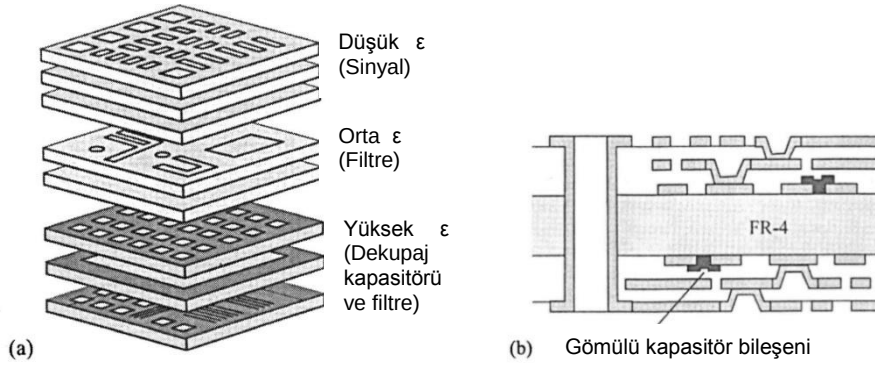
5.6.3. Pasif bileşenlerin entegrasyonu

Eğer günümüzde altlık üzerine monte edilen pek çok pasif bileşen, kartların içine de yerleştirilebiliyorsa bu pasif bileşenlerin bağlanması için kullanılan elektriksel tellerin uzunluğu kısaltılabilir. Böylece kartın boyutlarının küçültülmesi ve parazitik indüktansın düşürülmesi gibi gelişmiş karakteristik özellikleri elde edilebilir. Buna ilave olarak yeni oluşturulmuş olan altlık üzerinde boşaltılmış bölgeler, diğer bileşenler ve benzerlerinin de yerleştirilebilmesine imkan verir. Böylece devre kartı, daha fonksiyonel özellikler kazandırılmış olur.

Bu üretim tekniği ile farklı türde malzemelerin şerit formunda kullanılabilmesi kolaydır ve uygun benzersiz malzemelerin birleşimi ile oluşturulan tabakalı yapıların oluşturulması mümkündür. Bu sayede LTCC'ler çeşitli pasif fonksiyonlar gösterebilmektedir. Pasif fonksiyonların altlık içine gömülmesi için farklı malzemelerden pişmemiş şeritler, üst üste yığılır ve LTCC içine entegre edilirler.

Tabakalar içine entegre edildiğinde tasarımda önemli oranda bir serbestlik kazanılmış olur. İstenen fonksiyonlar için çeşitli özel malzemeler kullanıldığı için nihai üründe gelişmiş fonksiyonlar beklenebilir. Örneğin Şekil 5.9a'da görüldüğü gibi, bir LTCC içine pasif bir fonksiyon entegre edilebilmektedir. Bu, yüksek hızda geçirimini elde edilebilmesi amacıyla sinyal iletimi için 5 civarında düşük dielektrik sabitine sahip bir malzeme, filtre olarak kullanılabilen 15 civarında orta dielektrik sabitine sahip bir malzeme ve sinyal gürültüsünü gidermek için 1000 veya daha yüksek dielektrik sabitine sahip bir malzeme azaltılan potansiyel için bir güç kaynağı sağlayarak birleştirilebilir.

Diğer yandan üretim yöntemi ve proses sıcaklıklarındaki kısıtlamalar nedeniyle baskılı reçine devre kartları ile birlikte, altlık içindeki şeritler içine yüksek dielektrik katsayısına sahip malzeme yerleştirilmesi mümkün değildir. Bu nedenle, farklı bir yöntem önerilmektedir [1].



Şekil 5.9 : Altlık içine gömülü pasif bileşenler a) LTCC, b) baskılı reçine kart.

Bileşenler, Şekil 5.9b'deki gibi kart üzerine yerleştirildikten sonra yüksek bir yalıtım malzemesi şeridi oluşturulur ve düşük sıcaklık prosesleri için uygun epoksi reçine ile yüksek dielektrik katsayılı (yaklaşık $\epsilon=50$) seramik taneciklerinin karışımını içeren bir şerit malzemesi eklenir. Fakat, gömülü bileşenlerin malzeme karakteristikleri ve türleri ile pozisyonları sınırlı olabildiğinden nihai minyatürleştirme LTCC kadar büyük olmayan entegre bileşenlerden dolayı artar [1].

Elektronikte kalite, güvenilirlik, işlem hızı, cihaz yoğunluğu ve devre maliyeti, esas olarak taşıyıcılar tarafından belirlenmektedir. Üretim teknolojisinin gelişmesiyle birlikte çoklu çip modülleri ortaya çıkmıştır. Bunlar, birçok mikroçipten oluşan devrelerdir. Bu modüllerde genellikle birkaç adet yüksek karmaşıklıkta mikroçip bulunmaktadır. Birçok girdi ve çıktı içeren bu karmaşık entegre devreler, çok tabakalı yapılara ihtiyaç duyar. Bu doğrultuda, ikiden daha fazla elektrikli tabakanın gerçekleştirilebileceği bir teknolojiye olan ihtiyaç ta günden güne artmaktadır

Çok tabakalı PWB taşıyıcılar geliştirilmiştir. Modern taşıyıcılar, çok tabakalı baskılı elektrikli altlıklar olup pasif cihazlar, ayrı birer eleman olarak bunların bağlantı yerlerindeki boşluklara gömülü olarak bulunur. Yeni ve modern bir teknoloji sayesinde, pasif elemanları iç tabakalara entegre etmek mümkündür. Bu pasif elemanlar (gömülü rezistör ve kapasitörler), film teknolojisi ile ortaya çıkarılabilir. Bu teknolojinin adı Gömülü Pasif Teknoloji'dir. Bu teknolojiyi içeren devrelerin SMD cihazlara göre avantajları:

- Lehim bağlantısının azalmasıyla güvenilirliğin artması
- Daha az elemanın yerleştirilmesi ve tutturulması
- Devre boyutlarının küçülmesi
- Sinyal ilerleme hızının artışı
- Daha iyi elektromanyetik bağışıklık
- Daha düşük üretim maliyeti

Plastik taşıyıcıdan daha iyi bir malzemenin kullanılması gerektiğinde bu malzeme, seramik ya da cam-seramik olmalıdır. Çok tabakalı seramik altlık üretimi için iki tip seramik hammadde vardır:

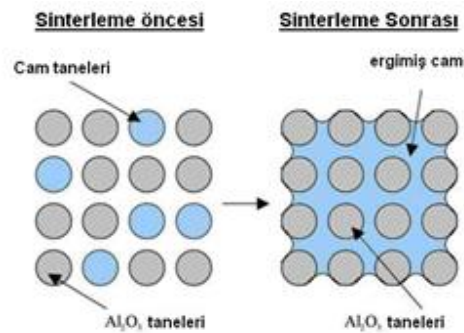
Yüksek sıcaklıkta pişirilen seramikler ($T \geq 1500^{\circ}\text{C}$): Yüksek sıcaklıkta beraber pişirilen seramikler (High Temperature Cofired Ceramic (HTCC)),

Düşük sıcaklıkta pişirilen seramikler ($T \leq 1000^{\circ}\text{C}$): Düşük sıcaklıkta beraber pişirilen seramikler (Low Temperature Cofired Ceramic (LTCC))

HTCC için temel malzeme Al_2O_3 'tür. HTCC altlıklar, sıra seramik levhalardır. Alüminanın yüksek pişirme sıcaklığı nedeniyle, gömülü tabakanın malzemesi sadece yüksek sıcaklıkta ergimeye sahip metaller olabilir: wolfram, molibden veya mangan. Altlık, pasif lemeanların gömülebilmesi için uygun değildir. Fakat HTCC seramik yüzeyi üzerinde kalın film ağı ve devreleri üretmek mümkündür.

HTCC altlıklar sadece seramik teknolojisine sahip olan firmalar tarafından üretilebilir. Elektronik endüstrisi için büyük bir ilerleme, cam ile sulu çamurun karıştırılıp 850°C 'den düşük sıcaklıklarda seramik-cam altlık elde edecek şekilde pişirilmesi ve böylece geleneksel kalın film prosesi için bu ekipmanın kullanılabilmesidir. LTCC teknolojisi, zaman içinde HTCC teknolojisinden yola çıkılarak geliştirilmiştir. Kalın film teknolojisinin avantajlı özelliklerini taşımaktadır. Düşük pişme sıcaklığından dolayı aynı malzemeler kalın film hibrid IC'de (örn. Au, Ag, PdAg yada Cu elektrikli wiring RuO_2 esaslı dirençli tabakalar) olduğu gibi gömülü yada yüzeyde olmak üzere elektrikli yada dirençli tabakaların üretiminde kullanılmaktadır. indirgeyici atmosferin kullanıldığı HTCC tabloların aksine oksijence zengin ortamda pişirilebilirler.

Cam bileşenleri, 850°C 'de kristalleşebilir özellikte olacak şekilde seçilmektedir. Yüksek eğme mukavemeti ve iyi elektriksel parametrelere sahiptir. Cam eriyiğın birlikte sinterlenmesi işlemi süresince, iletken ve seramik taneler sinterlenmektedir. LTCC cam-seramikte cam tanelerinin pişme öncesi ve sonrasındaki dağılımı, Şekil 5.10'da gösterilmiştir.



Şekil 5.10 : LTCC cam-seramik yapıda camın ergimesinde bağlanmanın gelişimi.

LTCC altlıkların yüzeyinde hibrid entegre devreler (IC) gerçekleştirilebilir. Pasif elemanlar altlık içine gömülebilir ve yarı iletken çiplerin oyuk içine yerleştirilmesi mümkündür. Bazı uygulamalarda (örn. Mikroakışkan uygulamaları) gömülü kanallar şekillendirilmektedir. Tabaka sayısı 40'a kadar arttırılabilir. LTCC teknolojisi aşağıdaki faydaları sağlar:

- Geleneksel kalın film teknolojisi ile karşılaştırıldığında daha ekonomik üretim prosesine sahiptir.
- Seri üretim yöntemleri uygulanabilir (çeşitli proses aşamaları otomatikleştirilebilir)
- Üretim teknikleri daha basit ve ucuzdur.
- Değişik kompozisyonlarda şeritler, istenen tabaka özelliklerinde üretilebilir.
- Elektronik devreler entegre edilebilir.
- Şerit/altlığı değişik şekillerde kesebilme imkanı vardır.
- Üç boyutlu devre tasarım ve üretimi yapılabilir
- Altlık içine pasif bileşenlerin gömülebilmesinden dolayı, devre boyutları daha da küçülebilmektedir (PCB ile kıyaslandığında %50'nin altındadır)
- Sinyal tabakalarının sayısı sınırsızdır
- 30 GHz üzerinde frekanslarda uygulanabilir
- Yüksek çalışma sıcaklıklarına (350°C'lerde) karşı yüksek dayanım
- PCB'ler ile karşılaştırıldığında iyi ısı iletkenlik
- Geleneksel kalın film teknolojisi ekipmanlarına uyumluluk
- Kullanılabilir iletken malzemelerin elektriksel parametreleri mükemmeldir (altın, gümüş, vb.) [62]

5.7. İlgili Şirketler Tarafından LTCC Üretimi için Geliştirilen Malzemeler ve Yenilikler

Çizelge 5.5 ve Çizelge 5.6'da 80'lerin sonlarında ve 2000 yılında çeşitli firmalar tarafından LTCC üretiminde kullanılabilen dielektrik seramiklerin malzeme spesifikasyonları gösterilmektedir. As Cu, Au, Ag ve diğer alaşımlar, altlık içinde iletken olarak kullanılmakta olup her bir seramiğin pişirme sıcaklıkları 900-1000°C civarındadır. 1.1'de anlatıldığı gibi 80'lerden sonra LTCC'ler, o zamanlar için yüksek bir performans olan 300 MHz civarındaki işlem frekansları ile birlikte ana sistem bilgisayarları için devre kartları olarak geliştirilmiştir [1].

Çizelge 5.5 : LTCC ile ilgili çeşitli firmalara ait malzemelerin özellikleri (1985-1990).

LTCC Tedarikçi Firmaları	Ürünler (kompozisyon)	Dielektrik sabiti (ϵ)	Direnç ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Termal genleşme katsayısı ($\text{ppm}/^\circ\text{C}$)	Termal iletkenlik (w/m.K)	Eğilme mukavemeti (MPa)
Asahi glass	Al_2O_3 35 wt%+Forserit 25 wt%+ BSG 40 wt%	7.4	$>10^{14}$	5.9	4.2	235
Kyocera	BSG+ SiO_2 + Al_2O_3 +Kordiyerit	5.0	$>10^{14}$	4.0	2	190
	Kristalin cam	6.2	$>10^{14}$	4.2	3	210
Dupont	Al_2O_3 + CaZrO_3 + Cam	8.0	$>10^{12}$	7.9	4.5	200
Sumitomo metal ceramics	$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ Camı 60 wt% + Al_2O_3 40 wt%	7.7	$>10^{14}$	5.5	2.5	196
NEC	($\text{PbO}-\text{BSO}$) Camı 45 wt% + Al_2O_3 55wt%	7.8	$>10^{14}$	4.2	4.2	300
Noritake	Al_2O_3 + Forsterit+ Cam	7.4	5×10^{16}	7.6	8.4	140
Hitachi	($\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3\text{-BSG}$) + Al_2O_3 + ZrSiO_4	7.0	10^{13}	5.5	1.7	200
Fujitsu	Al_2O_3 50 wt% +BSG 50 wt%	5.6	$>10^{14}$	4.0	4.0	200
Matsushita	($\text{PbO}-\text{BSG}$) 45 wt% + Al_2O_3 55 wt%	7.4	$>10^{12}$	6.0	3.0	260
IBM	Kordiyerit Kristalin cam	5.0	-	-	3.0	210
NGK	$\text{ZnO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (Kordiyerit sistem)	5.0	5×10^{15}	3.0	3.0	200
Taiyoyuden	$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$	7.0	$>10^{14}$	4.8	8.4	250
Toshiba	BaSnB_2O_6	8.5	2×10^{15}	5.4	5.4	200
Murata	$\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	6.1	$>10^{14}$	8.0	2.0	200
Referans	Si	-	10×10^{-6}	3.5	170	-

Yüksek hızda geçirim için, silisyumdan yapılan çıplak LSI çiplerinin yüksek yoğunluklu şekilde altlık üzerine yerleştirilmesi amacıyla düşük dielektrik sabiti (sinyal ilerleme hızı, $C/\sqrt{\epsilon}$ ile doğru orantılı olmalıdır ki burada C, ışık hızı ve ϵ , geçirim hattı civarındaki malzemenin dielektrik sabitidir) ve silisyumun ısıl genleşme katsayısına yakın bir genleşme katsayısına sahip seramik malzemeleri geliştirilmiştir. İletken kaybı, bu frekans bantlarındaki geçirim kaybının baskın şekli olduğundan dielektrik kaybı, gelişim konularından biri olarak fazla önem görmemiştir. Fakat son zamanlarda 1 GHz ve daha yüksek değerlerde analog ve dijital yüksek frekans sinyalleri geçirim için kullanılır hale geldiğinden firmalar, düşük tan δ değerine sahip malzeme geliştirmeye başlamıştır. Bununla birlikte, gelişim hedefleri, değişik pasif fonksiyonlara ulaşmak için farklı malzemelerin birleştirilmesi yönünden dielektrik sabiti çeşitliliği sağlayan yönde değişmektedir. Ayrıca, çevresel kaygılardan dolayı, kullanılan cam ve seramiklerin kurşunsuz olması konusunda da çalışmalar yapılmaktadır [1].

Çizelge 5.6 : LTCC ile ilgili çeşitli firmalara ait malzemelerin özellikleri (2000).

LTCC Tedarikçi Firmaları	Ürünler (kompozisyon)	Dielektrik sabiti (ϵ)	Qvalue (l/tan δ)	Termal genleşme katsayısı (ppm/°C)	Termal iletkenlik (w/m.K)	Eğilme mukavemeti (MPa)
Murata	BAS (Celsian)	6.1	300 (5 GHz)	11.6	2.5	157
	CZG (CaOZrO ₃ +Cam)	25.0	700 (5 GHz)	7.0	2.5	211
	-	60.0	700 (5 GHz)	-	-	-
NEC gl ass (powder supply)	MLS-25M (Al ₂ O ₃ - B ₂ O ₃ -SiO ₂)	4.7	300 (2.4GHz)	-	-	-
	MLS-1000 (PbO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂)	8.0	500 (2.4GHz)	6.1	-	275
	MLS-41 (Nd ₂ O ₅ -TiO ₂ -SiO ₂)	19.0	500 (2.4 GHz)	-	-	-
	MLS-61	8.1	150 (2.4 GHz)	7.3	-	255
Sumitomo metal electrodeviee	LFC(CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -B ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃)	7.7	-	5.5	-	270
NEC Vaeuum glass	GCS78	7.8	>300 (1 MHz)	-	3.5	250
	GCS71	7.1	>300 (1 MHz)	-	3.2	250
	GCS60	6.0	>300 (1 MHz)	-	IJ	250
NGK	GC-11	7.9	200 (3 GHz)	6.3	3	240
Kyocera	G55	5.7	800 (10 GHz)	5.5	2.5	200
	GL660	9.5	300 (10 GHz)	6.2	IJ	200
Matsushita kotobuki	MKE-100	7.8	500 (i MHz)	6.1	2.9	245
Niko	NL-Ag II	7.8	>300 (1 MHz)	5.2	3.6	294
	NL-Ag III	7.1	>300 (1 MHz)	5.5	3.5	294
MARUWA	HA-995	9.7		8.1	29.3	400
Dupont	951	7.8	300 (3 GHz)	5.8	3.0	-
	943	7.8	500 «40GH)	-	-	-
Ferro	A6M	5.9	500 (3 GHz)	7	-	-
Electro-Science Lab	41020-70C	7-8	200 (1 MHz)	7.4	2.5-3.5	-
Heraeus	CT700	7.5-7.9	450 (I MHz)	6.7	4.3	240
	CT2000	9.1	1000 (450MH)	5.6	-	310

DuPont 943 malzeme sistemi için tavsiye edilen birlikte sinterlenme profili Çizelge 5.7'de verilmiştir.

Çizelge 5.7 : DuPont 943 LTCC malzeme sistemi için önerilen sinterlenme profile.

Sıcaklık (°C)	Süre (°C/dak)
20-400	9.2
400-600	4.7
600-850	11.4
850	15
850-20	10
Toplam süre	3 saat 24 dak

LTCC sistemlerde kullanılacak dielektrik malzemeler için ikinci gereklilik, dielektrik özellikler olup LTCClerin RF amaçlı olarak geliştirildiğinde en önemli faktördür ve en uygun değerler, uygulanma alanına bağlıdır. RF bileşenler için en azından dielektrik sabiti, ϵ_r , güç kaybı katsayısı, Q faktörü, sıcaklığa bağlı rezonans frekansı T_f , gibi özellikler dikkate alınmalıdır. Bu üç özellik RF bileşeninin kalitesini ve boyutunu tanımlar. Dielektrik sabiti, özellikle önemlidir çünkü bir rezonatörün uzunluğu dielektrik sabitinin kare kökü ile ters orantılıdır. Bu nedenle düşük sıcaklıklarda çalışan RF bileşenin kapladığı alan, eğer ϵ_r düşükse uygunsuz bir boyuta çıkabilir. Diğer taraftan, çok büyük bir dielektrik sabitine sahip malzemeler de probleme neden olabilir çünkü bunlar, uygun iç direnç uyumluluğu için dar ve tam hat çizgilerine ihtiyaç duyar. Ticari olarak kullanılabilen LTCC malzemeler 4-10 (Çizelge 5.8) arasında dielektrik sabitine sahiptir fakat ticari olmayan malzemeler için literatürde 85'e kadar büyüyen değerlerde belirtilmiştir.

Çizelge 5.8 : Ticari LTCC dielektriklerin dielektrik özellikleri

	ϵ_r	DF/10 ⁻³	T_f (ppm/K)
DuPont 951	7.8	1,5@1kHz	-
DuPont 943	7.5	1@1MHz	-
Ferro A6-5-M-13	5.9	2@10MHz	-
Heraeus CT 700	7.0	2@1kHz	-
Motorola T2000	9.1	1@2GHz	<±10

Düşük güç kaybı katsayısı DF (yada yüksek Q-faktör) LTCC'ler için önemli diğer bir özelliktir. Çünkü bu sayede düşük kayıplara sahip RF filtreleri tasarlamak mümkündür. Bu durum ve tüm ticari LTCC'ler için bildirilen ve olması gereken değerler bilinmesine rağmen (Çizelge 5.8), çok tabakalı sistemlerde iletken kayıpları çok daha önemlidir. Güç kaybı katsayısı, genellikle frekansın bir fonksiyonu olarak çalışılmaktadır.

Sıcaklığa bağlı rezonans frekansı, τ_f , nadiren belirtilir fakat RF filtre uygulamaları için çalışma sıcaklığında bileşenin kararlı bir frekans tepki (response) vermesi için -10....+10 ppm/K arasında bir değer gereklidir. Bu, RF amaçlı kullanımlarda tüm dielektrik malzemeler için genel olarak kabul gören bir taleptir çünkü aksi takdirde bileşen frekansının sıcaklığa bağlılığı, özel mekanik ve elektriksel tasarımlar gibi diğer düzenlemelerle telafi edilmelidir. Günümüzde bu talebi karşılayan ancak birkaç tane ticari LTCC malzemesi bildirilmektedir. Üçüncü özellik olan termomekanik özellikler de bir dielektrik malzemesi geliştirilirken dikkate alınması gereken önemli bir özelliktir. Bu alan, tasarlanan bileşenin güvenli kullanımını etkileyen çok çeşitli özellikleri kapsamaktadır. Özellikle ihtiyacı doğrusal ısı genleşme olup gömme işleminin yapılacağı panonun değeriyle tam tamına uyumlu olmalıdır. Bu, eğer LTCC bileşeni bir silikon üzerine gömülürse ısı genleşme katsayısı $4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, alümina üzerine gömülürse $7-9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ve PCB üzerine gömülürse yaklaşık $20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ olmalı anlamına gelir. Bundan başka LTCCler, bükülme mukavemeti, σ_f , sertlik, H_v , yüzey düzgünlüğü, Young Modülü (elastisite), E ve tokluk, K_{IC} , gibi belli sayıda mekanik ihtiyaçlara sahiptir ki bu sayı, üretim ve kullanım aşamalarında artış göstermektedir. Ticari LTCCler, saf Al_2O_3 ve bazı cam ve cam-seramikler için değerler Çizelge 5.9'da verilmiştir.

Çizelge 5.9 : Ticari LTCC'ler, alumina, cam-seramik ve camların termomekanik özellikleri.

	E, GPa	σ_f MPa	H_v GPa	Kıc MPa/m^{1/2}	α (ppm/K)
DuPont 951	152	320	-	-	5.8
DuPont 943	-	230	-	-	4.5
Ferro A6-5-M-13	82	130	-	-	7.0
Heraeus CT 700	91.8	240	-	-	6.7
Motorola T2000	-	230	-	-	6.0
Al_2O_3	~400	300-400	13	~5	8.1
Cam-seramik G55	110	200	6.8	-	5.5
Kordiyerit	130-150	150-300	-	~2.2	2.5
Celsia	~69	~87	-	~2.3	-

Bu 3 durum LTCC teknolojisi için dielektrik malzemenin geliştirilmesi, çok çeşitli ölçümler talep eden en az 3 boyutlu bir problemdir. Ayrıca, her bir özellik için hedef değerler her zaman aynı alınamaz ve tasarlanan uygulamaya bağlıdır. Talep edilen değerlerin elde edildiği yol, aynı zamanda düşük sıcaklıkta pişirme özelliklerinin elde edildiği yola bağlıdır.

Düşük sıcaklıklarda dielektrik LTCC bileşim yoğunlaşmasının düzenlenmesi için iki temel yol vardır. İlk olarak, kristalin dielektrik seramik, akışkanlaştırıcı ajan olarak kullanılan düşük ergime sıcaklığına sahip cam ile karıştırılır. Nihai mikroyapı, bir

cam matris içinde dielektrik parçacıklardan oluşur. Örneğin duPont 943 dielektrik malzemesi, kalsiyum alüminyum silikat içinde alümina parçacıklarından oluşur. Elde edilen mikroyapı, uygun tasarlanan bileşim ve pişirme sayesinde yoğun ve porozitesizdir fakat cam katkısı malzemenin elektriksel ve mekanik özelliklerini zayıflatır. İkinci yol başlangıç malzemesi olarak sadece cam kullanmak ve bunları pişirme sırasında kristalleştirmek, böylece nihai mikroyapıda cam kalmamasını sağlamaktır.

Bu tezde hedef pişirme sıcaklığı 850-900°C arasındır çünkü ticari Ag pastası için bu aralık en uygundur. İstenen elektriksel ve termomekanik özellikler bazı istisnalar hariç, ticari LTCCler ile temelde aynıdır. Isıl iletkenlik katsayısı için hedef değer, silikon yada PCB den ziyade daha çok alüminaya yakın olarak belirlenmiştir. Ayrıca τ_f nin RF gerekliliği dikkatli bir şekilde hesaba katılmıştır.

Bu özellikleri elde etmek için kullanılan temel kompozisyon yukarıda açıklanan metotlardan biraz farklıdır. Bu tezde dielektrik başlangıç malzemesi kristalin olup çok iyi bilinen bir karışım olan $MgTiO_3$ ve $CaTiO_3$ ($MgCaTiO_3$ olarak sınıflandırılmıştır) seramiktir. Bu bileşim 1360°C civarında sinterleme sıcaklığına sahip olup mükemmel dielektrik özelliklerinden dolayı RF rezonatör ve antenlerde kullanılmaktadır. Bu malzemenin dielektrik sabiti ~18-20, Q-faktörü 6 GHz de ~3000-4600 ($DF \sim 3,3-2,2 \cdot 10^{-4}$) ve T_f , $CaTiO_3$ 'ün miktarı değiştirilerek o ppm/K değerine yaklaşacak şekilde düzenlenebilir. Bu tezde temel fikir, bu dielektrik kompozisyonu ve özelliklerini temel alarak pişirme sıcaklığını 900°C civarına düşürerek LTCC malzeme geliştirmektir fakat bu tez, dielektrik ve mekanik özellikler üzerine pozitif etkisinden dolayı tamamen kristalin mikroyapı çalışılması konusuna yöneldi [8].

LTCC teknolojisi, uygun maliyet ve entegre paketlenabilirlik özelliklerinin yanı sıra MCM paketler için ideal başka özellikler de taşımaktadır. Bunlar;

- İnce çizgi ve boşluklar
- Düşük dirençli metalizasyon
- Mükemmel yüksek frekans karakteristikleri
- Benzersiz esneklikte tasarımlara imkan vermesi
- Küçük çaplarda kanallar

LTCC pek çok uygulama için çok yönlü yüksek yoğunluklu ideal bir paketleme teknolojisi olarak tanımlanmaktadır. Diğer paketleme teknolojilerine göre pek çok faydası olduğu bilinmesine karşın 3 tane karakteristik özellikte çeşitli kısıtlamalar bulunmaktadır. Bunlar; küçülmenin kontrolü, mukavemet ve ısı iletkenlik'tir. Bunlar

kabul edilebilir endişeler olsa da yeni geliştirilen malzemeler, üretim prosesleri ve ısı kanalı/ısı absorblayıcı teknolojiler sayesinde üstesinden gelinebilmektedir.

Küçülmeyi elimine etmek için bazı üreticiler altlık üzerine şerit uygulama teknolojisini geliştirmiştir. Küçülme, Al_2O_3 , BeO ve AlN'den yapılmış olan altlık üzerine tüm tabakaların üst üste yerleştirilmesi ve pişirilmesi yoluyla hemen hemen elimine edilmiştir. Bu, küçülme ile ortaya çıkan bileşenlerin montajı uyum problemlerini giderirken, altlık üstü şerit uygulaması, yüksek maliyetle sonuçlanan seri bir işlem olup üst üste yığılabilen levha sayısı sınırlıdır. CMAC-Thomson ve Ragan gibi diğer üreticiler, sıfır küçülme (ZST zero shrinkage) gösteren LTCC şerit sistem geliştirmiştir. Bu sistem bir altlık malzemeye ihtiyaç duymaz ve $< \% 1 \pm 0.02$ küçülmeye sahiptir. Yapılan ön denemelerde, fiziksel ve elektriksel özelliklerin umut vaat ettiği görülmüştür. Metalleştirme sistemi ise neredeyse bırakılmış durumdadır. Fakat bu ürünün piyasaya çıkması için daha birçok çalışmanın yapılması gerekmektedir.

LTCC iyi elektriksel özelliklere sahip olduğu bilinmesinin yanı sıra mekanik mukavemet, alümina ile karşılaştırıldığında zayıf özelliğe sahip olarak tanımlanır. LTCC'nin eğilme mukavemeti 17.000-26.000 psi iken Al_2O_3 ün eğilme mukavemeti 40.000-50.000 psi'dır. EMCA T8800 şerit sistemi ile ilgili son gelişmeler göstermiştir ki LTCC, mekaniksel olarak Al_2O_3 ile aynı seviyede olabilecek şekilde tamamlanabilmektedir. Bu malzemelerin eğilme mukavemeti 40.000 psi üzerinde test edilmiştir. Dayanıklı olmasının yanı sıra mükemmel elektriksel özelliklere ve uygulanan metal sistemi ile uyumluluk gibi üstün özelliklere de sahiptir.

MCM'lerin güç yoğunluğu artmaya devam ederken paketin ısı iletkenliği, ürünün güvenilirliğini korumak için ısıyı iletme ve yayma kabiliyetinde olması gerekmektedir. Her ne kadar organik lamine malzemeden çok daha yüksek bir ısı iletkenliği sunmasına karşın 2.0-2.5 W/mK'lik LTCC ısı iletkenliği, güç kayıpları gösteren MCM tasarımları için bir kısıtlamadır. Altlık boyunca (z eksen) ısı iletkenliğinin ve altlığın alanı boyunca (x ve y eksenleri) ısı yayılımının geliştirilmesi için faydalanılan birçok ısı yönetim tekniği vardır. Muhtemelen, ısının z eksen boyunca iletilmesi için kullanılan en yaygın yöntem ısı kanallarıdır. Isı kanalları, metalleştirmek amacıyla altın yada gümüş ile doldurulan boşluklar boyunca bulunur ve stratejik olarak sıcak bileşenlerin hemen altına yerleştirilirler. Kanallardaki metallerin yüksek ısı iletkenliği, z eksenindeki ısı direnci düşürür ve 70 W/mK'dan daha iyi bir ısı iletkenlik elde edilmesi sağlanır.

Isı, ısı kanallardan bir kere transfer edildiğinde, x ve y eksenleri boyunca düzenli olarak yayılımı gereklidir. Isının yayılması için en genel yöntem, arka tarafına kalın bir altın yada gümüş tabaka uygulamaktır [2,63].

LTCC'lerde kullanılacak malzeme seçimi oldukça önemlidir. Birbiriyle uyumsuzluk sorunu taşıyan malzemeler nedeniyle kritik uygulamalarda dahi kullanılan nihai üründe güvenilirlik sorunları oluşacaktır. Malzemelerin birbiriyle uyumsuzluk göstermesine örnek vermek gerekirse, LTCC temel malzemelerinden olan seramik ve bakır pasta arasındaki arayüzey etkileşimi düşünüldüğünde eğer seramik ve bakırın malzeme ve proses şartları uyumlu değilse çeşitli mikro ve makro çatlaklar ile arayüzeyde küçük porlar oluşabilmektedir. Por oluşumunun olası nedenleri aşağıdaki gibi sayılabilir.

- 1- İletken ile seramik arasında pişme ve küçülme davranışı uyumsuzluğu
- 2- Laminasyon aşamasında iletken ile seramik arasındaki yetersiz tutunma
- 3- Arayüzeyde bulunan ayrışmamış toz reçine kalıntısının gaz haline gelmesi
- 4- İletken ile seramik arasındaki kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan gazlar

İlk olasılıkta, sadece pişme şartlarının optimize edilmesi yeterli olmayıp bazı durumlarda ayrıca iletken ile seramiğin pişme küçülmesini değiştirmek için her bir temel toz malzemeyi revize etmek gerekebilmektedir. İkinci neden için, bir önceki aşama olan laminasyonda şartları revize etmek yada laminasyon süresince malzemelerin arasında bir bağlantı görevi gören organik bağlayıcı reçineyi yeniden gözden geçirmek gerekmektedir. Üçüncü sırada sayılan neden gerçekleştiği takdirde, pişirme ortamının veya profilinin ayarlanması ve bu sayede, bağlayıcının kolayca uzaklaşması gerekir. Fakat bu ayarlamanın diğer malzemeleri (seramik ve iletken) ters etkilememesi için dikkatli olunmalıdır. Örneğin bakırın okside olmayacağı bir ortam seçilmelidir. En iyi yol, mümkün olduğunca başlangıç malzemesine dönmeyi engellemektir. Çünkü bu durum, prosesin ara kademelerindeki şartların tümünün revize edilmesini gerektirmektedir. Fakat seramik bağlayıcının kendisi bazı durumlarda değiştirilebilmelidir. Dördüncü neden ortaya çıkarsa, sadece pişme prosesi değil ayrıca malzeme kombinasyonunun da en iyi şekilde yeniden ele alınması gerekmektedir [1].

LTCC bileşenler için kullanılan dielektrik malzemeler, uygun bir pişirme, dielektrik ve termomekanik özelliklere sahip olmalıdır. Bu sayede istenen elektriksel performansa sahip mekanik olarak güvenilirliği olan çok tabakalı yapılar üretilebilir [58].

5.8. Seramik Malzemeler

5.8.1. Giriş

LTCC'ler, düşük kayıp, yüksek hız, yüksek yoğunlukta paketlenme ve HTCC'lerde kullanılan alüminanın sağladığından daha yüksek malzeme performans özellikleri elde edebilmek için HTCC'den türetilmiştir.

LTCC'lerin ana karakteristik özelliği, iletkenlik direnci düşük metaller ve alaşımlarının (Cu, Au, Ag ve alaşımları) seramikler içine elektriksel bağlantı olarak gömülebilmesidir. Böylece iletken kaybı düşük bir seviyeye kadar kontrol edilebilir. Çizelge 5.10'de görüldüğü gibi, düşük elektrik direncine sahip tüm metaller 1000°C civarında düşük bir ergime sıcaklığına sahiptir ve bu metallerle birlikte pişirilmesine imkan vermek için LTCC seramikler, 1000°C altındaki sıcaklıklarda pişirilebiliyor olmalıdır [1].

Çizelge 5.10 : İletken metalin elektriksel direnç ve erime noktası.

Metal	Elektriksel direnç ($\mu\Omega.cm$)	Erime noktası (°C)
Cu	1.7	1083
Au	2.3	1063
Ag	1.6	960
Pd	10.3	1552
Pt	10.6	1769
Ni	6.9	1455
W	5.5	3410
Mo	5.8	2610

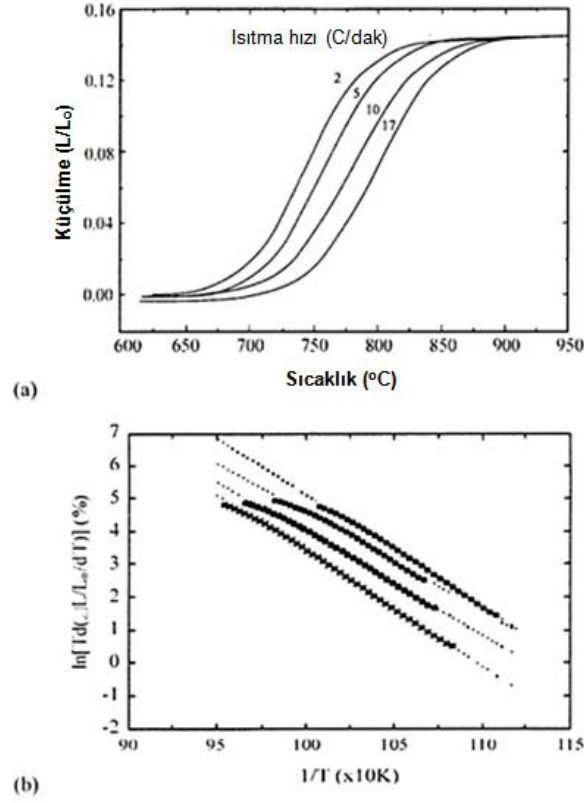
Yüksek frekans devrelerindeki kayıplar ($1/Q$), dielektrik kayıp ile iletken kaybı ($1/Q_{total}=1/Q_c+1/Q_d$, Q_c -iletken Q değeri, Q_d -dielektrik Q değeri) arasındaki ilişki olarak ifade edilebilir. Frekans arttıkça dielektrik kaybının iletken kaybı üzerine etkisi giderek artar. Bu nedenle, seramiklerin düşük dielektrik kaybına sahip olması gerekmektedir.

Yüksek frekanslı elektronik bileşenlerde, istenen devre fonksiyonları ile uyumlu farklı dielektrik sabitine sahip birçok türde seramik, monolitik bir yapı içerisinde gömülmüştür. Geçirim hattı için, düşük bir dielektrik sabiti, sinyallerin yüksek hızla geçiriminin elde edilmesinde etkilidir. Sinyalin ilerleme gecikme süresi (T_{pd}), dielektrik sabitinin karekökü ile doğru orantılıdır. Diğer yandan, dielektrik malzemedeki elektromanyetik dalgaların dalgaboyu (λ_d) dielektrik sabitinin karekökü ile ters orantılıdır. Dolayısıyla filtre ve benzeri karmaşık bileşenlerin yapımı için yüksek dielektrik sabiti faydalı olacaktır. Buna ilave olarak, dekapaj fonksiyonları şekillenirken yüksek dielektrik sabitine sahip bir tabakanın uygulanması gereklidir.

Bu karakteristiklerin yanı sıra, ve bileşenler için kullanıldıkları ortamdaki kararlı karakteristikleri korumak ve gömülü bileşenler için güvenilir ara bağlantılara sahip olmak için seramiklerin, düşük ısı genleşmeye sahip olması gerekmektedir. Özellikle de gömülü bileşenler silisyumdan yapılıyor olduğundan, seramiklerin değeri, silisyumunkine yakın bir değerde olmalıdır. Ayrıca, üretim süresince ürün montajında yada kullanımı sırasında ortaya çıkabilecek gerilimlere dayanabilmesi için yeterli mukavemete sahip olmalıdır. Üzerine yerleştirilen LSI bileşenlerden kaynaklanabilecek ısının etkili bir şekilde alınabilmesi için yüksek ısı iletkenliğe sahip seramik malzemer tercih edilmektedir.

Bu ihtiyaçları buluşturmak için Çizelge 5.1'de detaylı olarak verildiği gibi cam/seramik kompozitler, kristalize cam/seramik kompozitler ve sıvı faz sinterlemesi ile elde edilen seramikler geliştirilmektedir. Sinterlemeye yardımcı çeşitli katkıları kullanılarak sıvı faz sinterlenmesi ile sinter seramikler elde edilebilir. Bunlar, ağırlıkça % 10'dan daha az olacak şekilde seramiklere ilave edilirler. Fakat bunlar LTCC için tipik bileşenler değildir. Bu katkılara örnek olarak; $BaSnB_2O_6$, $BaZrB_2O_6$, $Ba(Cu_{1/2}W_{1/2})O_3$, Bi_2O_3-CuO tipi, $Pb(Cu_{1/2}W_{1/2})O_3$, $Bi_2O_3-Fe_2O_3$ tipi, $PbO-Sb_2O_3$ tipi, $PbO-V_2O_5$ tipi ve Pb_5GeO_{11} , LiF , B_2O_3 , Bi_2O_3 , $Pb_5Ge_{2,4}Si_{0,6}O_{11}$, Pb_2SiO_4 , $Li_2Bi_2O_5$, vb. verilebilir.

LTCC'ler için en sık kullanılan sistemler, cam/seramik (özellikle de alümina) kompozitlerdir. Cam malzemenin seçimi, bu kompozitlerin sinterlenmesi için oldukça önemlidir. Sistemdeki tüm bileşenler içinden camın sıvılaşma özelliği, sinterleme prosesi esnasında viskoz akış mekanizması üzerinde baskın bir rol oynamaktadır. Kompozit içindeki seramik tanecikleri, hernekadar miktarı az olsa da ve seramik tane büyümesinden yoksun olarak karakterize edilse de sinterleme süresince cam içinde belli belirsiz çözünürler. Şekil 5.11'de görüldüğü gibi, alümina ve kurşun borosilikat camlarındaki küçülme davranışı, program hızı değiştirilerek test edilmiştir. bu malzemelerin sinterlenme davranışı ile ilgili olarak aktivasyon enerjileri, aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır. Buradan, kurşun borosilikat camın sıvılaşma özelliğinin sinterlenme prosesinde hız belirleyici olduğu bulunmuştur [1].



Şekil 5.11 : Farklı program hızlarında alumina/kurşun bor silikat cam kompozitlerde a) lineer küçülme hızı, b) aktivasyon enerjisi eğrileri.

$$\ln[Td(\Delta L/L_0)/dT] = \ln\left(1/nK_0^{1/n}\right) - 1/n\ln\alpha - Q/nRT \quad (5.3)$$

Burada;

$\Delta L/L_0$, doğrusal küçülme oranı

T, mutlak sıcaklık

α , program hızı

Q, sinterleme görünür aktivasyon enerjisi

R, gaz sabiti

Cam/seramik kompozitlerin sinterlenmesi sırasında, camın sıvılaşması anahtar mekanizmadır. Cam, seramik tanecikleri tarafından oluşturulan üç boyutlu ağ (mesh) yapısı içerisine sızarak ve her seramik taneciğin yüzeyinin cam eriyiği tarafından ıslatılmasını sağlar. Böylece, cam/seramik kompozitlerin sinter yoğunluğunun iyileştirilmesi için cam malzemenin yumuşama noktası, hacmi ve akışkanlığı için tane boyutu kontrol altına alınmalıdır [1].

Buna ilave olarak, seramik, camın akışına izin vermeyen bir engel gibi davranırsa da seramiğin tane boyutu büyük olacak şekilde kullanılması sayesinde spesifik yüzey alanı küçültülerek kompozit malzemenin sinter yoğunluğu iyileştirilebilir.

Yukarıda tavsiye edildiği gibi, cam karakteristiklerinden gelen faktörler, düşük sıcaklık pişiriminde önemli bir rol oynamaktadır. Camın esasları kapsamında akışkanlığı, kristalizasyonu, köpürmesi ve reaksiyonlar incelenmektedir. Bunlar çok iyi anlaşıldığı takdirde yüksek sinter yoğunluğuna ulaşılması daha kolay olacaktır [1].

LTCC gelecek vadeden bir teknoloji olup yüksek frekans uygulamalarda giderek daha fazla ilgi çekmektedir. Son yıllarda mikrodalga ve milimetre-dalga uygulamalara (örneğin; mobil telefonlar için front-end modülü, 3G hücre, kablosuz bölgesel ağ ve otomobiller için radar gibi) talebin artmasından dolayı LTCC teknolojisinin geliştirilmesine verilen önem giderek artmıştır. Yüksek frekanslı uygulamalarda kullanılacak LTCC' den beklenen özellikleri karşılamak için cam, seramik ve cam-seramikler incelenmektedir. Cam-seramikler, LTCC altlık olarak kullanılmak üzere kontrol edilebilecek pek çok özelliğe sahiptir. Bu özellikler; düşük dielektrik sabiti, iyi kimyasal kararlılık, uygun bir ısıl genleşme katsayısı, bulk üretilme avantajı olarak sayılabilir. Literatürde belirtildiği gibi, LTCC uygulamalarında kullanılabilecek temel cam-seramik sistemler $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, CaO-MgO-SiO_2 'dir.

Bu popüler cam-seramiklerden CaO-MgO-SiO_2 esaslı seramikler, geleneksel $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ esaslı sisteme göre yüksek ısıl genleşme katsayısı ve düşük dielektrik kaybına sahiptir. Bununla birlikte, mükemmel kararlılığı ve mekanik özelliklerinden dolayı LTCC uygulamaları için çok önemli bir malzemedir [64].

Çok katmanlı seramik altlıklar, ticari ve askeri elektronik devrelerde sıkça kullanılır ve yüksek kapasite ile düşük maliyet gibi avantajlara sahiptir. LTCC teknolojisi altlıklar için cam-seramik malzemeleri kullanır ve düşük dielektrik sabiti ile yüksek bileşen yoğunluğu gibi avantajlar içermektedir. LTCC, elektrot ve interconnector olarak düşük dirençli kıymetli metalleri kullanarak kapasitör, rezistans ve indüktör gibi pasif bileşenlerin çok katmanlı seramik altlığa gömmek için screen-printing teknolojisini kullanır. 850-900°C'de birlikte pişirilmelerinin ardından entegre bir bileşen oluştururlar. CBS önemli LTCC altlık malzemelerinden biri olup düşük genleşme katsayısı, düşük dielektrik sabiti, düşük maliyet ve seri üretim için uygunluğa sahiptir.

Birçok literatürde CBS cam çalışmalarına yer verilmiştir. Jean ve Chang, ticari CBS cam-seramiklerinin sinterlenme davranışını çalışmıştır (A6, Ferro Co). Cam-seramik

of CaSiO_3 , $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, Ca_2SiO_4 , ve CaB_2O_4 fazlarından oluşmakta olup bunlardan CaSiO_3 , dielektrik sabitini düşürür fakat ısı genleşme katsayısını etkilememektedir. Wang et al. CBS sisteminde B_2O_3 fazlalığının dielektrik özellikleri kötüleştirdiğini bulmuştur. Bununla birlikte CBS sistemindeki pek çok eksiklik, güncel uygulamalarda geliştirilmeye çalışılmaktadır. Bu nedenle bileşim-yapı-özellik ilişkisinin anlaşılması, bu uygulamaların genişletilmesi için çok önemlidir [65, 66].

Cam-seramikler, ısı, kimyasal, biyolojik ve dielektrik gibi birçok uygulama alanlarına önemli oranda ilgi göstermektedir. Çünkü bu sistemler, şeffaflık, mukavemet, aşınma direnci, ısı genleşme katsayısı gibi birçok özellik üzerinde kompozisyon kontrolü, kristalleşme ölçüsü, kristal morfolojisi, kristal boyutu ve en-boy oranı gibi parametreler yoluyla önemli düzenleme ve iyileştirmeler yapabilme yeteneğine sahiptir. Üretim yönteminin kolaylığı ve düşük maliyette yapılabilmesi, ilave avantajlar getirmektedir. Nihai cam-seramik malzeme geliştirilmesinde en önemli adım ana camın sentezlenmesidir. Çünkü cam kompozisyonundaki ana bileşenler ve oranları, kristal fazların çökmesini kontrol etmektedir. Bu prosesin sonuçları, istenen özelliklerde bir cam-seramik malzemenin elde edilmesini mümkün kılar.

CaO-MgO-SiO_2 sisteminde, diopsit, wollastonit ve melilite cam-seramikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Önceki çalışmalar göstermiştir ki uygun çekirdekleştiricilerin uygun miktarlarda sisteme ilave edilmesi şartıyla diopsit ve wollastonit esaslı cam-seramikler, bulk kristalleşme mekanizması ile gelişmektedir. CaO-MgO-SiO_2 sisteminde, kristalleşmenin ilk basamağı, İki değerlikli metal oksitleri ile zengin, basit kristal yapılarına sahip, öncelikli olarak diopsit tipi katı çözeltiler şeklinde faz ayrışması yolu ile oluşmaktadır. Kristalleşmeyi teşvik edici katkıların kullanımının etkisi, birkaç mekanizma ile sonuçlanabilir. Örneğin, Cr_2O_3 , sadece Fe içeren kompozisyonlar için kristalleşme hızını olağanüstü bir şekilde artırır. Karşılık gelen mekanizma, spinel oluşumunu (ki sırasıyla aktif olarak piroksen fazların oluşumunu katalize eder) içerir. Piroksen esaslı sistemde florürlerin katalitik etkisi, sıvı fazda faz ayrışmasını kuvvetlendirmesinden ve bununla birlikte ayrılan bölgelerin piroksen bileşeni ile zenginleşmesinden kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak, diopsit tipi katı çözeltiler, kristalleşmenin ilk basamağında florür içeren kompozisyonlarda oluşurlar. Piroksen sisteme TiO_2 katkısının teşvik edici etkisi yetersiz bulunmuştur. Melilite ve wollastonit cam-seramikler olduğu takdirde, Fe, Mn ve Zn sülfürlerinin florürler gibi başarılı bir bulk kristalleşmeyi geliştirdiği görülmüştür.

CMS sistemindeki cam-seramik malzemelerin iyi mekanik ve kimyasal özellikleri, bu malzemelerin aşınma dayanımı, ısı-mekanik, biyomedikal ve seramik kaplama uygulamalarında kullanıma uygun olduğunu göstermektedir. Bununla beraber,

nispeten yüksek proses sıcaklıkları (örneğin, cam eritme veya kristalleşme için) bu malzeme grubunu karakterize etmektedir. Bu durumda, yüksek enerji tüketimi, çevre ve ekonomik konularla ilgili olan günümüzün küresel eğilimleri ile ters düşmektedir [67].

Geleneksel baskı devre kartlarının yanı sıra LTCC teknolojisi, entegre çok fonksiyonlu elektronik çiplerin üretiminde kullanılan yeni teknolojilerden biridir. Bu teknoloji, pasif bileşenlerin, monolitik, yüksek güvenilirlikte ve sağlam LTCC modüle entegre edilmesinde faydalanılabilir. Bu modüller, kapasitör, indüktör, rezistör, rezonatör ve filtre gibi gömülü bileşenlerle altlık malzemesinden oluşan birkaç tabaka içermektedir. Bunlar, üç boyutlu olarak birbirine bağlanmıştır. Kablosuz iletişim uygulamasında kullanmak amacıyla, düşük dielektrik sabitine sahip LTCC altlık malzemesi ile Au veya Ag gibi yüksek iletkenlikteki metallerin bir arada kullanılması prosesinden faydalanılır.

Amaçlanan LTCC altlık malzemesi, düşük dielektrik sabiti, dielektrik kaybı, yüksek ısı iletkenlik, düşük ısı genleşme katsayısı (GaAs ve Si değerlerine yakın), çevre şartlarına karşı çok dayanıklı ve düşük maliyetli olmalıdır.

Çok fazlı sistemlerin özellikleri, mevcut her bir fazın özellikleri, büyüklüğü, morfolojisi, sürekliliği ve bağlanabilirliğine bağlıdır. İstenen LTCC altlıkların üretiminde tam olarak yoğunlaşma ve yeterli kristalleşme, istenen mekanik özellikler ve yüksek Q değeri gibi dielektrik özelliklerin elde edilmesi için gereklidir. Porozite ve düşük derecede kristalleşme, zayıf mekanik özelliklere neden olurken kalıntı cam, mikrodalga frekanslarda Q değerine zarar verir. Bu sayılan özelliklere ulaşmak için, yüksek ve düşük yumuşama noktasına sahip camlar, çekirdeklendirici ajanlar, sinterlemeye yardımcı katkılar ve modifiye ediciler içeren ikili cam sistemlerinin kullanımı gereklidir.

Çeşitli LTCC cam-seramik sistemleri içinden CBS sistemi, düşük pişme sıcaklığı ve düşük dielektrik kaybından dolayı mikroelektronik paketlemede kullanmak üzere umut vadeden sistemlerden biridir. Ferro A6 LTCC sistemi ticari olarak kullanılabilen CBS sistemine bir örnektir. CBS cam-seramik sisteminin dezavantajı, dar bir proses şartlarına sahip olmasıdır. Pişme ortamı ve sıcaklığına olan hassasiyeti, metallerle arasındaki zayıf uyumluluk ve RLC bileşenleri ile sınırlı uyumdur. Literatürde daha çok bu sistemin kristalizasyonu, fiziksel özellikleri ve mikrodalga dielektrik özelliklerine değinilmiştir. Bu sistemin LTCC uygulamalarında kullanılabilmesi için bahsedilen dezavantajlarının giderilmesi gerekmektedir [68].

Günümüzde LTCC, üç boyutlu çok tabakalı yapıların hazırlanmasında sağladığı birçok avantajdan dolayı seramik alanında yeni bir dal olarak karşımıza çıkmaktadır. Mikrodalga uygulamalarında LTCC, kompakt mikrodalga alt sistemlerin üretimine önderlik eden minimum proses basamaklarıyla çok tabakalı yapılar ve gömülü pasif bileşenlerin birleştirilmesi potansiyeline sahiptir. kullanılabilir sistemler iki ana kategoriye ayrılmaktadır: cam+seramik (çok fazlı seramikler) ve cam-seramikler (kristalin camlar). Üretim yöntemi öncelikle, yüksek ergime sıcaklığına sahip seramik dolgu tozları ve düşük yumuşama noktasına sahip camların karıştırılmasıyla başlar. Camın düşük yumuşama noktasına sahip olması sayesinde sinterlenme sıcaklığı düşürülür ve yoğunlaşma artırılır. Bu aşamadan sonra cam sisteminin kristalleştirilmesi ve proses süresince kristalin fazların elde edilmesi sağlanır. Kristalleştirilmiş yapılar, cam ve seramik karışımlara göre daha iyi elektriksel kayıp özellikleri gösterir. Cam-seramikler, birçok araştırmacı için LTCC malzeme tasarımında oldukça ilgi çekici malzemelerdir. Kullanılan cam-seramik sistemlerinden biri de CBS sistemidir. Bunların düşük dielektrik kaybı karakteristikleri, iyi birer yüksek frekans iletkenleri olan Ag, Au ve Cu gibi metallerle uyumluluğu özellikleri bu sistemi ilginç hale getirmiştir [69].

5.8.2. Seramik malzemeler için kritik parametreler

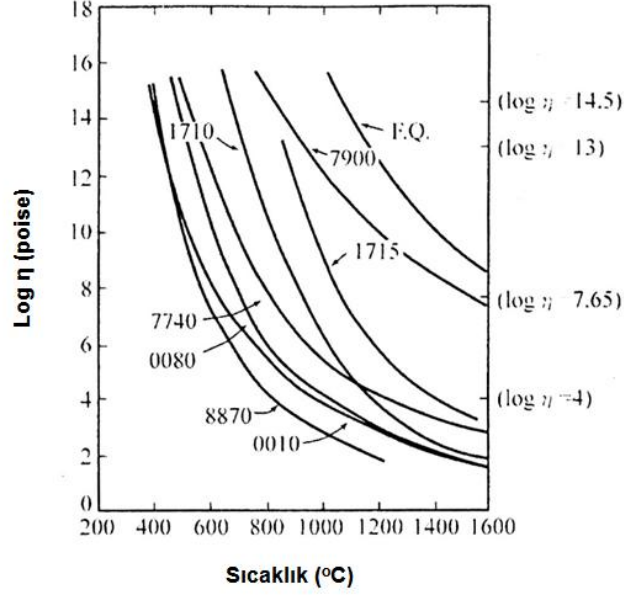
5.8.2.1. Camın akışkanlığı

Şekil 2.3'de görüldüğü gibi, silika esaslı amorf bir camın genel yapısı Na_2O ile modifiye edilmiş, bölgelere ayrılmış vekoprü kurmayan oksijenlerin bulunduğu bir Si-O ağ yapısıdır.

Oksijen bileşenleri kısaca, ağ yapıcılar, ağ yapısını bozan modifiye ediciler ve herhangi tipte oksitin yerini alabilen arayer oksitleridir. Modifiye edici oksitler ağ yapısını kırıdığından, camın yumuşama noktasını düşürür ve akışkanlığını artırır. Camı oluşturan çeşitli oksitlerin genel özellikleri dah önceki bölümlerde detaylı olarak verilmişti. Çizelge 5.11 ve Şekil 5.12'de Corning ticari camların kompozisyonları ve cam viskozitesinin sıcaklığa bağımlılığı gösterilmiştir [1].

Çizelge 5.11 : Ticari camın kompozisyonu (% ağırlıkça).

Cam kaplama (Corning)	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	PbO
FQ (Ergimiş silika)	99.8	-	-	-	-	-	-	-
Vycor 7900	96	3	1	-	-	-	-	-
Pyrex 7740	81	13	2	4	-	-	-	-
0080	72.6	0.8	1.7	15.2	-	3.6	4.6	-
0010	63	-	1	8	6	-	1	21
8870	35	-	-	-	7	-	-	58



Şekil 5.12 : Ticari camların viskozitesinin sıcaklığa bağlılığı ve çeşitli karakteristik sıcaklıklar (deformasyon noktası: $10^{14.5}$ poise, tavlama noktası: 10^{13} poise, yumuşama noktası: $10^{7.65}$ poise, çalışma noktası: 10^4 poise).

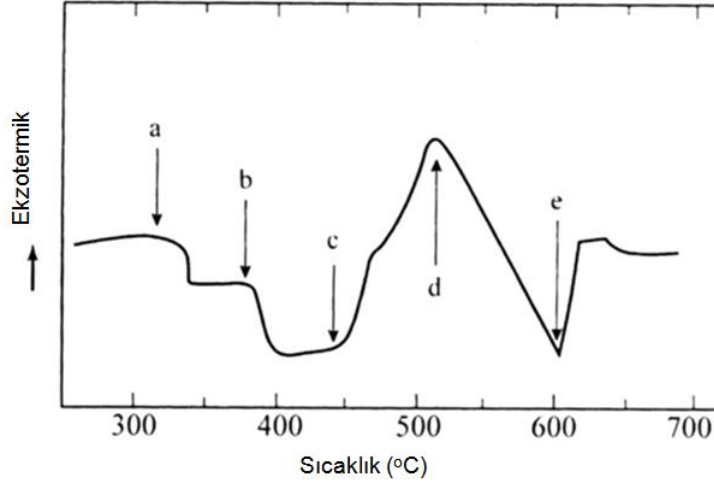
Camın yumuşama noktası, onun viskozitesinin $10^{7.65}$ poise olduğu sıcaklıktır. Camın akışkanlığı için bu, bir işaret olarak kullanılır. Tüm bu bilgiler kullanılarak camın kompozisyonun kontrolü ve gerekli karakteristik özelliklere sahip uygun akışkanlıkta cam seçimi gereklidir. Genellikle cam/seramik kompozit tipi LTCC'ler için 800°C civarında yumuşama noktasına sahip olan borosilikat camı kullanılır [1].

5.8.2.2. Camın kristalizasyonu

LTCC'ler için seramik malzemelerde istenen karakteristik özelliklere ulaşmak için cam içinde kristallerin aktif olarak çökeldiği durumlar ve cam içinde kristallerin çökmesinin gerekmeyen kristal çökelmelerinin engellendiği durumlar vardır. Her durumda da camın kristalleşmesinin nasıl gerçekleştiğinin tam olarak anlaşılması ve kristal çökmesinin kontrol edilebilmesi gereklidir.

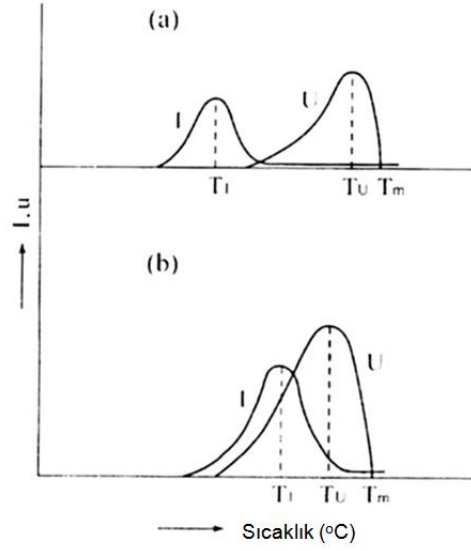
Cam içinde kristallerin oluşumu kısaca iki türde gerçekleşir. Bunlar; homojen ve heterojen çekirdeklenmedir. Homojen çekirdeklenmede, kristal çökmesi için kristal çekirdeği, homojen bir cam fazından oluşur. Diğer yandan heterojen çekirdeklenmede kristaller, 1) kristal çekirdeği oluşturması için cama katılan elementlerin etrafında oluşan çekirdekten veya 2) cam içindeki yabancı madde yüzeyleri üzerinde veya 3) cam ile içinde bulunduğu pota gibi herhangi bir kabın temas yüzeylerinde veya 4) camın yüzeyinde çökeler ve büyür. Üstelik bu olasılıklar artış gösterebilir. TiO_2 , ZrO_2 , metal iyonları veya benzeri maddelerin cama katılmasıyla ana camda çekirdekleştirici ajan gibi davranmaları sonucunda

kristalleşen cam da heterojen çekirdeklenmeye bir örnektir. Heterojen çekirdeklenmede, DTA genellikle cam kristalizasyon prosesinin analizi ve kristal çökeltme şartlarının test edilmesi için kullanılır. Şekil 5.13'de cam için tipik bir DTA eğrisi görülmektedir. Bu şekilde de görüleceği gibi, DTA eğrilerinden, camın çeşitli türlerde karakteristik sıcaklığı tahmin edilebilmektedir [1].



Şekil 5.13 : Camlar için tipik bir DTA eğrisi (a: cam geçiş noktası, b: yumuşama noktası, c: kristalleşme sıcaklığı, d: kristalleşme piki, e: ergime sıcaklığı).

Cam içinde çökelen kristallerin mikroyapılarının kontrolü için, çekirdeklenme sıcaklığı, çekirdeklenme hızı, kristal büyüme sıcaklığı ve hızının çok iyi anlaşılması gerekmektedir. Şekil 5.14'de görüleceği gibi, çekirdeklenme hızı (I) ve kristal büyüme hızı (U), sıcaklıkla ilişkili olarak bir Gauss dağılımı göstermektedir. Belirli bir sıcaklıkta ikisi de en yüksek hıza ulaşırlar. Şekil 5.14a'daki durum gerçekleştiğinde çekirdeklenme pik sıcaklığı ve kristal büyüme pik sıcaklığı arasında büyük bir farklılık bulunmaktadır. Her iki hız da yüksek olmadığında, cam içinde oluşan kristal çekirdeği, kristal büyüme sıcaklığına ulaşmadan kaybolur. Böylece vitrifikasyon kolayca elde edilmiş olur. Diğer yandan Şekil 5.14b'deki gibi eğer I ve U birbirine çok yakın ise ve pek çok çekirdeğin oluşturulduğu bir sıcaklık aralığında ise kristal büyüme hızı yüksektir. Böylece kristaller cam matris içinde kolayca oluşurlar. Çok sayıda kristalin çökmesini sağlamak için uygulanan bir yöntem gere, çok sayıda çekirdeğin oluşması için çekirdeklenme hızının yüksek olduğu bir sıcaklıkta ısıtma işleminin ilk uygulamasından sonra yüksek bir kristal büyüme hızı (T_u) sağlayan ısıtma programı ile ısıtma işlemi devam ettirilir.



Şekil 5.14 : Çekirdeklenme hızı (I) ve kristal büyüme hızının (U) sıcaklığa bağlılığı [a) camlaşma kolayca oluşur, b) kristaller kolayca oluşmuştur.].

Çekirdeklenme sıcaklığına karar verebilmek için iki yol izlenir. Birincisi, önceden çeşitli sıcaklıklarda ısıtılma işlem görmüş her bir cama yapılan DTA analizi sonucunda elde edilen eğriden ekzotermik kristalleşme pik sıcaklığının belirlenmesi ve ikinci olarak ısıtılma işlem görmemiş camın kristalleşme sıcaklığı ile aradaki sıcaklık farkından çekirdeklenme hızının hesaplanması yoludur.

Ön ısıtma uygulandığında ekzotermik kristalleşme pikinde meydana gelen kayma ile çekirdeklenme sıcaklığı arasındaki ilişkinin bulunması için kullanılacak hesaplama yöntemleri aşağıda detaylı olarak verilmiştir. Çekirdeklenme ve kristal büyümenin birlikte olduğu prosesin dinamikleri Johnson-Mehl-Avrami (JMA) eşitliği ile ifade edilmektedir.

$$-\ln(1 - x) = (kt)^n \quad (5.4)$$

x, kristallerin hacimsel oranı

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (5.5)$$

Burada;

A, sabit

E, kristal büyümesi aktivasyon enerjisi

$$N = N_r + N_0/\alpha \quad (5.6)$$

Burada,

N_r , çekirdeklenme sıcaklığındaki ısıtılma süresince oluşan birim hacimdeki kristal çekirdeğinin sayısı

N_0/α , α hızında sıcaklıktaki artış süresince oluşan birim hacimdeki kristal çekirdeği sayısı

Eğer sabit α program hızında sıcaklık artarsa ve k da sıcaklık veya zamana göre değiştiğinden dolayı, 5.4 nolu eşitlik, 5.6 nolu eşitlik şeklinde gösterilebilir.

$$-\ln(1-x) = \{1/\alpha \int k(T) dT\}^n \quad (5.7)$$

5.5 nolu eşitlik 5.7 ile birleştirilip integral ile logaritma alınırsa 5.8 nolu eşitlik elde edilir.

$$(1/n) \ln\{-\ln(1-x)\} = \ln(N_r + N_0/\alpha) - \ln\alpha - 1,052E/RT + \dots \quad (5.8)$$

Eğer sıcaklığın, DTA ekzotermik pik sıcaklığı (T_p) olduğu varsayılırsa ve ısı işlem görmemiş bir numune için $N_r=0$ ve DTA program hızı yüksekse, ısı işlem görmüş bir numune için $N_r/N_0 \gg 1$ olduğundan 5.7 nolu eşitlik 5.9 olarak yeniden düzenlenebilir.

$$\ln N_r = 1,05(E/R)[1/T_p - 1/T_p^0] + \dots \quad (5.9)$$

Burada;

T_p^0 , ısı işlem görmemiş numunenin ekzotermik pik sıcaklığı

T_p , çekirdeklenme sıcaklığında ısı işlem görmüş numunenin ekzotermik pik sıcaklığı

Eğer çekirdeklenme prosesi izotermel koşullar altında yapılırsa, bu durumda $N_r=It^{b^*}$ dir. Burada;

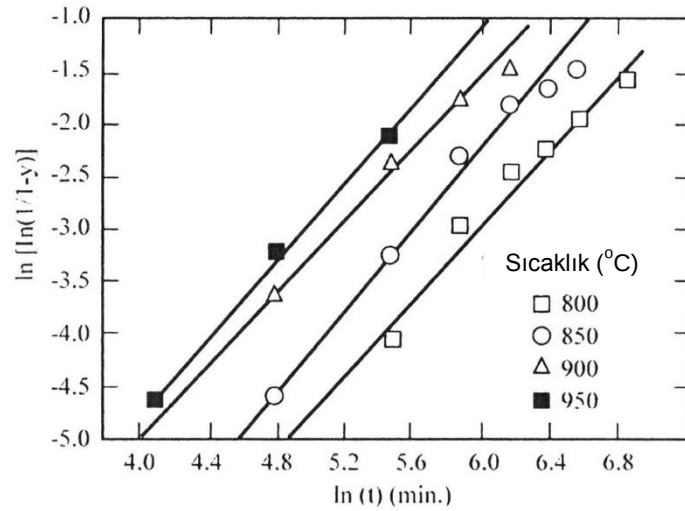
I , çekirdeklenme hızı, b , sabit ve t , izotermel proses sıcaklığıdır.

Eğer $N_r=It^{b^*}$ nın sabit süreli ısı işlem süresi, 5.9 nolu eşitlik ile yer değiştirirse,

$$\ln I = 1,052(E/R)[1/T_p - 1/T_p^0] + \dots \quad (5.10)$$

Bu şekilde, çekirdeklenme hızının ısı işlem sıcaklığına bağımlılığı $[1/T_p - 1/T_p^0]$ varyasyonları ile ifade edilebilir.

Bununla birlikte, kristal çökme mekanizması, çeşitli sıcaklık ve sürelerde ısı işlem görerek test edildikten sonra camın kristalleşme miktarı elde edilerek ve yeniden yazılan JMA eşitliği $\ln\{\ln[1/(1-x)]\} = n \ln k + n \ln t$ ile uyumlu olacak şekilde bir grafik çizilip n grafiğinin gradyanı bulunarak kurulabilir. (Şekil 5.15, Çizelge 5.12)



Şekil 5.15 : 800-950°C arasında ısıtılmış camda çökeltilen kristaller için $\ln\{\ln[1/(1-x)]\}$ karşı $\ln t$ eğrisi.

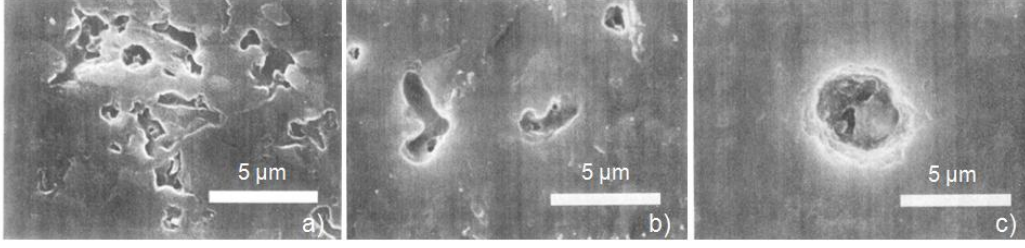
Çizelge 5.12 : Her tipte kristal çöktürmeleri için Avrami katsayıları.

	Difüzyon kontrollü	Arayüzey kontrollü
3 boyutlu	1.5	3.0
2 boyutlu	1.0	2.0
1 boyutlu	0.5	1.0

Kristal büyüme hızı, elektron mikroskobu incelemesi sırasında, çeşitli sıcaklık ve sürelerde ısıtılmış camlarda çökeltilen kristallerin çaplarının belirlenmesi ve sonuçların grafiğe dökülmesi ile elde edilebilir. Ayrıca, her bir ısıtılmış cam sıcaklığı için kristal büyüme hızının Arrhenius grafiği çizilerek, aktivasyon enerjilerinin hesaplanması ve reaksiyonun hız belirleyici basamaklarının anlaşılması mümkündür [1].

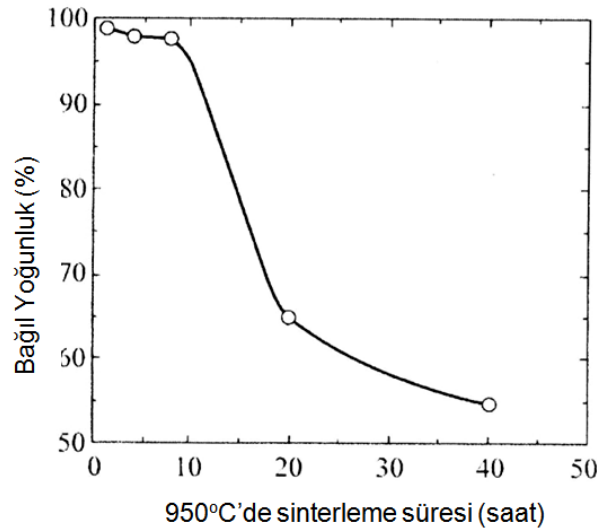
5.8.2.3. Camın köpürmesi

LTCC'lerde gözlemlenen iç porlar, bazen yetersiz sinterlenme nedeniyle bazen de malzeme içinde gaz oluşumuna neden olan aşırı sinterlenme nedeniyle oluşmaktadır. Bir cam/alümina kompozit malzemesinin mikroyapısı Şekil 5.16'da verilmiştir. Mikroyapılar incelendiğinde a) 800°C sıcaklıkta pişirilen malzemede gözlemlenen yetersiz sinterlemeden kaynaklanan porlar açışal olup, b) sinterlenme sıcaklığının artması sonucu por şekillerinin yuvarlaklaştığı c) 1100°C'de sinterlendiğinde aşırı sinterlemeden dolayı malzemede oluşan porların küresel olduğu görülmektedir.



Şekil 5.16 : a) 800°C, b) 900°C, c) 1100°C sıcaklıklarda sinterlenmiş cam/alumina kompozitlerin mikroyapıları.

Bir cam ergidiğinde H_3BO_3 , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , $NaNO_3$ ve bunun gibi cam malzemelerinin ayrışması nedeniyle CO_2 , SO_2 , vb. gibi çeşitli gazlar yüksek miktarda açığa çıkar. Bu durumda bazı gazlar, baloncuk üretir ve cam içinde kalır yada cam eriyik içinde çözünür. Köpürmenin önlenmesi için pişmemiş cam tozunun iyi test edilmesi ve sadece az miktarda çözünmüş gaz içeren hammaddelerin kullanılması gerekmektedir. Bazı ticari camların içinde bir miktar atık cam olabileceği de gözden kaçırılmamalıdır. Gaz oluşumunun gerçekleştiği sıcaklıklarda, sinterlenme süresinin azaltılması ile köpürme kontrol edilebilir. Şekil 5.17, farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş ve bekleme süreleri değiştirilmiş cam/alümina kompozit malzemenin sinter yoğunluğundaki değişimin araştırma sonuçlarını göstermektedir. Sinter yoğunluğu, bekleme süresi artarken aniden düşüş gösterir. Her ne kadar seramiğin yüzeyinde porlar gözlenmese de yukarıda da belirtildiği gibi camın iç kısmında köpük cam şeklinde küresel porlar görülebilir [1].



Şekil 5.17 : Cam/alumina kompozitin 950°C'de sinterlenmesi esnasında farklı bekletme sürelerine bağlı olarak yoğunluğun değişimi.

Bu sonuçlar ile malzeme içindeki gazın küresel boşluklar oluşturduğuna dair görüş doğrulanmaktadır [1].

5.8.3. LTCC üretiminde kullanılan seramiklerden beklenen özellikler

5.8.3.1. Cam ve seramik arasındaki reaksiyonlar

Cam/alümina kompozitlerde pişme sırasında cam içinde çözünen alümina miktarı azdır. Bu küçük miktar, camın kristalleşmesini bastırır da veya bazı durumlarda teşvik etse de esas olarak farklı karakteristik özelliklerin kontrolünde ve geliştirilmesinde önemli bir rol oynar. Örneğin, eğer borosilikat camı gibi basit bir malzemeye ısı işlem uygulanırsa, yüksek ısıl genleşmeye sahip kristobalit kristalleri çökelecektir ve bunlar LTCC ürünün ısıl genleşmesinin kontrolünü imkansız hale getirdiği gibi malzeme yoğunluğunu da kötü etkiler. Fakat alümina ile kompozit malzeme olarak hazırlandığında kristobalitlerin çökmesi bastırılabilir ve amorf camın matris olduğu bir kompozit yapı elde edilebilir.

Kristobalit çökmesinin baskılanmasının, alümina taneciklerinden camın içine alüminanın difüzyonu ve bu sayede kristal çekirdeğinin oluşumunun engellenmesi sayesinde olduğu düşünülmektedir. Bunun yanı sıra, alümina/ $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ cam malzemede, pişme sırasında alüminanın cam içine difüze olması nedeniyle cam içinde anortit ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) fazlarının çökeldiği ve sonuçta mekanik özellikler açısından güçlü bir malzeme elde edildiği görülmüştür.

Pişme sırasında kristaller çökerken aşırı hassasiyetin amaçlandığı seramiklerle (LTCC tipi kristalize camlar dahil), kristal çökmesi ile birlikte ana cam fazın viskozitesinde değişiklikler meydana geldiğinden, kristal çökme miktarı, kristal büyüme hızı ve bunun gibi hassasiyet ve küçülme davranışı ile ilişkili parametrelerin kesin olarak kontrol edilebilmesi ve iyi bir tekrarlanabilirlikle pişirilmesi gerekmektedir. Bununla birlikte, eğer altlığın pişirilmesi sırasında eğilme meydana gelirse, seramik içinde kalıntı cam fazı miktarı pişme sırasında ve piştikten sonra farklı olduğundan ve cam/seramik kompozitlerden farklı olarak görünür yumuşama noktası yükseldiğinden, eğilme, yeniden ısıtma ile kolayca giderilemez. Bu nedenle, pişirme prosesi şartlarının tam olarak kontrol edilmesi gerekir. Eğer LTCC'ler, iç yapısında ince elektrik bağlantıları içeren devre kartlarının yapımında kullanılacaksa ve elektrik teli içeren devrelerin boyutlarını kontrol etmek önemli olduğundan, amorf cam/seramik kompozit tipi LTCC'ler, basit sinterlenme yoğunluğu proseslerinden dolayı küçülme boyut kontrolü yönünden faydalıdır [1].

5.8.3.2. Dielektrik karakteristikleri

Dielektrik sabiti

LTCC'ler, esas olarak cam ve seramik kompozit yapılar olduğundan dielektrik sabitinin kontrolü büyük oranda, kompoziti oluşturan malzemelerin kombinasyonuna ve malzeme kompozisyonuna (içerdiği malzemelerin hacimsel oranı) bağlıdır. Ayrıca, içeriği oluşturan malzemelerin (özellikle de cam) kendi dielektrik sabitleri, LTCC malzemenin dielektrik sabiti üzerinde büyük etkiye sahiptir.

Malzemelerin kendi dielektrik sabitleri, onların kutuplaşabilme ve dipol yönlenmeleri ile ilgili olarak elektron veya iyonların katkısına bağlıdır. Aşağıda verilen ilişki, birim hacimdeki kutuplaşabilirlik ($N\alpha$) ve göreceli dielektrik sabiti (elektriksel iletkenlik) (ϵ) arasında elde edilmiştir [1].

$$N\alpha/3\epsilon_0 = (\epsilon - 1)/(\epsilon + 2) \quad (5.11)$$

Burada;

N , birim hacimdeki molekül sayısı

α , kutuplaşabilirlik

ϵ , göreceli dielektrik sabiti

Dielektriğin toplam kutuplaşabilirliği her bir kutuplaşabilme özelliğinin toplamı olarak ifade edilmektedir.

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_o + \alpha_s \quad (5.12)$$

Burada;

α_e , elektronik kutuplaşması

α_i , iyonik kutuplaşması

α_o , yönlenme kutuplaşması (dipol yönlenmesi)

α_s boşluk yükü kutuplaşması

Elektronik kutuplaşma, bir voltaj uygulandığında pozitif çekirdeğe göre negatif çekirdek (elektron) bulutunun ağırlık merkezinin kayması sonucu oluşan kutuplaşmadır. Cam yapılarında, elektronik kutuplaşmanın kutuplaşabilirliği ile ilgili olarak, iyonik yarıçap büyüdükçe yük daha negatif olur ve ($Ba^{+2} > Sr^{+2} > Ca^{+2} > Mg^{+2} > O^{2-} > F^- > Na^+ > Mg^{+2} > Al^{+3} > Si^{+4}$ gibi) yük sayıları daha büyür. İyonik kutuplaşma, bir elektrik alanında cam içindeki pozitif iyonlar, göreceli olarak anyonların yerini aldığı anda oluşur. Dipol yönlenmesi, cam içindeki köprü yapmayan oksijen ve modifiye edici iyonların oluşan dipolleri ile bağlantılıdır. Cama bir elektrik alan

uygulandığında, modifiye edici iyonlar, etrafında oluşan enerji bariyerini atlayarak geçer ve elektriksel alan doğrultusunda göç eder. Eğer elektrik alandaki bu değişim yavaş ise iyonlar yüksek bir enerji bariyerini geçer ve uzun bir mesafe göç eder fakat eğer değişim hızlı ise düşük enerji bariyerini geçer ve uzak bir noktaya göç eder. Bu nedenle bu, düşük frekans bölgesinde oluşan bir mekanizmadır. Dipol yönlenme, camda büyüktür ve alkali iyonlar ile OH⁻ iyonlarını içerir. Boşluk yükü kutuplaşması, göç ederek bir elektrot civarında veya malzeme içindeki tane sınırlarında veya farklı malzemelerin ara yüzeylerinde nötrale olmadan birikmiş olan yüklerin kutuplaşmasıdır. Harici bir devrede bu, kapasite artmış gibi görünmektedir. Yüksek dielektrik sabitine ulaşmak için boşluk yükünü kullanan teknoloji yöntemleri vardır.

Kompozit malzemelerde dielektrik sabiti bileşen malzemenin dielektrik sabiti, hacim oranı ve karmaşık şekline bağlıdır. Çizelge 5.13’de bileşen malzemelerin karmaşık şekilleri için dört farklı modelde karışım kuralı verilmiştir. Cam matris içinde dağıtılmış seramik taneciklerinin oluşturduğu tipte LTCC seramikler, en iyi Maxwell modeli ile uyumludur. Daha düşük bir dielektrik sabitine sahip malzeme elde etmek için yaklaşımlar, göreceli dielektrik sabiti 1 olan havayı bileşen malzeme olarak yapıya katarak (örneğin boşluklu seramik kullanarak) pişirme prosesi boyunca girinti fazı oluşturmak şeklindedir [1].

Çizelge 5.13 : Kompozitlerin etkin dielektrik sabiti için karışım kuralları.

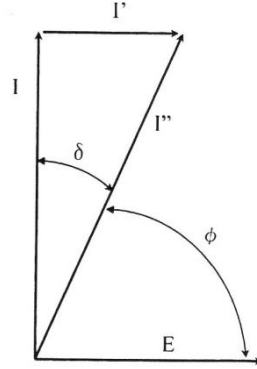
Kompozit tipi	Eşitlik	Kompozit malzemenin yapı modeli
Paralel	$E = V_1 \epsilon_1 + V_2 \epsilon_2$	Kompoziti tamamlayıcı malzeme elektrik alana paralel bağlanır.
Seri	$1/\epsilon = V_1/\epsilon_1 + V_2/\epsilon_2$	Kompoziti tamamlayıcı malzeme elektrik alana seri bağlanır.
Logaritmik	$\ln \epsilon = V_1 \ln \epsilon_1 + V_2 \ln \epsilon_2$	Kompoziti tamamlayıcı malzeme elektrik alana rastgele bağlanır.
Maxwell	$\epsilon = \{V_2 \epsilon_2 (2/3 + (\epsilon_1/3 \epsilon_2)) + V_1 \epsilon_1 / \{V_2 (2/3 + (\epsilon_1/3 \epsilon_2)) + V_1\}$	Küresel fazlar matriksin içinde dağıtılmıştır. (0-3 bağlanırlık)

Dielektrik kaybı

Dielektrik içermeyen bir kapasitöre alternatif voltaj uygulandığında, akım fazı voltajın 90° önünde olduğundan güç kaybı oluşmaz. Fakat eğer bir elektrik alanı, dielektrik içeren kapasitöre uygulanırsa, elektrik alanın elektriksel yer değişiminde bir faz kayması olur ve dielektrikte elektrik enerjisinin bir kısmı ısıya dönüşür. Dielektrik kaybı, bir elektrik alan uygulandığında dielektrikte ısıya dönüşerek kaybolan elektrik enerjisinin miktarıdır. Şekil 5.18’de akımın (I') faz açısı 90° daha küçüktür ve voltaj (E) ile eş fazlı akım bileşenine (I'') eşlik eder. Bu nedenle, I'' ile ilgili olarak kayıp

oluşur. Bu kaybın büyüklüğü, $\tan \delta = I''/I$ denklemi ile ifade edilir. Burada δ , Φ açısının tamamlayıcısı olarak kullanılmaktadır.

LTCC'lerin dielektrik kaybının düşürülmesi için, dielektrik sabitinde olduğu gibi, onları düşük dielektrik kaybına sahip malzemelerden ve bu malzemeleri de yüksek hacimsel oranda kullanmak ve her bileşen malzemenin dielektrik kaybını düşürmek gibi yollar uygulanabilir. LTCC bileşen malzemelerinin yüksek dielektrik kaybına sahip bileşenleri olan camlarda dört dielektrik kaybı mekanizması bilinmektedir.



Şekil 5.18 : Akım ve voltaj arasındaki faz ilişkisi.

Bunlar; 1) elektrik iletkenliği yoluyla iletkenlik kaybı, 2) elektrik alanından dolayı alkali iyonunun (OH^-) komşu bölgelere aşağı yukarı hareket etmesi durumunda gerekli olan gevşemeden kaynaklanan dipol gevşeme kaybı, 3) elektrik alandan dolayı camın ağ yapısının bozulmasından ve bir an için dipol yönlenmesinin oluşmasından dolayı oluşan distorsiyon kaybı, 4) yapısal iyonların kütleleri ve çevrelerindeki kimyasal bağlanma mukavemeti tarafından belirlenen uygun salınım frekansında titreşim olması durumunda oluşan iyon vibrasyon kaybıdır. Eğer alkali, alkali iyonlar gibi yüksek iyonik hareketliliğine sahip iyonlar içeren elektriksel enerji kaybı olan cam içinde baryum gibi büyük iyonik yarıçapa sahip iyonlarla yer değiştirirse, iyonların hareketliliği engellenebildiğinden kayıp azaltılabilir.

Mikrodalga bandındaki karakteristik özellikler, iyonik polarizasyon ve elektronik polarizasyon ile belirlendiğinde, elektronik polarizasyondan kaynaklanan dielektrik kaybı ihmal edilebilecek kadar küçüktür. Aşağıdaki eşitlik, iyonik polarizasyondan (kalitatif olarak üç boyutlu iyon kristallerine uzatılabilir) kaynaklanan tek boyutlu latis vibrasyon modelinden türetilir.

$$\tan \delta = (\gamma / \omega_T^2) \omega \quad (5.13)$$

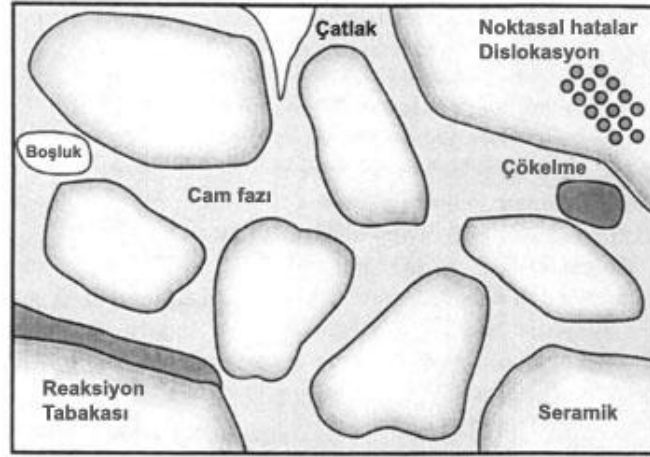
Burada;

ω_T , latis vibrasyon enine dalgaların optik modunun yankılanan açısal frekansı

γ , güç kaybı sabiti

ω , açısal frekans

Latis hataları, safsızlık ve tane boyutlarının varlığı, γ değerini arttıran faktörler olduğundan, düşük dielektrik kaybına sahip malzeme elde edebilmek için yüksek saflıkta hammaddeler kullanmak ve Şekil 5.19'da gösterildiği gibi iç yapıda mikro ve makro hatalar ile safsızlıklar içermeyen bir mikroyapıyı amaçlamak etkili olacaktır.



Şekil 5.19 : LTCC'lerde görülebilen mikro ve makro kusurlar.

Isıl genleşme

Çizelge 5.14'te kompozitlerin ısı genleşme katsayısı ile ilgili olarak çeşitli türde karıştırma kuralları verilmiştir. Bu eşitlikler kullanılarak ısı genleşme katsayısının belirlenmesi ve malzeme bileşimi ile formülasyonun kontrol edilmesi yoluyla istenen değerlere yaklaşmak mümkün olabilmektedir.

Çizelge 5.14 : Kompozitler için ısı genleşme katsayısı karışım kuralları.

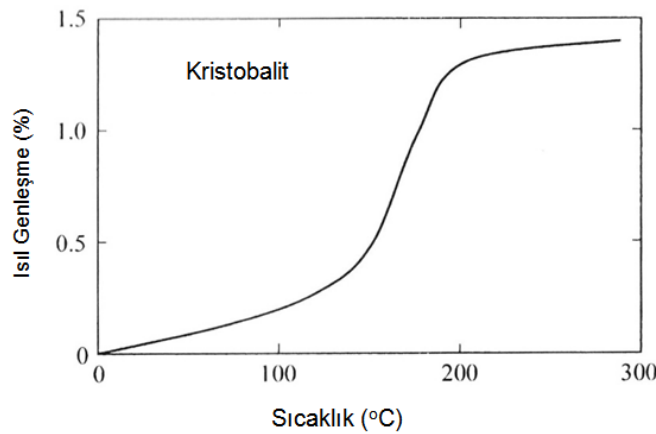
Basit karışım kuralı	$\alpha = \alpha_1 V_1 + \alpha_2 V_2$
Turner eşitliği	$\alpha = (\alpha_1 V_1 K_1 + \alpha_2 V_2 K_2) / (V_1 K_1 + V_2 K_2)$
Kerner eşitliği	$\alpha = \alpha_1 + V_2 (\alpha_1 - \alpha_2) \cdot \frac{K_1 (3K_2 + 4G_1)^2 + (K_2 - K_1) (16G_1^2 + 12G_1 K_2)}{(4G_1 + 3K_2) [4V_2 G_1 (K_2 - K_1) + 3K_2 K_1 + 4G_1 K_1]}$

Basit bir model, karışım oranlarının hesaplanması için bir formüldür. Turner modelinde komşu fazın izotropik gerilimin etkisi hesaba alınmaktadır. Kerner modeli ise, matriste izotropik olarak dağıtılmış küresel fazlar tipinde faz sınırlarının kayma etkisine izin veren bir modeldir. Bu modelde elde edilen değerler, diğer iki modeldekilerin arasında değerlerdir.

Çizelge 5.15 : Farklı tipte cam/seramik kompozitlerin termal genleşme katsayısı ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) (Turner eşitliği kullanılarak hesaplanan değer ile ölçülen değer).

Malzeme tipi	Hesaplanan değer	Ölçülen değer
Alümina (Al_2O_3)-cam	4.6	4.0
Alüminyum nitrit (AlN)-cam	3.6	3.5
Müllit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)-cam	4.8	3.9
Forsterit ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)-cam	5.7	18.2
Steatit ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)-cam	4.6	17.4
Magnezyum oksit (MgO)-cam	5.7	18.3
Silikon nitrit (Si_3N_4) -cam	3.1	17.1

Çizelge 5.15’de farklı seramikler kullanılarak hazırlanmış cam/seramik kompozitler için Turner modeli ile hesaplanan değerler ve gerçek ölçüm değerleri gösterilmiştir. Hesaplanan ve ölçülen değerler arasında farklılık görülen türdeki kompozitlerde, ikincil bir faz (kristobalit) çökeltisi tanımlanmıştır. Kompozit malzemede cam kristalleştiğinde oluşan kristobalitler, 100-200°C arasındaki bir faz geçişinden dolayı artar. Bu nedenle ısı genleşme katsayısında da önemli değişiklikler olur. (Şekil 5.20) 200°C civarında ısıtma, altlıkların montaj prosesinde gereklidir ve ısı genleşmedeki uç değişiklikler altlıktaki yerleştirilmiş bileşenlerin bağlantı bölgelerinde bağlanma hatalarına yol açar ve bu da ürünün güvenilirliğini azaltır [1].



Şekil 5.20 : Kristobalit ısı genleşme eğrisi.

Az miktarda alümina ilave edildiğinde ve pişme sıcaklığı düşürüldüğünde kristobalit kristalleri cam faz içinde çökeler ve fazla miktarda alümina ilave edilip pişirme sıcaklığı arttırıldığında ise müllit kristalleri çökeler. Geniş kompozisyon ve pişirme sıcaklığı aralığında kalındığında cam faz, amorf, cam/alümina kompozitleri kararlı ve kristobalit kristalleri bastırılmış olur. Böylece buradan anlaşılacağı gibi, cam/alümina kompozitlerin ısı genleşme katsayılarının kontrol edilebilmektedir. Çizelge 5.15’de

gösterilen katkıların yanı sıra, Al_2O_3 içeren spinel ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$) de bir katkı olarak tanımlanabilir ve bu katkı kristobalit kristallerini baskılar.

LTCC'lerin ve bileşen malzemelerin ısı şok dirençleri ile ilgili fiziksel özellikleri Çizelge 5.16'da verilmiştir.

Çizelge 5.16 : LTCC ve bileşen malzemelerin termal şok direnci ile ilgili fiziksel özellikleri.

	Cam/alümina kompozit	Alümina	Borosilikat camı (Pyrex)
Young modülü ($\times 10^6$ MPa)	0.093	0.38	0.07
Poisson oranı μ	0.17	0.24	0.16
Termal genleşme katsayısı ($\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)	4.1	8.0	3.0
Eğilme mukavemeti σ_f (MPa)	150	300	80
Termal şok direnci R	326	75	320
Kırılma kritik sıcaklığı $T_{\max}$ ($^\circ\text{C}$)	500	200~300	--
Isıl iletkenlik k(W/mK)	2.5	16	0.96

Mekanik mukavemet

Seramik taneciklerinin dağıtıldığı cam/seramik kompozitlerde mekanik mukavemet, 1) kompozisyon (seramik miktarı), 2) porozite ve 3) seramik tanecik çapına göre değişiklik göstermektedir. Cam/alumina kompozitlerin eğilme mukavemetleri belirlenirken kompozisyon (seramik miktarı), bir parametre olarak alınırsa, basit karışım kuralına göre mukavemetin, alümina miktarının artmasıyla iyileştiği görülmektedir. Porozite ve mukavemet arasındaki ilişki yaklaşık olarak Ryskewitsch tarafından önerilen eşitlikle uyumludur ve mukavemet bu eşitlik kullanılarak belirlenebilir [1].

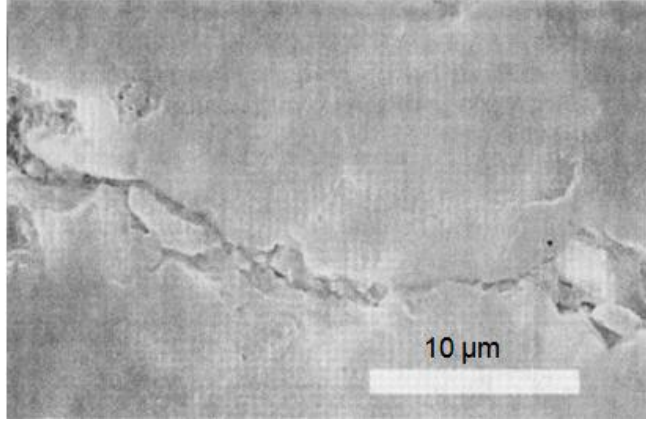
$$\sigma = \sigma_o \exp(-np) \quad (5.14)$$

Burada;

n, sabit

p, porozite

Cam/seramik kompozitlerin eğilme mukavemetleri, dağıtılan tanecik çapı (d) çeşitlendirildiğinde Orowan ve Hall-Petch ilişkisi ($\sigma \propto d^{1/2}$) ile uyumludur. Güçlü bir seramik, ince tanecik çapına sahip alümina kullanımı ile elde edilebilir. Bu kompozitlerde daha ince seramik tanecik kullanılarak elde edilen mukavemet onların, oluşan çatlakları dağıtarak çatlakların zigzag şeklinde ilerlemesi için gereken enerjiyi harcama eğilimlerindenidir. (Şekil 5.21). Ayrıca, cam/seramik kompozitlerin mukavemetlerini, cam fazın sertleştirilmesi ve ısı şok direnci gibi parametreler ile kontrol etmek mümkündür [1].



Şekil 5.21 : Bir cam/alumina kompozitte çatlak geçişi.

Isıl iletkenlik

Kompozit malzemelere uygulanan ısı iletkenlik için karışım kuralı aşağıdaki gibidir.

$$k = V_1 k_1 + V_2 k_2 \quad (5.15)$$

$$1/k = V_1/k_1 + V_2/k_2 \quad (5.16)$$

$$\log k = V_1 \log k_1 + V_2 \log k_2 \quad (5.17)$$

Burada;

k , kompozit malzemenin ısı iletkenliği

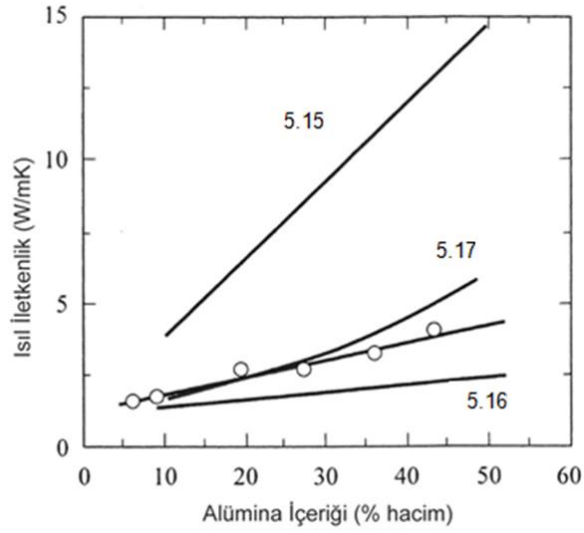
k_1 , 1. bileşen malzemesinin ısı iletkenliği

k_2 , 2. Bileşen malzemesinin ısı iletkenliği

V_1 , 1. Bileşen malzemesinin hacim oranı

V_2 , 2. Bileşen malzemesinin hacim oranı

Isı akış hızı yönü ile içerik malzemeler paralel olarak düzenlendiğinde 5.15 nolu eşitlik ile gösterilirken ısı akış hızı yönü ile içerik malzemeler dik olarak düzenlendiğinde 5.16 nolu eşitlik kullanılır. Seramik taneciklerinin cam matris içinde dağıtıldığı türde cam/alümina kompozitler, her ikisinin arasında değerler göstererek deneysel logaritmik kanun ile iyi bir uyum içindedir. Şekil 5.22, bir borosilikat camı/alümina kompozit için bu formül kullanılarak hesaplanan değerler ile gerçek değerleri göstermektedir. (Eğrilerin üzerindeki numaralar denklemlerin numaralarıdır.) Alümina ve bor silikat camının ısı iletkenlikleri sırasıyla 28 W/mK ve 1.3 W/mK'dır. Hacimce %19.4 Al_2O_3 içeren kompozitin değeri ise 2.7 W/mK'dır. Bu değer, logaritmik kurala göre hesaplanan değere oldukça yakındır.



Şekil 5.22 : Bir cam/alumina kompozitin ısı iletkenliği (gerçek ölçüm ve hesaplanan değerler)

Yüksek bir ısı iletkenlik elde etmek için yüksek ısı iletkenliğe sahip AlN, Si₃N₄, SiC ve benzeri malzemeler seramik içeriği olarak denenebilir. Fakat türü ne olursa olsun HTCC'lerde kullanılan alümina miktarını geçmek oldukça zordur. Reçine malzemelerle kıyaslandığında cam/alümina kompozitler, on katı daha yüksek ısı iletkenlikleri ile elde edilebilmektedir [1].

5.9. İletken Malzemeler

5.9.1. Giriş

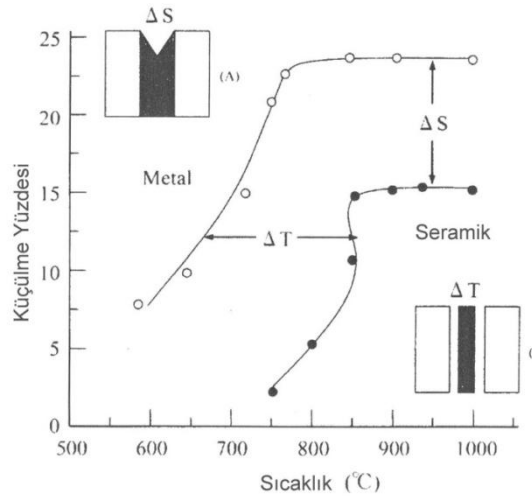
LTCC'lerdeki iletkenler, yaş seramik bir şerit üzerine iletken bir pastanın istenen tasarıma göre elek baskı yoluyla uygulanması ve ardından seramikle birlikte aynı anda pişirilmesi ile elde edilir. İletim malzemesi, LTCC'lerin en önemli bileşenlerindendir ve pek çok karakteristik özellik taşıması gerekir. Bu sayede yüksek frekans bileşenleri, altlık iletken telleri ve elektrod bağlantıları gibi uygulamaları da içeren çok geniş bir alana hitap edebilir.

Öncelikle, yüksek hız, yüksek frekans sinyallerinin geçirim kaybını düşürmek amacıyla iletken malzemeler için düşük elektriksel dirence sahip malzemeler gereklidir. Çizelge 5.10'da görüldüğü gibi birçok metal arasından Cu, Ag, Au ve alaşımları, düşük elektriksel dirence sahip olup yüksek frekans altlıklarında elektrik tel uygulamaları için uygun oldukları düşünülmektedir.

Bundan başka, dielektrik seramik tabakası ve iletken metal tabakasının birlikte aynı anda pişirilmesi yoluyla monolitik bir modül elde etmek amacıyla Şekil 5.23'de görüldüğü gibi her iki malzemenin de optimum pişme sıcaklıkları birbirine çok yakın

olmalı ve dolayısıyla uyumlu bir küçülme davranışı göstermelidirler. Her iki malzeme arasındaki küçülme davranışının kontrolünün yanı sıra iletken/dielektrik arayüzeyel olayları dikkate alarak LTCC lerin elektriksel ve mekanik güvenilirliğini garanti etmek amacıyla her iki malzeme arasında iyi bir tutunma oluşturmak ta oldukça önemlidir.

LTCC, üzerine yerleştirilen elektronik cihazları, yüksek sıcaklık ve yüksek nem şartları altında uzun süre boyunca uygulanan bir voltaj ile beslediğinde eğer devre tasarımı ve malzeme tasarımı uyumlu değilse iletkende göç olayı meydana gelir ve yalıtım hatası, kısa devre vb. hatalar oluşabilir. İletkenin malzeme faktörleri üzerine etkisi önemlidir. İletkenin göçünü uygun bir yaklaşımla engellemeye ve ayrıca bu malzemelerin göç direncini geliştirmeye ihtiyaç vardır [1].



Şekil 5.23 : LTCC'lerde seramik ve iletken malzemelerin pişme küçülmesi davranışı.

Bununla birlikte, aktif ve pasif bileşenleri elektriksel ve mekanik olarak bağlamak için çoğunlukla LTCC yüzey metalleştirilmesi uygulanmış elektrot tabakası gerekmektedir. lehim bağlantıları ve tel bağlanması, temsili bağlantı yöntemleridir. Her bir metot için uygun iletim malzemesinin seçilmesi gerekmektedir.

LTCC'ler, LSI yüksek yoğunluklu paketleme için altlık olarak kullanıldığında çipler tarafından etkili şekilde üretilen ısıyı alması gereklidir. Seramik dielektrikler düşük ısı iletkenliğe sahip olduğundan LTCCler içinde ısı kanalları olarak adlandırılan özel ısı iletkenlik geçitleri oluşturulur. Bu durumda, iletim malzemesi olarak, mükemmel ısı transferi yapan yüksek ısı iletkenlik metallerine ihtiyaç vardır.

İletim malzemesinin LTCC'deki oranı sadece hacimce % birkaç iken proses boyunca bir taşıyıcı içinde metal tozunun dağıtılması ile elde edilen bir pasta kullanılarak elek baskı yapılmasıyla oluşan iletkenin kalıntı oranı eleğe ve lastik süpürgeye yapışır ve temizleme esnasında da kaybolur. Kayıp miktar çoğunlukla beklenenden fazladır ve düşük maliyetli bir LTCC elde etmek için iletken pastadaki metal tozun fiyatının

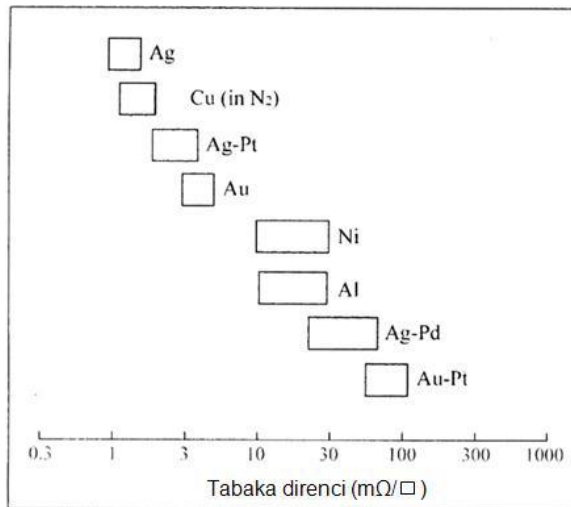
düşük olması gerekmektedir. bu bakış açısıyla LTCC iletkenlik malzemesi olarak kullanıma uygun metallerden Au külçesi pahalıdır ve muhtemelen fiyatından dolayı pratik değildir.

Aşağıdaki bölümlerde, öncelikle LTCC iletkenlik malzemelerinin metalizasyonu ile güçlü bir bağlantıya sahip alümina seramikler (kalın film prosesi ve HTCC) üzerine iletkenlik malzemelerinin metalizasyonu ve sonrasında iletkenlik malzemelerin ihtiyaçları detaylı olarak anlatılmaktadır.

5.9.2. İletken pasta malzemeleri

İletken pasta, bir silindir değirmen kullanılarak bağlayıcı veya plastikleştirici gibi organik bir taşıyıcı içinde iletken metal tozunun (iletim malzemesi) dağıtılması ve bir mikserde karıştırılması sonucunda elde edilir. Metal tozu iletim bileşeni olarak kullanılır. İnorganik katkılar için normalde düşük ergime noktasına sahip cam ve reaktif oksitler kullanılır. Organik taşıyıcı, terpineol, texanol vb. geciktirici tiner, plastikleştirici, dağıtıcı ajan, tiksotropik ajan ve bunun gibi maddelerden oluşur. Şekil 5.24'de kalın film prosesinde kullanılan farklı tipteki metal pastaların pişme sonrası tabaka direnci değerleri görülmektedir. Genellikle iletkenler inorganik katkıları içerir ve toz sinterleme ile elde edildiğinden iletken içinde kolayca boşluklar oluşturur ve genellikle metalin spesifik direncinden daha yüksek direnç gösterirler.

Bu arada tabaka resistance ($\Omega/\square$), iletken malzemenin bulk direncinin ($\Omega\cdot\text{cm}$) sembolik kalınlığa (normalde 0.0025 cm) bölümüne eşittir. Bu değer çoğunlukla, kalın film iletkenlerin direncinin bir birimi olarak kullanılmaktadır [1].



Şekil 5.24 : Çeşitli iletken pastaların tabaka direnci değerleri (mΩ/□).

5.9.3. Alümina seramikler için metalizasyon yöntemleri

İletken pasta kullanılarak alümina seramiklerin metalleştirilmesi yöntemleri, kalın film prosesi ve beraber pişirim (HTCC) olarak kabaca iki sınıfa ayrılır. Her iki yöntemde de baskı prosesinde pek çok noktada benzerlikler olsa da diğer üretim basamaklarında büyük farklılıklar bulunmaktadır.

5.9.3.1. Kalın film metalleştirme işlemi

Kalın film prosesinde iletkenler genellikle aşağıda açıklandığı gibi üretilirler. Metal tozu içeren iletken bir pastaya lastik bir süpürge ile basınç uygulanarak altlık üstünde paslanmaz çelik bir eleğin boşluklarından geçmesi yoluyla bir tabaka oluşturulur. Bundan sonra üzerinde tabaka oluşturulan altlık iletken filmin yoğunlaşması ve altlıkla tutunabilmesi için pişirilir. Bu yöntemle 1-30 µm kalınlığında ve 50 µm genişliğinde tabakalar üretmek mümkündür.

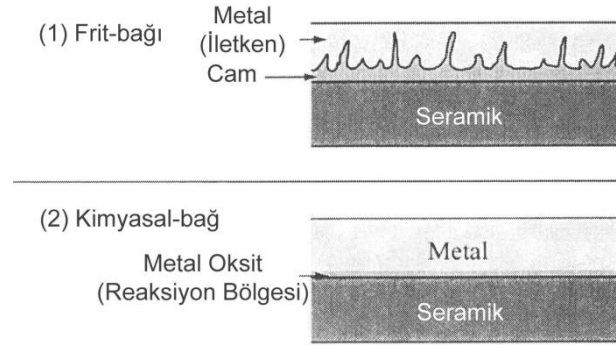
Aşağıda görüldüğü gibi alümina altlıklar için kalın film metalleştirme iki türe ayrılmaktadır. Bunlar; yüksek sıcaklık prosesi ve düşük sıcaklık prosesi türündedir.

Yüksek sıcaklık prosesi (Mo-Mn), ağırlıkça % 15-20 Mn ilave edilmiş Mo tozundan oluşan pastanın organik bağlayıcı ile karıştırılması ve elek baskı yöntemi ile seramik yüzeyine uygulanması yoluyla metalleştirmenin gerçekleştirildiği bir yöntemdir. Baskı işlemi sonrasında sıvı hidrojen içinde 1300-1500°C'de pişirilir. Arayüzey bağlanma mekanizması için önceleri çeşitli teoriler mevcuttu. Pincus tarafından 1953 yılında geliştirilen ilke teori, Mo ve Mn'in alümina ile reaksiyona girdiği ve arayüzeyde spinel tabakası oluştuğundan kuvvetli bir bağlanmanın gerçekleştiğidir. Fakat bu teoride reaksiyonun kaynağı alümina olduğundan yüksek saflıkta bir alümina altlık kullanıldığında bağ mukavemeti artar. Oysa ki deneysel sonuçlar bunun aksini göstermiştir. Denton ve ark. alümina altlık içindeki akışkanlaştırıcı içeriğin reaktantları (MnO, SiO₂, MoO₃, MgO, MoO₃.CaO) ile Mo, Mn ve benzeri elementlerin arayüzeyde bağlanmayı teşvik ettiğini rapor etmiştir. İlave olarak Floyd'a göre, alümina akışkan içeriği (SiO₂) Mo/Mn veya Al₂O₃ ile ıslatıldığında 1300°C'de MnO. Al₂O₃ spinel mevcuttur fakat 1500°C ve üzeri sıcaklıklarda kaybolur. Bundan başka Reed ve ark. MnO. Al₂O₃'in ergidiğini ve yüksek sıcaklıklarda alümina akışkan cam fazı içinde kaybolduğunu bulmuştur. Yukarıda açıklanan araştırmanın bir sonucu olarak Mo-Mn yönteminin bağlanma mekanizması aşağıdaki gibi düşünülebilir. 1) Pastadaki Mn MnO olabilmek için sıvı gaz ile okside olur. 2) MnO alümina ile reaksiyona girerek spinel oluşturur. Sonra alümina içindeki akışkanlaştırıcı ile reaksiyona girer ve yüksek akışkanlıkta cam fazı oluşturur. (sonrasında spinel kaybolabilir). 3) Oluşan cam, kapiler kuralına göre Mo metalizasyon tabakasındaki

boşluklara sızar. 4) bu cam daha sonra sertleşir, metalizasyon tabakası ve altlık arasında güçlü bir bağ ile bağlantı oluşturur.

Alümina altlık içindeki akışkanlaştırıcı arayüzey reaktantların göçünü teşvik ettiğinden yüksek saflıkta alümina altlık kullanıldığında MnO, pastaya ilave edilir. Bununla birlikte bağlanmanın güvenilirliğini arttırmak için bazı durumlarda MnO (pembe renktedir) ilave edilmiş bir alümina altlık öncelikli olarak kullanılır.

Düşük sıcaklık prosesinde, iletken madde olarak Cu, Ag, Au ve alaşımları kullanılır. Pişirme sıcaklığı kullanılan metal maddelerin ergime sıcaklığının altında olup 900°C civarındadır. Bağlanma türleri üçe ayrılmaktadır. Bunlar; alümina altlık içindeki cam bileşeni ile frit bağlanma, alümina ile kimyasal reaksiyondan dolayı oluşan tutunma sonucu kimyasal bağlanma ve bu iki bağlanmanın bir arada olduğu karışık bağlanma'dır [1]. (Şekil 5.25)



Şekil 5.25 : Alümina altlıkların düşük sıcaklık tipi kalın film metalizasyonu (1) frit bağ, (2) kimyasal bağ.

Frit bağlanma

Bu pasta türünde cam frit iletken metal tozu ile katkı ajanı olarak karıştırılır ve bu sayede altlık ile tutunma teşvik edilir. Bu frit malzemesi için PbO ve Bi₂O₃ içeren cam kullanılır. Bu camın yumuama noktası düşük olduğundan alümina altlıkta tane sınırlarına sızar ve altlıktaki cam bileşenleri ile birlikte bunları ergitip bağlanma ve kenetlenmeyi sağlar.

Alümina altlık içinde PbO ve Bi₂O₃ içeren camın penetrasyon kinetik analizi araştırılmaktadır ve buna göre PbO ile Bi₂O₃ katkı miktarının artışı ile camın viskozitesinin düştüğü ve kapiler etki nedeniyle alümina altlık içindeki penetrasyonun derinliğinin arttığı görülmüştür. Araştırma sonuçlarına göre PbO-SiO₂ tipi cam ile alümina altlık arasındaki arayüzey reaksiyonları ile ilgili olarak camın alümina tane sınırı fazına sızdığı ve tane sınırı fazının genişlediği görülmüştür. Buna ilave olarak ZnO katkılı camda ZnO ve Al₂O₃ içeren bileşikler oluşur (örn spinel fazı ZnO. Al₂O₃).

Genelde bir frit atmosfer şartlarında pişirme için $\text{PbO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{PbO-SiO}_2\text{-ZnO}$ ve $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3$ grupları kullanılır. Nitrojen atmosferinde pişirme için Cu tozu içeren bir pasta içinde kolay okside olmayan ($\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$) bileşime sahip bir cam kullanılır. Ayrıca, özellikle çevresel kaygılardan dolayı kurşunsuz cam kullanımına karşı bir eğilimde mevcuttur [1].

Kimyasal bağlanma

Altın veya gümüş alaşımının ana bileşen olduğu iletken pasta ile atmosferik koşullar altında pişirme işlemi uygulandığında, inorganik katkıları olarak çeşitli türler (Cu, Cu_2O veya CuO, GeO_2 , ZnO, CdO ve Bi_2O_3) bilinmektedir. Pişme süresince alümina altlık içindeki cam akışkan bileşenler içinde CuO çözünürken altlık içine sızar ve bir bağ oluşturur. Arayüzeyde CuO, Al_2O_3 spinel fazı oluşur ve bağlanma oldukça kuvvetlidir. Benzer olarak ZnO ve CdO de 1000°C 'den düşük sıcaklıklarda alümina ile reaksiyona girer ve arayüzeyde spinel fazı oluşturur. Bu durumda yüksek bağlanma mukavemeti beklenmektedir. Spinel oluşturabilen bilinen diğer oksitler SrO , Cr_2O_3 , MoO_3 , MnO, Fe_2O_3 , CoO ve NiO'dur. Fakat bunlar kimyasal bağlanma için kullanılan katkıları değildir. Pişme süresince germanyum altınla alaşım yapar ve güçlü bir bağ oluşturur. Altlıkta ve pastada Bi_2O_3 , cam bileşenlerinin sıvılaşmasını teşvik eder ve alümina altlık ile arada güçlü bir bağ oluşturduğundan, güçlü bağ oluşturmada en etkili nedenlerden biri olduğu düşünülmektedir [1].

5.9.3.2. Birlikte pişirim yöntemi ile metalleştirme işlemi

Bu, pişme öncesi pişmemiş seramik şerit üzerine iletken pastanın elek baskı ile uygulanması, elektrot desenleri oluşturulması, baskılı pişmemiş şeritlerin üst üste yerleştirilmesi ve ısı basma bağlanma ile monolitik bir bünyenin lamine edilmesi yoluyla elde edilir. Sonra bu bünye yüksek sıcaklıkta pişirilir ve aynı zamanda seramik yoğunlaşır ve metalizasyon tabakası oluşur. İletkenin seramikle birlikte aynı anda pişirilmesi için pişirme sıcaklığı (metalin ergime sıcaklığı), pişirme ortamı (metalin oksidasyon-redaksiyon potansiyeli), seramik ile metalizasyon tabakası arasındaki reaksiyonlar ve bunun gibi çeşitli parametreler dikkate alınmalıdır. Bundan dolayı, iletken metalleştirme malzemeleri, kullanılan seramik türlerine bağlı olarak sınırlıdır. Kalın film teknolojisi üretim prosesinden farklılıkları aşağıdaki gibidir [1].

- 1) Baskı prosesi: kalın film prosesinde iletken pasta pişmiş seramik altlık üzerine uygulanır fakat birlikte pişirme prosesinde baskı aşaması pişmemiş seramik şeritler üzerine uygulanır. Pişmemiş seramik şeritler, seramik tozu ve organik bağlayıcıdan oluşan %40 civarında porozite içeren esnek şeritlerdir. Pişmemiş

şeritler üzerine baskı uygulaması yapıldığında iletken pastadaki çözücü, pişmemiş şerite sızar ve burada reçineyi çözer. Beklenmedik durumlarda, desenin yayılması ve benzeri olaylar görülebilir. Bu durum, iletkenin seramik içinde pişme öncesi bir bağ oluşturmaya imkan verdiğinden pişme sonrası kuvvetli bağlanma elde etmek mümkündür.

- 2) Laminasyon prosesi: birlikte pişirme işleminde laminasyon prosesinde, pişmemiş şerit üzerine basılan iletken ısı ve basınç uygulanır. Kalın film prosesinde böyle bir basamak bulunmamaktadır. Sonuç olarak baskılı iletkenlerdeki metal tozunun paketleme yoğunluğu artırılabilir. Ayrıca, metal tozu ve bağlayıcı reçine, ısı ile akışkanlaşır ve bu akışkanlık sayesinde seramik ve metal tozu arayüzey içerisine sızarak mekanik bir bağlanma oluşturur.
- 3) Pişirme prosesi: Kalın film prosesinde, pişirme sırasında seramikte boyutsal olarak herhangi bir değişiklik olmamaktadır fakat birlikte pişirme prosesinde pişme süresince sinterlemeden dolayı seramik ve metal malzemelerin her ikisinde de küçülme gözlenmektedir. Bu sebeple, birlikte pişirme prosesinde iletken tabaka daha yoğunken, kalın film prosesinde daha porozdur. Bunun nedeni, birlikte pişirmede seramik altlığın kendisi küçülürken iletken film z eksenine ilave olarak x ve y eksenleri boyunca da özgürce küçülme gösterir ve bu sayede kolayca yoğun bir yapı oluşturabilir. Diğer yandan, kalın film prosesinde, iletken tabakanın x ve y eksenleri boyunca küçülmesi sınırlanmış sadece z eksenleri boyunca kolayca küçülmektedir. Bu nedenle yoğunlaşma sınırlıdır.

HTCC için metalizasyon

Birlikte pişirme (HTCC) için seramik malzeme olarak alümina kullanıldığında iletken metaller Mo ve W (Pt ve Pd'un direncinin yarısı kadar değere sahiptir, mükemmel bağlanma özelliğine sahip, ucuz) dir. İletken malzeme olarak Mo veya W kullanıldığında ilk olarak alüminaya katılan sinterlenmeyi kolaylaştırıcı cam 1450°C'de yumuşamaya ve akmaya başlar. Sonra bu cam, sinterlenme süresince poroz metal iletken içine doğru akar ve mekanik bir bağlanma (cam fazı ve Mo veya W arasında olası reaksiyonlar öne sürülmesine karşın gerçekte oluşan reaktantlar rapor edilmemiştir) ve böylece metalizasyon tabakası oluşur. Alümina içinde sinterlenmeyi kolaylaştırıcı katkının ($\text{SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ camı) ıslatabilirliği ve W, metalizasyon bağlanmada anahtar rol oynamaktadır. Cam bileşenlerin iyi bir akışkanlığının ve yüksek bağlanma mukavemetinin elde edilmesi için % 8 civarında yüksek cam içeriğine sahip alümina seramiğin en uygunu olduğu belirtilmiştir. Ayrıca Wilcox ve ark. poroz Mo iletken içine infiltrasyon yöntemi ile Cu enjekte ederek

Mo+Cu bileşiği (Mo ve Cu reaksiyona girmez) elde etmiş ve bu sayede iletkenin direnç değeri düşürülmüştür. Pişme işlemi sırasında pişme ortamında Mo ve W elementlerinin oksitlenmesi engellenmesi için belli miktarda kısmi oksijen basıncına sahip sıvı hidrojen kullanılmaktadır.

5.9.4. İletkenlik özelliği

Düşük elektrik direncine sahip Au, Ag ve Cu, LTCClerde iletken olarak kullanım için uygun malzemelerdir. Çizelge 5.17’de belirli oranda çeşitli safsızlıklar içeren Cu ve Au için direnç değerleri görülmektedir. Ana malzemenin direnç değeri safsızlık elementine bağlı olarak büyük oranda değişiklikler göstermektedir. Örneğin, eğer % 1 at. Ti, Cu içinde çözünürse saf bakıra göre direnç 10 katı kadar olur. Ayrıca eğer Cu, diğer metallerle reaksiyona girerse ve intermetallik bileşikler oluşursa, pek çok durumda direnç $10 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ ’den fazladır. Aşağıdaki bileşikler $10 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ ’den düşüktür.

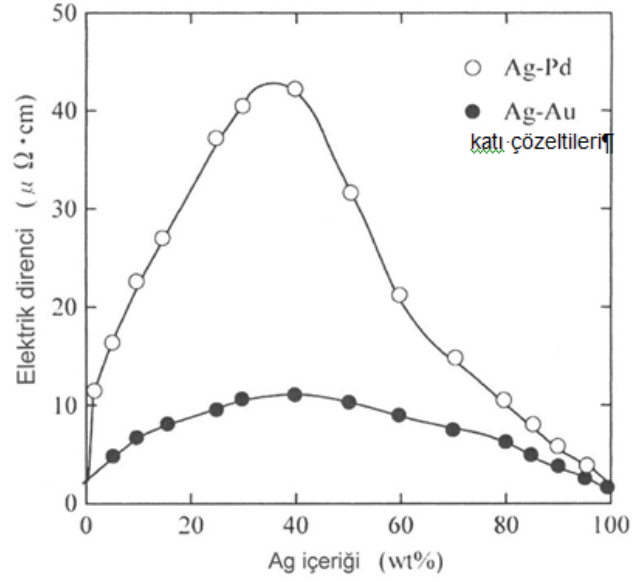
Al_2Cu : $6 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, CuAl : $3 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, Cu_3Au : $4 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, CuZn : $5 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, Cu_3Ge : $5 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, Cu_2Mg : $8 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, CuMg_2 : $9 \mu\Omega\cdot\text{cm}$

Çizelge 5.17 : Atomik olarak % 1’in altında safsızlık çözündüğü zaman Cu ve Au’nun direnç değerleri.

Safsızlık elementi	Cu elektriksel direnç ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	Au elektriksel direnç ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
Ag	1.9	2.8
Cu	-	3.6
Au	2.5	-
Pd	2.6	2.9
Al	2.7	4.0
Ni	2.8	5.1
Pt	3.7	3.3
Sn	4.8	7.6
Co	8.6	7.9
Ti	17.5	15.0

Bundan dolayı yüksek iletkenlik elde etmek için safsızlıklardan kirliliğin uzaklaştırılması ve yüksek saflığın korunması gerekmektedir. Şekil 5.26’da Ag içinde Au ve Pd çözündüğünde (Ag-Pd ve Ag-Au her ikisi de katı çözelti alaşımıdır) direnç değerindeki değişiklikler görülmektedir. Ag iletkenler kullanıldığında, göç etmeme karakteristiğini geliştirmek için alaşım yapmak üzere çeşitli deneyler yapılmıştır. Fakat şekilde görüldüğü gibi örneğin Ag-Pd tipinde Pd ağırlıkça % 60 civarında çözündüğünde direnç değeri saf Ag ye göre 40 kat daha fazla olur. Göç direncini arttırmak için Pd ilave edilirse fakat direnç değeri artarsa Ag kullanım

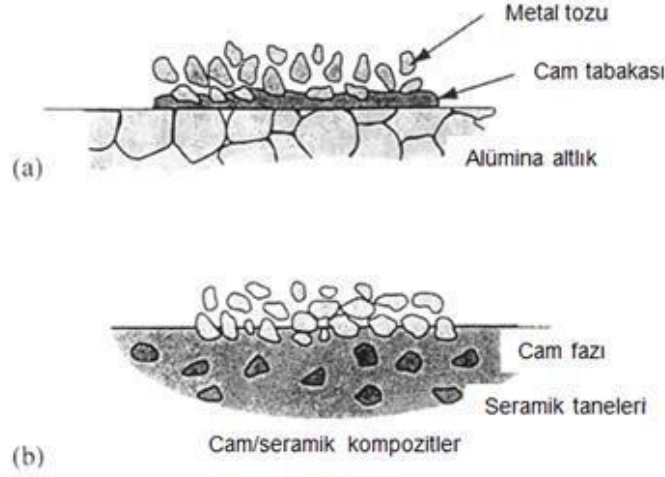
amacı kaybolur. Yukarıda da belirtildiği gibi ilave edilen elementin ve bileşimin elektriksel direnç üzerine etkisi çok iyi anlaşılmalıdır.



Şekil 5.26 : Ag-Pd ve Ag-Au tipi alaşımların elektrik direnci değerlerinin kompozisyona bağlılığı.

5.9.5. Birlikte pişirim işlemi için uygunluk

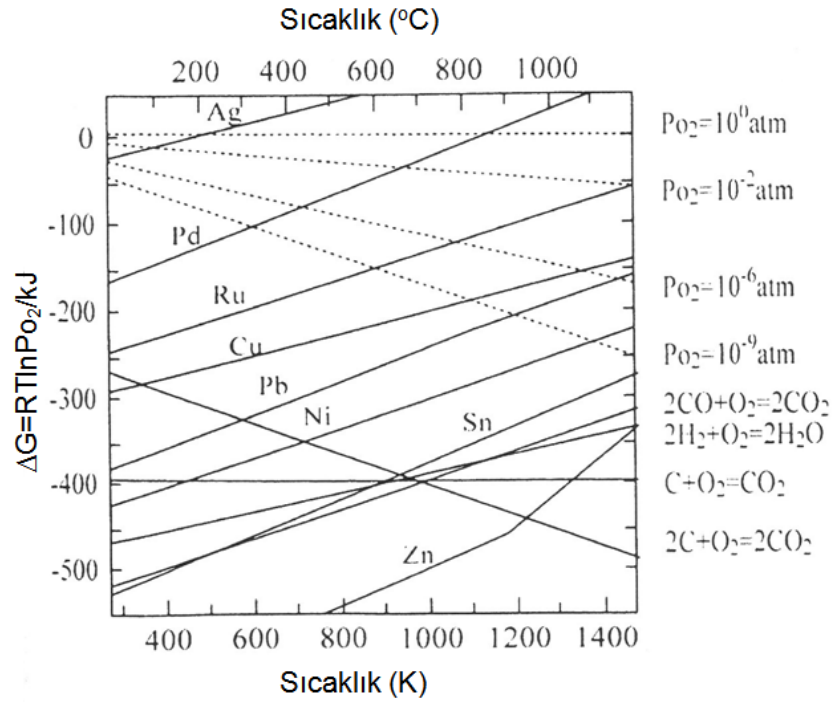
Şekil 5.23, metal ve seramik malzemelerin pişme küçülmesi oranlarındaki uyumsuzluğun etkilerini gösteren kavramsal bir diyagramdır. Şekilde her iki malzeme için de pişme küçülmesinin başlangıcı için sıcaklık farkı ΔT ile gösterilirken sinterlenmenin bitmesi nedeniyle sona eren pişme küçülmesi farkı ΔS ile gösterilir. Örneğin bu şekilde bulunan seramiğin sinterlenmesinin tamamlandığı sıcaklık 850°C iken metalin ki 600°C olsun. ΔS farkı pişme yoğunluğu eşit olmayan bölgelerde, altlık içindeki ve iletken yüzeyi üzerindeki oyuk benzeri boşlukların oluşumundan kaynaklanan farktır. Sonuç olarak seramik altlık bozunmalar gösterir ve iletken telin boyutsal ölçülerini kontrol etmek zorlaşır. ΔT , iletken/seramik arayüzeyinde tutunma hatalarından kaynaklandığı göz önünde bulundurulmalıdır. Pişme küçülmesindeki uyumsuzluğun azaltılması için iletken malzemenin tane boyutu ve kompozisyonu ile katkıları optimize edilmelidir. Seramik malzeme parametreleri düzenlenirken aynı zamanda uyumsuzluk miktarının da düşürülmesi için çeşitli yaklaşımlarda bulunmaktadır. Kalın film prosesinden farklı olarak birlikte pişirme prosesi uygulanan iletkenlerin sinterlenmesi seramikle etkileşerek kolaylaştırıldığından LTCCler için kullanılan iletken pasta, iletken metal tozu ve organik taşıyıcı içerir ve diğer inorganik maddeler ilave edilmemiştir (Şekil 5.27).



Şekil 5.27 : Bir alumina altlık ve LTCC iletken üzerinde oluşan kalın film proses iletkeninin mikroyapısındaki değişiklikler.

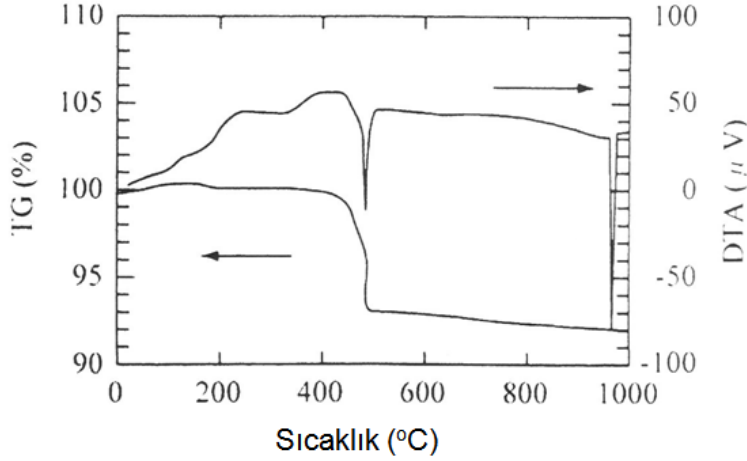
Düşük sıcaklık proses tipinin kalın film prosesinde pasta, seramik altlık (pastadaki inorganik cam bileşenini içeren) içine hareket etmeye başlar ve metalizasyon tabakası altlığa tutunur. Fakat birlikte pişirmede bunun aksine kuvvet seramikten metal yönüne doğru hareket eder ve kütle transferi ile arayüzeyde yüksek bir tutunma gerçekleşir. Bu sebeple inorganik bileşenler, birlikte pişirme için tutunmayı teşvik etmek amacıyla pastaya ilave edilmemelidir. Bununla birlikte, metal /seramik pişme küçülmesi uyumsuzluğundan dolayı pişme süresince her iki malzeme içinde arayüzeyde gerilim arttığından, pişme süreci süresince her iki malzemenin bağlanmasını engellemek en iyisi olacaktır. Genellikle yine bu sebepten dolayı, birlikte pişirme sürecinde, cam gibi inorganik katkılar iletken pasta içine katılmamaktadır. Bununla birlikte aşağıda belirtildiği gibi iletkenin küçülme davranışını ve tutunmasını iyileştirmek için bazı seramik bileşenlerinin aktif olarak ilave edildiği durumlar da vardır.

Birlikte pişirme özelliklerini kontrol ederken pişme süresince iletken malzemede oluşan oksitleyici ve indirgeyici reaksiyonlar dikkate alınarak her iki malzemenin de küçülme davranışının kontrol edilmesi gerekmektedir. Şekil 5.28, çeşitli tipte metallerin termokimyasal (Ellingham diyagramı) diyagramını göstermektedir [1].



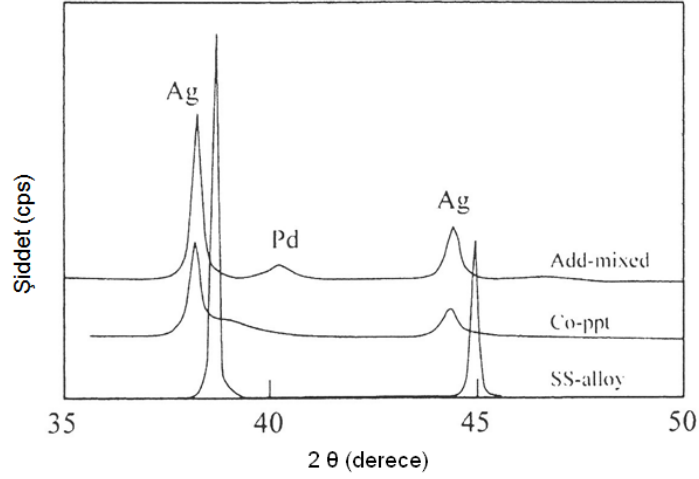
Şekil 5.28 : Çeşitli tipte metallerin termokimyasal diyagramı (Ellingham Diyagramı).

Bu metaller arasında en düşük elektriksel dirence sahip Ag, düşük sıcaklıklarda oksit halde termodinamik olarak kararlı olup yüksek sıcaklıklarda deoksit olarak Ag metaline dönüşür. Bu dönüşüm sıcaklığı ortam atmosferinin kısmi oksijen basıncı ile değişir. Örneğin ısıtma işlemi saf oksijen atmosferinde gerçekleştirilirse dönüşüm sıcaklığı 200°C civarında olur ve 200°C altında Ag₂O kararlıdır. 200°C üzerinde ise Ag ye indirgenir. Eğer oksitlenirse hacim genişmesi olurken tersine indirgendiğinde hacim azalması olur. Metal/seramik arayüzeyinde gerilim artar ve arayüzey hataları oluşur. Şekil 5.29, yüksek saflıkta Ag₂O'nun TG-DTA analizini göstermektedir. Deneylerde, termodinamik diyagramdan beklendiğinden 300°C civarında daha yüksek bir sıcaklıkta, 480°C civarında Ag₂O'nun indirgenmesini (deoksidasyonunu) gösteren endotermik bir pik görülmektedir. Aynı zamanda % 7 civarında kütle kaybı gerçekleşmektedir. İndirgeyici reaksiyonun nispeten daha düşük olan hızının termodinamik hesaplama ile deneysel sonuç arasındaki fark üzerine bir etkisi olduğu düşünülebilir. Bununla birlikte ısı profiline göre görünür indirgenme sıcaklığı kolayca yükselir ve düşer. Arayüzey olaylarını kontrol etmek için deneysel testler gereklidir.



Şekil 5.29 : Yüksek saflıkta gümüş oksitin TG-DTA analizi sonuçları.

Göç direncini geliştirmek için Ag'ye Pd ilave edilerek elde edilen Ag-Pd içinde 450°C'den 800°C'ye kadarki atmosfer ortamında paladyum oksitlenir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise oksidini kaybederek paladyum metaline dönüşür. Düşük sıcaklıktaki bu oksidasyon reaksiyonu, iletken elemanın hacimsel olarak genişlemesine neden olur ve yanma prosesi süresince çok tabakalı seramiğin tabakalar halinde ayrışmasına neden olur. Aynı Ag-Pd bileşiminde Pd'nin oksidasyon derecesi, üretim yöntemine göre değişir. Eriyik alaşım yöntemi ile elde edilen tozdaki paladyumun oksidasyon reaksiyonu, çöktürme yöntemi kullanılarak elde edilene göre daha baskılanmış durumdadır. Basit olarak karıştırılan Ag-Pd tozu, tabakalara ayrışmayı engellemekte oldukça etkilidir. Şekil 5.30'da farklı yöntemlerle üretilmiş Ag-Pd tozunun XRD analizi sonuçları görülmektedir. Basit karıştırma yönteminde Ag ve Pd pikleri ayrı ayrı olarak gözlenmiştir. Ag-Pd'un eritildiği, tamamen çözündüğü ve alaşımlandığı eriyik alaşım yönteminde pikler katı çözeltisi şeklindedir. Çöktürme yöntemi kullanıldığında ise bu iki yöntem arasında bulunacak bir yapı görülmüştür. Çöktürme yöntemi, çekirdek oluşumu ve büyümesinin çözeltiden gerçekleştirildiği ve sonrasında katının çöktürüldüğü bir tekniktir. Ag-Pd durumunda Ag-Pd'un nitrik asit çözeltisinin hidrazin ile oksitten arındırılması ile 250°C civarında Ag-Pd tozu çökeltirir [1].



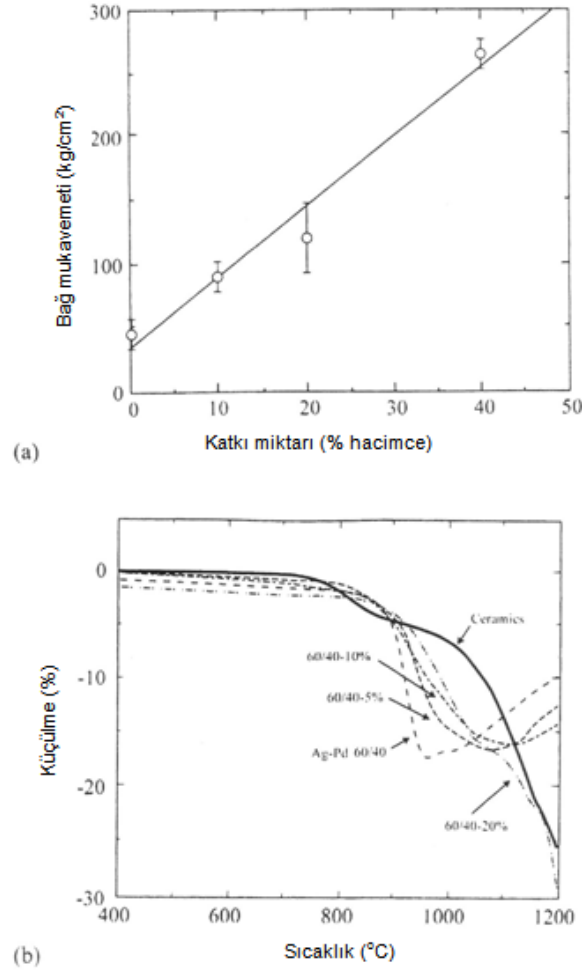
Şekil 5.30 : Çeşitli yöntemlerle üretilmiş Ag-Pd toz karışımının XRD analiz sonuçları.

İletken malzeme olarak Ag'nin yanı sıra Cu da kullanılmaktadır. Fakat Cu'nun oksidasyon ve deoksidasyon davranışı ile seramik altlık ile birlikte pişme esnasında ortaya çıkan çeşitli sebeplerden dolayı ikinci tercih sırasındadır.

5.9.6. Seramik ve iletken malzeme arasındaki bağlanma

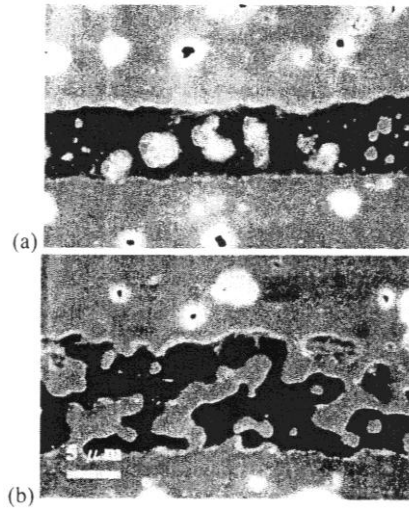
Seramik ve iletken arasındaki bağlanma (tutunma), birlikte pişirme esnasında seramik içindeki cam bileşenlerinin iletkene sızması ve mekanik bir bağ oluşturması ile elde edilir. Bu nedenle, iletken malzemeye ikincil inorganik bileşenlerin ilave edilmediği belirtilebilir. Fakat, iyi bir tutunma ve pişme küçülmesi için iletken pasta içine yine onun içindeki seramiğin bir bileşeni veya aynı kompozisyonuna sahip bir eş seramik tozu karıştırmak oldukça etkilidir. Şekil 5.31'de seramik (cam/seramik kompozit) ilave edildiğinde, Ag-Pd iletkeninin tutunma mukavemeti ve pişme küçülmesi davranışı görülmektedir.

Ayrıca seramik, iletkene ilave edildiğinde iletken içindeki seramik sinterlendiğinden, makro incelemede seramiğinkine çok yakın bir pişme küçülmesi davranışı görülmesi olasıdır. Şekil 5.31'de 60/40 kompozisyonuna sahip bir Ag-Pd karışımına hacimce % 20 seramik ilave edildiğinde, pişme küçülmesinin seramiğinkine yakın bir davranış gösterdiği görülmektedir [1].



Şekil 5.31 : İletken içine seramik (cam/seramik) ilave edildiğinde bir Ag-Pd iletkenin a) bağlanma mukavemeti ve b) pişme küçülmesi davranışı.

İletkene ilave edilen eş seramik tozu pişme süresince seramikle bağlanır, güçlü bir kenetlenme oluşturur ve sertleştirici etki yapar (Şekil 5.32).



Şekil 5.32 : Hacimce a) % 10, b) % 40 seramik ilave edilmiş bir Ag-Pd iletkenin mikroyapısı.

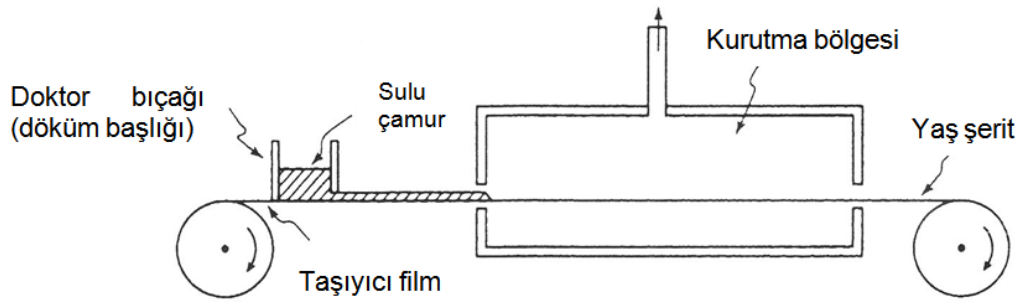
5.10. LTCC Proses Teknolojisi ve Önemli Özellikler

5.10.1. LTCC üretimi

Üretimde ilk basamak, toz hazırlamadır. Toz hazırlama işlemi, hammadde seçimi ve her malzemeye çeşitli ön işlemler (ısı, kimyasal, mekanik) uygulanmasından sonra istenen ürünü elde etmek için karıştırılmalarını içerir. LTCC üretimi için tozlar karıştırıldığında, inorganik seramik malzemeler (seramik tozu ve cam tozu) ve çok çeşitli organik malzemeler kullanılmaktadır. Genellikle bu organik malzemeler, bağlayıcılar, plastikleştiriciler, dağıtıcı ajanlar ve çözücülerdir. Organik malzemelerin kullanılan seramik tozlarına göre uygun şekilde seçilmesi çok önemlidir.

Hammaddelerin tartılmasının ardından bilyalı değirmen yada benzeri bir karıştırıcıda tüm malzemeler karıştırılır. Dökümü yapılacak çamurun hazırlanma işlemi, bir karışım prosesi olup genel bir seramik üretiminde kullanılan üretim prosesine benzerdir.

Karıştırma işlemi sonucu elde edilen sulu çamur, şeritler halinde dökülür. Bu pişmemiş şeritler, nihai ürün öncesi bir ara üründür. Nihai ürün olan LTCC'nin kalitesi, bu şeritlerin kalitesine bağlıdır. Çünkü, çok tabakalı altlığın şekillendirilmesi (delme, kanal açma, elektrik teli devresi yapımı, çok tabaka oluşumu, vb) pişme öncesi pişmemiş şerit aşamasında gerçekleştirilir. Yaş şeritin tasarlanan karakteristik özellikleri sağlaması için, dökümü yapılacak çamurun döküm şartları ve kalitesi konusunda özen gösterilmelidir. Yaş şerit dökümü için kullanılan cihaz Şekil 5.33'de gösterilmiştir. Bu yöntem, şerit döküm veya doktor bıçağı tekniği olarak ta adlandırılmaktadır.

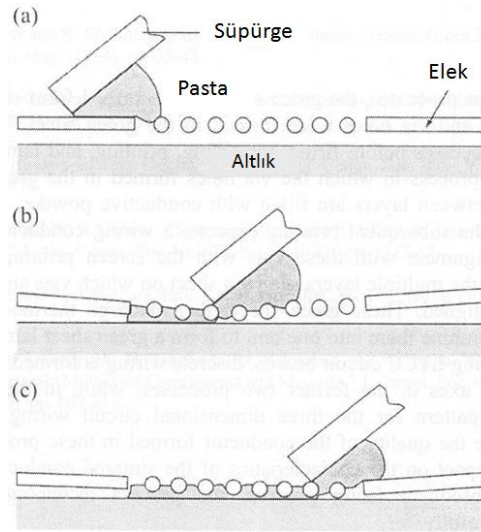


Şekil 5.33 : Yaş şerit döküm cihazının şematik görünümü.

Bu teknik ile elde edilen şeritlere, öncelikle kanal ve boşluk oluşturma, elek baskı ve sonrasında üst üste yığma işlemleri uygulanır. Kanal ve boşluk oluşturma işlemi, tabakalar arasında iletken malzeme ile bağlantıların sağlanması için yapılmaktadır. Sıradaki aşama, elektrik iletim deseninin oluşturulması için bir önceki basamakta

oluşturulan kanal ve boşluklara iletken toz veya pasta uygulanması yani elek baskı aşamasıdır. Şekil 5.34’de elek baskı prosesi şematik olarak gösterilmiştir. Elek baskı yöntemi ile iletken uygulanmasının ardından her bir tabaka üst üste yığılarak ısı ve basınç altında çok tabakalı paket şekli verilir. LTCC devre kartları üretilirken önceki iki proseste aralıklı elektrik hattı, x, y ve z eksenleri boyunca oluşturulur. Laminasyon aşamasında üç boyutlu devre elektrik hattı ağı için desen oluşturulur. Bu proseste oluşturulan iletkenin kalitesi, pişme sonrası elde edilen sinter iletkenin karakteristik özellikleri üzerinde etkili olduğundan proses basamakları oldukça dikkatli geçilmelidir [1].

LTCC teknolojisi, sensör, aktüatör, mikroakışkanlaştırıcı cihazlar ve yakıt pillerinin üretiminde kullanılmaktadır. Sistem, elek baskı bileşenler, gaz/sıvı kanalları, reaktif odalar ve karıştırıcılar içerir. Laminasyon prosesi, bu tür cihazların kalitesini belirler. En popüler bağlanma yöntemi, ısıl basma işlemidir. LTCC pişmemiş şeritler, yüksek sıcaklıkta (80°C’ye kadar) ve yüksek basınca (30 MPa’a kadar) 2-15 dakika boyunca maruz bırakılarak birbirine bağlanır. Bu yöntem, LTCC yapının iyi şekilde kapsüle alınmasını mümkün kılar fakat yüksek sıcaklık ve basınçtan dolayı kanal geometrisinin etkilendiği durumlar olabilmektedir. Bu durumlarda soğuk kimyasal laminasyon yöntemi kullanılabilir. Bu yöntemle üç boyutlu modüller üretilmektedir [70].



Şekil 5.34 : Elek baskı prosesi şematik gösterimi.

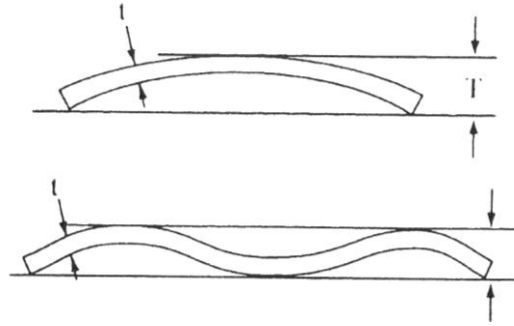
Sonraki aşama iletken ve seramiğin birlikte pişirilmesi işlemidir. Pişme sonunda elde edilen altlığın fazlalıkları kesilir ve nihai ürün elde edilir. Bazı durumlarda, altlığın yüzeyi parlatılır ve üzerine çeşitli yollarla ince film uygulaması yapılır. Bu ince film prosesi, çok çipli modül (MCM-D, Multi Chip Module) üretim prosesinde kullanılan

teknolojileri kullanır ve bu durum LTCC'lere özgü değildir. LTCC'ler için nihai üretim basamağı pişirmedir.

LTCC birlikte pişirim prosesinde normal olarak, sinterleme ve yoğunlaşma öncesi bağlayıcı gibi organik içerikler giderilir. Pişirme işleminde üç önemli teknik nokta vardır. Bunlar;

1. Pişme küçülmesinin ve altlığın bütünündeki değişiminin kontrol altına alınması
2. Mikro ve makro hataları önlemek için her bir malzemenin pişme küçülmesi davranışının kontrol altına alınması
3. Pişme süresince bağlayıcının uzaklaştırılması ve iletkenin oksijeninin giderilmesi

Eğer (1) ve (2) kontrol edilemezse, altlık Şekil 5.35'de olduğu gibi hatalar gösterebilir.



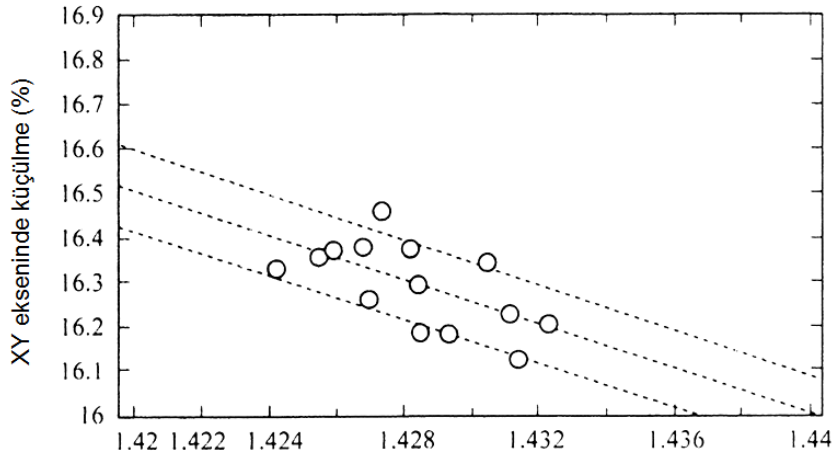
Şekil 5.35 : Bir altlıkta oluşabilecek eğilme ve dalgalanma hatalarının kavramsal gösterimi (eğilme ve dalgalanma = T-t).

Altlık içindeki karbon içeriğinin 100 ppm'den düşük olması istenir. Çünkü karbon iletken ve seramik içindeki karbon kalıntısı, seramiğin yalıtım özelliklerini şiddetli bir şekilde düşürür. Burada (3) nolu konu iletken olarak bakırın kullanılması durumunda düşünülebilir.

Şekil 5.28'de gümüş oksit ve paladyum oksidin sırasıyla 200°C ve 850°C'lerde % 100 oksijen atmosferinde dahi oksijenini kaybettiği ve metalik hale dönüştüğü görülmektedir. Bu nedenle, yüksek sıcaklıkta gümüş ve paladyumu oksitlemeden sinterlemek kolaydır. Diğer yandan bakır oksit hava atmosferinde yüksek sıcaklıklarda kararlıdır. Bu nedenle bakırın kolayca oksitlenmesi beklenebilir. Bu durumda eğer iletken olarak bakır kullanılacaksa, indirgeyici atmosfer koşullarında sinterleme yapmak gereklidir. Bakırın sinterlenmesini kontrol etmek gümüş ve paladyumunkinden çok daha zordur.

5.10.2. Pişme küçülmesinin kontrolü

Seramik malzemenin pişme küçülmesi oranı, ana cam tozunun karakterizasyonu ve pişmemiş şeridin karakteristiklerinden etkilenir. Cam tozunun derecelendirilmesi ve homojen tane boyutunda toz kullanımı ile pişme küçülmesi oranlarındaki değişimler azaltılabilir. Şekil 5.36'da görüldüğü gibi, pişmemiş şeridin yoğunluğu ile onun pişme küçülmesi oranı arasında kuvvetli bir ilişki vardır. Bu şekilde pişme küçülmesi oranının % 16.4-16.5'de tutulabilmesi için pişmemiş şeridin yoğunluğunun 1.421-1.424 g/cm³ arasında olması gereklidir. Bu durumda yoğunluk sınır aralığı çok kısıdır.



Şekil 5.36 : Yaş şerit yoğunluğu ve pişme küçülmesi (x ve y ekseninde) oranı arasındaki ilişki.

Cam/seramik kompozitlerde küçülme katsayısının stabil kalabilmesi anlamında farklı yumuşama noktalarına sahip çeşitli cam malzemeler denenerek en uygun olan belirlenebilir. Kompozitteki daralmaya göre küçülme eğrisi elde edilebilir. Eğer yüksek yumuşama noktasına sahip bir cam ilave edilirse pişme süresince bağlayıcıdaki gazların giderilmesi için yollar oluşturulabilir ve bu seramik içinde kalıntı karbon miktarını azaltır.

Pişme süresince numune ile numunenin üzerine yerleştirildiği malzeme arasındaki reaksiyonlar, küçülme katsayısının kontrolü üzerinde önemli etkiye sahiptir. eğer altlık, taşıyıcı malzemeye yapışırsa küçülme bölgesel olarak değişir ve x ve y eksenleri boyunca izotropik bir daralma oluşmaz. Hatta bazı durumlarda altlık eğilebilir. Bunu önlemek için numunenin üzerine yerleştirileceği malzemenin numune ile en az şekilde temas edecek biçimde olması tercih edilir. Bu sayede ortamdaki gaz, malzemenin alt kısımlarına da ulaşarak numunenin homojen şekilde pişmesi sağlanmış olur. Amorf cam içeren seramiklerde pişme sırasında eğilme oluştuğunda bu altlığın üzerine bir ağırlık koyup tekrar pişirilerek bu sorun giderilebilir. Fakat

kristalleştirilmiş cam kullanılan seramiklerde, pişme sonrasında çok az miktarda cam kalıntısı olduğundan ve dolayısıyla cam akışı gerçekleşmediğinden, bu seramiklerdeki eğilmeyi tekrar pişirerek düzeltmek oldukça zordur.

5.10.3. Birlikte pişirim prosesi ve yeni nesil LTCC'ler

Birlikte pişirim prosesi, karakteristik bir prosestir. Bu proseste, LTCC'lere uygun malzeme seçiminin, LTCC ürünün şekline karar verilmesinde anahtar konu olduğu düşünülmektedir. Yeni nesil LTCC'lerde farklı dielektrik katsayısına sahip dielektrikler ve rezistörlerin, birlikte pişirim prosesinde kullanılması beklenmektedir. Bunun için öncelikli olarak, gerekli karakteristiklerin (dielektrik ve direnç karakteristikleri) elde edilmesi için aynı pişirme şartlarında her bir malzemenin dikkatlice sinterlenebilmesi gerekmektedir. LTCC'lerde pişme şartları (sıcaklık ve atmosfer), iletken malzemenin ergime sıcaklığı ve oksidasyon direnci tarafından düzenlenir.

Bakır iletkenin pişme sıcaklığı 1000°C civarında olup indirgeyici atmosferde pişirilmesi gerekmektedir. Alümina/cam kompozit seramikler, indirgenmeye karşı çok dirençli olduğundan hava ortamında ya da indirgeyici ortamda pişirildiğinde yalıtıcılık özelliklerinde herhangi bir farklılık görülmez. Fakat baryum titanat serisinde yüksek dielektrik sabitine sahip malzemeler, indirgeyici atmosferde kolayca yarı iletken hale gelebilmektedir. Kurşun serisi katkılar yüksek dielektrik sabiti ve 900°C civarında pişme sıcaklığına sahiptir. Bu nedenle, her ne kadar indirgeyici bir atmosferde kolayca metalik kurşuna dönüşse de, birlikte pişirim prosesi için benzersiz malzemeler olarak gelecek vaat etmektedir.

Diğer taraftan, iletken malzeme olarak eğer Ag, Ag-Pd veya Au kullanılacaksa, malzemenin deoksidasyonunun dikkate alınmasına gerek kalmaz. Bu malzemeler, hava ortamında pişirilebildiğinden seçilebilecek malzeme çeşitliliği çok fazladır. Bakırın kullanıldığı sistemdeki gibi bağlayıcının giderilmesi işlemi gerekmediğinden, üretim prosesi kolaydır. Ag ve Pd, tamamen sorunsuz değildir. Düşük sıcaklık oksidasyonundan dolayı gümüş oksidin cam içine difüzyonu ve Pd'un oksitlenmesinden dolayı yayılması gibi sorunlar olabilse de bunlar bakırın problemleri ile karşılaştırıldığında önemsiz sayılmaktadır [65].

Özellikle ince elektrik hattı kullanılan gömülü pasif bileşenlerde malzemelerin çeşitliliği içeren LTCC'lerde, gümüş kullanılarak LTCC ürünü geliştirmek faydalı olacaktır. İnce elektrik hattı içeren iletim ve yalıtım malzemelerinden oluşan devre kartı uygulamalarında ve düşük dirence sahip yüksek göç direncine sahip bakır

iletkenler de faydalı olabilmektedir. Uygulamalarına bağılı olarak, çeşitli malzemeler bir arada kullanılabilir hale gelecektir.

5.10.4. Güvenilirlik

Birlikte pişirim işlemi bittikten sonra ilk olarak altlık gözle tetkik edilir ve pişme küçülme oranı değerlendirilir. Görsel incelemede, tabakalarda ayrışma, eğilme, çatlaklar ve benzeri fiziksel hatalar kontrol edilir. Seramik parçaların dış renkleri ile ilgili olarak, stereoskopik mikroskop seviyesinde renklenme, metal oksidasyonu ve benzeri oluşumlar incelenerek değerlendirilir. Küçülme katsayısını kontrol etmek için x, y ve z eksenlerinde boyutlar ölçülür. Altlığın, tasarlanan şekline göre sapma gösterip göstermediği ve eğer varsa kabul edilebilir seviyede olup olmadığı incelenir. Sonra, iletkenlik özelliği, iletim direnci, yüzey iletkeni ile alt tabaka arayüzeyinde yalıtım direnci, karakteristik empedans gibi basit elektriksel özellikleri belirlemeye yönelik testler yapılır. Ayrıca, altlığın kalitesi malzeme yönünden de kontrol edilir. Mukavemet, yoğunluk, mikroyapı ve benzeri özellikler incelenir. Kalite kontrollerin bitmesinin ardından pişmiş ürünün güvenilirlik testleri yapılır. Bu kapsamda ölçüm yapılan test şartları aşağıdaki gibidir:

Sıcaklık çevrim testi (gaz): -60°C, 20 dak ↔ 150°C, 20 dak, 1.000 çevrim

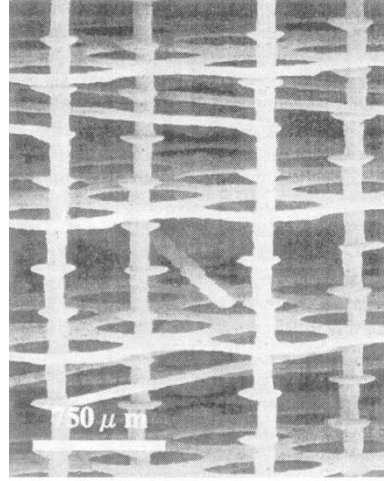
Isıl şok testi (sıvı): -60°C, 20 dak 150°C, 20 dak, 1.000 çevrim

Basıncılı pişirim testi: 110°C, % 85 nem, 1,2 atm, 500 saat

Yüksek sıcaklık ve yüksek nem sapma testi: 85°C, % 85 nem, DC 5 V, 2.000 saat

Isı maruziyet testi: 150°C, 2.000 saat

Güvenilirlik ve kalite kontrollerde rastlanan hataların büyük oranı ağırlıklı olarak, seramik ve bakır arayüzeyinde gözlemlenmektedir. Tüm devre kartlarının % 95'inin seramik olmasından dolayı, sadece seramik kısmın güvenilirliğinin ölçülmesine doğru bir eğilim vardır. Fakat LTCC'ler üç boyutlu iletken ince elektrik hatları ile oluşturulmuş olup (Şekil 5.37) çeşitli karakteristik ve güvenilirlik özelliklerinin sadece seramik incelemesi ile açıklanması mümkün değildir [1].



Şekil 5.37 : Bir ana sistem bilgisayarı için Cu iletken bağlantılarının kullanıldığı üç boyutlu çok tabakalı seramik devre kartının görünümü.

İletkenin ısı karakteristikleri ve mekanik özellikleri, kullanılan seramiğe göre önemli oranda değiştiğinden, iletken, LTCC'nin makro ve mikro karakteristikleri üzerinde önemli etkilere sahiptir. LTCC'lerde kullanılan seramikler genellikle cam ve seramiktir. Fakat her ne kadar seramik izotropik bir kompozit yapısına sahip olsa da (devre kartlarında), iletken bölümlerin düzenlenmesinde bir sıralama yoktur. Bunlar, seramik içinde sürekli bir biçimde yerleşik halde bulunmaktadır.

5.10.5. LTCC'lerde ısı şok dayanımı

Herhangi bir malzemeye hızlı soğutma ve hızlı pişirme ısı işlemi uygulandığında, malzeme içinde ve yüzeyde oluşan sıcaklık farklılığından dolayı ısı gerilim ve dolayısıyla ısı şok oluşur. Bu bölgelerdeki sıcaklık farklılığının yanısıra, LTCC'lerin iletken metal ve seramik kompozit malzemeler olmalarından dolayı, her bir malzemenin farklı ısı genleşmelerinden kaynaklanan boyutları arasındaki farklılık sonucunda eğilme hataları gözlemlenir. Her iki malzeme arasındaki gerilim de artar. Hızlı ısıtıldığında, yüksek ısı genleşme olan bölgelerde basma gerilimi, düşük ısı genleşmeli bölgelerde çekme gerilimi oluşur.

Her malzemenin yüzeyinde artan maksimum gerilim (σ), aşağıdaki eşitlikle ifade edilir (1,2). Çizelge 5.18 ise LTCC'lerde kullanılmakta olan çeşitli malzemelerin farklı fiziksel özellikleri gösterilmiştir.

$$\sigma = E\alpha\Delta T / 1 - \nu \quad (5.18)$$

Burada;

E: Young modülü

α : ısı genleşme

ΔT : sıcaklık farklılığı

ν : Poisson oranı

Çizelge 5.18 : LTCC’lerde kullanılan malzemelerin ısıl gerilimle ilgili olan fiziksel özellikleri.

	Young Modülü E (GPa)	Isıl Genleşme Katsayısı α ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	Poisson Oranı (ν)
Ag	75	19.7	0.38
Cu	120	16.5	0.37
W	360	4.5	0.35
Alümina	380	8.0	0.24
Pyrex camı	70	3.0	0.16
Cam/alümina kompozit	90	4.0	0.17

5.10.6. LTCC’lerde ısı genleşme ve kalıntı gerilim

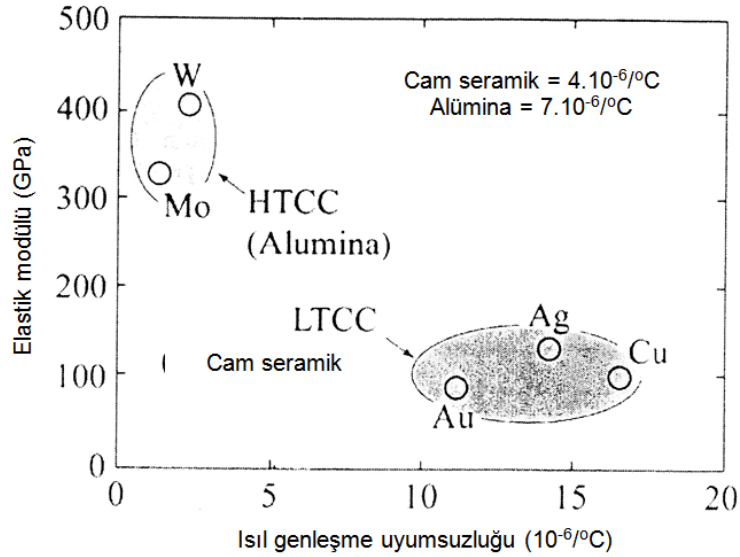
LTCC’lerdeki gibi iki malzemeden yapılan kompozit bir malzeme ısıtıldığında, eğer her iki malzeme de birbirinden bağımsız halde ise, bu iki malzemenin boyutsal değişimleri, her birinin $\alpha\Delta T$ ’lerine göre oluşmaktadır. Fakat güncel LTCC’lerde iletken metal ile seramik birlikte küçülmekte ve iki malzeme arasındaki deformasyondan dolayı iç gerilimler oluşmaktadır. Şekil 5.34’deki sistem bu duruma bir örnektir. Bir metal/seramik kompozit sistem düşünüldüğünde, bu kompozitin ısı genleşme katsayısı α_{kompozit} , seramiğin ısı genleşme katsayısı α_{seramik} , sıcaklık değişimi ΔT ve seramiğin deformasyonu ise $\epsilon_{\text{seramik}}$ ise, deformasyon dengesi aşağıdaki formülle gösterilebilir:

$$\alpha_{\text{kompozit}}\Delta T = \alpha_{\text{seramik}}\Delta T + \epsilon_{\text{seramik}} \quad (5.19)$$

Aynı şekilde eğer iletken metalin deformasyon dengesi bulunursa ve her iki denklem arasındaki farklılık alınır, her iki malzeme arasındaki gerilim aşağıdaki denklemde ısı genleşme katsayısı farklılığı şeklinde ifade edilir.

$$(\alpha_{\text{seramik}} - \alpha_{\text{metal}})\Delta T = \epsilon_{\text{metal}} - \epsilon_{\text{seramik}} \quad (5.20)$$

Bu durumda oluşan deformasyon, malzemelerin ısı genleşmeleri arasındaki fark ile belirlenebilmektedir. Şekil 5.38’de görüldüğü gibi, LTCC’ler cam/seramik kompozitler ve Au, Ag, Cu, vb. metallerin birleşimi ile oluşturulduğundan ısı genleşmedeki uyumsuzluk, HTCC’lerdeki malzeme bileşiminde (yalıtkan: alümina, iletken: Mo veya W) görülenden daha fazladır.



Şekil 5.38 : HTCC ve LTCC’lerde seramik ve iletken genleşme uyumsuzluğu, Young modülü ve iletken malzeme ilişkisi.

Bununla birlikte, HTCClerde kullanılan malzemelerin (Mo veya W) Young modülleri, LTCClerde kullanılan metallerinkinden üç kat daha büyüktür. Başka bir ifadeyle, LTCClerde iletken bölgenin deformasyon miktarı daha büyük fakat deformasyondan kaynaklanan gerilim daha düşüktür. Gerilim simülasyonları sonucuna göre toplam iç gerilim artışı, LTCClerde HTCClere göre daha azdır ve ısıl karakteristiklerle ilgili olarak güvenilirlik daha yüksektir [1].

5.10.7. LTCC’lerde ısıl iletkenlik

LTCCler gibi metal ve seramik kompozitlerde ısıl iletkenlik önemli oranda ısıl iletkenlik, hacim oranları ve bileşen malzemelerin kompozit şekline bağlıdır (4,5). Eğer yalıtkan tabakalar arasında oluşan kanal iletkenleri hesaba katılmadığında çok tabakalı devre kartları, seramik yalıtkan ve iletken tabakaların tabakalı bir yapısını gösterir. Eğer seramik yalıtkan ve iletken tabakalar, ısı akışı yönüne paralel olacak şekilde düzenlenirse ısı akışı, yüksek ısıl iletkenliği olan tabaka boyunca gerçekleşir. Bu durumu ifade eden denklem aşağıdaki gibidir:

$$K_{\text{kompozit}} = V_{\text{seramik}} K_{\text{seramik}} + V_{\text{metal}} K_{\text{metal}} \quad (5.21)$$

Burada;

K_{kompozit} : kompozitin ısıl iletkenliği

K_{seramik} : seramiğin ısıl iletkenliği

K_{metal} : iletken metalin ısıl iletkenliği

V_{seramik} : seramiğin hacim oranı

V_{metal} : iletken metalin hacim oranı

Diğer yandan, eğer ısı akışı, seramik yalıtkan ve iletken tabakalara dik yönde gerçekleşirse, kompozitin ısı iletkenliği düşük iletkenliğe maruz kalır. Bu durum, aşağıdaki denklem ile ifade edilmektedir:

$$1/K_{\text{kompozit}} = V_{\text{seramik}}/K_{\text{seramik}} + V_{\text{metal}}/K_{\text{metal}} \quad (5.22)$$

İki malzemenin homojen olarak dağıtılabildiği bir sistemde logaritmik karıştırma kuralı uygulanır. Bu kural aşağıdaki gibidir:

$$\ln K_{\text{kompozit}} = V_{\text{seramik}} \ln K_{\text{seramik}} + V_{\text{metal}} \ln K_{\text{metal}} \quad (5.23)$$

Tablo 9.2’de çeşitli şartlar altında bakır elektrik hattı içeren LTCClerin ısı iletkenliğinin ölçüm sonuçları verilmiştir. Ölçüm sonuçları, kompozit kuralına göre hesaplanan değerlerle örtüşmektedir.

Bu nedenle, yüksek güvenilirliğe sahip LTCClerin ısı tasarımı düşünülürken, iletken elektrik hattının düzenlenmesi ve yönlenmesi dikkate alınmalıdır. Ayrıca, eğer metal ısı akışına paralel yönde düzenlenirse, yüksek ısı iletkenliğinden faydalanmak için ısı kanalları olarak bilinen yapıların oluşturulması mümkündür. Bu sayede, üretilen ısının verimli şekilde LTCC’nin kenarlarından kaçmasına imkan verilebilir [1].

5.11. LTCC’lerin Geleceği

5.11.1. Giriş

Mobil telefonların gelişimindeki patlamayla birlikte, ilgili fonksiyonlar ve servisler de hızla genişlemekte ve son zamanlarda büyük boyutlardaki görüntülerin yüksek hızlarla gönderilmesi veya alınması mümkün hale gelmiştir. Kablosuz iletişim teknolojilerindeki gelişmeler, ayrıca üzerine eğilmek gereken bir konudur. Bundan başka, gelecekte her an her yerde ulaşılabilecek bilgisayar ağının geliştirilmesi için çalışmalar, ağlar, bağlantı cihazları ve bileşenlerinin bağımsız olarak kullanılabilirdiği ve herhangi bir kısıtlama olmadan herhangi bir yerde güvenilir olabildiği iletişim servis ortamının hayata geçirilebilmesi yönünde ilerlemektedir. Her zaman her yerde bulunabilen ağ topluluğunda, yüksek frekans, yüksek hızda kablosuz iletim teknolojileri ve çok fonksiyonlu bağlantı cihazlarının minyatürleştirilmesi, iletişim araçları olarak kullanımda ve sistem gelişmelerinde kilit teknolojiler olabilecektir.

Mükemmel yüksek frekans karakteristiklerine sahip, birkaç pasif bileşen ile entegre edilmiş ve gömülmüş küçük devre modülleri, günümüzde gelişmekte olan gömülü donanım kategorisindeki teknolojilerden biridir. Bunlar, üç boyutlu çok tabakalı

yapılar içinde oluşturulan kapasitör, rezistör, indüktör ve benzeri devre elemanları ile iletim hatları, dekuplaj kapasitörleri, filtre, balun ve yüksek frekans devre fonksiyonlarına sahip diğer entegre bileşenleri içeren küçük, monolitik modüllerdir. Kapasitör ve filtre gibi pasif bileşenler için, gereken fonksiyonu sağlayabilecek uygun dielektrik özelliklere sahip bir seramiğin kullanılması istenmektedir. Diğer malzemelerle karşılaştırıldığında seramiklerin (LTCC'ler), yüksek frekans kaybı küçüktür. Bunlar, farklı malzemelerle kolayca birleştirilebildiğinden iletişim ağlarında kullanılan donanımlar için içerik malzemesi olarak en uygun adaydır. Gelecekteki donanımlar için küçük boyutlarda, yüksek frekans, yüksek entegrasyon ve çok fonksiyonellik özelliklerini elde etmek için LTCClerin karakteristiklerinin gelecek uygulamalarla uyum sağlayabilmesi için ileriki gelişmelerin tasarlanması gerekmektedir [1].

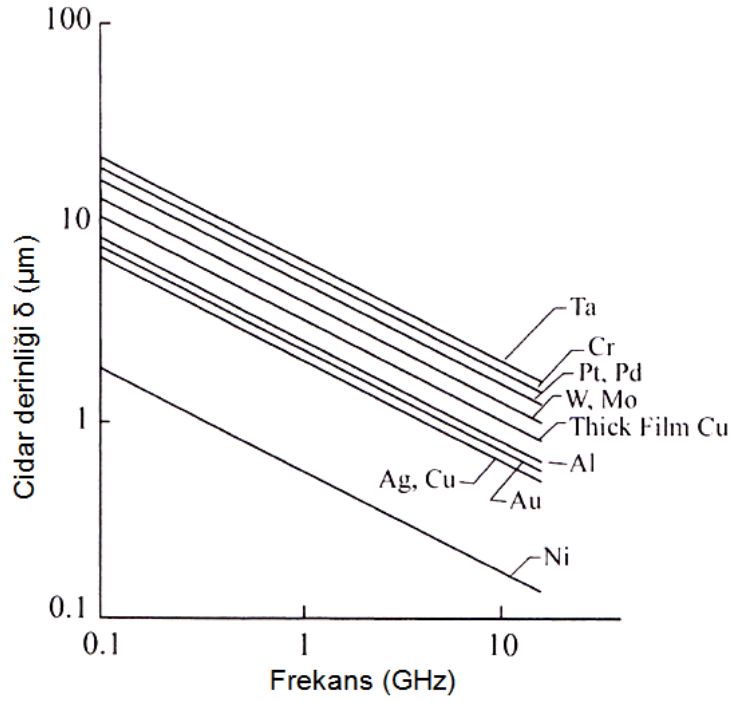
5.11.2. LTCClerin teknolojik gelişimleri

Yüksek frekanslı, daha küçük ve çok fonksiyonlu entegre pasif bileşenlerin ve gömülü pasif bileşenli devre kartlarının elde edilmesi için malzeme ve proses teknolojilerinin geliştirilmesi gerekmektedir. mikrodalga bandın üzerindeki yüksek frekans aralıkları için uygulamalarda dielektrik malzemenin homojenliği, iletkenin yüzey profile ve dielektrik/iletken arayüzey konfigürasyonu, cihaz içerisindeki elektrik alan konsantrasyonunun bölgeselleşmesinin engellenmesi ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Böylece, yüksek frekansta elektromanyetik alan simülasyonu ile birleşmiş teknoloji gelişimini gerçekleştirmek gerekecektir. Malzeme ve proses için teknoloji gelişimleri üretim sebeplerinden dolayı düşük maliyetli olmalıdır [1].

5.11.2.1. Malzeme teknolojilerinin gelişimi

a. İletken malzemeler

Yüksek frekans aralıklarında iletken kaybının azaltılması için iletken direncinin minimuma düşürüldüğü yaklaşımlar dikkate alınmalıdır. İç kısımdaki iletkenin indüktansı yüksek frekanslarda arttığından akım sadece iletken tabakanın yüzeyine yakın bir yerde akış gösterir. Akımın geçtiği bölgenin kalınlığı, cidar derinliği olarak adlandırılır. Şekil 5.39'da her tür iletkenin frekansının cilt derinliği ile arasındaki ilişki gösterilmiştir [1].



Şekil 5.39 : Çeşitli iletkenlerin cilt derinliği ve frekans arasındaki ilişki.

Cilt derinliği ile ilişki (δ_m), aşağıdaki formülle uyumludur. Cilt derinliği, manyetize olmayan malzemeler ile frekansın artmasından dolayı, daha sığ olma eğilimi bulunmaktadır.

$$\delta_m = \sqrt{\rho / \pi \mu_r \mu_0 f} \quad (5.24)$$

Burada;

ρ = iletkenin spesifik direnci ($\cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}$)

μ_0 = serbest boşluğun geçirgenliği ($4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H/m}$)

μ_r =geçirgenlik (manyetik olmayan malzemeler için 1)

f = frekans

LTCC iletkenler (özellikle iç kısımdaki iletkenler), kalın film prosesi kullanılarak iletken pasta ile üretildiğinden boşluk, porlar ve benzeri hatalar iletken içerisinde kolayca oluşurlar. İletken pastaya önceden ilave edilen inorganik malzeme içeriklerinin etkilerinden dolayı, ölçülen direnç değeri, orijinal malzeme özelliği değeri ile karşılaştırıldığında daha büyük olacaktır. Bundan başka, iletkenin yüzey pürüzlülüğü, kalın film prosesi ile nispeten daha büyük olduğundan iletkenin iletim yolu (yüzey kısmının uzunluğu) daha uzar ve istenmeyen alan konsantrasyonu oluşan bölgeler artar, böylece iletim kaybı artar. Bu nedenle, iletken malzeme içinde mevcut hataların mutlak minimumda tutulması ve bulk malzemeninkine yakın bir

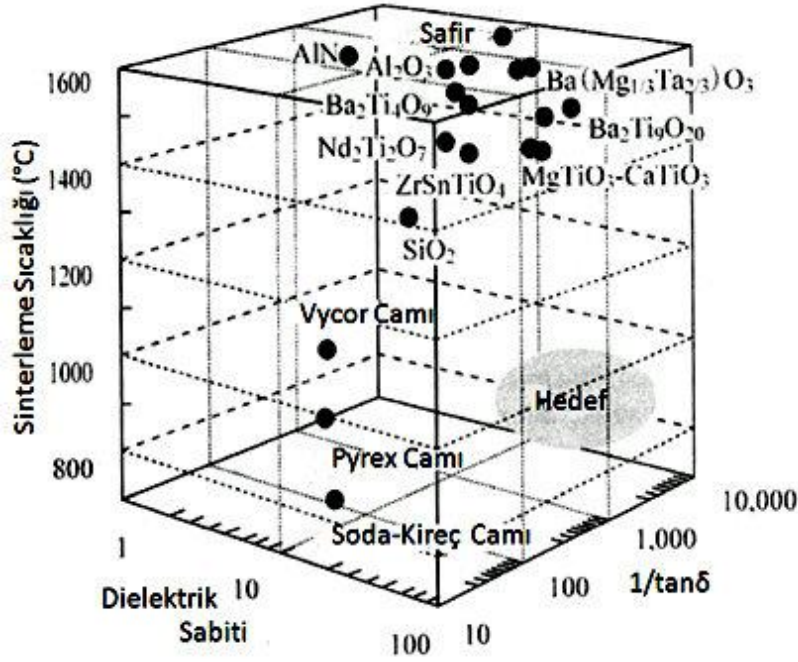
direnç değeri elde etmek önemlidir. İletkenin kendi içindeki düşük direnci, kaybın azaltılmasında en etkili sebeptir. Aynı zamanda elektrik hattı için yüksek sıcaklık süper iletken malzemelerinin kullanımında da etkilidir.

b. Dielektrik malzemeler

Dielektrikler için, dielektrik kaybının azaltılmasının amaçlandığı bir malzeme gelişimi gereklidir. LTCClerin düşük sıcaklıkta pişirilmesini sağlamak için cam ilave edilir fakat sonuç olarak dielektrik özellikler kötüleşir. Örneğin, LTCC için Al_2O_3 /borosilikat cam (alümina saflık, % 99.9, hacimce % 20) kompozitlerde Q değeri (@ 2 GHz) 320'dir. Bu değer bileşenlerin Q değerlerinin (@ 2 GHz) arasında yer almaktadır. Alümina Q değeri, 3.000 iken bor silikat camı Q değeri 150'dir. Eğer düşük saflıkta (% 97.5) alümina tozu kullanılırsa kompozitin Q değeri 180'e kadar düşer. Bunun nedeni, seramik taneleri içindeki safsızlıkların latis titreşimlerinin güç kaybetmesinin engellenmesinden kaynaklanmaktadır. Cam, yapısal olarak kristale göre daha az yoğundur ve malzeme içinde iyonik iletişimi, iyonik titreşim ve alkali değişimi (OH^-) kolayca oluştuğundan, yüksek dielektrik kaybı göstermektedirler. Alkali içeren camın Q değeri, son derece düşüktür (Q değeri: 95 @ 2 GHz) ve kristalize cam düşük sıcaklık pişirimini elde etmek için ergitici olarak ilave edildiğinde etkili olduğu dikkate alınmaktadır. Bu tür bir cama örnek olarak, Al_2O_3 /diopsit ($CaO.MgO.2SiO_2$) kristalize cam kompozit verilebilir. Alümina taneleri ve diopsit kristalleri cam faz içinde homojen olarak dağılırlar. Alümina katkısı artırılarak Q değeri artırılır ve alümina miktarı % 40 olduğunda Q değeri 2.000 civarına ulaşır. Kaybı azaltmak (Q değerini arttırmak) için cam malzemenin geliştirilmesi, malzeme bileşiminin saflığının artırılması, malzeme bileşimini geliştirmek gereklidir.

Çeşitli yüksek frekans fonksiyonları ile tek bir modül sağlamak için düşük dielektrik kaybına ve değişen dielektrik sabitlerine sahip malzemeler gereklidir. LTCCler, ilk olarak iletim hatlarında devre kartı şeklinde kullanmak amacıyla geliştirildiğinden bunların bileşen malzemelerinin dielektrik sabitleri 10 veya daha düşüktür. Yüksek frekanslı elektromanyetik dalgaların dalga boyunu, iletim ortamının dielektrik sabitinin karekökü ile ters orantılı yaparak, örneğin bir filtre için kullanılan yüksek dielektrik sabitine sahip bileşen malzemenin dielektrik sabitinin düşük olmasını sağlar. Bugüne kadar filtreler için $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ veya $BaO-TiO_2$ gibi mikrodalga dielektrikleri kullanılmıştır. Bu dielektrikler, yüksek dielektrik sabiti ve yüksek Q değerine sahiptir. fakat pişme sıcaklıkları $1500^\circ C$ civarında yüksek bir değerde olduğundan, entegrasyon için ideal olan çok tabakalı LTCC'lerin üretilirken bakır ve gümüş gibi düşük elektriksel direnci olan metaller iletken olarak

kullanılamamaktadır. Bu iletkenlerin pişme sıcaklığı 1000°C civarındadır. Diğer bir deyişle çok tabakalı yapılarda entegrasyon için, düşük pişme sıcaklığı, düşük dielektrik kaybı (yüksek Q değeri) ve yüksek dielektrik sabiti gibi gereklilikleri taşıyacak filtreler için LTCC dielektrik seramik malzemelerin geliştirilmesi gerekmektedir. Şekil 5.40, çeşitli seramik malzemelerin pişme sıcaklıkları, dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı değerlerini göstermektedir.



Şekil 5.40 : Çeşitli türde seramiklerin dielektrik sabiti, dielektrik kaybı ve pişirme süreci sıcaklığı.

Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃(BMT), BaTi₄O₉ ve ZrSnTiO₄ gibi mikrodalga dielektrikler, yüksek dielektrik sabiti ve yüksek Q değeri gösterir fakat proses sıcaklığı için gerekli şartları sağlamamaktadır. Yüksek frekans yalıtım malzemesi olarak kullanılan alümina ve silika, yüksek Q değeri fakat düşük dielektrik sabitine sahiptir. yüksek proses sıcaklığına sahip olmalarından dolayı ihtiyaçları karşılamamaktadır. Cam ve şu anki LTCC'ler, sahip oldukları düşük dielektrik sabiti ve Q değerine rağmen proses sıcaklığı ihtiyacı engelini aşabilir. Bundan dolayı, yukarıda belirtilen üç ihtiyacı karşılayan yeni malzemelerin ortaya çıkması istenmektedir.

Yüksek dielektrik sabitine sahip malzemeler, dekupaj kapasitörler ve anten tabakaları için de gereklidir. LTCC'ler ile bu ihtiyaçların karşılanması umulmaktadır. Farklı uygulamalar için kullanılabilir LTCC çeşitliliğinin artırılması çok önemlidir.

Aktif cihazların yüksek seviyede entegrasyonu yüksek seviyede entegrasyonu etkilidir ve her cihazdan çıkan ısı birkaç düzine W'ye ulaşır. Böylece cihazların

gömülmesi için altlık olarak LTCC'ler kullanıldığında mükemmel ısı yayılımı yapabilecek malzemelerin birleştirilmesi gerekmektedir (1).

5.11.2.2. Proses teknolojilerinin gelişimi

Yeni proses teknolojilerinin gelişimi, yüksek frekans modülleri ve yüksek entegrasyon seviyelerine ulaşmak için gerçekleştirilmelidir. Elektrik bağlantı iletkenleri oluşturmak için ve dielektrik tabaka üretim prosesleri aşağıda açıklanmıştır.

a. İletken üretim prosesi

Bileşenlerin minyatürleştirilmesi ile birlikte elektrik hattı boyutları günden güne daha ince hale gelmiştir. Daha ince iletken üretimi için teknoloji geliştirilmesi üzerinde durulmaktadır. Minyatür filtre uygulamalarında malzeme yüzeyinde oluşturulacak ince iletken hattının ultra ince çizgi kalınlığı ile yüksek dielektrik sabitine sahip olması gerekmektedir. eğer ince hat oluşturulamazsa, cihazlarda yüksek dielektrik sabitine sahip malzemelerin kullanımı kolay olmayacaktır. Bununla birlikte iletkenin yüzey pürüzlülüğünün azaltılması önemlidir. Bu sayede iletken kaybı azaltılmış olur.

b. Dielektrik üretimi

Çeşitli fonksiyonlar için uygun malzemeler kullanılarak modüllerin geliştirilmesi için, seramikler ile dielektrik sabiti gibi farklı karakteristikleri birleştirmek için yüksek seviyede proses teknolojileri gereklidir. Farklı malzemeleri birleştirmek için iyi bir uyum elde ederken öncelikle pişme proseslerinin teknolojik olarak geliştirilmesi gereklidir. Aşağıda farklı malzemeler birleştirilirken rastlanan üç önemli sorun belirtilmiştir.

- Farklı malzemeler arasında uyumsuz pişme küçülmesi uyumsuzluğu
- Farklı malzemeler arasındaki etkileşim
- Farklı malzemeler arasındaki ısı genleşme davranışı farklılığı

Pişme küçülmesi hızlarının uyumsuzluğu, en ciddi sorundur. Bu sorunun çözümü için küçülmenin gerçekleşmediği prosesler önerilmektedir. Bu proseste x ve y eksenlerinde küçülme baskılanırken z eksenin de izin verilmektedir.

İkinci sorun, LTCC'lerde bileşenler içindeki cam fazdan kaynaklanan etkileşimlerdir. Bu nedenle camın kendi içindeki reaksiyonların iyi tespit edilmesi gereklidir. Örneğin kristalleşmiş camda camın kompozisyonu, amorf cam ile reaksiyonun bir sonucu olarak değişir. Böylece, belirli bir kristal fazın çökmesi zor olup nihai dielektrik karakteristikler önemli oranda değişebilir. Ayrıca, pişmiş nihai ürün tekrar tekrar

ısıtılıp soğutulduğunda eğer farklı malzemeler arasındaki ısı genleşme uyumsuzluğu önemli oranda ise çatlama ve kırılmalar görülebilir.

Daha ince elektrik iletim desenlerinin elde edilmesi ve yerleşim hassasiyeti için boşluklar daha da küçüldüğünden bileşenlerin minyatürleştirilmesini mümkün kılmak için, yaş şerit ve benzerlerindeki boyutsal değişiklik türünden olayları kalite yönünden tam olarak kontrol etmeye ihtiyaç vardır.

Teknoloji seviyesini yükseltmek için, LTCC teknolojisinin geliştirilmesinin yanı sıra, yeni tekniklerin oluşturulabilmesi için başka malzeme ve başka teknolojilerin bütünleştirilmesi gerekli olacaktır [1].

İleri seramik endüstrisi esasen Si mikroelektronik endüstrisinden farklıdır. Bu farklılık onun geniş bir çeşitliliğe sahip olması, yüksek disiplinler arası bir bilim olması, çok farklı proses teknolojileri ve uygulama alanı çeşitliliğine sahip olması yönünden ortaya çıkmaktadır. Bu, verimin sürekli gelişimi ve ölçek ekonomisinden giderek artan mali kazancın basit olarak öngörülmesinin ileri seramikler ile uyumlu olmadığı anlamına gelmektedir. İleri seramikler ile ilgili teknoloji yol haritası, potansiyel seramik esaslı malzemelerin üretimi, verim artışı, yaşam kalitesi ve kar gelişimi konuları üzerine odaklanmıştır.

Gelişmiş özelliklerde seramiklerin gelişimi, birçok uygulamaya kapı açacağına inanılmaktadır. Bunlardan bazıları da Si elektronikleri ve otomotiv sektörleri için ileri elektronik seramik malzeme üretimidir.

İleri seramikler, çok çeşitli endüstriler için önemli etkiye sahip önemli bir teknolojiyi temsil etmektedir.

Fonksiyonel seramikler: elektriksel ve manyetik seramikler (örn. Dielektrikler, piezoelektrikler, ferromanyetikler, vb.), iyonik iletkenler, süper iletken seramikler

Yapısal seramikler: oksitler, nitrürler, karbürler, borürler gibi monolitler ve bunları içeren kompozitler

Biyoseramikler: örneğin hidroksiapatit ve alümina

Seramik kaplamalar: spreyleme, buhar çöktürme ve sol-jel kaplama gibi teknolojiler ile elde edilen oksitler, nitrürler, karbürler, borürler, Sermetler ve elmas esaslı kaplamalar

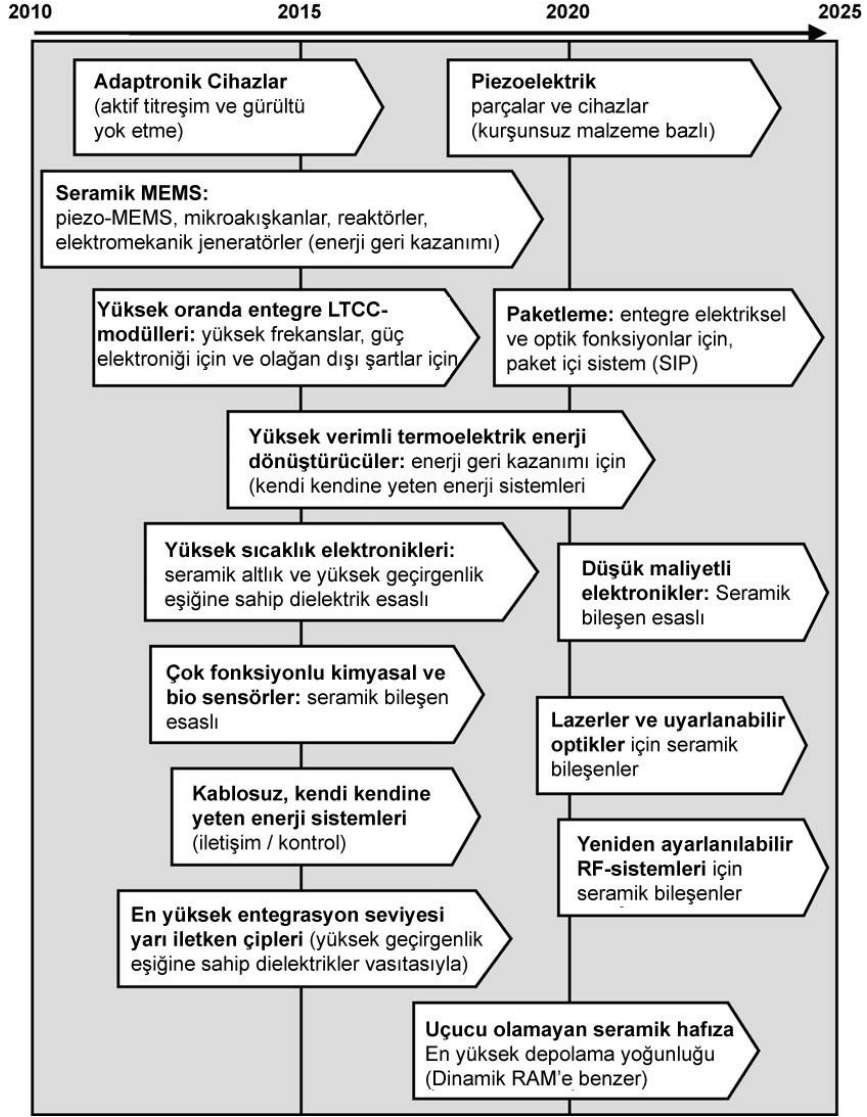
Özel camlar: işlenmiş düz camlar, yangına dayanıklı sırar ve optoelektronikler için camlar

İleri seramiklerin gelişimi ve en uygun düzeyde kaynakların yönetimi ile ilgili olarak yapılan yol haritası belirleme çalışmalarında üç uygulama alanı üzerinde durulmaktadır. Bunlar aşağıdaki gibidir:

- Elektronik, enformasyon ve iletişim
- Enerji ve çevre
- Mekanik mühendisliği

Yol haritaları, yapısal ve fonksiyonel özellikler ile proses teknolojilerinin değerlendirilmesi ile belirlenmiştir. 2010-2025 yılları arasındaki dönem için yapılan bu yol haritasında x eksenini, yıllarla ifade edilen zaman eksenini göstermektedir. İlk prototiplerin kullanılabilir olduğu yıldan itibaren çizilen okların uzunluğu önemli gelişmelerin alabileceği zaman dilimini temsil etmektedir. Şekil 5.41, elektronikler, enformasyon ve iletişim için 2010-2025 yıllarındaki yol haritasını göstermektedir [3].

Elektronik endüstrisi, sadece en büyük endüstrilerden biri olmakla kalmayıp aynı zamanda diğer önemli endüstrileri etkileyen bir alandır. Elektronik bileşenlerdeki yenilikler ve gelişmeler, diğer sektörleri de yakından ilgilendirmektedir. Diğer sektörler, mekanik mühendisliği, otomotiv sektörü, enerji ve çevre endüstrileridir. İleri seramikler, özellikle pasif elektronik bileşenlerde öne çıkmakta olup bazı alt sistemler (yazıcılar, tıbbi ve optik cihazlar, enjeksiyon sistemi, aktüatör ve sensörler gibi) için anahtar bileşenler sağlamaktadır. Mikro elektronik ve yüksek güç elektronikleri endüstrisinde bunlardan, lamine ve altlık teknolojisi ile hazırlanan bileşenler olarak faydalanılmaktadır.



Şekil 5.41 : Elektronikler, bilgi teknolojileri ve iletişim için yol haritası (2010-2025).

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. Giriş

Mikro-Elektro-Mekanik Sistemler (MEMS) içerisinde yer alan paketleme yöntemlerinden biri olan LTCC uygulamalarında kullanılan çok katmanlı seramiklerin üretim ve özelliklerinin araştırılması amacıyla çeşitli deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar,

1. borosilikat camı/alümina kompozit sistemi ile
2. CMS ve CMST cam-seramik sistemi

olarak iki ayrı yöntem kapsamında gerçekleştirilmiştir.

Borosilikat camı/alümina kompozit sistemi deneylerinde, toz yöntemi ile cam-seramik üretimi esasına dayanarak Pyrex tipi borosilikat camın belirli oranlarda Al_2O_3 katkısı ile karıştırılıp ısıtılarak işlem uygulanması yapılmıştır.

CMS ve CMST cam-seramik sistemi deneylerinde ise öncelikle cam üretimi gerçekleştirilmiş olup üretilen camlar kullanılarak toz yöntemi ile cam-seramik üretimi yapılmıştır. Üretilen cam ve cam-seramik numunelere çeşitli test ve analizler yapılmıştır.

Her iki sistemde de üretilmiş olan cam-seramik bünyeye iletken Ag tel ve pasta uygulaması yapılarak birlikte sinterlenmiş ve elde edilen nihai ürün taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenerek sonuçları değerlendirilmiştir. Tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalar ile elde edilen ürünlere yapılan test ve analizlere ait detaylı bilgiler aşağıda verilmiştir.

6.2. Borosilikat Camı/Alümina Kompozit Sistemi

6.2.1. Borosilikat camı/alümina cam-seramik üretimi

Borosilikat camı/alümina sisteminin üretimi için toz yöntemi ile cam-seramik üretimi prensibinden yararlanılmıştır. Borosilikat cam tozu, Şişecam üretimi olan Borcam tipi cam tepsinin kırma ve öğütme işlemleri ile elde edilmiştir. Borosilikat camının öğütme işlemi RETSCH marka PM100 model bilyalı değirmende (Şekil 6.1) gerçekleştirilmiştir. Öğütme işlemi, 100 rpm'de 30 dakika süreyle kuru olarak

gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonucunda elde edilen tozların tane boyutu analizleri MALVERN MASTERSIZER-X marka cihazda yapılmış olup tane boyutu 25-35 μm aralığında ölçülmüştür. Öğütülmüş borosilikat cam tozuna belirli oranlarda alümina ilave edilerek kompozit bir malzeme hazırlanmıştır. Bu çalışma için kullanılan alüminanın tane boyutu 0.5-3 μm 'dur. Yapılan çalışmalar sırasında borosilikat camı/alümina karışımları için kullanılan numune kodları ve açıklamaları Çizelge 6.1'da verilmiştir.



Şekil 6.1 : RETSCH marka PM100 model bilyalı kuru öğütme cihazı.

Çizelge 6.1 : Borosilikat camı ve borosilikat camı/alümina kompozit numunelere ait kodlar ve açıklamaları

Kod	Açıklama
B	Borosilikat camı
B0A	İlave alümina katkısı içermeyen borosilikat cam tozu
B5A	Ağırlıkça % 5 alümina içeren borosilikat cam kompozit malzemesi
B10A	Ağırlıkça % 10 alümina içeren borosilikat cam kompozit malzemesi
B15A	Ağırlıkça % 15 alümina içeren borosilikat cam kompozit malzemesi

Tozlardan preslenmiş disk ve çubuk şeklinde numune elde edilmesi için sırasıyla aşağıdaki işlemler yapılmıştır.

6.2.1.1. Karışım hazırlama

Borosilikat cam tozu, ağırlıkça % 0, 5, 10 ve 15 oranlarında alümina ile Gabbrielli SPEEDY Mill marka bilyalı jet değirmende yaş karıştırmaya tabi tutulmuştur. Yaş karıştırma işlemi 100 rpm'de 20 dakika süreyle gerçekleştirilmiştir. Yaş karıştırma için destile su kullanılmış olup karışım etüvde 105°C'de 3 saat süre ile kurutulmuştur. Karışım tozlarının XRD paternleri EK A'da verilmiştir.

6.2.1.2. Granülasyon ve presleme

Yaş karıştırma sonrası karışımlar etüvde kurutulmuş, sonra belirli oranda su ve bağlayıcı katkısı ile granülasyonu yapılmıştır. Bağlayıcı olarak polivinil alkol (PVA) kullanılmıştır. Granülasyon işlemi 800 mikronluk elek yardımı ile yapılmıştır. Granülasyon, ince tozların presleme işlemi sırasında daha akışkan hale gelmesi ve paketlenme yoğunluğunun artması için yapılmaktadır. İnce tozlar bağlayıcının ve iri gözenek açıklığına sahip bir elekten geçirilerek kürecikler haline getirilmektedir. Şekil 6.2’de granüle edilen toz karışımının bir görünümü verilmiştir.



Şekil 6.2 : Granüle edilmiş toz karışımı.

Granüle tozlar çubuk numune basmak için seçilmiş olan kalıbın iç kısmına belirli miktarda tartılarak yerleştirilmiştir. Yapılan işlemler Şekil 6.3 ve Şekil 6.4’de gösterilmiştir.



Şekil 6.3 : Presleme aşamaları ve çubuk numune eldesi.

Kalıbın üst kısmı kapatıldıktan sonra 35 bar basınç uygulanarak presleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Presleme işlemi hidrolik pres cihazında farklı kalıp sistemleri kullanarak gerçekleştirilmiştir. Granüle toz karışımlarından çeşitli deneylerde kullanmak amacıyla ihtiyaca göre farklı şekil ve boyutlarda (çubuk ve silindirik) numuneler preslenmiştir.



Şekil 6.4 : Presleme aşamaları ve silindirik numune eldesi.

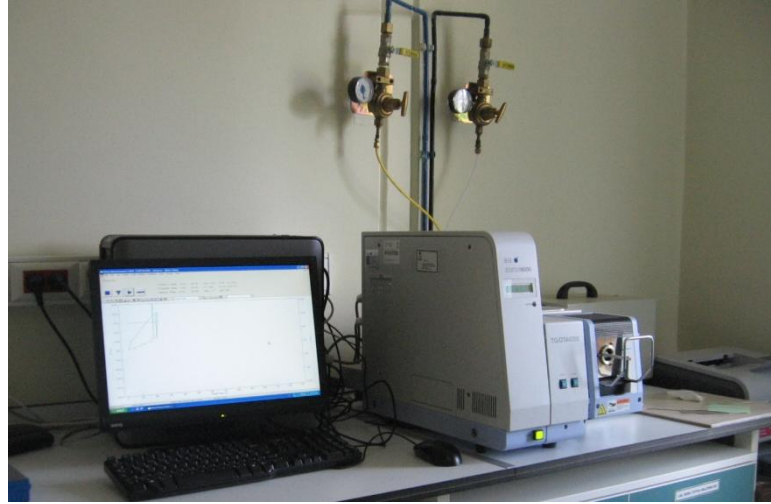
6.2.1.3. Diferansiyel termal analiz (DTA)

Diferansiyel Termal Analiz (DTA), incelenecek maddeyi sabit bir hızla ısıtırken meydana gelen ekzotermik ve endotermik reaksiyonların görüldüğü sıcaklıkları vermektedir [4]. Ekzotermik reaksiyonlar; organik maddelerin yanması, yüksek sıcaklıklarda yeni fazların oluşumu ve amorf maddelerin kristallenmesi sebebiyle gerçekleşmektedir. Endotermik reaksiyonlar ise; su kayıpları, kristal yapının bozulması ve CO₂ veya SO₃ kayıpları sonucu oluşmaktadır [71].

DTA cihazında analiz, test edilecek madde ile standart inert bir maddenin (kalsine edilmiş kaolen veya α -Al₂O₃) kapalı bir yerde birlikte ısıtılmaları sırasında, aralarındaki ısı farkının kaydedilmesi esasına dayanır [4]. Test maddesinin standart maddeye göre sıcaklık farkının ileride veya geride olması, test maddesi içerisinde oluşan ısıl reaksiyonun ekzotermik veya endotermik olduğunu gösterir. Bu reaksiyonlar, DTA cihazında pikler şeklinde kaydedilmektedir. Metalurjik

sistemlerdeki faz dönüşümlerinde çekirdeklenme ısı alan, kristal büyümesi ise ısı veren bir olay olduğundan, DTA grafiğinde görülen endotermik pik değeri çekirdeklenme sıcaklığı, ekzotermik pik değeri ise kristal büyütme sıcaklığı hakkında fikir sahibi olmamızı sağlar [4].

Camdan cam-seramik malzemeye olan dönüşüm sırasındaki çekirdeklenme ve kristallenme şartlarını ve dolayısıyla uygulanacak ısı işlemleri belirlemek amacıyla Şekil 6.5'te gösterilen SEIKO marka EXSTAR 6300 model DTA cihazı kullanılmıştır. Deneylerde hazır Pyrex tipi borosilikat camı kullanıldığı için ayrıca cam döküm işlemi yapılmamıştır. Borosilikat camı, kırma ve öğütme işlemlerinden geçirilerek yaklaşık 30 µm tane boyutuna sahip toz elde edilmiştir. Cam tozları Pt kroze kullanılarak 10°C/dak ısıtma hızında oda sıcaklığından 900°C sıcaklığa ısıtılmıştır. Ölçüm esnasında referans malzeme olarak α -Al₂O₃ kullanılmaktadır.



Şekil 6.5 : SEIKO marka EXSTAR 6300 model DTA cihazı.

6.2.1.4. Isıl işlem uygulaması

Presleme aşamasının ardından elde edilen çubuk ve silindirik sinterlenmemiş numunelere ısı işlem uygulayarak cam-seramik üretimi çalışması yapılmıştır. Uygulanacak ısı işlemler DTA analizi sonucunda elde edilen grafiklerin yorumlanması ile belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan ısı işlem rejimi; 700°C de 1-3-5 saat bekleme ve 750°C'de 1-3-5 saat bekleme olarak belirlenmiştir. Isıl işlem çalışmaları için ayrıca 650°C, 850°C ve 950°C sıcaklıklarda 1 saat bekleme süresi rejimlerine göre de denemeler yapılmış fakat olumlu sonuçlar alınmadığı için bu sıcaklıklar dikkate alınmamıştır. Isıl işlemler PROTHERM marka elektrikli fırında gerçekleştirilmiştir.

6.2.2. Borosilikat camı/alümina cam-seramiklere yapılan test ve analizler

6.2.2.1. X-Işınları difraksiyon (XRD) analizi

Kontrollü kristalleştirme işlemi için uygulanan ısıtma işlemleri sonucunda elde edilen cam-seramik numunelere, ısıtma işlem sıcaklığı ve bekleme sürelerine bağlı olarak oluşan fazların tespit edilmesi için x-ışınları analizleri yapılmıştır. Yapılan analizlerde, ince toz haline getirilen cam-seramik numunelerin x-ışınları difraktometresinde CuK_α radyasyonu kullanılarak difraksiyon paternleri elde edilmiştir. Difraksiyon paternleri üzerinde 2θ açısına karşılık gelen tüm kristal pikleri PDF kartları ile karşılaştırılarak mevcut fazlar tespit edilmiştir. X-ışını analizleri PANALYTICAL XPERT PRO MPD model XRD cihazında yapılmıştır.

6.2.2.2. Yoğunluk, % su emme ve % porozite ölçümü

Cam ve cam-seramiklerinin yoğunluk ölçümleri Arşimet prensibine göre, aşağıda verilen denklem yardımıyla yapılmıştır. Yoğunluk ölçümü deneylerinde, saf su kullanılmış ve yoğunluğu 1 g/cm^3 olarak alınmıştır.

$$\text{Yoğunluk} = W_a / (W_c - W_b) d_s \quad (6.1)$$

Burada,

W_a = kuru ağırlık (g)

W_c = sıvıdan çıkarılıp ıslak bezle kabaca kurulan numune ağırlığı (g)

W_b = sıvı içerisindeki ağırlık (g)

d_s = sıvının yoğunluğu (g/cm^3)'dur.

% porozite hesabı için kullanılan formül;

$$\% \text{ Porozite} = (W_c - W_a) / (W_c - W_b) 100 \quad (6.2)$$

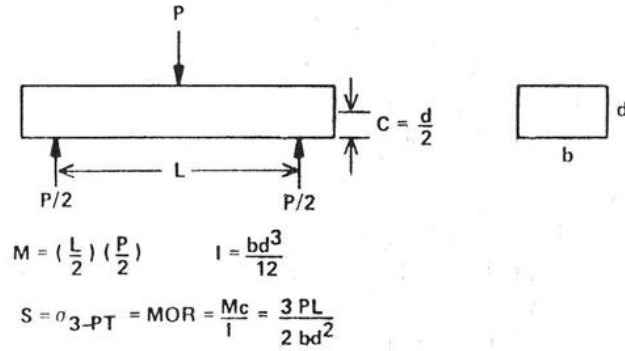
% su emme hesabı için kullanılan formül;

$$\% \text{ Su emme} = (W_c - W_a) / W_a \quad (6.3)$$

6.2.2.3. 3 Nokta eğme mukavemeti ölçümü

Bir malzemenin uygulanan kuvvetlere karşı gösterdiği tepki, mekanik davranış olarak tanımlanmaktadır. Bu davranış, değişik tür zorlamalar altında oluşan gerilme ve şekil değiştirmeleri ölçerek ve gözleyerek saptanmaktadır. Malzemenin iç yapısında kalıcı değişim veya kırılma oluşturan herhangi bir gerilme sınırı mukavemet olarak tanımlanır. Mukavemet ve sertlik gibi sınır gerilmelerle ilgili özellikler iç yapıya ve deney koşullarına büyük ölçüde bağlıdır. Eğme deneyleri

genellikle gevrek malzemelere uygulanır. Eğme deneyi düzeneği basit olup kolay uygulanabilir ve az bir kuvvetle parça kırılır. Bu tür malzemelere çekme deneyi uygulamak oldukça zordur [72]. Seramik malzemelerin mukavemeti genellikle eğme testi ile belirlenmektedir. Test numunesi, dairesel, kare veya dikdörtgen kesitli çubuklar olup tüm uzunluk boyunca sabit boyutlardadır. Eğme testi, aynı zamanda çekme ve basma mukavemeti testlerinin yapıldığı cihazda yapılabilmektedir. Eğme mukavemeti, kırılma anında maruz kaldığı en yüksek çekme gerilimi olarak tanımlanmakta olup modulus of rupture (MOR) ile temsil edilmektedir. 3 nokta eğme test düzeneği ve gerilimin dağılımı Şekil 6.6'da verilmiştir [73].



Şekil 6.6 : 3 nokta eğme test düzeneği ve ilgili bağıntılar.

Üretilen borosilikat camı/alümina kompozit numunelerinin 3 nokta eğme mukavemeti değerleri çekme ve basma mukavemeti testleri için de kullanılmakta olan ZWICK marka Z250 SN5A model cihazda ölçülmüştür. Kullanılan test numuneleri dikdörtgen kesitli çubuk numuneler olup bunlar 700°C ve 750°C'lerde 1, 3 ve 5'er saat bekleme süreleri uygulanarak sinterlenen numunelerden seçilmiştir. Numune miktarı her ısıl işlem uygulamasından 3'er adet olarak seçilmiş olup ortalama alınmıştır. Cihazın kendi yazılımı aracılığıyla eğme mukavemeti değerleri MPa cinsinden otomatik olarak elde edilmiştir. Cihazın yazılımının özelliği gereği elastik modül değerleri de otomatik olarak hesaplanmakta olup sonuçlar kısmında GPa cinsinden belirtilmiştir.

6.2.2.4. Mikrosertlik ölçümü

Sertlik deneyinde sert bir nesne malzeme yüzeyine batırılmak istendiğinde, malzemenin gösterdiği direnç ölçülmektedir. Vickers ve Knoop deneyleri mikrosertlik deneyleridir. Bu deneylerde çok küçük izler oluşturulur. Bu izler ancak mikroskop desteği ile ölçülebilmektedir. Sertlik değerleri, malzemelerin birbiriyle karşılaştırılmasında, üretim özelliklerinin, ısıl işlem, kalite kontrol ve diğer malzeme özelliklerinin belirlenmesinde kullanılır. Mikrosertlik deneyi olan Vickers ve Knoop deneylerinde iz bırakmak amacıyla elmas piramitler kullanılmaktadır. Vickers

özellikle sert malzemelere uygulanırken Knoop bütün numunelere uygulanabilmektedir ve yük miktarları sırasıyla 10 kg ve 500 g'dır [74].

Bu tezin deneysel çalışmalar kısmında sertlik ölçümleri Şekil 6.7'da gösterilen Zwick marka ZHV10 model cihazda yapılmıştır. Vickers deneyi uygulandığında numune yüzeyinde yeterli nitelikte iz alınamadığından Knoop mikrosertlik yöntemi tercih edilmiştir. Buna göre, cam-seramik numuneler üzerinde belirli bir yük ile uygulanan elmas piramit ucun bıraktığı köşegen izler ölçülerek yaklaşık değerler bulunmuştur. Sertlik ölçümleri için numuneler hazırlanırken standart metalografik yöntemler kullanılmıştır. Buna göre; çelik kalıplarda epoksi reçineye gömülen numuneler zımparalanıp, kadife çuhada Al_2O_3 çözeltisi ile parlatılarak hazırlanmıştır. Üretilen borosilikat camı/alümina numunelerinin Knoop mikrosertlik değerleri Çizelge 7.3'de verilmiştir.



Şekil 6.7 : Zwick marka ZHV10 model mikrosertlik cihazı.

6.2.2.5. Dilatometre analizleri

Malzemede sıcaklık arttıkça enerji alan atomların titreşerek hareket etmesi sonucu malzemenin boyutlarında her ΔT kadarlık artışa karşılık Δl kadarlık bir boyutsal değişim gerçekleşmektedir. Isıl genleşme olarak ifade edilen bu değer $\alpha = (l/l) \times (\Delta T / \Delta l)$ formülü ile hesaplanmaktadır. Bu değer, o malzemenin ilgili sıcaklık aralığındaki boyutsal genleşme katsayısını vermektedir [72,74]. Bu değer özellikle LTCC altlık malzemeleri için önemli bir parametredir. Örneğin LTCC malzemesi, içerisinde ince elektrik bağlantıları içeren devre kartlarının yapımında kullanıldığında elektrik teli içeren devrelerin boyutlarını kontrol etmek önemli olduğundan boyutsal değişimlerin

kontrolünün yapılabilmesi gerekmektedir [1]. Bu nedenle üretilen cam-seramik malzemelerin ısı genleşme ölçümleri yapılmış ve katsayıları belirlenmiştir. Ölçümler yüksek sıcaklıkta çalışma aralığına sahip NETZSCH DIL 402C marka dilatometre cihazında (Şekil 6.8) yapılmıştır.



Şekil 6.8 : Dilatometre ısı genleşme ölçüm cihazı.

Borosilikat camı/alümina grubuna ait analiz sonuçları Çizelge 7.4’de verilmiştir. Üretilen ısı işlem görmüş çubuk şeklindeki cam-seramik numuneler kesilip her iki kesiti birbirine paralel olacak şekilde düzeltildikten sonra dilatometre cihazının ölçüm bölümüne yerleştirilmiştir. İlgili yazılım programında ısı genleşme analizi için belirlenen rejim girildikten sonra analiz gerçekleştirilmiştir. Dilatometre analizi için belirlenen rejimler aşağıdaki gibidir.

Borosilikat cam numunelerin ısı genleşme özellikleri için 10°C/dak ısıtma hızı ile 20-900°C aralığında ısı işlem uygulanmıştır. Cam-seramik numuneler için 10 °C/dak ısıtma hızı ile 20-600°C arasında bir ısı işlem uygulanmıştır.

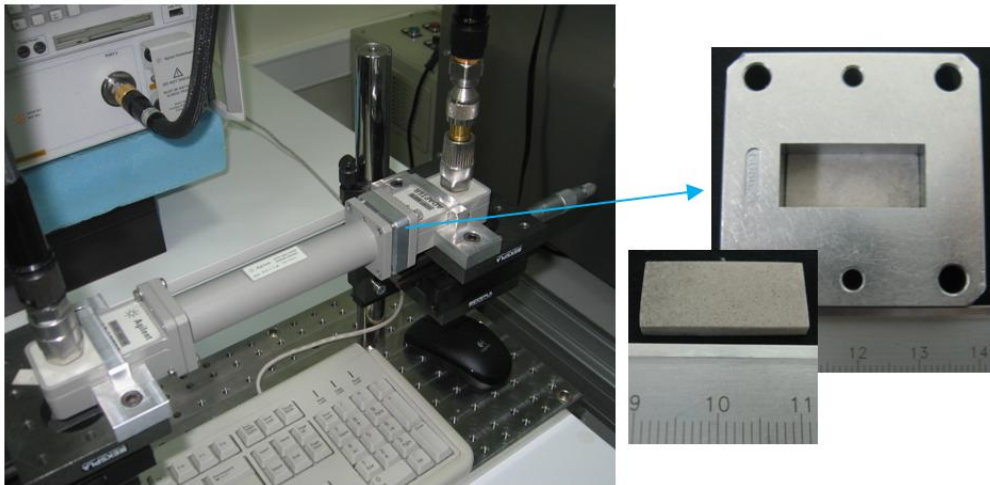
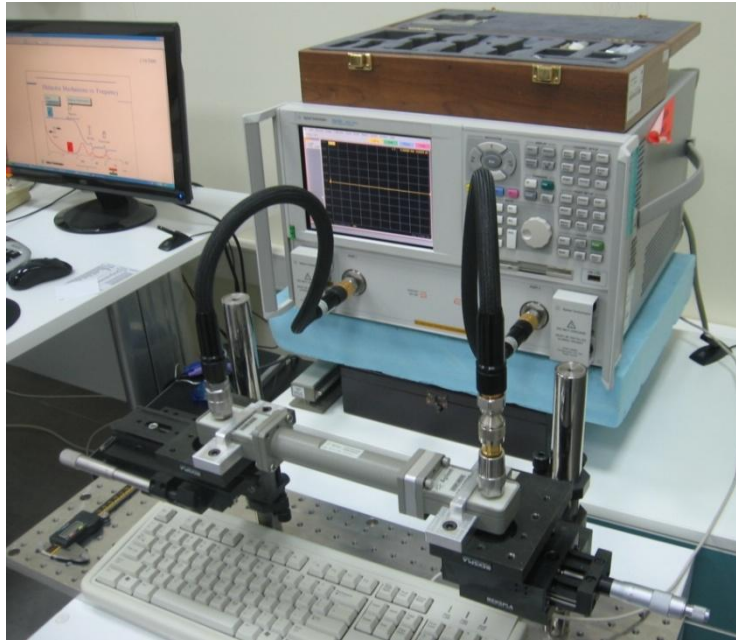
6.2.2.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri

Bir malzemenin mikroyapı incelemeleri genellikle o malzemede mevcut fazları, fazların miktarları, kristal mi amorf yapıda mı olduğu, porozite ve/veya çatlak içerip içermediği, içerdiği tanelerin şekli, miktarı, boyutu ve elementel olarak analizi gibi birçok bilgiyi edinmek amacıyla yapılmaktadır. Malzemenin karakterizasyonunda en önemli adımlardan biridir. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen cam-

sermiklerin kırık yüzeyleri Au ile kaplanarak mikroyapıları JEOL marka 6335F model taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir.

6.2.2.7. Elektriksel özelliklerin ölçümü

LTCC malzemeleri için dielektrik sabiti kritik parametrelerden biridir. Elektrik devrelerinde yalıtkan olarak kullanılacak malzemelerin özgül direnci ile dielektrik mukavemeti yüksek, dielektrik sabiti küçük dolayısıyla dielektrik kayıp düşük olmalıdır [72]. Üretilen BA grubu cam-seramiklerin dielektrik özelliklerinin belirlenebilmesi için Malzeme Enstitüsü'ne bağlı olan Uluslararası Yüksek Teknoloji Laboratuvarı (UYTL) kapsamında bulunan 85071E Agilent Material Measurement Software ile ölçümler yapılmıştır. Ölçüm sistemi ile ilgili fotoğraflar Şekil 6.9'da verilmiştir.



Şekil 6.9 : 85071E Agilent Material Measurement Software.

6.2.2.8. Isıl iletkenlik ölçümü

Isıl iletkenlik K, ısının bir malzeme boyunca transfer hızıdır. İletkenlik bir sıcaklık gradyanı $\Delta T/\Delta x$ var olduğunda her saniyede verilen bir A alanı boyunca transfer olan ısı Q ile orantılıdır.

$$\frac{Q}{A} = K \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (6.4)$$

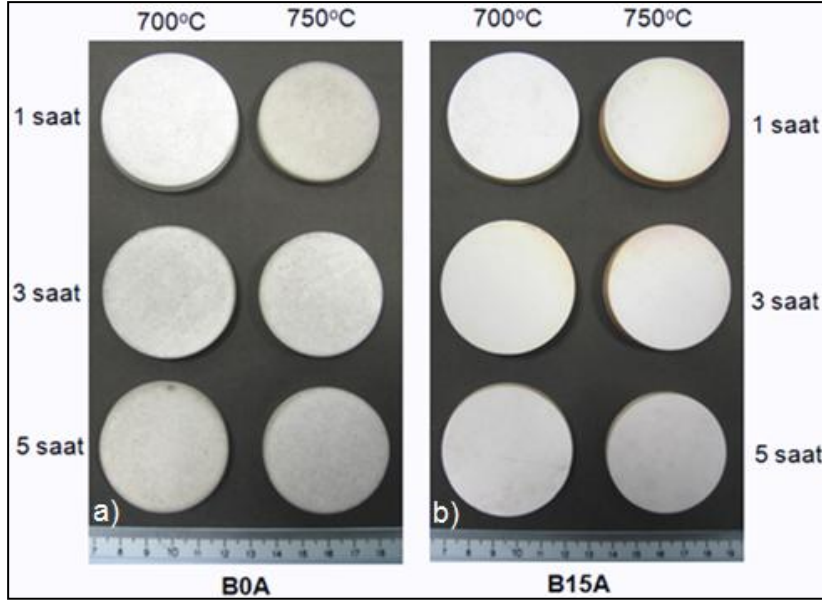
Seramiklerde veya yalıtkan malzemelerde ısı transferinden kafes titreşimleri veya fononlar sorumludur. Bu malzemelerde enerji aralığı, yüksek sıcaklıklar hariç pek çok elektronun iletim bandına uyarılması için çok büyüktür. Normal olarak seramikler yüksek sıcaklıklarda yüksek enerji fononlarından ve bazı elektronik katkılardan dolayı daha yüksek ısı iletkenliklere sahiptir. Sıcaklık arttıkça ısı iletkenlik değerleri de artmaktadır.

Çeşitli faktörler seramiklerin ısı iletkenliğini etkiler. Sıkı paket yapılı, düşük yoğunluklu ve yüksek elastik modüllü malzemeler yüksek ısı iletkenliğe katkıda bulunan yüksek enerji fononları üretir. Kristal katılar, amorf yapılı ve camsı benzerlerinden daha yüksek iletkenliğe sahiptir. Çünkü fononların daha az saçılması meydana gelir. Yüksek miktarda gözenekli yapılar daha iyi bir yalıtkanlık gösterir [74].

Üretilen cam-seramiklerin ısı iletkenlik değerleri Şekil 6.10'de gösterilen Flash Line marka FOX50 model ısı iletkenlik cihazında 25°C ve 100°C'ler için ölçülerek belirlenmiştir. LTCC altlık malzemelerin kullanım şartları dikkate alınarak her iki sıcaklıkta da ölçüm gerçekleştirilmiştir. Isıl iletkenlik ölçümü yapılan BA grubu numunelerden bazıları Şekil 6.11'da gösterilmiştir.



Şekil 6.10 : Flash Line FOX50 ısı iletkenlik cihazı.



Şekil 6.11 : a) B0A ve b) B15A kodlu cam-seramik numunelerinden bazı örneklerin görünümü.

6.3. CMS ve CMST Cam-Seramik Sistemi

6.3.1. Cam üretimi

CaO-MgO-SiO₂ (CMS) cam-seramik sisteminde ürün elde edebilmek için cam-seramiğin türetileceği ana cam aynı şekilde CMS esaslı olacak şekilde reçetelendirilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan kodların açılımı Çizelge 6.2’de verilmiştir.

Çizelge 6.2 : Üretilen camlara ait kodlar ve açıklamalar.

Kod	Açıklama
CMS1	CaO-MgO-SiO ₂ (CMS) esaslı cam karışımı
CMS1T5	CaO-MgO-SiO ₂ (CMS) esaslı cam ve ağırlıkça % 5 TiO ₂ çekirdeklendirici karışımı
CMS1T10	CaO-MgO-SiO ₂ (CMS) esaslı cam ve ağırlıkça % 10 TiO ₂ çekirdeklendirici karışımı

6.3.1.1. Hammaddeler ve cam karışımının hazırlanması

CMS sistemi, ilave olmaksızın kendiliğinden kristallenebilen cam-seramik sistemi olduğundan deneysel çalışmaların ilk aşamasında çekirdekleştirici ilavesi olmadan cam harmanı hazırlanmıştır. Daha sonra harmana % 5 ve % 10 oranlarında TiO₂ ilave edilerek çekirdekleştiricinin sistemin kristalleşmesi üzerine ayrıca etkisi olup olmadığı incelenmiştir. Üretilen camların kimyasal bileşimleri % ağırlıkça olarak

Çizelge 6.3’de verilmiştir. CMS1, CMS1T5 ve CMS1T10 kodlu camların üretimi için kullanılan hammaddeler; kuvars (SiO_2), dolomit ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), kalsit (CaCO_3), borik asit (H_3BO_3), sodyum karbonat (Na_2CO_3) ve TiO_2 ’dir. Kalsit ve borik asit için Merck firmasına ait ürün kullanılırken, sodyum karbonat için Fisher Scientific Company ürünü kullanılmıştır.

Çizelge 6.3 : Üretilen camların % ağırlıkça bileşimleri.

Hammaddeler	% Ağırlıkça Bileşimler		
	CMS1	CMS1T5	CMS1T10
SiO_2	40	40	40
CaO	30	30	30
MgO	15	15	15
B_2O_3	10	10	10
Na_2O	5	5	5
Toplam	100	100	100
TiO_2	-	5	10

Toz hammaddelere herhangi bir öğütme işlemi uygulanmamış olup orijinal tane boyutlarında kullanılmıştır. Cam hammaddelerin tane boyutu ölçümleri MALVERN marka MSX model tane boyut ölçüm cihazı ile yapılmıştır. Kullanılan toz hammaddelerin tane boyut analizi sonuçları Çizelge 6.4’de verilmiştir.

Çizelge 6.4 : Kullanılan hammaddelerin tane boyut analizi sonuçları.

Hammadde	Tane boyut aralığı (μm)
Dolomit	50-100
TiO_2	0.5-2
CaCO_3	1-15
Kuvars	5-50

CMS esaslı camların eldesi için yukarıda belirtilen hammaddeler, reçeteye göre belirli oranda karıştırılarak cam harmanı hazırlanmıştır.

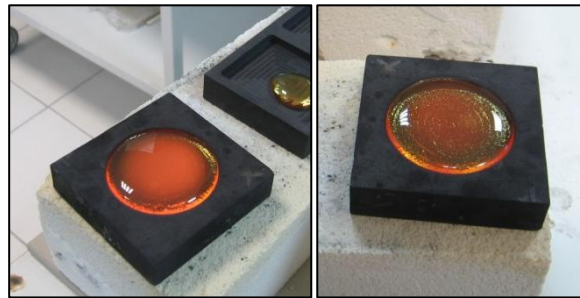
6.3.1.2. Cam ergitme

Çizelge 6.3’de verilen oranlara kimyasal bileşime göre uygun miktarlardaki cam hammaddeleri tartılarak üç farklı bileşimde harman hazırlanmıştır. Hammaddelerden homojen karışımlar elde etmek için toz karışımı 15 dakika turbuloda karıştırılmıştır.

Karışım tozlarına ait XRD paternleri EK A'da verilmiştir. Hazırlanan karışım platin potaya yüklenerek Şekil 6.12'de verilen PROTHERM marka elektrikli ve asansörlü cam fırınında eritmeye tabi tutulmuştur. Cam karışımı için uygulanan eritme rejimi, 10°C/dak hızla 1450°C'ye çıkış ve bu sıcaklıkta 3 saat bekleme olarak belirlenmiştir. Cam hammaddelerinden ve ısı işlem nedeniyle ortaya çıkan reaksiyonlardan kaynaklanabilecek gazların çıkışı için bekleme süresi uzun tutularak rafinasyon sağlanmıştır. Bu sayede gaz çıkışları tamamlanarak homojen ve gaz kabarcığı içermeyen cam ürünler elde edilmiştir. Ergiyen cam, önceden ısıtılmış grafit kalıplara dökülerek şekillendirme ve cam eldesi sağlanmıştır. Camın (Şekil 6.13), döküm esnasında oluşan iç gerilmelerden dolayı çatlamasını önlemek için, ön ısıtma yapılmış fırında 600°C'de 1 saat gerilim giderme ısı işlemine (tavlama) tabi tutularak fırın içinde soğumaya bırakılmıştır.



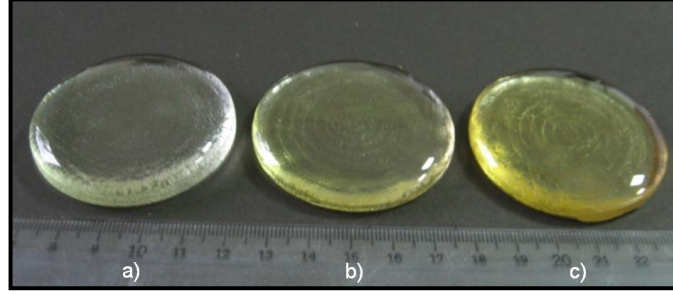
Şekil 6.12 : Asansörlü cam fırınında cam eritme ve grafit kalıba cam dökümü.



Şekil 6.13 : Grafit kalıba dökümü yapılan cam eriyiğin tavlama fırınına konmadan önceki görünüşleri.

CMS1, CMS1T5 ve CMS1T10 kodlu cam bileşimlerinden asansörlü cam fırınında cam eritme ve rafinasyon işlemi gerçekleştikten sonra eriyik, grafit kalıba dökülmüş (Şekil 6.13) ve çok yüksek sıcaklıktaki cam kütlenin bir miktar dışarıda soğuması için

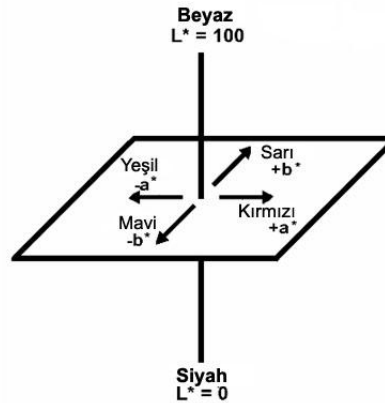
beklenmiştir. Tam soğuma gerçekleşmeden ve cam ısı şoka uğramadan tavlama fırınına yüklenmiştir.



Şekil 6.14 : Üretilen ve kalıba dökümü yapılan CMS kodlu cam numunelerinin görünümü a) CMS1, b) CMS1T5, c) CMS1T10.

CMS1 kodlu cam numunesi şeffaf renkte saydam bir cam ürünü olarak elde edilmiştir. TiO_2 ilavesi yapıldıktan sonra, camın renginde TiO_2 miktarının artışına bağlı olarak açık sarıdan koyu sarıya doğru bir geçiş görülmüştür. Camlarda opaklık görülmemiştir. Tam olarak ergime, camlaşma sağlanmıştır. Üretilen camların görünüşleri Şekil 6.14’de verilmiştir.

Elde edilen camlara renk ölçümü yapılmış olup sonuçlar Çizelge 6.5’da verilmiştir. Ölçümler X-Rite (portatif) SP64 model Renk Ölçüm Spektrofotometre cihazında parlaklık dereceleri (L), a ve b değerleri (CIE $L^*a^*b^*$) ASTM E313-05 standardına göre yapılmıştır. Yansıma verileri, d/8 geometride, 400-700 nm dalga boyu aralığında 10 nm dalga boyu aralıklarla ölçülmüştür. Renk ölçüm analizleri numune üzerinde 4 mm çapa sahip alanda gerçekleştirilmiştir. Judd Hunter tarafından geliştirilen CIELAB Commission Internationale de l’Éclairage-The International Commission on Illumination) renk skalasında (Şekil 6.15), L parlaklığı göstermekte olup, L=0 siyah ve L=100 beyaza karşılık gelmektedir. +a değeri kırmızılığı, -a değeri yeşilliği, +b değeri sarılığı ve -b değeri maviliği göstermektedir.



Şekil 6.15 : CIELAB renk skalası.

Çizelge 6.5 : Renk ölçüm sonuçları.

Kod	L	a	b
CMS1	74.38	- 1.75	5.22
CMS1T5	73.15	2.08	11.44
CMS1T10	70.96	- 1.61	21.69

Üretilen CMS kodlu camların parlaklık ölçümü sonuçları ise Çizelge 6.6'da verilmiştir. Parlaklık ölçümleri, Picogloss marka 503 model cihaz ile yapılmıştır.

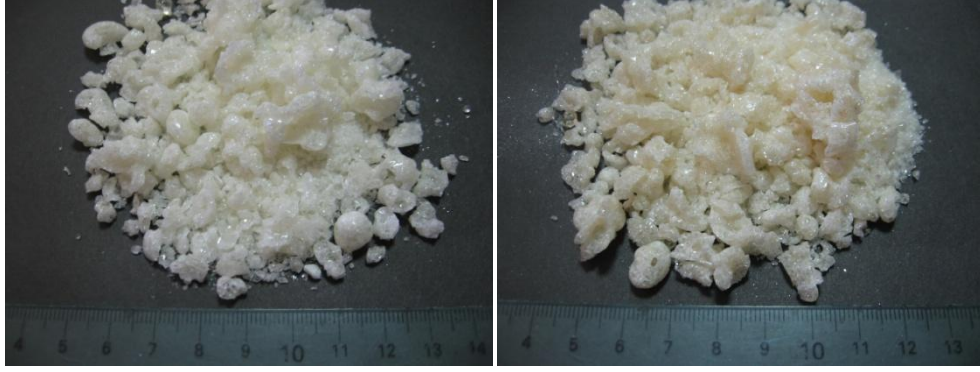
Çizelge 6.6 : Parlaklık ölçüm sonuçları.

Numune Kodu	Gloss Unit		
	20°	60°	85°
CMS1	79.6	102	60.8
CMS1T5	109	107	50.7
CMS1T10	102	115	72.8

Kodlara göre hazırlanan her bir cam eriyikten, grafit kalıba dökülmesinin yanı sıra, kolay öğütülebilir olması için suya dökümü de yapılarak frit hazırlanmıştır. Soğuk su dolu çelik bir behere fırından çıkartılan cam eriyik boşaltılarak frit oluşumu sağlanmıştır. Frit numunesinin döküm şekli ve elde edilen CMS1 kodlu frit numunesinden bir görünüm Şekil 6.16'de verilmiştir. Şekil 6.17'de ise CMS1T5 ve CMS1T10 kodlu fritlerin fotoğrafları verilmiştir.



Şekil 6.16 : Cam eriyiğın suya dökümü ve elde edilen CMS1 kodlu fritin görünümü.



Şekil 6.17 : a) CMS1T5 ve b) CMS1T10 kodlu fritlerin görünümü.

TiO₂ katkısının artışı ile doğru orantılı olarak ortaya çıkan sarı renk tonunda artış fritlerde de görülmüştür.

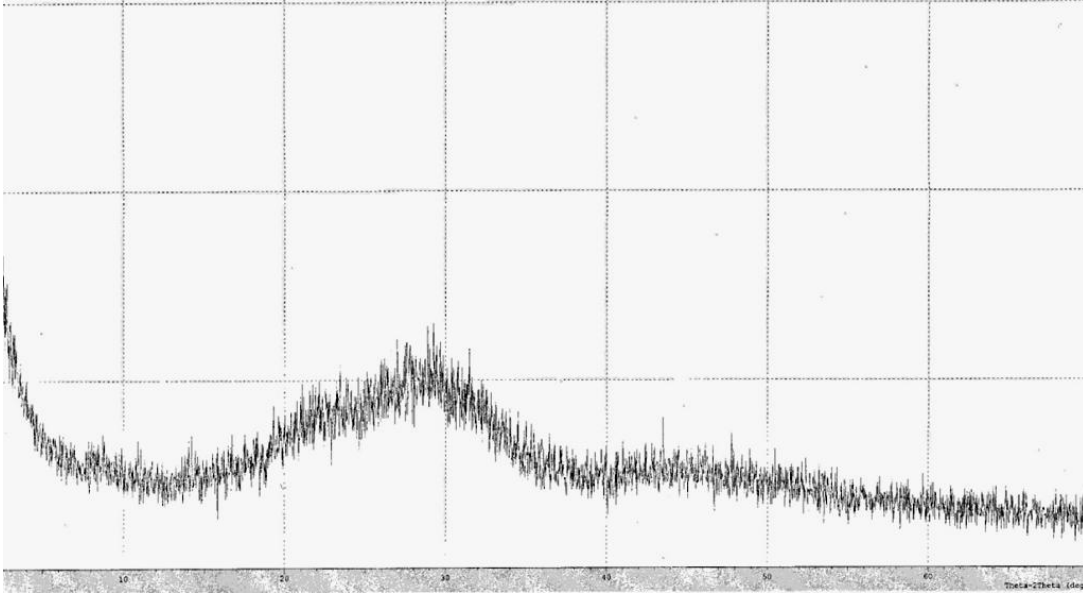
6.3.2. Üretilen camlara yapılan test ve analizler

6.3.2.1. Tane boyut analizi

Üretilen fritler, presleme öncesi uygun tane boyutuna getirilmek için öğütülmüştür. Öğütülen frit tozları için tane boyut analizi ölçümleri MALVERN MASTERSIZER-X marka cihazda yapılmıştır. CMS1 kodlu frit tozunun tane boyutu 25-30 µm, CMS1T5 kodlu frit tozu tane boyutu 13-20 µm ve CMS1T10 kodlu frit tozu tane boyutu 20-26 µm civarında ölçülmüştür.

6.3.2.2. X-Işınları difraksiyon (XRD) analizi

Üretilen camlara PANALYTICAL XPERT PRO MPD model XRD cihazında faz analizleri yapılmış olup her bir cam numunesinin tamamen amorf yapıya sahip olduğu görülmüştür. CMS1 kodlu cam numunesine ait XRD paterni Şekil 6.18'de verilmiştir.

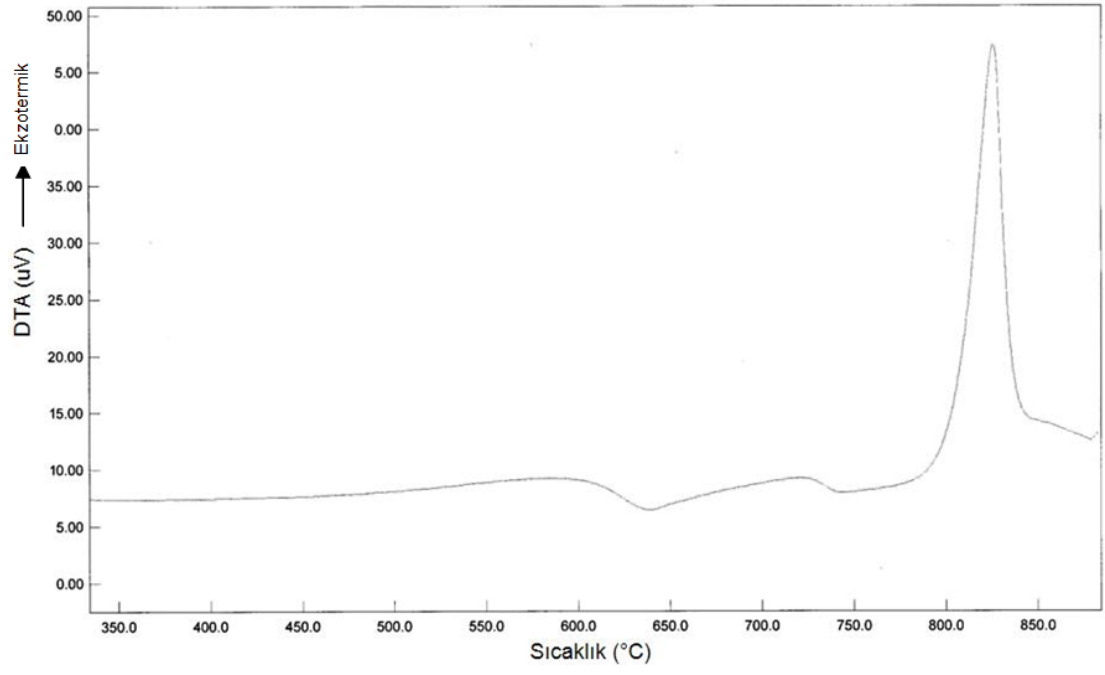


Şekil 6.18 : CMS1 cam numunesine ait XRD paterni.

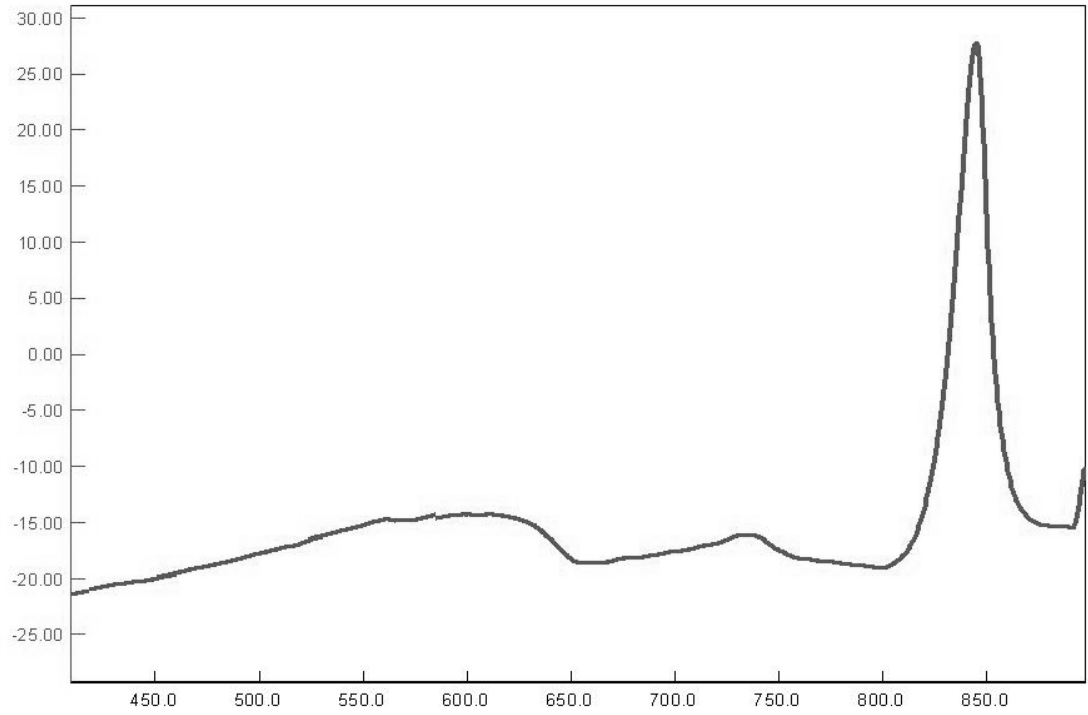
6.3.2.3. Diferansiyel termal analiz (DTA)

Üretilen camların, cam-seramik malzemeye dönüşümü için gereken çekirdeklenme ve kristallenme şartlarını, dolayısıyla ısıtma şartlarını belirlemek amacıyla Şekil 6.5'te gösterilen SEIKO marka EXSTAR 6300 model DTA cihazı kullanılmıştır. DTA çalışmaları için grafit kalıp yerine soğuk suya dökülerek elde edilen frit numunelerinin RETSCH marka bilyalı değirmende öğütülmesi ile elde edilen toz malzemeden numune alınmıştır. Bu tozlar 10°C/dak ısıtma hızında oda sıcaklığından 900°C sıcaklığa ısıtılmıştır.

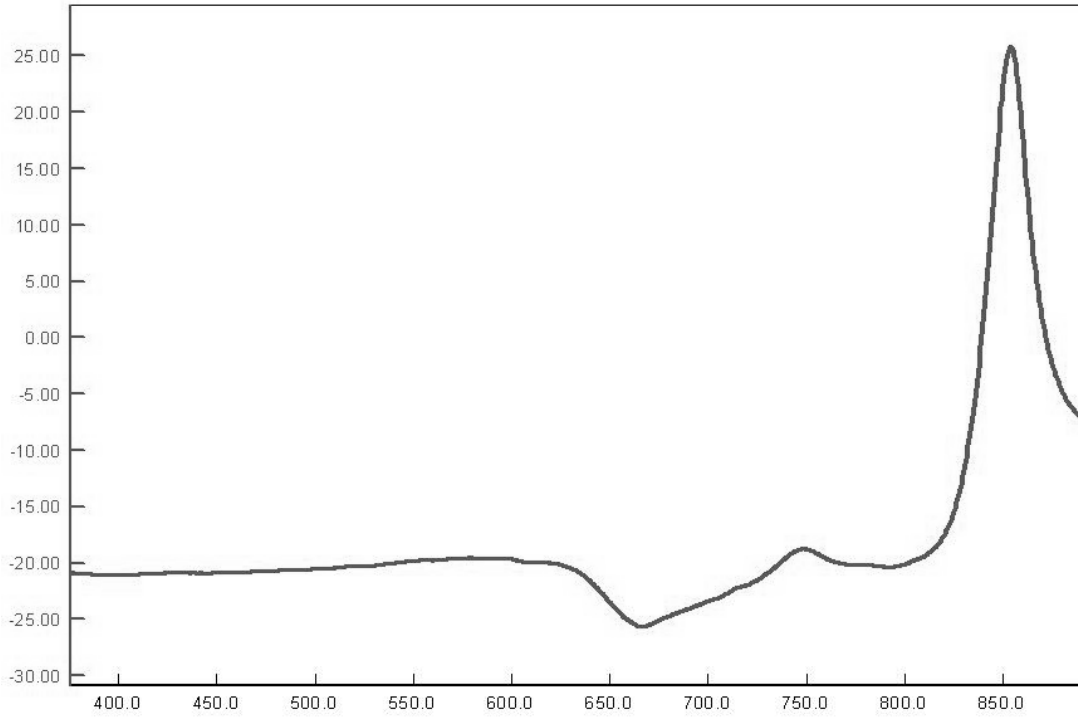
CMS ve CMST kodlu cam numunelerine, çekirdeklenme ve kristalleşme davranışının belirlenebilmesi için yapılan DTA analizi sonuçları sırasıyla Şekil 6.19 ve Şekil 6.21'de verilmiştir.



Şekil 6.19 : CMS1 cam numunesine ait DTA grafiği.



Şekil 6.20 : CMS1T5 cam numunesine ait DTA grafiği.



Şekil 6.21 : CMS1T10 cam numunesine ait DTA grafiği.

Camların DTA analizi sonucu elde edilen grafiklerden belirlenen kritik sıcaklıkları aşağıda Çizelge 6.7’te verilmiştir.

Çizelge 6.7 : Camların DTA ile belirlenen T_g ve T_p sıcaklıkları.

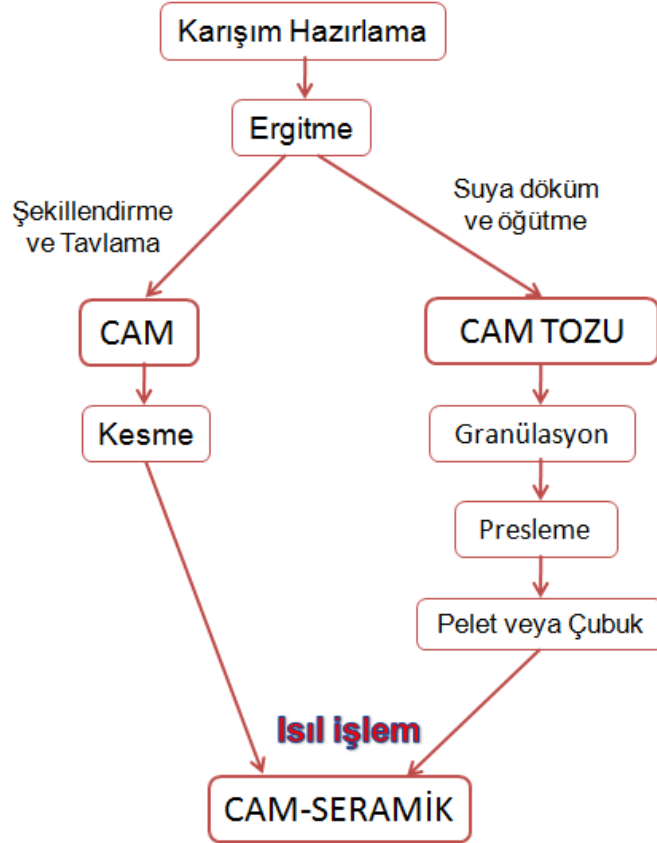
Cam Kodu	T _g (°C)	T _{p1} (°C)
CMS1	638	825
CMS1T5	655	842
CMS1T10	662	850

6.3.2.4. Dilatometre analizleri

CMS esaslı cam ve cam-seramiklerin ısı genleşme analizleri, yüksek sıcaklıkta çalışma aralığına sahip NETZSCH DIL402C marka dilatometre cihazında yapılmıştır. Isıl genleşme analizleri, 1450°C’de 3 saat bekletme rejimi uygulanarak ergitilen ve grafit kalıba dökümü yapıldıktan hemen sonra iç gerilmeleri gidermek amacıyla 600°C’de tavlanan cam numunelerinden ISOMET kesme cihazında kesilen 25 mm uzunluğundaki dikdörtgenler prizması şeklindeki örnekler yapılmıştır. Cam numunelerin ısı genleşme özellikleri için 10°C/dak ısıtma hızı ile 20-900°C aralığında ısı işlem uygulanmıştır.

6.3.3. CMS ve CMST sistemine sahip cam-seramik üretimi

Deneysel çalışmalar kapsamında cam-seramik üretimi için toz yöntemi ile cam-seramik üretim esası uygulanmıştır. Eriyik haldeki cam, grafit kalıp yerine suya dökülerek frit haline getirilmiş, öğütüldükten sonra granüle edilerek kuru presleme yoluyla kompakt numune elde edilmiştir. Son olarak, bu kompakt numunelere ısıtma işlemi uygulanarak cam-seramik elde edilmiştir. Şekil 6.22’de cam-seramik üretim prosesine ait akım şeması görülmektedir.



Şekil 6.22 : Cam-seramik üretimi akım şeması.

Üretilen CMS1, CMS1T5 ve CMS1T10 kodlu camların kristallenme davranışlarını belirlemek amacıyla yapılan DTA analizi sonuçları dikkate alınarak cam-seramik üretiminde kullanılacak ısıtma işlem rejimleri belirlenmiştir. Bu ısıtma işlemleri; 700°C de 1-3-5 saat bekleme ve 750°C’de 1-3-5 saat bekleme şeklinde olup ısıtma hızı 2°C/dak’dır. Isıtma işlemleri elektrikli PROTHERM fırında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen cam-seramik numunelere çeşitli test ve analizler yapılarak sonuçlar değerlendirilmiştir.

6.4. Üretilen Cam-Seramiklere Yapılan Test ve Analizler

6.4.1. X-Işınları difraksiyon (XRD) analizi

Kontrollü kristalleştirme işlemi için uygulanan ısıtma işlemleri sonucunda elde edilen cam-seramik numunelere, ısıtma işlem sıcaklığı ve bekleme sürelerine bağlı olarak oluşan fazların tespit edilmesi için x-ışınları analizleri yapılmıştır. Yapılan analizlerde, ince toz haline getirilen cam-seramik numunelerin x-ışınları difraktometresinde CuK_α radyasyonu kullanılarak difraksiyon paternleri elde edilmiştir. Difraksiyon paternleri üzerinde 2θ açısına karşılık gelen tüm kristal pikleri PDF kartları ile karşılaştırılarak mevcut fazlar tespit edilmiştir. X-ışını analizleri PANALYTICAL XPERT PRO MPD model XRD cihazında yapılmıştır.

6.4.2. Yoğunluk, % su emme ve % porozite ölçümü

CMS1, CMS1T5 ve CMS1T10 kodlu cam-seramiklerin yoğunluk, % porozite ve % su emme gibi fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi için Arşimet prensibi kullanılmıştır. Deney sonucunda elde edilen veriler Bölüm 6.2.2.2’de verilen formülde yerine konularak yoğunluk, % porozite ve % su emme değerleri her numune için hesaplanmıştır.

6.4.3. 3-Nokta eğme mukavemeti ölçümü

CMS1, CMS1T5 ve CMS1T10 kodlu numunelere ZWICK marka Z250 SN5A model cihazda 3-nokta eğme mukavemeti testi yapılmıştır. Kullanılan test numuneleri dikdörtgen kesitli çubuk numuneler olup bunlar 700°C ve 750°C ’lerde 1, 3 ve 5’er saat bekleme süreleri uygulanarak sinterlenen numunelerden seçilmiştir. Numune miktarı her ısıtma işlem uygulamasından 3’er adet olarak seçilmiş olup ortalama alınmıştır. Cihazın kendi yazılımı aracılığıyla eğme mukavemeti değerleri MPa cinsinden otomatik olarak elde edilmiştir. Cihazın yazılımının özelliği gereği elastik modül değerleri de otomatik olarak hesaplanmakta olup sonuçlar kısmında GPa cinsinden belirtilmiştir.

6.4.4. Mikrosertlik ölçümü

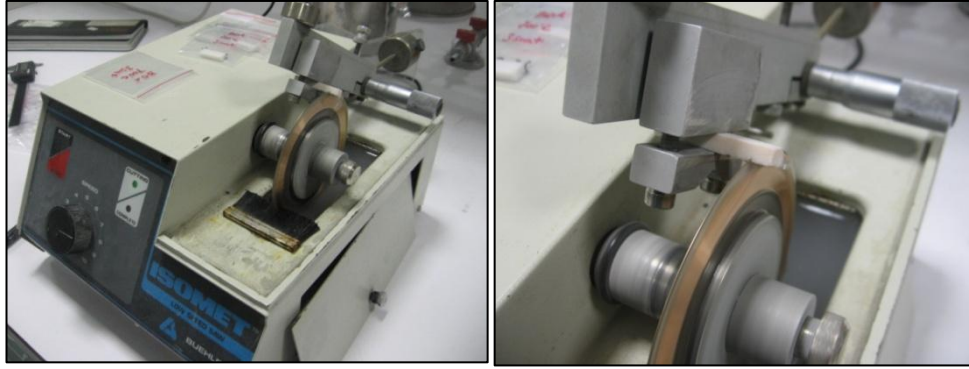
CMS ve CMST kodlu numunelerin sertlik değeri ölçümü için Şekil 6.7’te gösterilen Zwick marka ZHV10 model cihaz kullanılmıştır. Vickers deneyi uygulandığında numune yüzeyinde yeterli nitelikte iz alınamadığından Knoop mikrosertlik yöntemi tercih edilmiştir. Buna göre, cam-seramik numuneler üzerinde belirli bir yük ile uygulanan elmas piramit ucun bıraktığı köşegen izler ölçülerek yaklaşık değerler bulunmuştur. Sertlik ölçümleri için numuneler hazırlanırken standart metalografik

yöntemler kullanılmıştır. Buna göre; çelik kalıplarda epoksi reçineye gömülen numuneler zımparalanıp, kadife çuhada Al_2O_3 çözeltisi ile parlatılarak hazırlanmıştır.

6.4.5. Dilatometre analizleri

CMS esaslı cam-seramiklerin ısı genleşme analizleri, yüksek sıcaklıkta çalışma aralığına sahip NETZSCH DIL 402C marka dilatometre cihazında yapılmıştır.

CMS1, CMS1T5 ve CMS1T10 kodlu bileşimlerden dökülen fritlerin öğütülüp çubuk numune şeklinde preslenip $700^{\circ}C$ 'de 1-3-5'er saat ve $750^{\circ}C$ 'de 1-3-5'er saat bekleme sürelerine göre uygulanan sinterlenme ısı işlemine tabi tutulan cam-seramik numunelere ölçümler yapılmıştır. Bu ürün grubu için de 25 mm uzunluğunda prizma numuneler kullanılmıştır. Numune hazırlanması için kesim işlemi ISOMET cihazında (Şekil 6.23) elmas disk ile yapılmıştır.



Şekil 6.23 : ISOMET seramik kesme cihazı.

Alümina ($\alpha-Al_2O_3$) referans numunesi ile yapılan doğrulamalar baz alınarak ölçümler yapılmıştır. Ürünler için $20-500^{\circ}C$ veya $30-500^{\circ}C$ aralığındaki ısı genleşme katsayıları eğriler üzerinden belirlenerek dikkate alınmıştır. Cam-seramikler için $10^{\circ}C/dak$ ısıtma hızı ile $20-600^{\circ}C$ arasında bir ısı işlem uygulanmıştır.

6.4.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri

Üretilen cam-seramiklerin mikroyapı incelemeleri JEOL 6335F SEM elektron mikroskobu ile yapılmıştır. İncelemeler için her bir numuneden alınan parçaların kırık yüzeyleri Au ile kaplanmıştır. Bu incelemelerden elde edilen SEM görüntülerinden bazıları Şekil 7.58-Şekil 7.63'da verilmiştir.

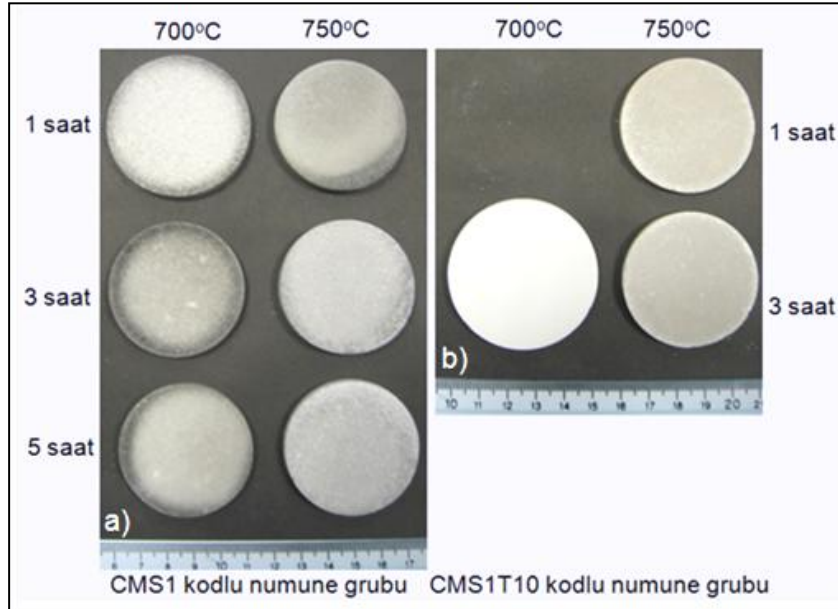
6.4.7. Elektriksel özelliklerin ölçümü

LTCC malzemeleri için dielektrik sabiti kritik parametrelerden biridir. Elektrik devrelerinde yalıtkan olarak kullanılacak malzemelerin özgül direnci ile dielektrik mukavemeti yüksek, dielektrik sabiti küçük dolayısıyla dielektrik kayıp düşük

olmalıdır [72]. CMS esaslı cam-seramiklerin dielektrik özelliklerinin belirlenebilmesi için Malzeme Enstitüsü'ne bağlı olan Uluslararası Yüksek Teknoloji Laboratuvarı (UYTL) kapsamında bulunan 85071E Agilent Material Measurement Software ile ölçümler yapılmıştır. Ölçüm sistemi ile ilgili fotoğraflar Şekil 6.9'da verilmiştir.

6.4.8. Isıl iletkenlik ölçümü

Üretilen cam-seramiklerin ısı iletkenlik değerleri Flash Line marka FOX50 model ısı iletkenlik ölçüm cihazında 25°C ve 100°C'lerde yapılan analiz sonucunda belirlenmiştir. Üretilen LTCC altlık malzemelerinin kullanım şartları dikkate alınarak bu iki sıcaklıkta ölçüm gerçekleştirilmiştir. Isıl iletkenlik ölçümü yapılan CMS1 ve CMS1T10 kodlu cam-seramik numunelerinden bazıları Şekil 6.24'de gösterilmiştir.



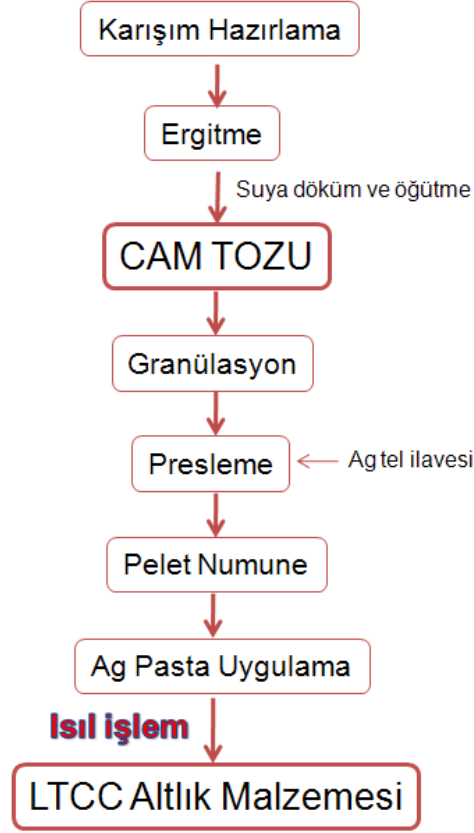
Şekil 6.24 : a) CMS1 ve b) CMS1T10 kodlu cam-seramik numunelerinden bazı örneklerin görünümü.

6.5. Ag İletken Tel ve Pasta Uygulanmış Cam-Seramik Altlıkların Üretimi

Yapılan test ve analizler sonucunda optimum özelliklere sahip olduğu belirlenen cam-seramik altlıklar içerisine Ag tel ve üzerine gümüş metal pasta uygulanmıştır. Altlığın elektriksel özelliklerinin geliştirilmesi için yapılan bu uygulamanın sonunda elde edilen nihai ürünlere çeşitli test ve analizler yapılmıştır.

Optimum özelliklere sahip olduğu belirlenen cam-seramik numunelerden yeniden granüle edilerek içine Ag tel yerleştirildikten sonra preslenen parçalar üzerine ayrıca Ag pasta uygulanmıştır. LTCC malzemelerde sinterlenmemiş bünye üzerine metal pasta uygulandıktan sonra sinterleme işlemi gerçekleştirildiğinden bu çalışmada da preslenen yaş numunelerin üst yüzeyine ince bir tabaka şeklinde gümüş

uygulanmıştır. Akım şeması Şekil 6.25'te verilmiştir. Birlikte pişirim işlemi için daha önceki deneylerde uygun bulunan sinterleme rejimi kullanılmıştır.



Şekil 6.25 : LTCC altlık malzemesi üretimi akım şeması.

Sinterlenmiş olan numunelere çeşitli test ve analizler yapılmıştır.

6.6. Üretilen Altlıklara Yapılan Test ve Analizler

6.6.1. SEM analizleri ve görüntüleri

Üretilen altlık malzemedeki cam-seramik bünynenin mikroyapısı, cam-seramik/Ag arayüzey görünümü SEM ile incelenmiştir.

7. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEME

LTCC uygulamalarında kullanılmak üzere iki ayrı sistemde cam-seramik üretim çalışması yapılmıştır. Bu iki sistemden birincisi borosilikat camı/ Al_2O_3 kompozit sistemi ve ikincisi CaO-MgO-SiO_2 esaslı TiO_2 katkılı CMS cam-seramik sistemidir.

Borosilikat camı/alümina kompozit sisteminde, toz yöntemi ile cam-seramik üretimi esasına dayanarak Pyrex tipi borosilikat camın belirli oranlarda Al_2O_3 katkısı ile karıştırılıp ısıtılarak ısıtılma uygulanması yapılmıştır.

CMS sisteminde ise öncelikle cam üretmek amacıyla ilgili hammaddeler karıştırılmış ve cam fırınında eriyik hale getirilmiştir. Bu eriyiğin bir kısmı kalıba dökülerek şekillendirilirken üretimde kullanılacak kısmı suya dökülüp frit haline getirilmiştir. Cam numunelerine çeşitli testler uygulanmıştır. Suyu dökümü yapılan cam numuneleri toz hale getirildikten sonra ısıtılma uygulaması yapılmıştır.

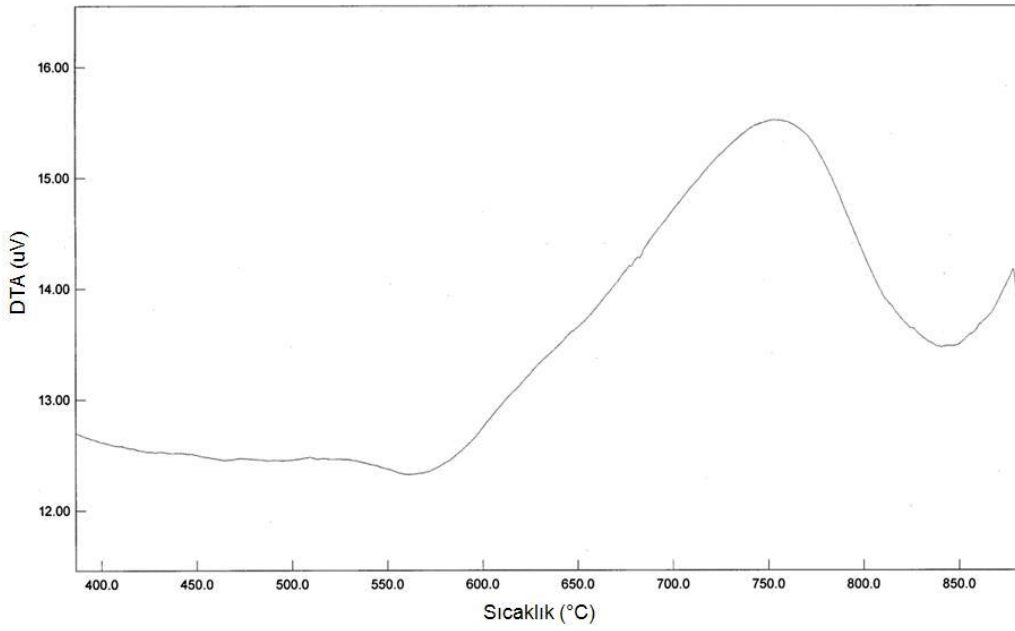
Her iki sistemde üretilmiş cam-seramik numunelerine çeşitli karakterizasyon test ve analizleri yapılarak sonuçlar değerlendirilmiştir. Deneysel sonuçlar ve değerlendirmeler aşağıdaki gibi olup her iki grup için ayrı ayrı adımlar halinde verilmiştir.

7.1. Borosilikat Camı/Alümina Kompozit Sisteminde Elde Edilen Deneysel Sonuçlar

Farklı sıcaklık ve bekleme sürelerine göre ısıtılma tabi tutulmuş numunelerde çeşitli test ve karakterizasyon çalışmaları yapılmış olup detaylar aşağıda verilmiştir.

7.1.1. DTA analizi sonuçları

Borosilikat cam tozuna yapılan DTA analizi sonucunda cam geçiş sıcaklığı (T_g) 570°C ve kristal pik sıcaklığı (T_p) 750°C olarak belirlenmiştir. İlgili DTA grafiği Şekil 7.1'de verilmiştir. DTA grafiğinden belirlenen cam geçiş ve kristal pik sıcaklıkları dikkate alınarak ısıtılma rejimi; 700°C de 1-3-5 saat bekleme ve 750°C 'de 1-3-5 saat bekleme olarak belirlenmiştir.



Şekil 7.1 : B numunesine ait DTA grafiği.

7.1.2. XRD analizi sonuçları

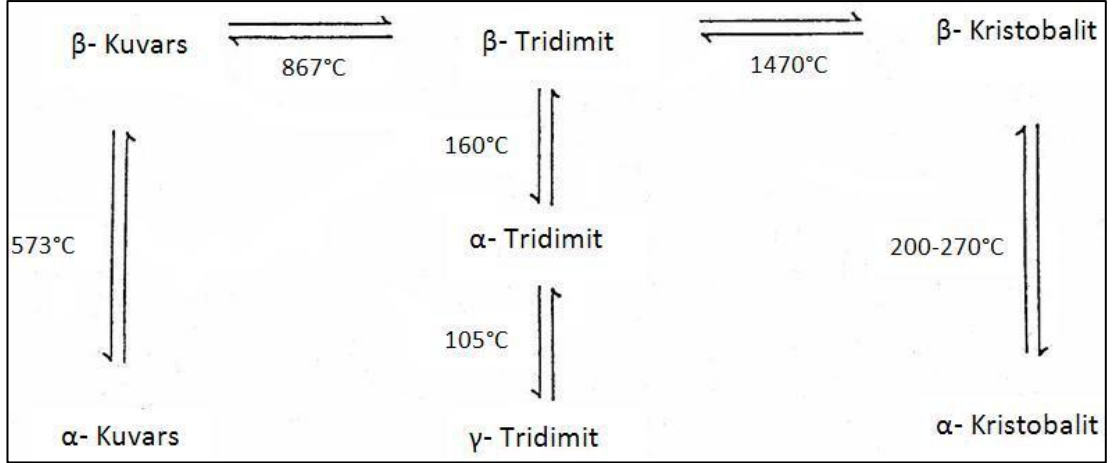
Farklı sıcaklık ve bekleme sürelerine göre ısıtılma tabi tutulmuş numunelere yapılan XRD analizleri ile numunelerdeki mevcut fazlar ve fazların gelişimi incelenmiştir.

Bir malzemeye uygulanan sıcaklık yada basınç değiştiğinde, atomlar arası mesafe ve atomik titreşim seviyesi değişir. Böylece yeni şartlar altında o malzemenin başlangıçtaki yapısı artık kararlı olmayabilir. Dolayısıyla aynı kimyasal bileşime sahip fakat farklı kristal yapılarına sahip malzemeler ortaya çıkabilir. Bu polimorfik yapıların birinden diğerine geçişi (polimorfik dönüşüm), seramik malzemelerin kullanım alanlarına kritik sınırlamalar getirebilmektedir ki bu nedenle de oldukça önemlidir [73].

SiO_2 hem yerdeğişimli (displacive) hem de yeniden oluşturu (reconstructive) dönüşümlere sahiptir ve bu durum silikanın kullanıldığı teknolojilerde büyük rol oynamaktadır. Silikanın oda sıcaklığında kararlı hali kuvars, yarı kararlı halleri ise tridimit ve kristobalit fazlarıdır. Silikadaki yeniden oluşturu dönüşümler yavaş gerçekleşir ve bu nedenle normal şartlarda oluşmaz. Kuvars, tridimit ve kristobalitin her biri yerdeğişimli dönüşümlere sahiptir. Bu dönüşümler sırasında, yüksek sıcaklık yapılarının düşük sıcaklık yapılarına dönüşmesi için silika tetrahedraları arasındaki bağ açılarında değişiklikler ile yapılar bozulur. Yerdeğişimli dönüşümler hızlıdır ve oluşması kaçınılmazdır [73].

Silikadaki yerdeğişimli dönüşümler nedeniyle hacimsel değişimler meydana gelmektedir. Bu durum seramiklerin uygulamalarını kısıtlayabilmektedir. Özellikle de kristobalit ve kuvars yüksek miktardaki hacimsel değişimler nedeniyle kısıtlayıcıdır. Orta ve yüksek miktarlarda kuvars ve kristobalit içeren seramik yapılar, dönüşüm sıcaklığı boyunca ve ısı işlem süresince çatlayabilir yada zayıflayabilir [73].

Silika, tetrahedral grupların paylaşılan köşelerinin farklı şekillerde birleşmesine bağlı olarak ortaya çıkan farklı polimorfik formlar arasındaki dönüşüm Şekil 7.2’de gösterilmiştir [9].



Şekil 7.2 : Silika polimorfik dönüşümleri.

Bu dönüşümler sırasında görülen 3 temel yapı; kuvars, tridimit ve kristobalit olup bunların her biri 2 yada 3 modifikasyona sahiptir. En kararlı formları 573°C altında alfa kuvars, 573-867°C arasında beta kuvars, 867-1470°C arasında tridimit, 1470-1710°C arasında beta kristobalit ve 1710°C üzerinde sıvı'dır. Temel yapılar arasındaki dönüşüm yeniden oluşturu dönüşümler olup yavaş gerçekleşir ve çok uzun süreye ihtiyaç vardır. Ancak yapıya, çözücü gibi davranacak başka maddelerin ilavesi ile bu süre kısaltılır ve dönüşüm sıcaklığı düşürülebilir. Bunun tersine, her bir temel yapıya ait yüksek sıcaklıktan düşük sıcaklık formuna olan yerdeğişimli dönüşüm gayet hızlıdır ve oluşması kısıtlanamaz [9,73].

Düşük sıcaklık ve basınçta baskın olarak ortaya çıkan beta kuvars, 573°C’de hızlı, yerdeğişimli ve geri dönüşümlü olarak yüksek sıcaklık alfa kuvarsa dönüşür. Bu sırada hacimce % 0.8-1.3 oranında düşük miktarda bir hacimsel değişim görülmektedir. Alfa kuvars, 867°C’de ortorombik yapıdaki alfa tridimite dönüşür. Bu dönüşüm tersinir olmayıp dönüşüm sırasında hacimce % 14.4 oranında bir hacim değişimi görülmektedir. Fakat bu dönüşümün reaksiyon kinetiği yavaştır. Tridimit 1250°C’den düşük sıcaklıkta oluşmamaktadır. Bundan dolayı 1250°C’de veya yapıda safsızlıkların bulunması durumunda 1050°C’de alfa kuvars, geri dönüşümsüz

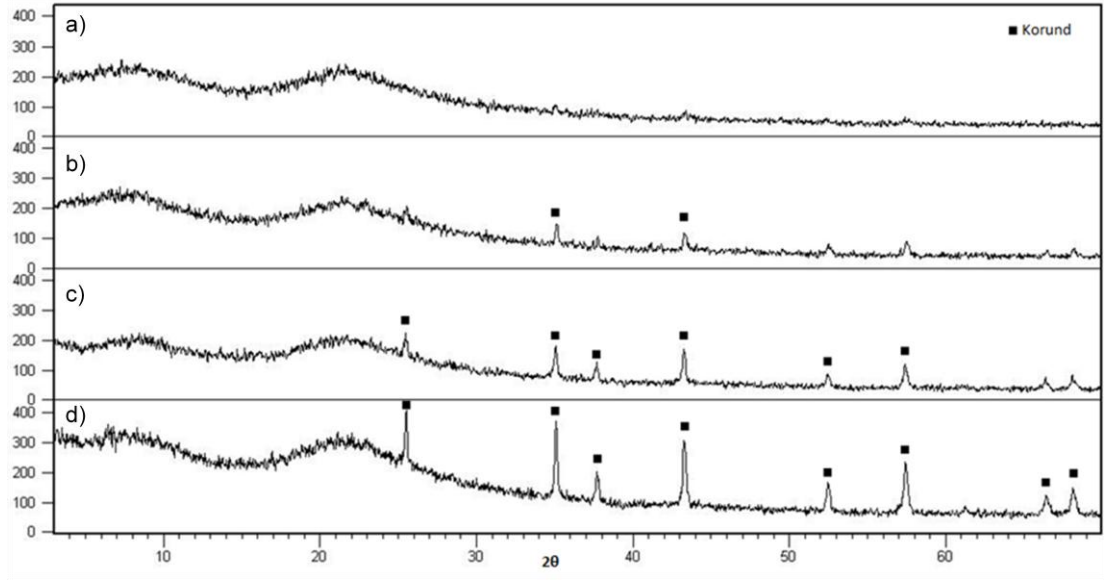
olarak alfa kristobalite dönüşür. Bu dönüşüm sırasında hacimce % 17.4 oranında bir hacimsel değişim ortaya çıkar [75].

Eğer sıcaklık 1470°C'ye çıkartılırsa alfa tridimit geri dönüşümsüz olarak alfa kristobalite dönüşür. Fakat bu dönüşüm sırasında hacimsel bir değişim gözlenmez. Yüksek sıcaklıktan soğuma gerçekleşirken hem tridimit hem de kristobalit yerdeğişimli dönüşümlere sahiptir. Yüksek kristobalit 200-270°C'de yapısını bozarak düşük kristobalite dönüşür. Yüksek tridimit 160°C'de orta tridimite dönüşür ve bu da 105°C'de düşük tridimite dönüşür. Soğuma sırasında alfa kristobalit 260°C'de geri dönüşümlü olarak beta kristobalite dönüşür ve hacimce % 2-2.8 oranında hacimsel değişim gerçekleşir [9,73,75].

Silika esaslı sistemdeki polimorfik dönüşümler sırasında önemli miktarda hacimsel değişim gerçekleşmektedir. Bu durum, yüksek miktarda kuvars içeren malzemede çatlak ve boyutsal deformasyona neden olmaktadır. Bu yapıların fiziksel, mekanik ve kimyasal özellikleri bu dönüşümleri ortaya çıkarttığı hacimsel değişimlerden oldukça fazla etkilenmektedir [9,73].

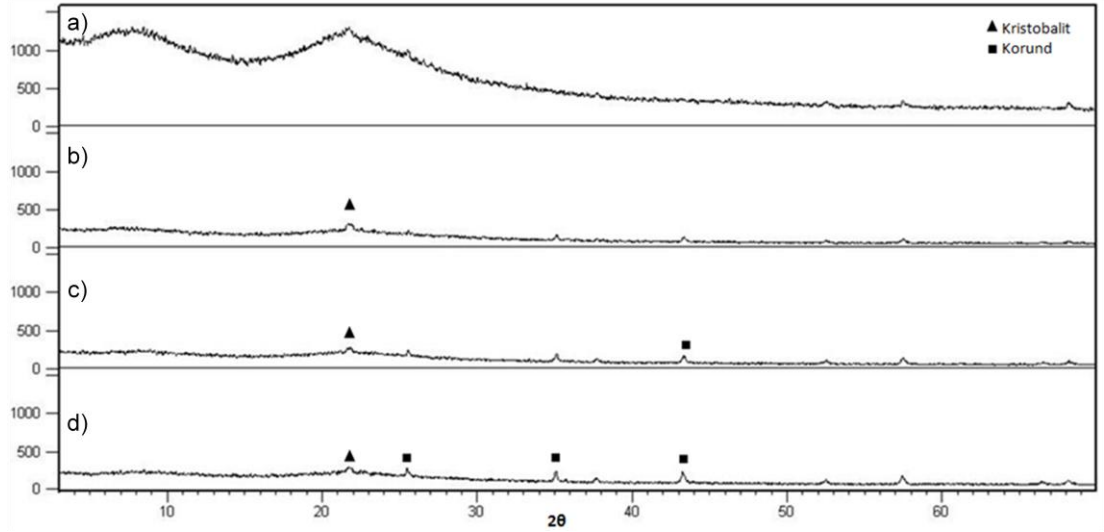
Silikanın dönüşümleri sonucu ortaya çıkan formların hepsi farklı yoğunluk değerlerine sahiptir. Beta kuvars, 2.65 g/cm³, alfa kuvars 2.53 g/cm³, alfa tridimit 2.19 g/cm³, beta tridimit 2.23 g/cm³, gama tridimit 2.26 g/cm³, alfa kristobalit 2.24 g/cm³, beta kristobalit 2.32 g/cm³ ve silika camı 2.20 g/cm³ değerinde yoğunluğa sahiptir [9,71,73].

Borosilikat camı/alümina kompozit grubu cam-seramiklerde silika esaslı numunede sıcaklık veya bekleme süresinin artışı ile yoğun şekilde kristobalit fazı olduğu görülmüştür. Kristobalit fazı silikanın polimorfik dönüşümlerinden biri olup çok yüksek değerlerde hacimsel değişime neden olduğu için yapıda boyutsal deformasyon oluşmaktadır. Bu nedenle deneysel çalışmalarda borosilikat camının ısıtma işlem uygulamaları sonucunda ortaya çıkan kristobalit fazı, belirli oranlarda Al₂O₃ katkıları yapılarak baskılanmaya çalışılmıştır. Şekil 7.3'den Şekil 7.8'e kadar verilmiş olan XRD piklerinden de görüleceği gibi, alümina miktarı arttıkça korund (α -Al₂O₃) fazının şiddeti artmıştır. Kristobalit fazının ise baskılandığı gözlenmektedir.



Şekil 7.3 : 700°C'de 1 saat bekleme ısıt işlemi uygulanmış a) B0A, b) B5A, c) B10A, d) B15A kodlu numunelere ait XRD paternleri.

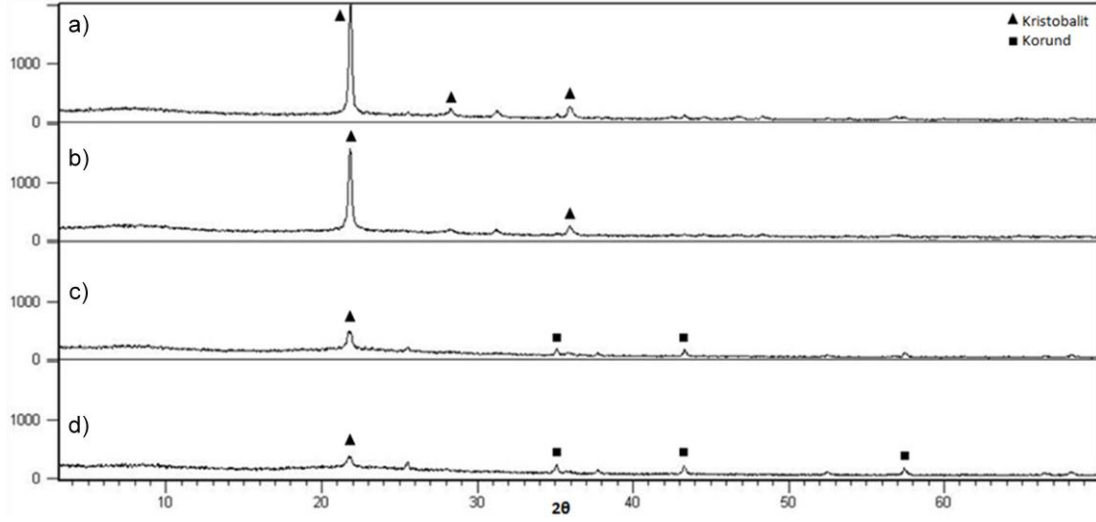
700°C'de 1 saat bekleme ısıt işlemi uygulanmış BA grubu numunelerin amorf yapıda olduğu fakat alümina miktarı arttıkça amorf fazın yanı sıra korund fazının ortaya çıktığı görülmüştür. Bu durum, borosilikat camına belirli oranlarda ilave edilen α - Al_2O_3 tozundan kaynaklanmaktadır.



Şekil 7.4 : 700°C'de 3 saat bekleme ısıt işlemi uygulanmış a) B0A, b) B5A, c) B10A, d) B15A kodlu numunelere ait XRD paternleri.

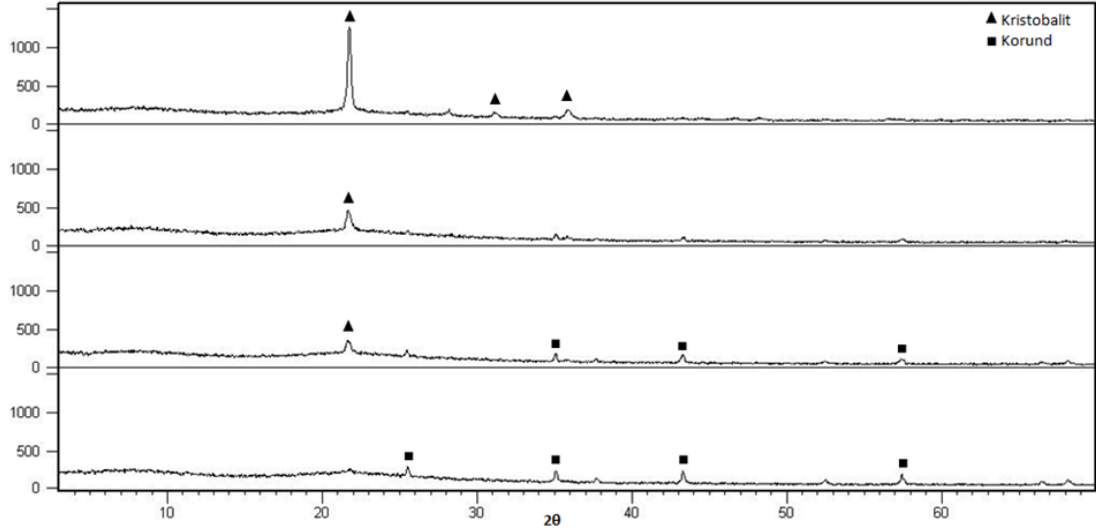
700°C'de 3 saat bekleme uygulanmış B0A cam-seramik numunesinde az miktarda amorf fazı ve kristobalit fazı varken alümina katkısının artması ile amorf faz azalmaktadır. α - Al_2O_3 katkısı nedeniyle görülen korund fazının artan alümina miktarına göre şiddeti artarken kristobalit fazı baskılanmaktadır. Bekleme süresinin 3

saate çıkartılması sonucu sistemin camsı yapıdan uzaklaştığı ve kristal oluşumunun teşvik edildiği görülmüştür.



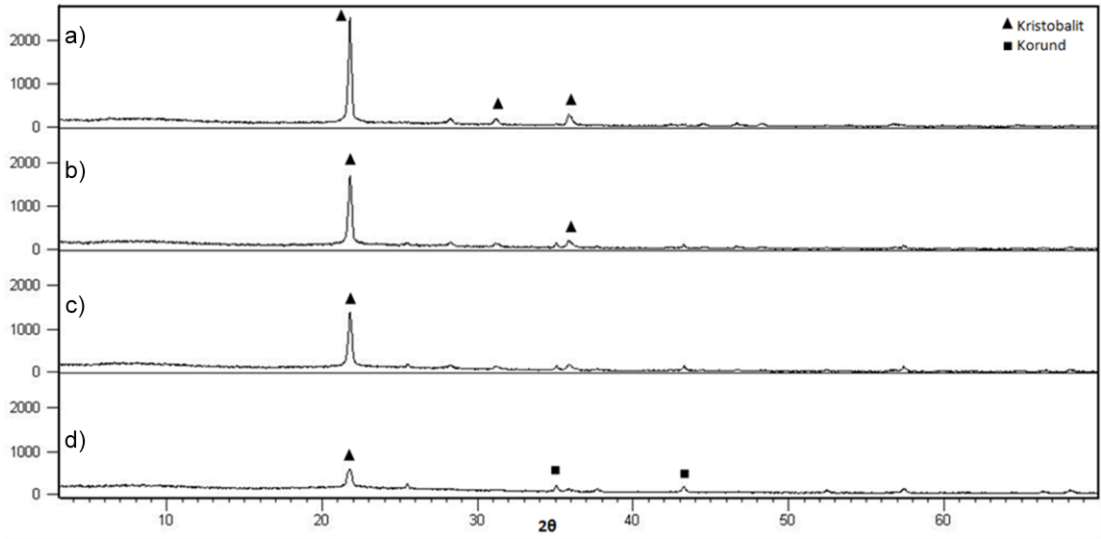
Şekil 7.5 : 700°C'de 5 saat bekleme ısıt işlemi uygulanmış a) B0A, b) B5A, c) B10A, d) B15A kodlu numunelere ait XRD paternleri.

Şekil 7.5'de sinterleme sıcaklığı 700°C iken bekleme süresi 5 saate çıkartıldığında amorf yapının yerini kristobalit ve korund fazlarına bıraktığı görülmektedir. Alümina miktarının artışı ile kristobalit fazı azalırken korund fazı artmıştır.



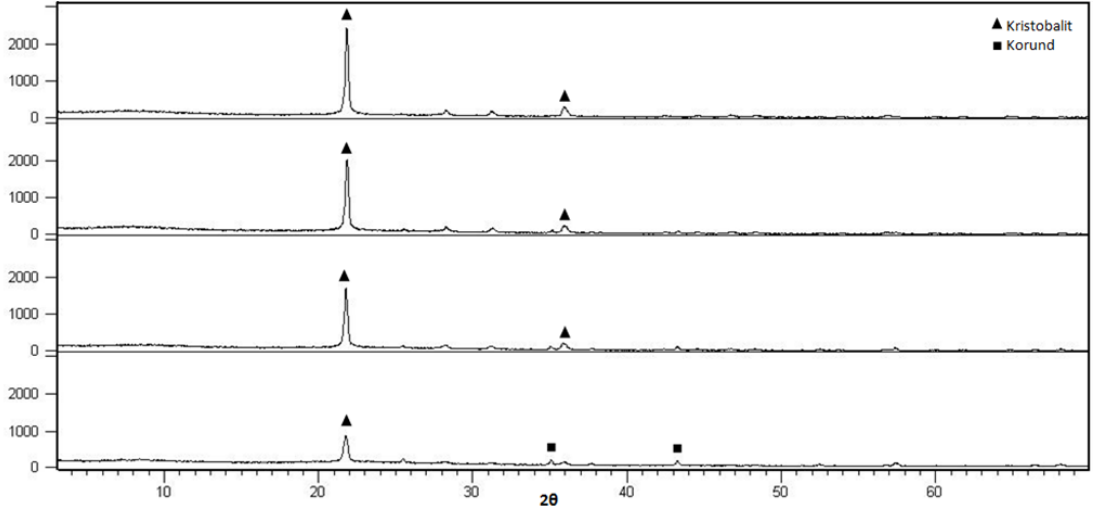
Şekil 7.6 : 750°C'de 1 saat bekleme ısıt işlemi uygulanmış a) B0A, b) B5A, c) B10A, d) B15A kodlu numunelere ait XRD paternleri.

Sinterleme sıcaklığı 750°C'ye çıkartıldığında camsı yapı, 700°C'dekine göre daha da azalmıştır. Kristobalit fazı, B0A numunesinde en üst seviyedeyken alümina ilavesi ile birlikte kristobalit pikinin azaldığı ve yerine korund fazının baskın hale geldiği görülmektedir.



Şekil 7.7 : 750°C'de 3 saat bekleme ısı işlemi uygulanmış a) B0A, b) B5A, c) B10A, d) B15A kodlu numunelere ait XRD paternleri.

Sinterleme sıcaklığı 750°C'de sabit tutularak bekleme süresi arttırıldığında B0A kodlu numunede kristobalit faz şiddetinin arttığı görülmüştür. Benzer şekilde bu süre artışı, alüminanın neden olduğu korund fazının şiddetinin de artmasına neden olmuştur.



Şekil 7.8 : 750°C'de 5 saat bekleme ısı işlemi uygulanmış a) B0A, b) B5A, c) B10A, d) B15A kodlu numunelere ait XRD paternleri.

Bekleme süresi 5 saate çıkartıldığında alüminasız numunedeki kristobalit fazının ve artan oranda alumina içeren numunelerdeki korund fazının şiddetleri artış göstermiştir. Sinterleme sıcaklığı 750°C'ye çıkartıldığında amorf faz, 700°C'dekine göre daha da azalmıştır. Kristobalit fazı, B0A numunesinde en üst seviyedeysen alumina ilavesi ile birlikte pikin azaldığı ve yerine korund fazının baskın hale geldiği görülmektedir.

Cam/alümina kompozitlerde pişme sırasında cam içinde çözünen alümina miktarı azdır. Bu küçük miktar, camın kristalleşmesini bastırır da veya bazı durumlarda teşvik etse de esas olarak farklı karakteristik özelliklerin kontrolünde ve geliştirilmesinde önemli bir rol oynayabilir. Borosilikat camına ısıtma işlemi uygulandığında yüksek ısı genleşmeye sahip kristobalit kristalleri çökelmektedir. Kristobalit kristalleri, LTCC ürün için önemli bir özellik olan ısı genleşme katsayısının kontrolünü zorlaştırmakta ve aynı zamanda malzeme yoğunluğunu da kötü etkilemektedir. Fakat borosilikat camı matris olacak şekilde alümina katkısı ile kompozit malzeme hazırlandığında kristobalit kristallerinin çökmesi bastırılabilir ve camın matris olduğu bir kompozit yapı elde edilebilir. Bu çalışmada ağırlıkça % 0, 5, 10 ve 15 oranlarında Al_2O_3 katkısı yapılarak etkisi incelenmiş ve artan korund fazı ile kristobalit kristallerinin baskılandığı görülmüştür. Kristobalit çökmesinin baskılanmasının, alüminanın camın içine difüzyonu ve bu sayede kristobalit kristal çekirdeğinin oluşumunun engellenmesi olduğu düşünülmektedir [1].

XRD sonuçlarından görüldüğü üzere, kristobalit pikleri, alümina katkısı arttıkça azalmaya başlamıştır. Kristobalit fazının kristalleşmesi artan sıcaklık ve bekleme süreleriyle artış göstermekte iken en düşük kristobalit piki en yüksek alümina miktarına sahip sistemde görülmüştür. Alümina katkısı arttıkça kristobalit kristalizasyonunun azalmasının nedeni, cam matrise difüze olan alüminyum iyonlarının camda ağ yapıcı gibi davranmasıdır [76]. Daha önce yapılmış çalışmalarda alüminyum iyonu içeren seramik katkılar (alümina, alüminyum nitrür, müllit) cam matris içinde kristobalit oluşumunu engelleyebildiği görülmüştür. Bu durumun gerçekleşmesi için cam/alümina kompozit sisteminde alüminanın cam matris içinde homojen şekilde dağıtılabilmesi ve aralarındaki difüzyon mekanizması oldukça önemli rol oynamaktadır [76]. Bu deneysel çalışmada alüminanın homojen dağıtılmasında yaşanan sıkıntıların belirli oranda malzeme özelliklerini etkilemiş olabileceği düşünülmektedir. Buna rağmen, esas olarak düşük miktarda alümina katkısı ve oldukça düşük sıcaklıkta ($750^{\circ}C$) kristobalit çökmesinin baskılanabildiği görülmüştür. Bu sayede hiç katkı içermeyen sisteme göre % 15 Al_2O_3 içeren kompozit sisteminde özelliklerde belirgin iyileşme görülmüştür.

LTCC altlıklarda pişme sırasında aşırı hassasiyete ihtiyaç bulunmaktadır. Bunlar özellikle de iç yapısında ince elektrik bağlantıları içeren devre kartlarının yapımında kullanılacaksa bu durum daha kritiktir. Kristal çökelmeleri olduğunda ana cam fazın viskozitesinde değişiklikler meydana geldiğinden, bu kristallerin çökme miktarı ve büyüme hızı ile birlikte bunun gibi hassasiyet ve küçülme davranışı ile ilişkili her tür parametrenin kesin olarak kontrol edilebilmesi ve iyi bir tekrarlanabilirlikle pişirilmesi

gerekmektedir. Eğer altlığın pişirilmesi sırasında eğilme meydana gelirse, seramik içinde kalıntı cam fazı miktarı pişme sırasında ve piştikten sonra farklı olduğundan ve cam/seramik kompozitlerden farklı olarak görünür yumuşama noktası yükseldiğinden, eğilme, yeniden ısıtma ile kolayca giderilemez. Bu nedenle, pişirme prosesi şartlarının tam olarak kontrol edilmesi gerekir [1].

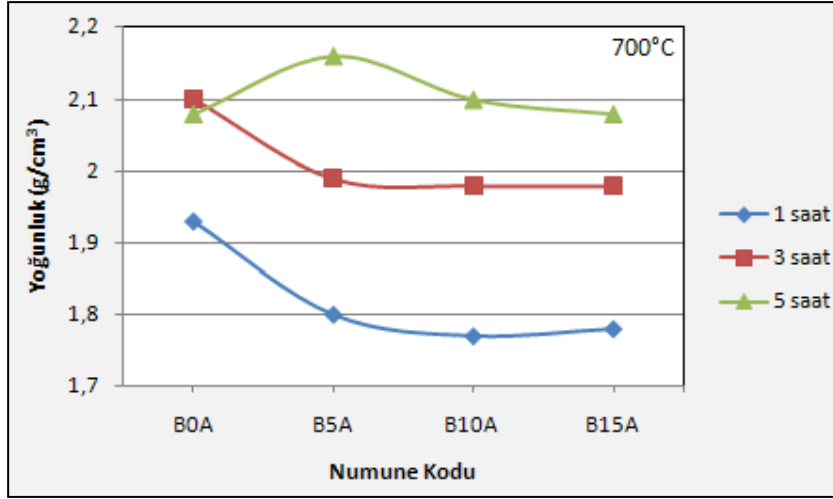
7.1.3. Yoğunluk, % su emme ve % porozite ölçümü

Bu aşamadan sonra her iki sistemdeki numunelere yoğunluk, su emme ve porozite gibi fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için Arşimet testi yapılmıştır. Elde edilen değerler Çizelge 7.1’de verilmiştir.

Çizelge 7.1 : BA grubu numunelerin Arşimet prensibine göre belirlenen yoğunluk, % porozite ve % su emme değerleri.

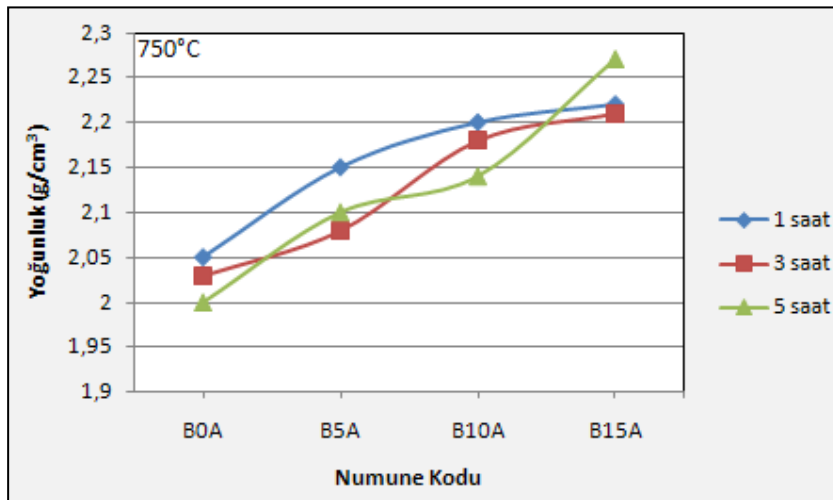
Numune Adı	Yoğunluk (gr/cm ³)	% Porozite	% Su Emme
B0A-700°C-1s	1.93	14.29	7.41
B0A-700°C-3s	2.10	4.69	2.23
B0A-700°C-5s	2.08	6.25	3.01
B0A-750°C-1s	2.05	5.47	2.66
B0A-750°C-3s	2.03	7.94	3.91
B0A-750°C-5s	2.00	9.45	4.72
B5A-700°C-1s	1.80	21.77	12.12
B5A-700°C-3s	1.99	12.03	6.04
B5A-700°C-5s	2.16	4.10	1.90
B5A-750°C-1s	2.15	8.26	3.85
B5A-750°C-3s	2.08	8.13	3.91
B5A-750°C-5s	2.10	7.89	3.77
B10A-700°C-1s	1.77	24.32	13.74
B10A-700°C-3s	1.98	14.93	7.55
B10A-700°C-5s	2.10	8.59	4.09
B10A-750°C-1s	2.20	4.96	2.26
B10A-750°C-3s	2.18	7.50	3.45
B10A-750°C-5s	2.14	8.26	3.86
B15A-700°C-1s	1.78	25.85	14.56
B15A-700°C-3s	1.98	16.79	8.46
B15A-700°C-5s	2.08	11.90	5.73
B15A-750°C-1s	2.22	1.68	0.76
B15A-750°C-3s	2.21	3.42	1.54
B15A-750°C-5s	2.27	3.48	1.53

Üretilen cam-seramiklerin yoğunluk değerleri karşılaştırmalı olarak Şekil 7.9-Şekil 7.11’de verilmiştir.



Şekil 7.9 : 700°C sıcaklıkta ve 1-3-5 saat bekleme süresine göre ısıtılmış borosilikat camı/alumina sistemine sahip cam-seramiklerin yoğunluk değerlerinin Al_2O_3 katkısının artışına bağlı olarak yoğunluk değişimi.

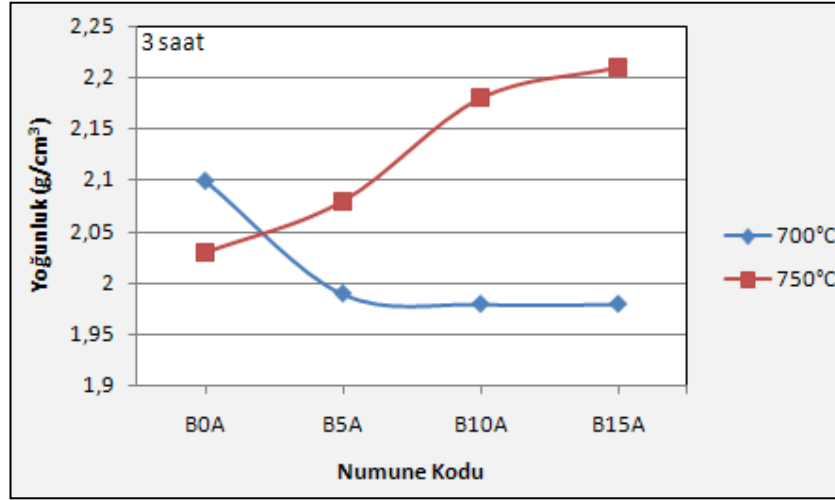
Borosilikat camı/ Al_2O_3 sistemi incelendiğinde, aynı sıcaklık ve bekleme süreleri (700°C-1saat bekleme) uygulanmış numunelerde alümina miktarı arttıkça yoğunluğun azaldığı görülmüştür. Benzer şekilde aynı bileşimdeki numuneye aynı sıcaklıkta farklı bekleme süreleri uygulandığında, yani bekleme süreleri 1'den 5'e doğru arttığında yine yoğunluğun azaldığı görülmektedir. Belirli oranda alümina katkısı, yapının yoğunluğunu bir miktar azaltmaktadır. Numunelerde 700°C'de yeterli sinterlenme olmadığı için poroz bir yapıya sahip olmalarından dolayı yoğunluk azalmaktadır. Alümina katkısının artırılması, yoğunluk değerlerinde belirgin bir değişikliğe neden olmamıştır. Porozite değerlerinin artışı ile % su emme değerleri de yüksek çıkmıştır.



Şekil 7.10 : 750°C sıcaklıkta ve 1-3-5 saat bekleme süresine göre ısıtılmış borosilikat camı/alumina sistemine sahip cam-seramiklerin yoğunluk değerlerinin Al_2O_3 katkısının artışına bağlı olarak değişimi.

Sinterlenme sıcaklığı artışı ile yapının daha yoğunlaştığı, porozitenin ve dolayısıyla su emme miktarlarının azaldığı görülmüştür.

BA grubu numunelerde yoğunluk değerlerinin, 700°C'de bekleme süresinin arttırılması ile doğru orantılı ve sistematik olarak artış gösterdiği, B0A numunesinde ise 3 ve 5 saat uygulamaları arasında belirgin bir fark olmadığı görülmüştür. 750°C'de bekleme süresi arttırılırken, B0A numunesinin ters orantılı ve sistematik olarak yoğunluğunun azaldığı gözlenmiştir. Bekleme süresi 1 saat iken numunelerin yoğunluk değerlerinin artan alumina miktarı ile birlikte arttığı ve bekleme süresi 3 ve 5 saat olan diğer numunelerden daha yüksek olduğu belirlenmiştir.



Şekil 7.11 : 700°C ve 750°C sıcaklık ve 3 saat bekleme süresi ısıtılma işlemi uygulanmış borosilikat camı/alumina sistemine sahip cam-seramiklerin yoğunluk değerlerinin Al_2O_3 miktarı ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

Bunun yanısıra, B5A ve B15A numuneleri için en düşük yoğunluk değerinin 3 saat uygulamasında, B10A numunesi için ise 5 saat uygulamasında elde edildiği görülmüştür. 700°C'de Al_2O_3 miktarı artarken yoğunluk değerleri azalıyor olmasına karşın 750°C'de yoğunluk artış göstermiştir. Alümina katkısı içeren numunelerde sıcaklık artışı ile yoğunluk değerlerinin arttığı görülmüştür. Diğer numunelerden farklı olarak, alumina katkısı içermeyen ve yoğun camsı yapıdan oluşan B0A numunesinde ise sıcaklık artışı ile yoğunluk değerinin azaldığı görülmüştür.

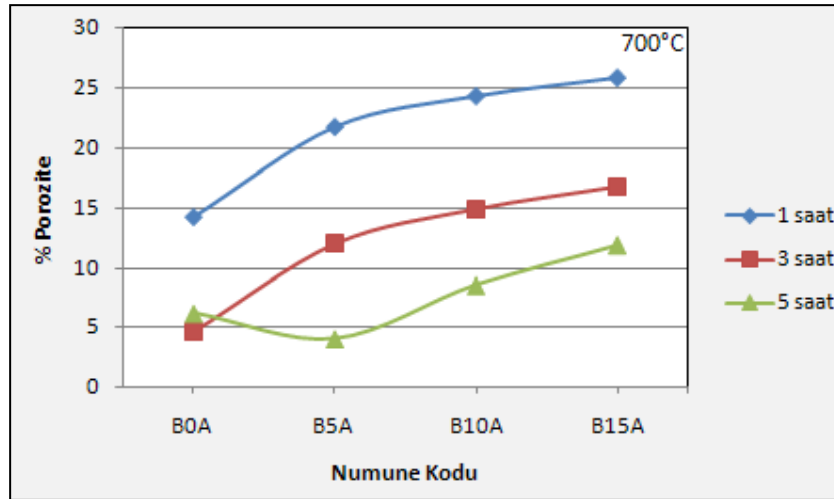
Borosilikat camı/alümina sisteminde yoğunlaşma sıvı faz sinterlemesi mekanizması ile gerçekleşmektedir. Bu yoğunlaşma mekanizmasında alümina tozunun cam içinde homojen şekilde dağıtılabilmesi ve cam ile seramik tozu arasında ıslatabilirlik olması gerekmektedir. Kompozit sistemde uygun miktardaki cam, yüksek yoğunlaşma ve mukavemet kazandırır. Her bir cam/alümina kompozit bileşimi için maksimum yoğunlaşma sağlayabilmek için uygun bir sinterleme sıcaklığı vardır [76].

% 15 Al_2O_3 katkısı içeren sistemde yoğunluk değerlerinde artış görülmüştür. 700°C'deki düşüğe ise kompozit içindeki küresel kapalı porların oluşumunun neden olabileceği düşünülmektedir. Alümina arttıkça yapının yoğunlaşması zorlaşmakta, sinterlenme için daha yüksek sıcaklığa ve zamana ihtiyaç duymakta ve dolayısıyla bünyede porlar içermektedir. Bundan dolayı yoğunlukta düşüş görülmektedir.

Kompozit içindeki kristobalit çökeltileri, yoğunlaşmayı zorlaştırmaktadır. Bu nedenle borosilikat camının, sinterleme sırasında ve sonrasında amorf halde kalması istenmektedir [76].

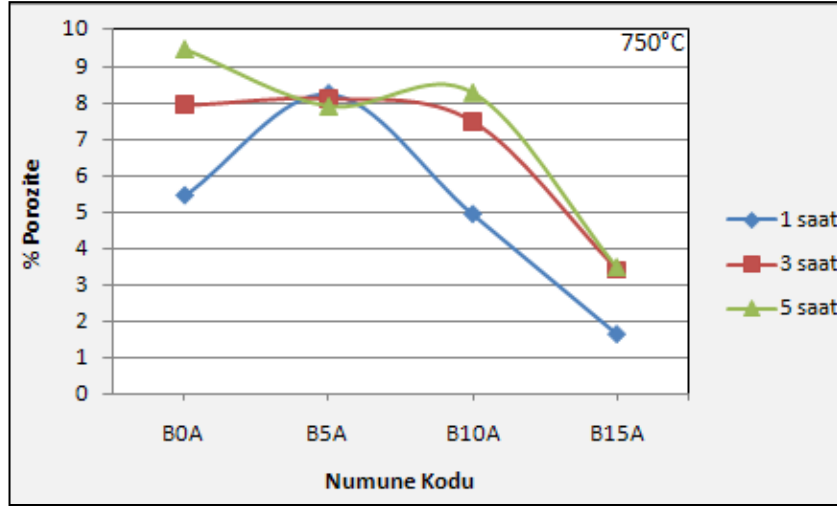
Artan sıcaklıkla birlikte yoğunluk değerleri artış göstermektedir. Cam ve alüminanın homojen şekilde karıştırılabilmesi ve aralarındaki difüzyon oldukça önemli rol oynamaktadır. Yapılan çalışma sonucunda düşük sıcaklıkta bir seramik malzemenin yoğunlaşabileceği görülmüştür.

Üretilen cam-seramiklerin % porozite değişimi Şekil 7.12-Şekil 7.14'de verilmiştir.

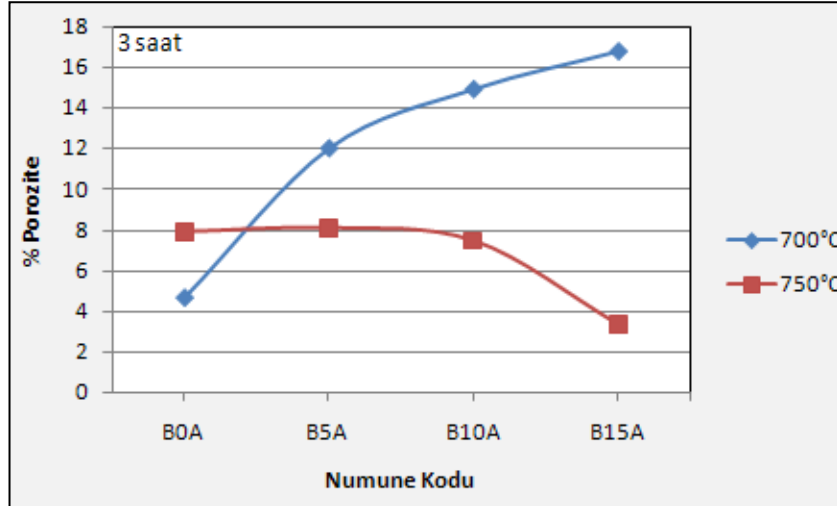


Şekil 7.12 : 700°C sıcaklıkta ve 1-3-5 saat bekleme süresine göre ısıtım uygulanmış borosilikat camı/alumina sistemine sahip cam-seramiklerin % porozite değerlerinin Al_2O_3 katkısının artışına bağlı olarak değişimi.

700°C'de alumina miktarı artarken bekleme süresi ile ters orantılı olarak % porozite miktarı azalmıştır. B0A numunesi 700°C'de 3 saat bekleme rejimi uygulandığında en düşük % porozite değerini vermektedir.



Şekil 7.13 : 750°C sıcaklıkta ve 1-3-5 saat bekleme süresine göre ısıl işlem uygulanmış borosilikat camı/alumina sistemine sahip cam-seramiklerin % porozite değerlerinin Al_2O_3 katkısının artışına bağlı olarak değişimi.



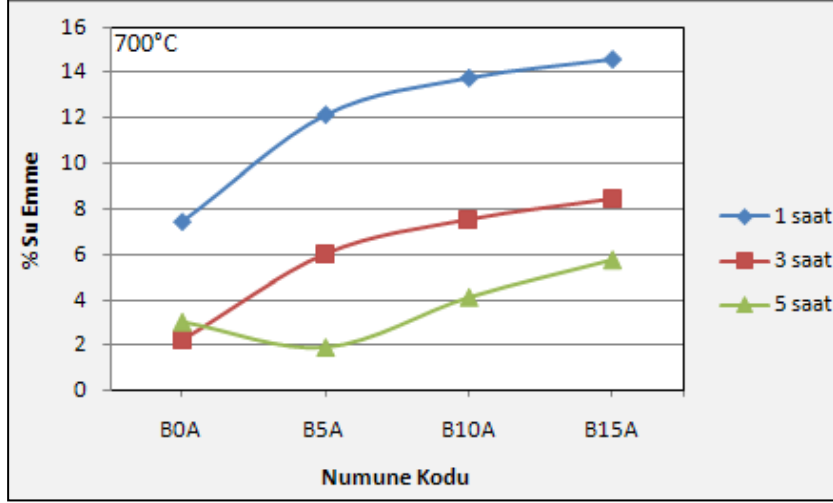
Şekil 7.14 : 700°C ve 750°C sıcaklık ve 3 saat bekleme süresi ısıl işlemi uygulanmış borosilikat camı/alumina sistemine sahip cam-seramiklerin % porozite değerlerinin Al_2O_3 miktarı ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

Numunelerin % porozite değerleri, sıcaklığın artırılması ile birlikte azalmıştır. 700°C'de alümina miktarı artarken % porozite değerlerinin artış göstermesine karşın, 750°C'de tam tersi bir durum söz konusu olup Al_2O_3 miktarının artışı, % porozite değerlerinin azalmasına neden olmuştur. B0A kodlu numunede ise, sıcaklığın artması % porozite miktarını artırmıştır.

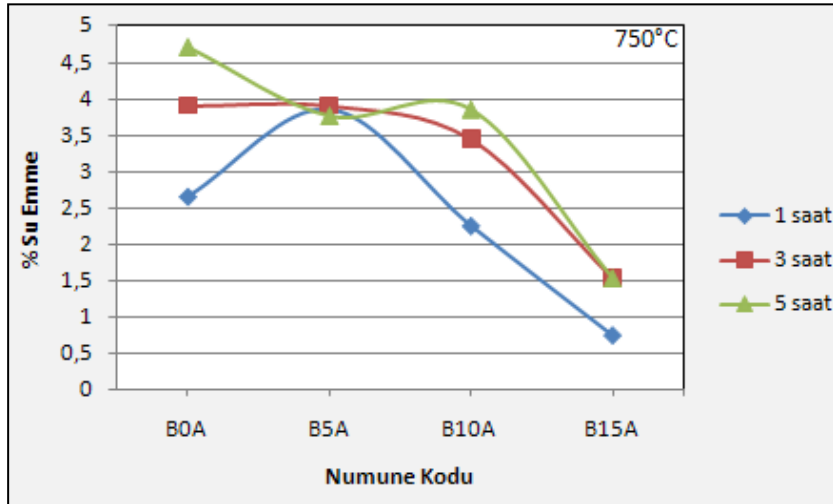
Porozite değerleri artan sıcaklıkla birlikte azalmakta, kompozitler daha yoğun hale gelmektedir. Düşük sıcaklık ve bekleme sürelerinde borosilikat cam taneleri yumuşama ve akışkanlık göstermeye ve de taneler birbirine bağlanmaya başlar. Cam matris içinde şekilli ve şekilsiz porlar ile yuvarlak kristobalit fazı taneleri görülmeye başlar. Artan alümina katkısıyla birlikte numunede küresel porlar

görülmemeye başlar. Cam ve alüminanın homojen şekilde karıştırılabilmesi ve aralarındaki difüzyon sayesinde sıcaklık arttıkça por miktarının azaldığı ve yoğunluğun arttığı görülmüştür.

Üretilen cam-seramiklerin % su emme değişimi Şekil 7.15 ve Şekil 7.16'da verilmiştir.



Şekil 7.15 : 700°C sıcaklıkta ve 1-3-5 saat bekleme süresine göre ısıtılmış borosilikat camı/alumina sistemine sahip cam-seramiklerin % su emme değerlerinin Al₂O₃ katkısının artışına bağlı olarak değişimi.



Şekil 7.16 : 750°C sıcaklıkta ve 1-3-5 saat bekleme süresine göre ısıtılmış borosilikat camı/alumina sistemine sahip cam-seramiklerin % su emme değerlerinin Al₂O₃ katkısının artışına bağlı olarak değişimi.

Su emme değerleri, % porozite miktarları ile orantılı olarak elde edilmiştir. Yani, yüksek porozite miktarına sahip numunelerde su emme değerleri de yüksek çıkmıştır. 750°C sıcaklık uygulandığında en düşük su emme değerleri B15A kodlu numunede görülürken, B5A numunesinde biraz daha yüksek olmasına karşın bekleme süresinin su emme değerlerini değiştirmedeği görülmüştür.

LTCC'lerde gözlemlenen iç porlar, bazen yetersiz sinterlenme nedeniyle bazen de malzeme içinde gaz oluşumuna neden olan aşırı sinterlenme nedeniyle oluşmaktadır. Üretilen cam/alümina kompozit malzemesinin mikroyapıları incelendiğinde a) 700°C sıcaklıkta pişirilen malzemede gözlemlenen yetersiz sinterlemeden kaynaklanan porlar açılabilir olup, b) sinterlenme sıcaklığının artması sonucu por şekillerinin yuvarlaklaştığı c) 950°C'de sinterlendiğinde aşırı sinterlemeden dolayı malzemede oluşan porların küresel olduğu görülmektedir.

Cam/alumina kompozitlerde aşırı sinterlemede oluşan küresel porların iki nedeni olabilir. Bunlar; 1) sinterlenme sırasında ilk olarak numune yüzeyinin sinterlenmesi ve sonrasında yüzeyde iyi sinterlenmiş bir tabaka oluşmasından kaynaklanabilir. Gazlar malzeme içinde kaldığından yada yüksek sıcaklıkta organik bağlayıcı artıklarının çıkmasından dolayı porlar oluşmaktadır. Ya da 2) LTCC'lerde kullanılan pişmemiş cam tozu içinde çözünen gazın yüksek sıcaklıklarda ortaya çıkmasından dolayı porlar oluşabilir.

Bir cam harmanı ergidiğinde H_3BO_3 , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , $NaNO_3$ ve bunun gibi cam malzemelerinin ayrışması nedeniyle CO_2 , SO_2 , gibi çeşitli gazlar yüksek miktarda açığa çıkar. Bu durumda bazı gazlar, baloncuk üretir ve cam içinde kalır yada cam eriyik içinde çözünür. Köpürmenin önlenmesi için pişmemiş cam tozunun iyi test edilmesi ve az miktarda çözünmüş gaz içeren hammaddelerin kullanılmasına dikkat edilmelidir. Gaz oluşumunun gerçekleştiği sıcaklıklarda bekleme süresinin azaltılması, köpürmenin kontrol edilebilmesinde kolay ve etkili bir yoldur. Sinterlenme sonrası yoğunluk, bekleme süresi ile ters orantılı olarak aniden düşüş gösterir. Her ne kadar seramiğin yüzeyinde porlar gözlenmese de yukarıda da belirtildiği gibi camın iç kısmında köpük cam şeklinde küresel porlar görülebilir. Bu sonuçlar ile malzeme içindeki gazın küresel boşluklar oluşturduğu düşünülebilir.

Cam/alümina kompozitlerde sinterlenme sırasında cam içinde çözünen alümina miktarı azdır. Bu küçük miktar, camın kristalleşmesini bastırır da veya bazı durumlarda teşvik etse de esas olarak farklı karakteristik özelliklerin kontrolünde ve geliştirilmesinde önemli bir rol oynar. Borosilikat camı gibi bir malzemeye ısı işlem uygulandığında, yüksek ısıl genleşmeye sahip kristobalit kristalleri çökecektir ve bunlar LTCC ürünün ısıl genleşmesinin kontrolünü imkansız hale getirdiği gibi malzeme yoğunluğunu da kötü etkiler [1].

7.1.4. 3 Nokta eğme mukavemeti ölçümü

Mekanik özelliklerin belirlenmesi için numunelere 3 nokta eğme mukavemeti testi ve sertlik ölçümleri yapılmıştır.

Borosilikat camı/alumina sistemine sahip numuneler, 650°C, 700°C, 750°C, 850°C, 950°C’lerde sinterlemeye tabi tutulmuştur. 650°C sıcaklık ve 1 saat bekleme süresine göre sinterlenen numunelerde sinterleşmenin olmamasından dolayı kötü olan fiziksel özelliklerinin yanı sıra numunelerin eğme mukavemeti değerleri oldukça düşüktür. Bu nedenle, bu numuneler üzerinde karakterizasyon çalışmalarına devam edilmemiştir. 850°C ve 950°C’lerde sinterlenmiş olan numuneler sahip olduğu yüksek miktarda camsı yapısından dolayı ve de artan kristobalit fazının etkisinden dolayı deforme olmuştur. Bu numuneler aşırı sinterleme etkileri gösterdiği için ve SEM incelemeleri ile yoğunluk ve su emme testleri sonucunda yüksek porozite içerdiği tespit edildiği için 3-nokta eğme testleri yapılmamıştır.

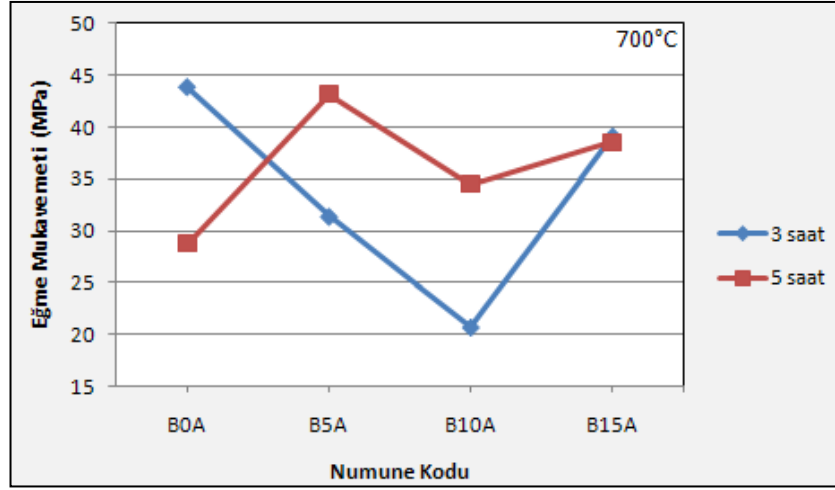
Borosilikat camı/alumina sistemine sahip ve 700°C ile 750°C sinterleme sıcaklığına sahip numunelere yapılan 3-nokta eğme mukavemeti ölçüm sonuçları Çizelge 7.2’de verilmiştir.

Çizelge 7.2 : Cam/alumina kompozit cam-seramiklerin eğme mukavemeti değerleri.

Numune Adı	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Bekleme Süresi (saat)	Eğme Mukavemeti (MPa)
B0A	650	1	7.35
	700	1	41.67
	700	3	43.86
	700	5	28.74
	750	1	28.80
	750	3	12.15
	750	5	7.32
B5A	650	1	1.65
	700	1	24.09
	700	3	31.46
	700	5	43.19
	750	1	31.82
	750	3	12.54
	750	5	14.27
B10A	650	1	0.96
	700	1	14.72
	700	3	20.73
	700	5	34.50
	750	1	42.94
	750	3	14.16
	750	5	13.87
B15A	650	1	1.41
	700	1	23.25
	700	3	39.11
	700	5	38.53
	750	1	34.72
	750	3	59.22
	750	5	48.99

850°C ve 950°C’lerde sinterlenmiş olan borosilikat camı/alümina kompozit cam-seramikler aşırı sinterleme etkileri gösterdiği için ve SEM incelemeleri ile yoğunluk ve su emme testleri sonucunda yüksek porozite içerdiği tespit edildiği için 3 nokta eğme testleri yapılmamıştır. Çizelge 7.2’de, 700°C ve 750°C’de sinterlenmiş numunelerin eğme mukavemeti değerleri MPa cinsinden verilmiştir. 650°C sıcaklık ve 1 saat bekleme süresine göre sinterlenen numunelerde ise sinterleşmenin olmamasından dolayı numunelerin eğme mukavemeti değerleri oldukça düşüktür. Bu nedenle, bu numuneler üzerinde karakterizasyon çalışmalarına devam edilmemiştir.

Eğme mukavemeti değerlerinin artan alumina miktarına bağlı olarak değişimi Şekil 7.17 ve Şekil 7.18’de verilmiştir.



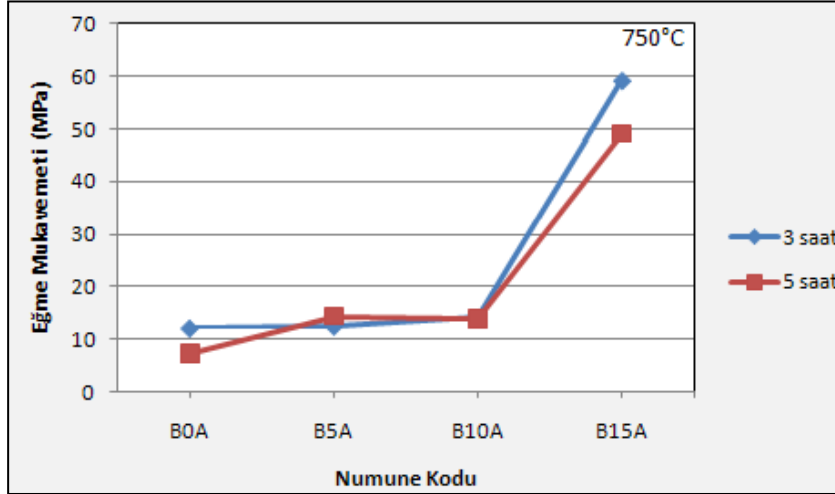
Şekil 7.17 : 700°C sıcaklıkta ve 3-5 saat bekleme süresine göre ısıtım işlemi uygulanmış borosilikat camı/alumina sistemine sahip cam-seramiklerin eğme mukavemeti değerlerinin Al_2O_3 katkısının artışına bağlı olarak değişimi.

700°C ve 750°C sıcaklıklarda 1 saat bekleme süresi uygulanan numunelerin fiziksel özellikleri istenen düzeyde olmadığı için eğme mukavemeti ölçümleri yapılmasına ve Çizelge 7.2’de verilmesine karşın eğme mukavemeti grafiklerinde karşılaştırmaya tabi tutulmamıştır.

Al_2O_3 katkısının etkileri incelendiğinde, 750°C’de sinterlenmiş katkısız B0A kodlu numuneye göre Al_2O_3 katkılı numunelerin mukavemetinin daha yüksek olduğu görülmüştür. 700°C’de sinterlenen numunelerde ise Al_2O_3 katkısı arttıkça mukavemette artış görülmemiştir. Sinterlenmiş numunelerin bazılarında ortaya çıkan düşük mukavemet kusuru, porozite miktarının fazlalığından kaynaklanabilir.

700°C sıcaklıkta bekleme süresi 3 saat uygulandığında en yüksek eğme mukavemeti değeri (43.86 MPa) B0A numunesinde, en düşük değer (20.73 MPa) ise B10A numunesinde elde edilmiştir. Bekleme süresi 5 saate çıkartıldığında en

yüksek eğme mukavemeti değeri (43.19 MPa) B5A numunesinde, en düşük eğme mukavemeti değeri (28.74 MPa) B0A numunesinde görülmüştür. B0A numunesi 3 saatlik rejim uygulandığında en yüksek mukavemet değerini vermesine karşın 5 saatlik bekleme rejiminde en düşük değeri vermesinin nedeni olarak, 700°C sıcaklık ve 3 saat bekleme rejimindeki amorf fazın yerini artan bekleme süresi ile birlikte kristobalit fazının alması ve bu fazın yüksek miktarda boyutsal deformasyona neden olması düşünülmektedir.



Şekil 7.18 : 750°C sıcaklıkta ve 3-5 saat bekleme süresine göre ısıtılmış borosilikat camı/alümina sistemine sahip cam-seramiklerin eğme mukavemeti değerlerinin Al_2O_3 katkısının artışına bağlı olarak değişimi.

750°C sıcaklıkta 3 ve 5 saat bekleme uygulanması durumunda elde edilen eğme mukavemeti değerlerinin bekleme süresine çok bağlı olmadığı, B0A ve B15A kodlu numunelerde diğerlerine göre farklılığın daha belirgin olduğu görülmüştür. Alümina katkı miktarının artması ile birlikte eğme mukavemeti değerlerinde sistematik bir artış gözlenmektedir. En yüksek alümina içeriğine (B15A) sahip olan numunenin eğme mukavemeti değerinin belirgin şekilde arttığı ve en yüksek değerin 3 saat bekleme süresi uygulanmış olan B15A kodlu numuneden elde edildiği görülmüştür.

Sinterlenme sıcaklığı 850°C ve 950°C olan numunelerde camın kaynama sorunundan kaynaklanan çok sayıda porların oluştuğu ve mukavemetin hesaplanamadığı görülmüştür.

Borosilikat camı alümina ile kompozit malzeme olarak hazırlandığında kristobalitlerin çökmesi bastırılabilir ve amorf camın matris olduğu bir kompozit yapı elde edilebilir. Kristobalit çökmesinin baskılanmasının, alümina taneciklerinden camın içine alüminanın difüzyonu ve bu sayede kristal çekirdeğinin oluşumunun engellenmesi sayesinde olduğu düşünülmektedir. Pişme sırasında kristaller çöklerken aşırı boyut hassasiyeti gereken LTCC gibi uygulamalardaki cam-

seramiklerde kristallerin çökme miktarı, Kristal büyüme hızı, pişme küçülmesi gibi özelliklere çok dikkat edilmesi gerekmektedir.

Seramik içinde kalıntı cam fazı miktarı sinterleme öncesi ve sonrası farklı olduğundan cam/seramik kompozitlerden farklı olarak görünür yumuşama noktası yükseldiğinden, eğilme, yeniden ısıtma ile kolayca giderilemeyebilir. Bunun için, sinterlenme koşulları önemlidir. Bu kompozitler LTCC altlığı olarak kullanılması düşünüldüğünden ve LTCC altlıkları iç kısmında ince elektrik bağlantıları içeren devre kartlarında kullanılacağından altlık malzemesinin küçülme davranışlarının ve devre boyutlarının kontrolü çok önemlidir. X ve y ekseninden ziyade z ekseninde genleşme olması tercih edilir. Gömülü pasif elemanları da iç kısmında taşıyor olmasından dolayı metal-cam-seramik genleşme farklılığının çok olmaması gereklidir. Üretilen cam-seramik için boyutlardaki değişimler kabul edilebilir sınırlar içindedir. Amorf cam/seramik kompozit tipi LTCC'ler, basit sinterlenme yoğunluğu proseslerinden dolayı küçülme boyut kontrolü yönünden faydalıdır.

7.1.5. Sertlik ölçümü

Borosilikat camı/alümina grubu cam-seramik numunelerin sinterlenme sıcaklığı ve bekleme sürelerine bağlı olarak değişen Knoop sertlik değerleri Çizelge 7.3'de verilmiştir.

Çizelge 7.3 : Üretilen borosilikat camı/alümina cam-seramiklerin Knoop sertlik değerleri.

Numune Adı	Knoop Sertlik değerleri (HK1)			
	700°C-3s	700°C-5s	750°C-3s	750°C-5s
B0A	305	293	283	255
B5A	317	347	211	156
B10A	385	412	349	339
B15A	390	336	414	352

Esas olarak sertlik değeri, alümina miktarı arttıkça artmaktadır. Çünkü alumina camdan sert bir malzemedir. Fakat burada sinterleme sıcaklığı, bekleme süresi, homojen karıştırma gibi değişkenler bulunmaktadır. Bu durumda bazı numunelerde beklenen davranıştan farklı sonuçlar elde edilmiştir.

BA grubu numunelerin sertlik değerlerine bakıldığında, yoğun camsı yapıya sahip olan B0A numunesinde sinterlenme sıcaklığının artmasıyla sertlik değerinin düştüğü gözlenmiştir. Aynı bekleme süresi uygulanmış numunelerde sıcaklık 700°C'den 750°C'ye çıkartıldığında sertlik değeri düşerken Al_2O_3 miktarı yüksek olan numunede sertliğin arttığı görülmüştür. Fakat 750°C sıcaklık uygulanan numunelerin bekleme süresi 3 saatten 5 saate çıkartıldığında sertlik değerleri düşmüştür.

7.1.6. Dilatometre analizleri

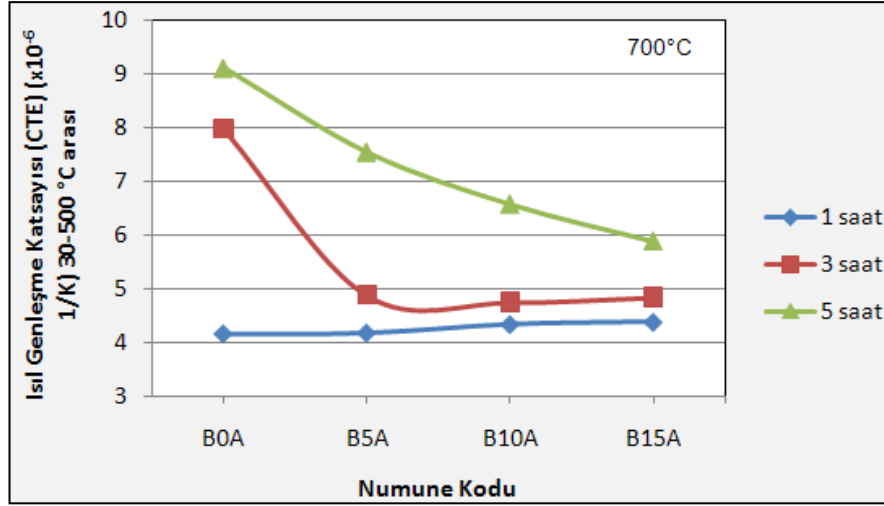
Dilatometre cihazı ile yapılan analiz sonucunda borosilikat camı/alumina sisteminde üretilmiş olan numunelerin ısı genleşme katsayıları belirlenmiştir.

Buna göre; borosilikat cam tozuna Al_2O_3 katkısı yapıldığında ısı genleşme katsayısında etkili bir düşüş gerçekleştiği görülmüştür. Bulk borosilikat cam numunesinin 30-500°C aralığındaki ısı genleşme katsayısı, 3.8256×10^{-6} 1/K olarak belirlenmiştir.

Çizelge 7.4 : Borosilikat camı/alümina kompozit grubu cam-seramik numunelerine ait ısı genleşme katsayıları.

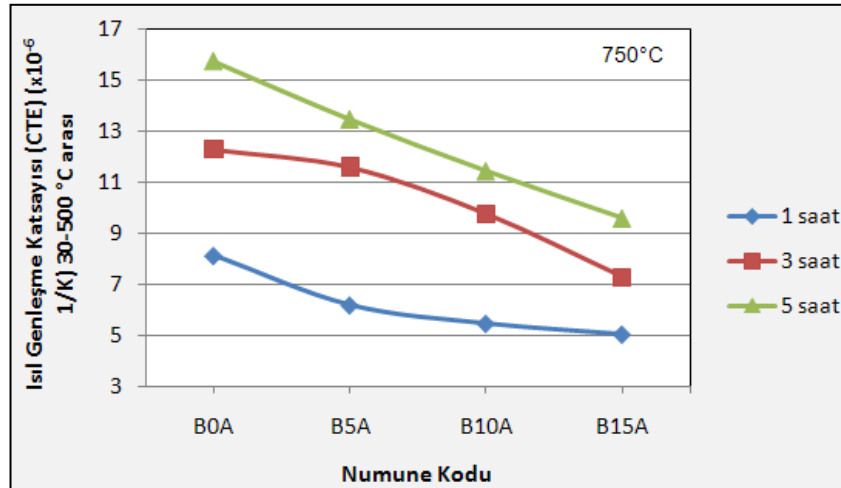
Numune Adı	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Bekleme Süresi (saat)	Isıl Genleşme Katsayısı (CTE) ($\times 10^{-6}$ 1/K) 30-500°C arası
B0A	700	1	4.1702
	700	3	7.991
	700	5	9.1245
	750	1	8.1421
	750	3	12.3119
	750	5	15.7439
B5A	700	1	4.1858
	700	3	4.892
	700	5	7.5562
	750	1	6.2049
	750	3	11.6156
	750	5	13.4733
B10A	700	1	4.3455
	700	3	4.7643
	700	5	6.5887
	750	1	5.4868
	750	3	9.7796
	750	5	11.4554
B15A	700	1	4.3901
	700	3	4.8551
	700	5	5.8985
	750	1	5.0656
	750	3	7.2889
	750	5	9.6088

Cam-seramiklere ait ısı genleşme sonuçları karşılaştırmalı olarak Şekil 7.19-Şekil 7.21'de verilmiştir. Cam ve cam-seramiklere ait dilatometre eğrileri ise EK B'de verilmiştir.



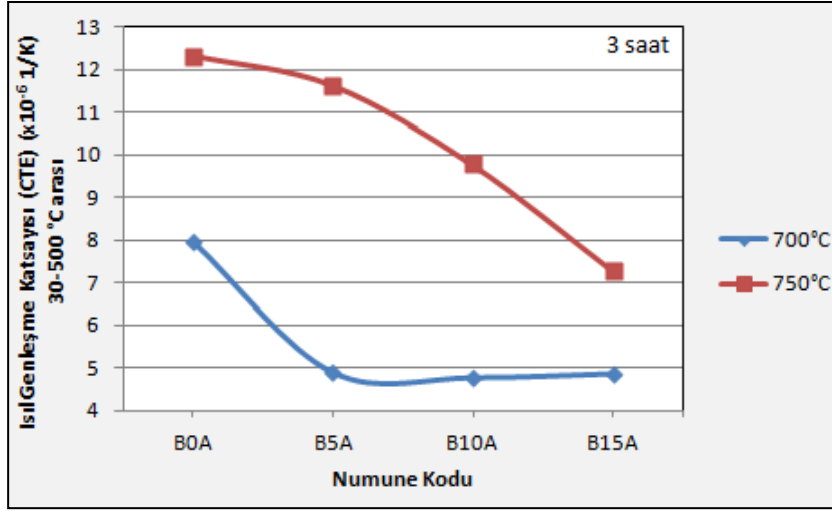
Şekil 7.19 : 700°C sıcaklıkta ve 1-3-5 saat bekleme süresine göre ısıtılmış borosilikat camı/alumina sistemine sahip cam-seramiklerin ısıtılma katsayısı değerlerinin Al_2O_3 katkısının artışına bağlı olarak değişimi.

700°C sıcaklıkta sinterlenmiş olan BA grubu numunelerin 1 saat bekleme süresi uygulanması durumunda ısıtılma katsayısında belirgin bir değişiklik gözlenmemesinin yanı sıra alumina katkısının artması ile $\sim 0.5 \times 10^{-6}$ 1/K civarı arttığı gözlenmiştir. Bekleme süresi 3 saat olarak uygulandığında ise borosilikat cam numunesine alumina ilave edilmesiyle birlikte belirgin şekilde ısıtılma katsayısı düşmüştür. Fakat Al_2O_3 içeren numuneler yine kendi içinde Al_2O_3 artışı ile $\sim 0.5 \times 10^{-6}$ 1/K civarı artış göstermiştir. Bekleme süresi 5 saate çıkartıldığında, tüm numunelerin ısıtılma katsayısında alumina artışı ile ters orantılı ve sistematik olarak bir düşüş gözlenmiştir.



Şekil 7.20 : 750°C sıcaklıkta ve 1-3-5 saat bekleme süresine göre ısıtılmış borosilikat camı/alumina sistemine sahip cam-seramiklerin ısıtılma katsayısı değerlerinin Al_2O_3 katkısının artışına bağlı olarak değişimi.

750°C sıcaklık uygulamalarında ise, tüm numunelerin ısı genleşme katsayılarının artan alumina katkısına bağlı olarak azaldığı görülmüştür. Bekleme sürelerinin artması ise katsayıların artmasına neden olmaktadır.



Şekil 7.21 : 700°C ve 750°C sıcaklık ve 3 saat bekleme süresi ısı işlemi uygulanmış borosilikat camı/alumina sistemine sahip cam-seramiklerin ısı genleşme katsayısı değerlerinin Al₂O₃ miktarı ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

Bekleme süresi 3 saat olan numunelerden 700°C'de sinterlenmiş olanların ısı genleşme katsayılarının 750°C'dekilere göre $\sim 2-4 \times 10^{-6}$ 1/K kadar daha düşük olduğu Şekil 7.21'de görülmektedir. 700°C sıcaklık ve 3 saat bekleme süresinde sinterlenen numunelerin XRD paternlerine göre bu numuneler, amorf yapıda olup oldukça az miktarda kristobalit fazı içermektedir. Bunun yanısıra, alumina katkısı arttıkça bu fazı baskılayamayacak kadar az miktarda bir korund fazı içerdiği de görülmüştür. 750°C sıcaklık ve 3 saat bekleme uygulanmış numunelerde ise, amorf faz yerine kristobalit fazının belirgin şekilde ortaya çıktığı gözlenmiştir. Alumina katkısı artarken korund fazı ortaya çıkmış ve kristobalit fazı baskılanmıştır. Kristobalit fazının baskılanması ile birlikte ısı genleşme katsayısının da düştüğü görülmüştür. Bekleme süresi arttırıldığında 750°C'de sinterlenmiş numunelerde kristobalitin şiddetinin de arttığı o nedenle de en yüksek bekleme süresinde ısı genleşme katsayısının maksimum olduğu belirlenmiştir. Kristobalit fazı ne kadar az ise katsayı da o kadar düşük olmaktadır. Şekil 7.19-Şekil 7.21'deki grafiklerde, korund fazının ortaya çıkmasıyla ısı genleşme katsayısının azaldığı görülmektedir.

Kompozit sistemde kristobalit kristallerinin oluşumu baskılandığında ısı genleşme katsayısında düşüş görülmüştür. Kristobalit fazı oluşumu, azalan cam içeriği ile birlikte azalır. Düşük alümina katkılarında kompozitin ısı genleşme katsayısı, kristobalit oluşumunun hacimsel oranı ile kontrol edilmektedir. Çünkü kristobalitin ısı genleşme katsayısı yüksektir ve kristobalit varlığında kompozitin ısı genleşme

katsayısı daha yüksek değerler gösterir. Orijinal hammadde hacimsel oranları ve özellikleri kullanılarak yapılan bir karışım kuralına göre beklenen değerden daha yüksektir [76].

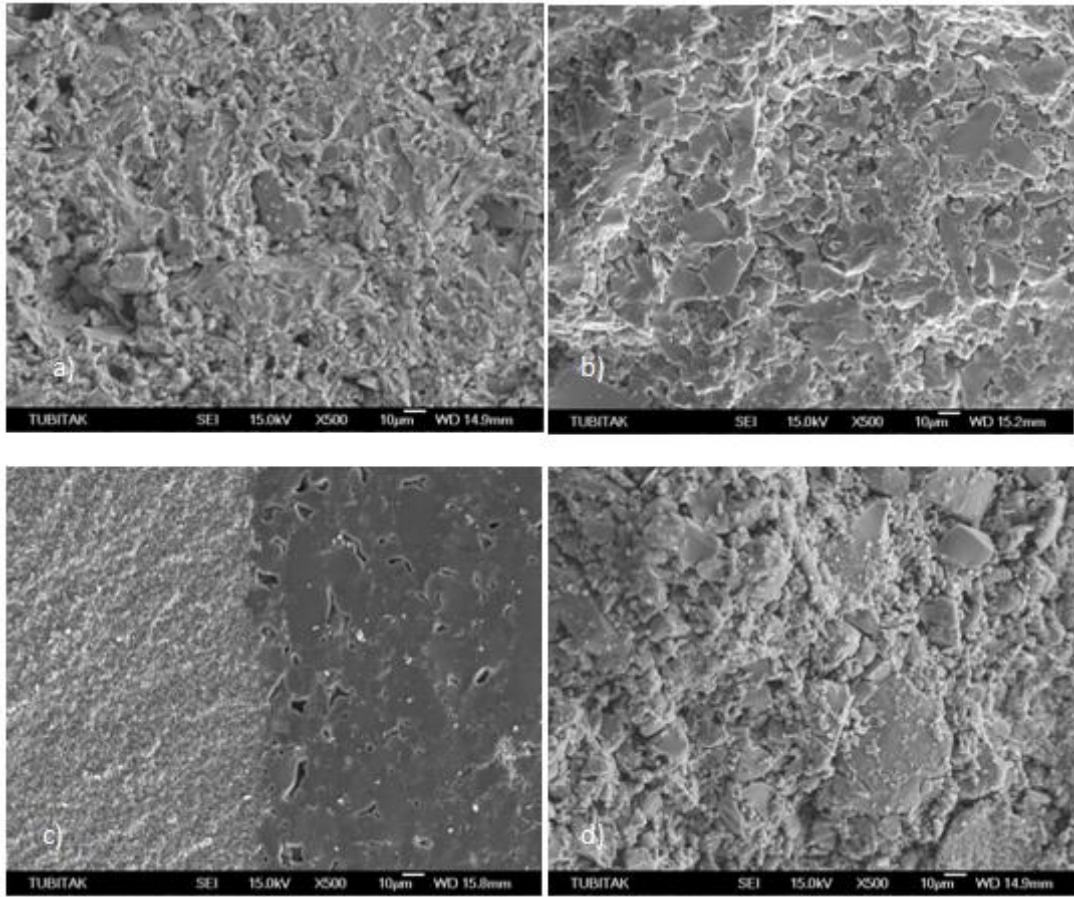
Bazı durumlarda cam faz içindeki kristalleşme, istenen özelliklerin elde edilmesinde zorluklara neden olabilmektedir. Özellikle de kristobalit sahip olduğu ısı genleşme davranışından dolayı çok ta tercih edilmemektedir. Kristobalit 200°C'de alfadan betaya dönüşür. Bu dönüşüm büyük bir hacimsel değişime neden olur. Karışım kuralından beklenene göre daha yüksek ısı genleşme katsayısı verir. Soğuma sırasında çatlak oluşumuna neden olabilmektedir [76].

Borosilikat camı/alumina sistemin için belirlenen ısı genleşme katsayıları kabul edilebilir sınırlardadır. LTCC malzemesi olarak kullanılabilir potansiyele sahip olduğu düşünülmektedir.

Kompozit malzemede cam kristalleştiğinde oluşan kristobalitler, 100-200°C arasındaki bir faz geçişinden dolayı artar. Bu nedenle ısı genleşme katsayısında da önemli değişiklikler olur. (Şekil 5.20) Az miktarda alümina ilave edildiğinde ve pişme sıcaklığı düşürüldüğünde kristobalit kristalleri cam faz içinde çökelir ve fazla miktarda alümina ilave edilip pişirme sıcaklığı arttırıldığında ise müllit kristalleri çökelir. Geniş kompozisyon ve pişirme sıcaklığı aralığında kalındığında cam faz, amorf, cam/alümina kompozitleri kararlı ve kristobalit kristalleri bastırılmış olur. Böylece buradan anlaşılacağı gibi, cam/alümina kompozitlerin ısı genleşme katsayılarının kontrol edilebilmektedir. Çizelge 5.15'de gösterilen katkıların yanı sıra, Al_2O_3 içeren spinel ($Al_2O_3.MgO$) de bir katkı olarak tanımlanabilir ve bu katkı kristobalit kristallerini baskılar [1].

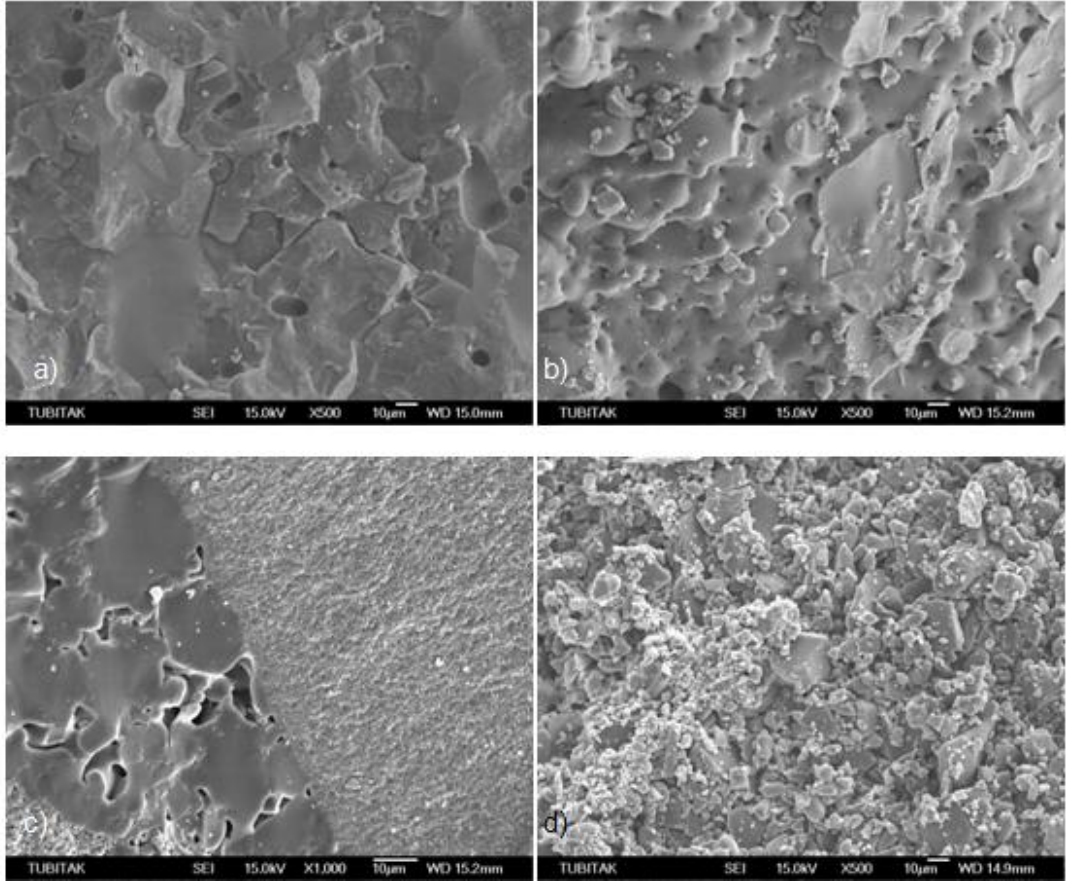
7.1.7. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri

700°C'de 1 saat sinterlenmiş borosilikat cam/alümina kompozit cam-seramiklerin görünümü Şekil 7.22'de gösterilmiştir.



Şekil 7.22 : 700°C’de 1saat sinterlenmiş borosilikat cam/alümina kompozit cam-seramiklerin a) B0A, b) B5A, c) B10A, d) B15A sırasıyla görünümü.

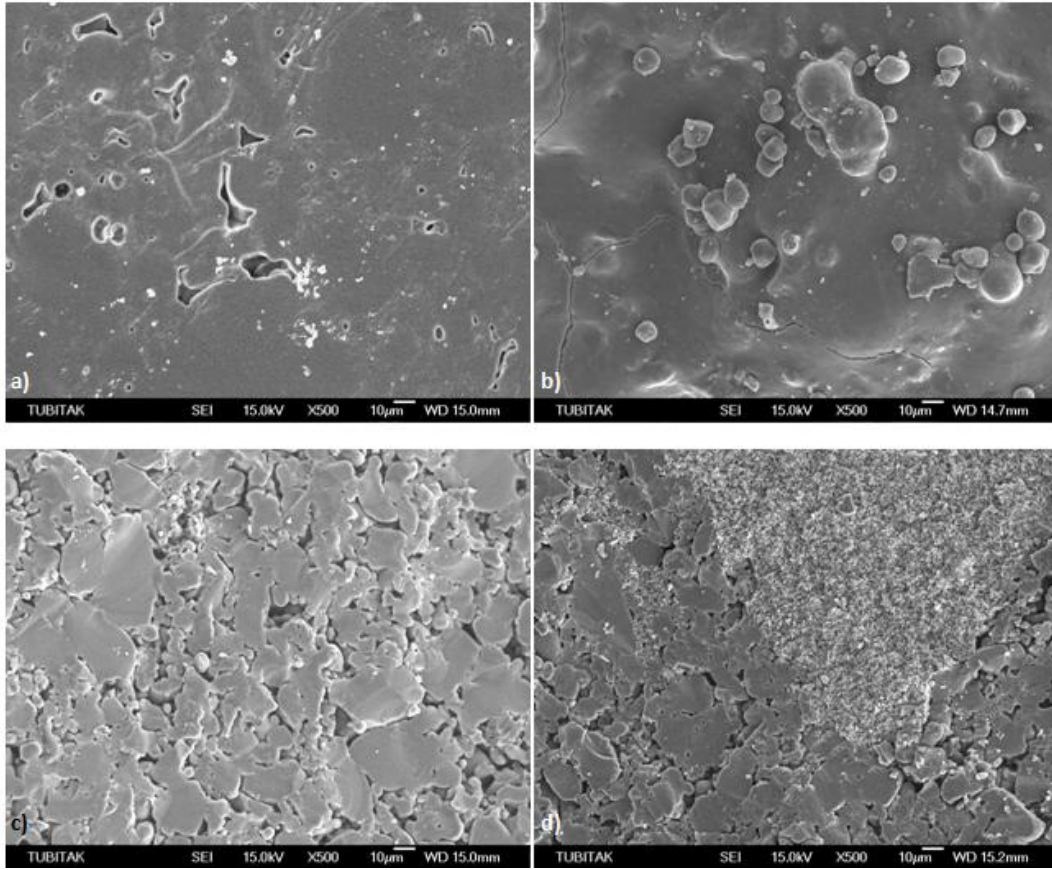
Borosilikat camı/alumina sistemine 700°C sıcaklık ve 1 saat bekleme ısı işlemi uygulandığında Şekil 7.22’den de görüleceği gibi B0A numunesinden B15A numunesine doğru sinterlenme gerçekleşmiştir. B0A numunesinde başlayan camlaşma olayının B10A’da daha da geliştiği, mikroyapıda amorf matris içinde alümina partiküllerinin bölgesel olarak dağıldığı görülmüştür. B15A numunesinde ise yapı bir miktar bozulmuştur. Yapıda kırıklar tane sınırlarında daha yoğunken, bölgesel olarak tane içi kırılmalar da bulunmaktadır. Buradan da taneler arası bağlanma ve camlaşmanın yeterli seviyeye ulaşmadığı görülmektedir.



Şekil 7.23 : 750°C’de 1 saat sinterlenmiş borosilikat cam/alümina kompozit cam-seramiklerin a) B0A, b) B5A, c) B10A, d) B15A sırasıyla görünümü.

750°C’de 1 saat sinterlenmiş borosilikat cam/alümina kompozit cam-seramiklerin görünümü Şekil 7.23’de gösterilmiştir. 750°C sıcaklık ve 1 saat bekleme ısı işlemi uygulanan numuneler için yine B0A numunesinden B15A numunesine doğru sinterlenmenin geliştiği gözlenmiştir. B5A numunesinde sinterleşmenin etkisiyle tanelerin birbiriyle bağlandığı ve camsı bir görünümün oluştuğu görülmektedir.

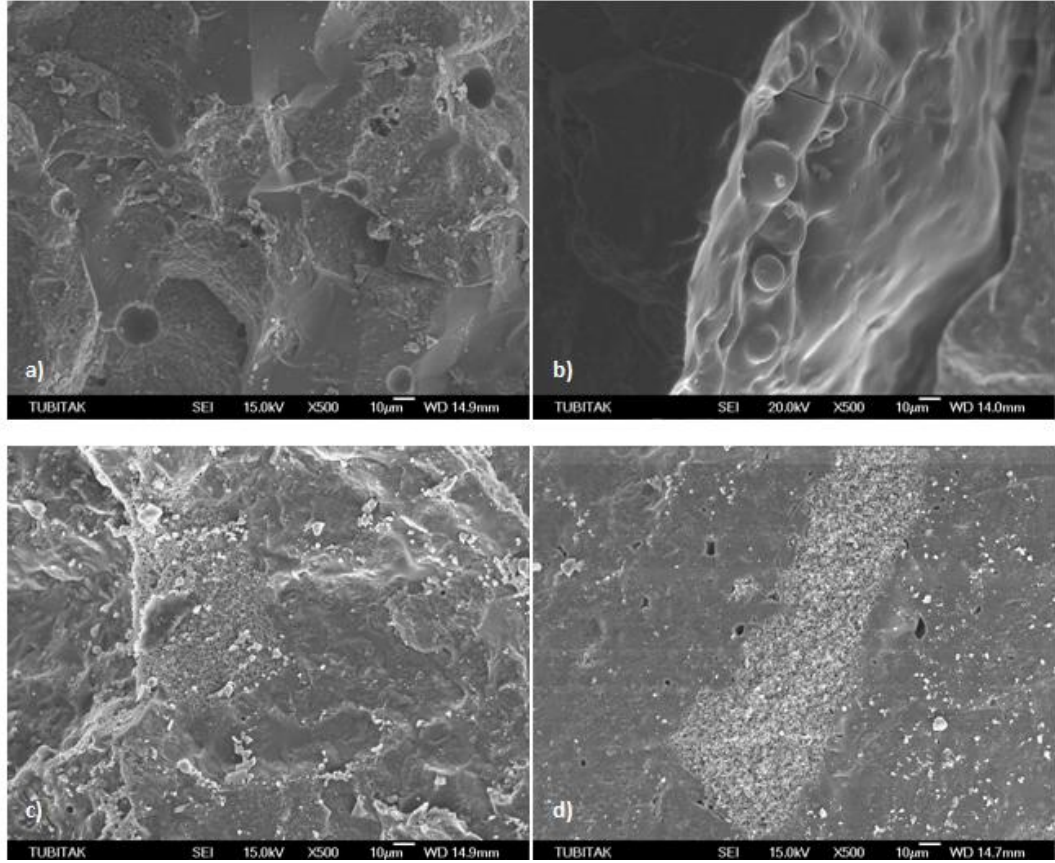
B10A’da 700°C’ye göre 750°C’de daha da geliştiği, mikroyapıda amorf matris içinde alümina partiküllerinin bölgesel olarak dağıldığı görülmüştür. B15A numunesinde mikroyapı incelendiğinde artan alümina miktarının yapıyı kötü etkilediği görülmüştür.



Şekil 7.24 : 700°C’de 3 saat sinterlenmiş borosilikat cam/alümina kompozit cam-seramiklerin a) B0A, b) B5A, c) B10A, d) B15A sırasıyla görünümü.

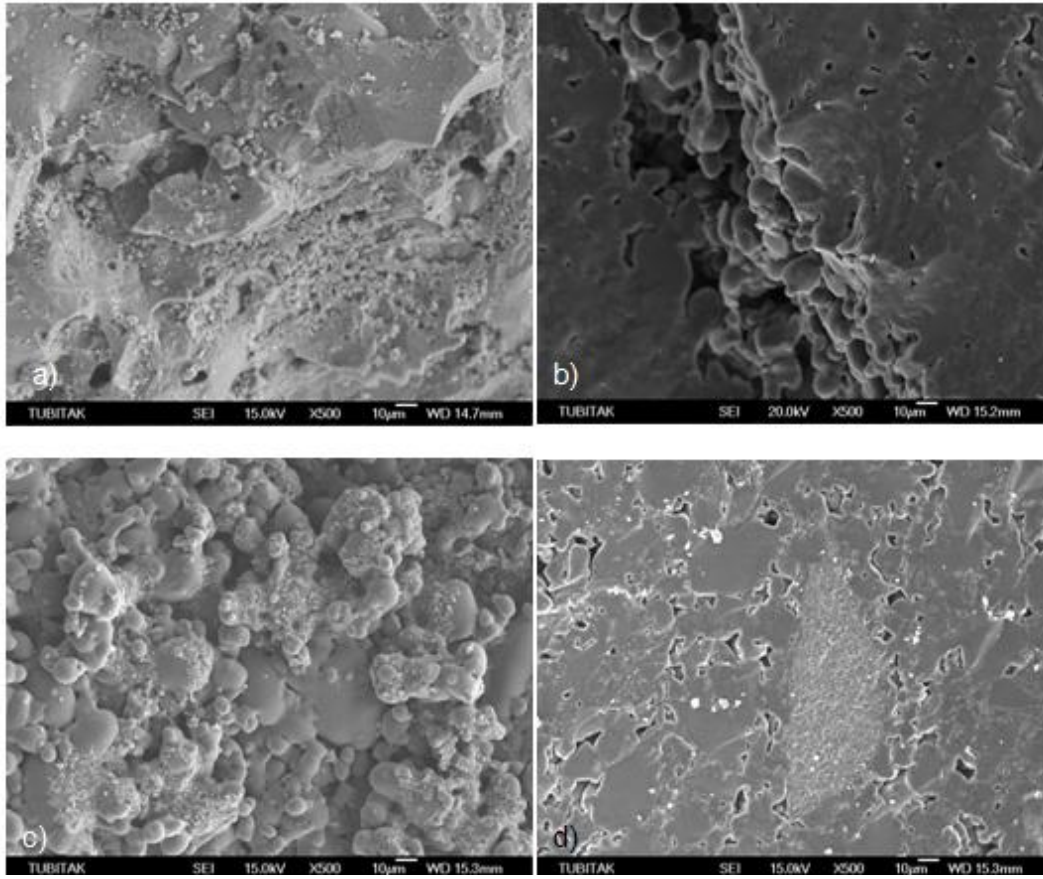
B0A numunesinden B15A numunesine doğru sinterlenmenin gelişimi görülmektedir. B0A numunesinde başlayan camlaşma olayının B10A’da daha da geliştiği, mikroyapıda amorf matris içinde alümina partiküllerinin bölgesel olarak dağıldığı görülmüştür. B15A numunesinde ise yapı bir miktar bozulmuştur. Yapıda kırıklar tane sınırlarında daha yoğunken, bölgesel olarak tane içi kırılmalar da bulunmaktadır. Buradan da taneler arası bağlanma ve camlaşmanın yeterli seviyeye ulaşmadığı düşünülebilir.

Sinterlenme, B0A numunesinden B15A numunesine doğru gelişmektedir. B5A numunesinde sinterleşmenin etkisiyle tanelerin birbiriyle bağlandığı ve camsı bir görünümün oluştuğu görülmektedir.



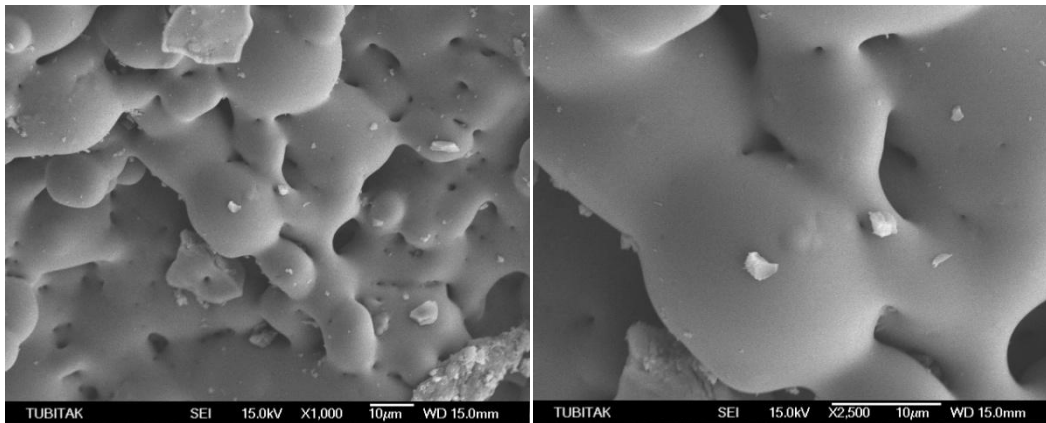
Şekil 7.25 : 750°C'de 3 saat sinterlenmiş borosilikat cam/alümina kompozit cam-seramiklerin a) B0A, b) B5A, c) B10A, d) B15A sırasıyla görünümü.

B10A'da 700°C'ye göre 750°C'de daha da geliştiği, mikroyapıda amorf matris içinde alümina partiküllerinin bölgesel olarak dağıldığı görülmüştür. B15A numunesinde mikroyapı incelendiğinde artan alümina miktarının yapıyı kötü etkilediği görülmüştür. 750°C'de sinterlenmiş yapıda kırıklar daha çok, tane içinden olmuştur. Sinterlenme daha fazla geliştiği ve taneler birbirine bağlı olduğu için bu şekilde olmuştur. 1 saat yerine 3 yada 5 saat bekleme süresi sayesinde sinterlenme çok daha iyi gerçekleşmiştir. 750°C'de 5saat sinterlenmiş B0A numunesinde küresel porlar görülmektedir. Alümina katkılı diğer numunelerde α -Al₂O₃ çökelti bölgeleri bulunmaktadır. Porozite çok daha az görülmüştür. Tanelerin bütünleştiği, sinterlenmenin gerçekleştiği görülmektedir.

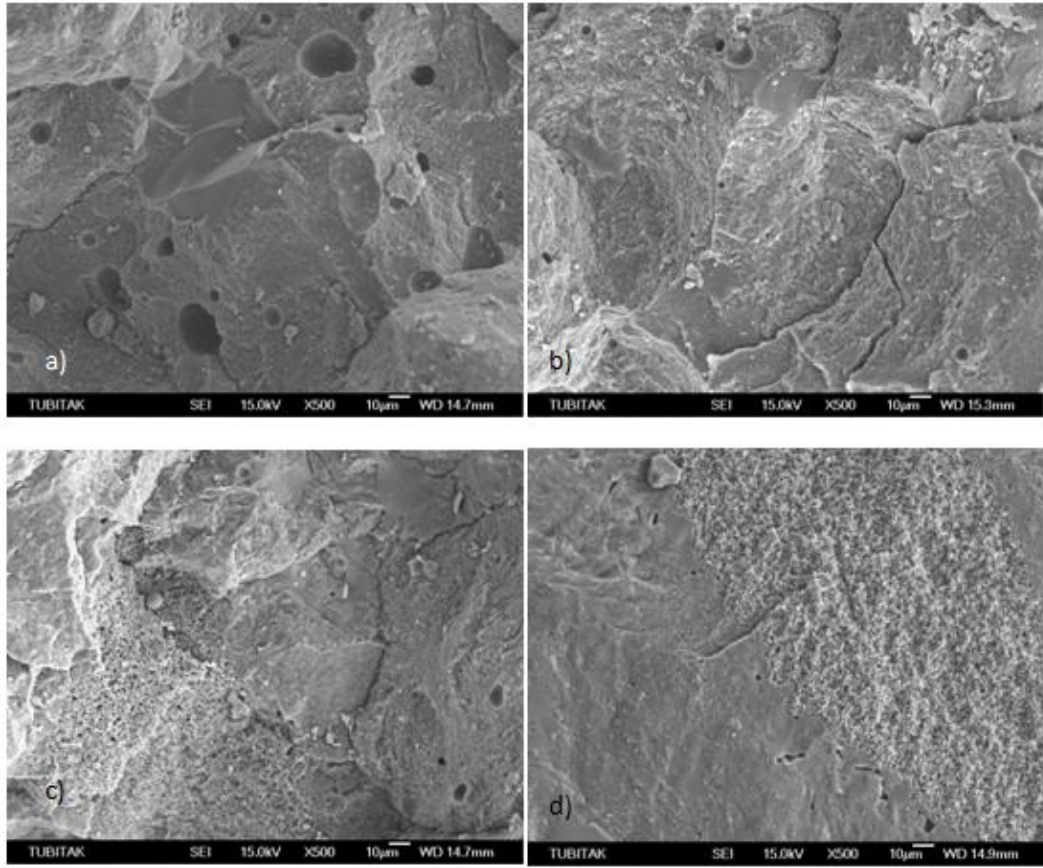


Şekil 7.26 : 700°C'de 5 saat sinterlenmiş borosilikat cam/alümina kompozit cam-seramiklerin görünümü.

Şekil 7.26'da verilen mikroyapılar Şekil 7.22'deki mikroyapılarla karşılaştırıldığında 1 saat yerine 5 saat bekleme süresi sayesinde camlaşmanın ne kadar geliştiği görülmektedir. Şekil 7.27'de B5A kodlu numunenin 750°C'de 1 saat sinterlenmesi sırasında tanelerin bağlanması ve sinterleşmenin gelişimi verilmiştir.

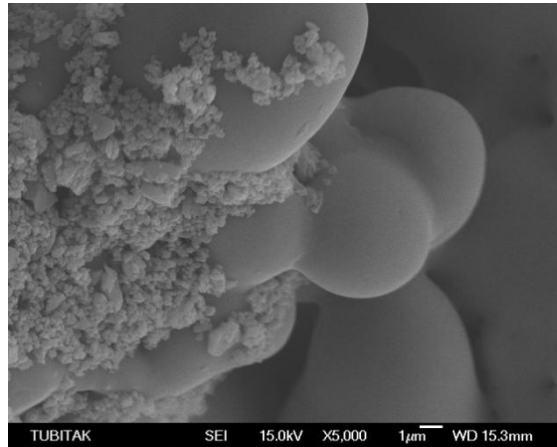


Şekil 7.27 : B5A-750C-1s kodlu numunede sinterlenmenin gelişimi.



Şekil 7.28 : 750°C'de 5 saat sinterlenmiş borosilikat cam/alümina kompozit cam-seramiklerin görünümü.

Şekil 7.28'de B0A numunesinde küresel porlar görülmektedir. Alümina katkıları diğer numunelerde $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ çökelti bölgeleri bulunmaktadır. Porozite çok daha az görülmüştür. Tanelerin bütünleştiği, sinterlenmenin gerçekleştiği görülmektedir. Kırıklar, tane içinden gerçekleşmiştir.



Şekil 7.29 : B10A-700C-5s kodlu numunede cam tanecikleri üzerinde alumina çökeltileri.

Şekil 7.29'da B10A kodlu numunede cam tanecikleri üzerinde alümina taneciklerinin çökmesi görülmektedir.

Cam/alümina kompozit sisteminin yoğunlaşma mekanizması sıvı faz sinterlemesidir. Tanelerin yeniden düzenlenmesi, çözünme ve çökelme ile katı hal sinterlenmesi gibi 3 aşamada olmaktadır. Cam ve seramik arasındaki reaktifliğe bakıldığında cam+seramik yoğunlaşması; reaktif olmayan, kısmi reaktif ve tamamıyla reaktif sistemler olarak sınıflandırılabilir [76].

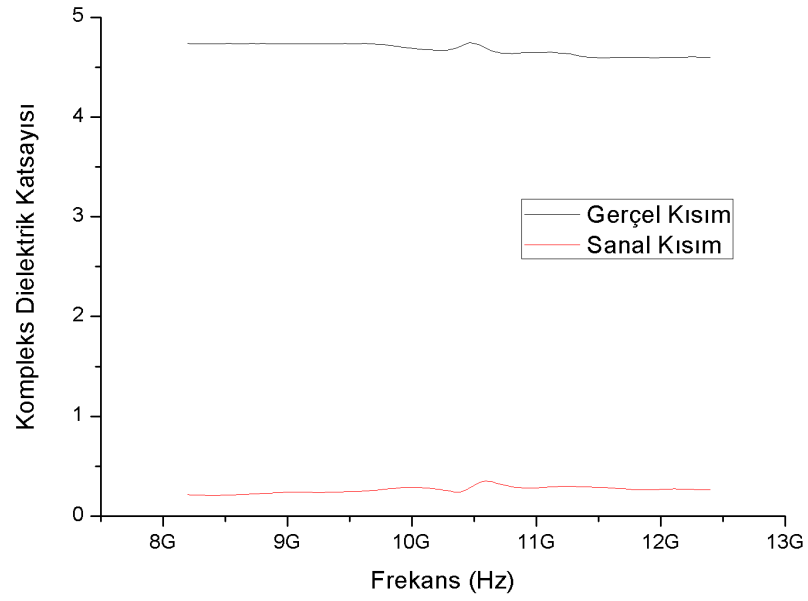
Bu yoğunlaşma mekanizmasında alümina tozunun cam içinde homojen şekilde dağıtılabilmesi ve cam ile seramik tozu arasında ıslatabilirlik olması gerekmektedir. Uygun miktardaki camın varlığı, kompozite yüksek yoğunlaşma ve mukavemet kazandırır. Cam/alümina sistemindeki her bir bileşim için maksimum yoğunlaşma sağlayabilecek uygun bir sinterleme sıcaklığı vardır [76].

Mikroyapı incelemelerinde de görüldüğü gibi sinterlenme mekanizması sıvı faz sinterlenmesi şeklindedir. Düşük sıcaklık ve bekleme sürelerinde borosilikat cam taneleri yumuşama ve akışkanlık gösterir, taneler birbirine bağlanmaya başlar. Cam matris içinde şekilli ve şekilsiz porlar ve de yuvarlak kristobalit fazı taneleri görülmeye başlar. Kristallerin ve porların miktarı artan sıcaklıkla artar. Fakat artan alümina katkısıyla birlikte kristobalit kristalleri azalır. Alümina miktarı en fazla olan numunede sıcaklık ve bekleme süresine bağlı olarak şekill ve şekilsiz porlar oluşur. Sıcaklık arttıkça por miktarı azalır ve yoğunluk artar.

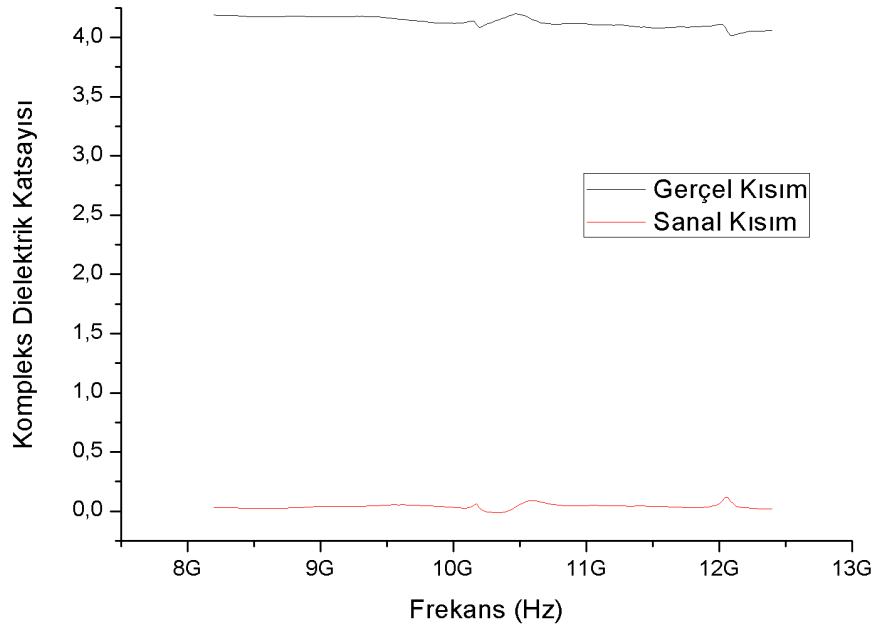
Alümina arttıkça kristobalit kristalizasyonu azalır çünkü cam matrise difüze olan alüminyum iyonları, camda ağ yapıcı gibi davranır [76]. Daha önce yapılmış çalışmalara göre alüminyum iyonu içeren seramik katkılar (alümina, alüminyum nitrür, müllit) cam matris içinde kristobalit oluşumunu engelleyebilmektedir. Cam ve alüminanın homojen şekilde karıştırılabilmesi ve aralarındaki difüzyon oldukça önemli rol oynamaktadır. Sonuç olarak düşük sıcaklıkta bir seramik malzemenin yoğunlaşabileceği görülmüştür.

7.1.8. Elektriksel özelliklerin ölçümü

Malzeme Enstitüsü'ne bağlı olan Uluslararası Yüksek Teknoloji Laboratuvarı (UYTL) kapsamında bulunan 85071E Agilent Material Measurement Software ile yapılan ölçümler sonucunda CMS kodlu numunelerin 8-12 GHz aralığındaki değerlere karşılık gelen dielektrik sabitleri belirlenmiştir. Ölçümler sonucunda elde edilen değerlere ait grafikler Şekil 7.30-Şekil 7.33'te verilmiştir.

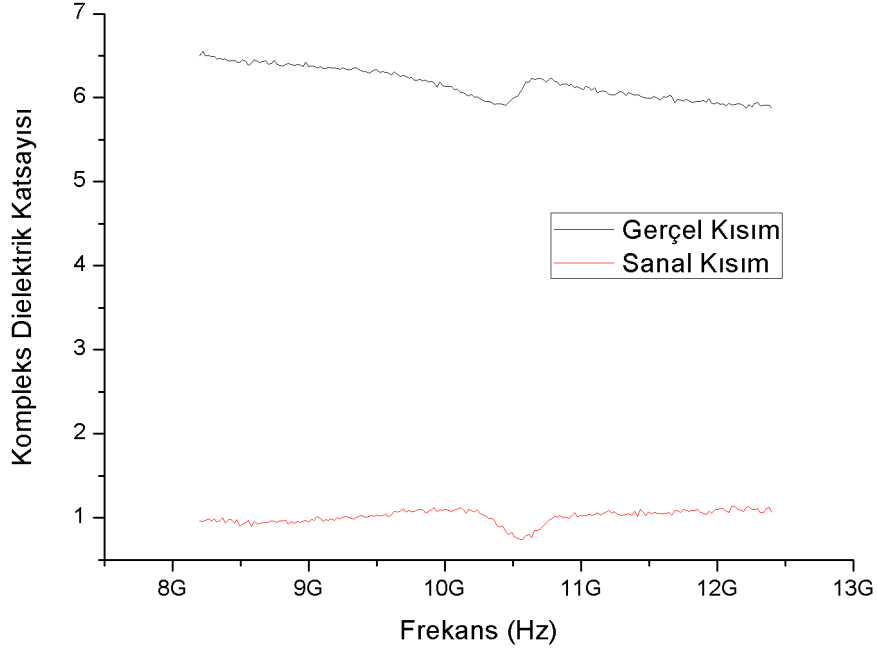


Şekil 7.30 : 700°C de 3 saat ısıt işlem görmüş olan B0A kodlu cam-seramik numunesine ait dielektrik katsayı-frekans grafiği.

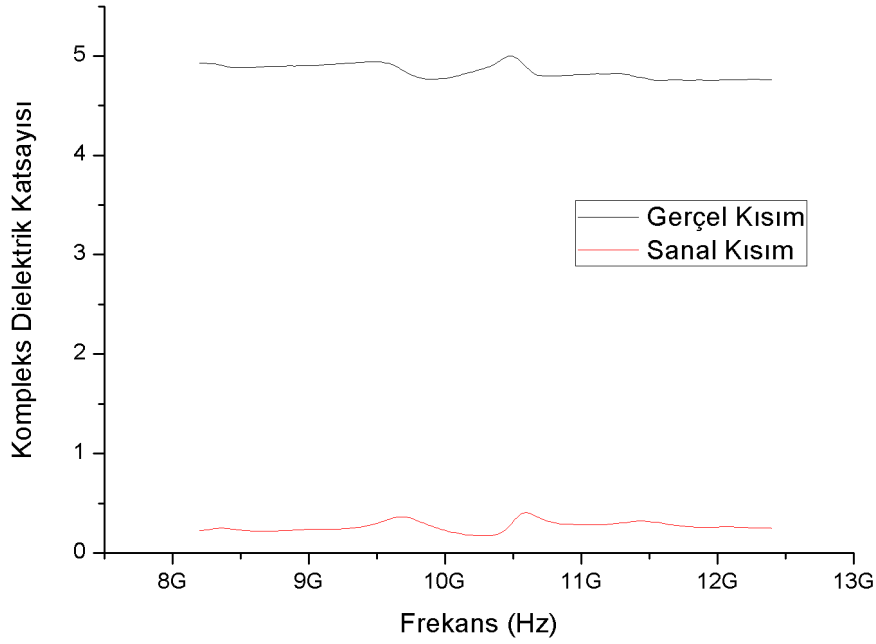


Şekil 7.31 : 750°C de 3 saat ısıt işlem görmüş olan B0A kodlu cam-seramik numunesine ait dielektrik katsayı-frekans grafiği.

B0A kodlu numune için 700°C ve 3 saat bekleme ısıt işlemi sonrası ölçülen dielektrik sabiti 4.7 olup, dielektrik kaybı olarak ifade edilen $\tan \delta$ değeri 0.0638 olarak ölçülmüştür. Sinterleme sıcaklığı 750°C olan numunenin dielektrik sabiti ise 4.2 ve $\tan \delta$ değeri 0.023 olarak belirlenmiştir.



Şekil 7.32 : 700°C de 3 saat ısıt işlem görmüş olan B15A kodlu cam-seramik numunesine ait dielektrik katsayı-frekans grafiği.



Şekil 7.33 : 750°C de 3 saat ısıt işlem görmüş olan B15A kodlu cam-seramik numunesine ait dielektrik katsayı-frekans grafiği.

B15A kodlu numune için 700°C ve 3 saat bekleme ısıt işlemi sonrası ölçülen dielektrik sabiti 6.2 olup, dielektrik kaybı $\tan \delta$ değeri 0.1612 olarak ölçülmüştür. Sinterleme sıcaklığı 750°C olan numunenin dielektrik sabiti ise 5 ve $\tan \delta$ değeri 0.060 olarak belirlenmiştir.

Bir cam/seramik kompozitte düşük dielektrik katsayısı elde etmenin en iyi yolu cam içeriğini arttırıp seramik katkı miktarını azaltmaktır. Bu nedenle mikroelektronik teknolojide paketleme uygulamalarında kullanılması düşünülen bir cam/seramik kompozitte öncelikli ihtiyaçlar; kristobalitin çökmesini önlemek ve seramik içeriğini azaltmaktır.

Alümina miktarı arttıkça dielektrik sabiti de artmaktadır. Alüminanın dielektrik sabiti 10, borosilikat camın dielektrik sabiti ise 4.1 olarak kabul edildiğinde cam/alümina sisteminde dielektrik sabitinin seramik içeriğine bağımlılığı $\epsilon=5.9V+4.1$ olarak ifade edilebilir. Burada ϵ , kompozitin dielektrik sabiti, V ise kompozit içindeki seramik miktarının % hacimce değeridir [76]. Cam/alumina kompozit sisteminde cam miktarı çok ve alümina katkısı az iken dielektrik sabiti yüksektir çünkü kristobalit fazı yüksektir. Eğer cam miktarı az ve alümina katkısı çok fazla ise, dielektrik sabiti yine yüksektir çünkü bu seferde alümina miktarı çoktur [76]. Bu nedenle en uygun bileşimin belirlenmesi gerekmektedir. B15A sistemi, B0A sistemine göre yüksek dielektrik değerine sahip olsa da LTCC altlıkları için istenen aralıkta bir değere sahiptir. Üstelik sıcaklık arttıkça dielektrik sabiti düşüş göstermiştir. Dielektrik sabiti yönünden beklendiği gibi bir sonuç vermektedir.

7.1.9. Isıl iletkenlik ölçümü

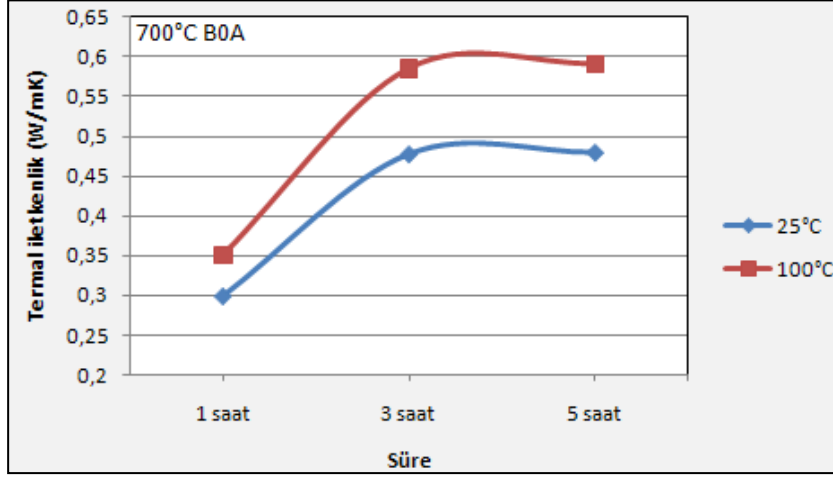
LTCC devre malzemeleri için önemli olan diğer bir özellik te ısı iletkenlik olup her iki gruptaki numuneler için de ölçüm sonuçlarının değerlendirilmesi aşağıdaki gibidir.

Üretilen BA grubu cam-seramiklere ait ısı iletkenlik ölçüm sonuçları Çizelge 7.5'de verilmiştir. Ölçümler 25°C ve 100°C'de yapılmış olup beklendiği gibi 100°C'de yapılan test sonuçlarının 25°C'deki değerlerden daha yüksek olduğu görülmüştür.

Çizelge 7.5 : Borosilikat cam/alumina cam-seramiklerin ısı iletkenlik ölçümü sonucunda elde edilen değerleri.

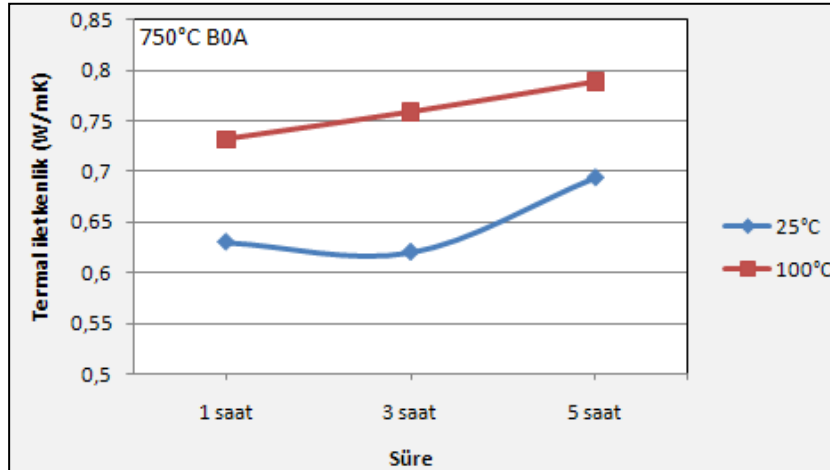
Numune Adı	Termal iletkenlik (W/mK)	
	25°C	100°C
B0A-700°C-1s	0.299	0.351
B0A-700°C-3s	0.478	0.585
B0A-700°C-5s	0.480	0.591
B0A-750°C-1s	0.630	0.732
B0A-750°C-3s	0.620	0.759
B0A-750°C-5s	0.694	0.789
B15A-700°C-1s	0.318	0.364
B15A-700°C-3s	0.453	0.510
B15A-700°C-5s	0.386	0.700
B15A-750°C-1s	0.466	0.534
B15A-750°C-3s	0.722	0.895
B15A-750°C-5s	0.719	0.840

Cam-seramik numunelerinin 25°C ve 100°C'deki ısı iletkenlik değ erlerinin ısı ıl işleme bağlı olarak değ işimi Ş ekil 7.34-Ş ekil 7.37'de verilmiştir .



Ş ekil 7.34 : 700°C'de sinterlenen B0A cam-seramik numunesinin 25°C ve 100°C'deki ısı iletkenlik değ erlerinin bekleme sürelerine bağlı değ işimi.

700°C'de sinterlenen alumina katkısız B0A kodlu numunelerde bekleme süresi arttırıldığında ısı iletkenlik değ erlerinin de artış gösterdiği (~0.2 W/mK) fakat 3 ve 5 saat uygulamaları arasında çok fark olmadığı görülmüştür. Bu durum 25°C ve 100°C testleri için de aynıdır. 1 ve 3 saat bekleme süresi uygulanmış numuneler arasındaki belirgin fark süre arttıkça ortaya çıkan kristobalit fazıdır. Fakat bu fazın ş iddetinin arttığı 3 ve 5 saat uygulamaları arasında ısı iletkenlik değ eri açısından belirgin bir fark olmaması, iletkenliğin değ işimine bu fazın pek etkisi olmadığını düşündürmüştür.

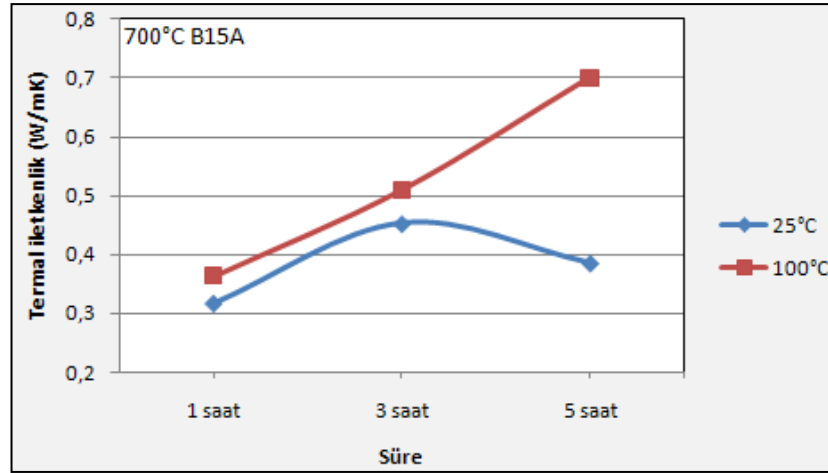


Ş ekil 7.35 : 750°C'de sinterlenen B0A cam-seramik numunesinin 25°C ve 100°C'deki ısı iletkenlik değ erlerinin bekleme sürelerine bağlı değ işimi.

750°C'de sinterlenen alumina katkısı içermeyen B0A kodlu numunelerde, bekleme süresi 5 saate çıkartıldığında yine bir artış gerçekleşmiştir . Fakat bu artış 700°C'deki

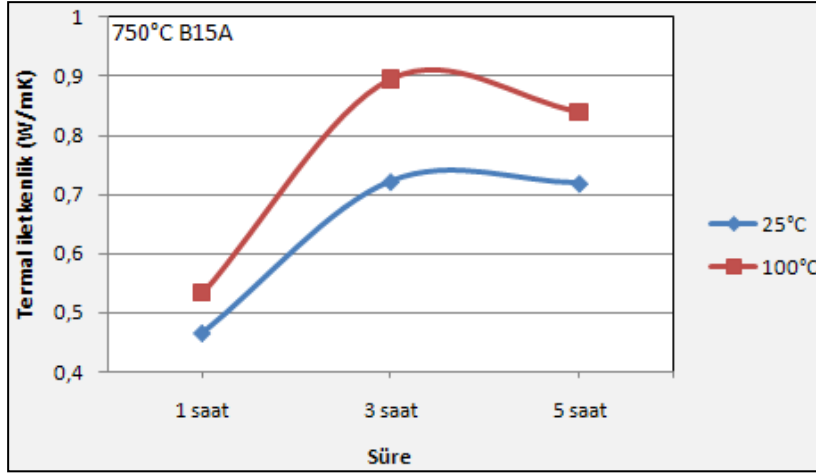
değerler ile karşılaştırıldığında yüksek oranda olmayıp ~ 0.1 W/mK civarındadır. 100°C 'de oda sıcaklığındaki sonuçlara göre daha lineer bir artış gözlenmiştir. 750°C sıcaklıkta sinterlenen numunelerde diğer sıcaklık uygulamasına karşın kristobalit fazı daha yüksek şiddette elde edilmektedir. Fakat ısı iletkenlik değişimi daha düşüktür.

Şekil 7.36 ve Şekil 7.37'de görüleceği gibi B0A numunesine göre sıcaklık ve bekleme süresi değişimlerinin B15A numunesinde ısı iletkenlik değerleri üzerinde daha etkili olduğu gözlenmiştir.



Şekil 7.36 : 700°C 'de sinterlenen B15A cam-seramik numunesinin 25°C ve 100°C 'deki ısı iletkenlik değerlerinin bekleme sürelerine bağlı değişimi.

700°C sıcaklık ve 1 saat bekleme süresi uygulanan B15 A numunesinin değeri B0A'ya göre daha yüksektir. Oda sıcaklığında bekleme süresi 1saatten 3 saate çıkartıldığında artış olurken 5 saate çıkartıldığında düşüş gözlenmiştir. Fakat 100°C 'de yapılan test sonucu, bekleme süresinin artmasıyla değerlerde lineer bir artış olduğunu göstermiştir. Isı iletkenlik değerleri ~ 0.35 W/mK civarındadır. Ayrıca B0A numunesinde ~ 0.2 W/mK olan ısı iletkenlik artışının B15A numunesinde ~ 0.35 W/mK olmasının nedeninin bu numuneye yapılan alumina katkısının olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 7.37 : 750°C’de sinterlenen B15A cam-seramik numunesinin 25°C ve 100°C’deki ısı iletkenlik değ erlerinin bekleme sürelerine ba ğ lı değ iş imi.

750°C sıcaklıkta sinterlenen B15 numunesinde bekleme süresi 1 saatten 3 saate çıkartıldığında artış gösterirken 3’den 5 saate çıkartılırken düşüş göstermiştir. Bu durum 25°C ve 100°C’lik testler için de aynı şekilde gözlenmiştir. Nihai olarak bekleme süresinin artırılması ise ısı iletkenlik değ erlerinin ~0.3 W/mK kadar artmasına neden olmuştur. Bu değ iş im, B15A numunesinin 700°C’deki değ iş iminden daha azdır. Fakat B0A numunesinin 750°C’deki ısı iletkenlik değ iş iminin ~3 katıdır. Bu durumda alumina katkısının ısı iletkenlik değ erlerini arttırdığı söylenebilir.

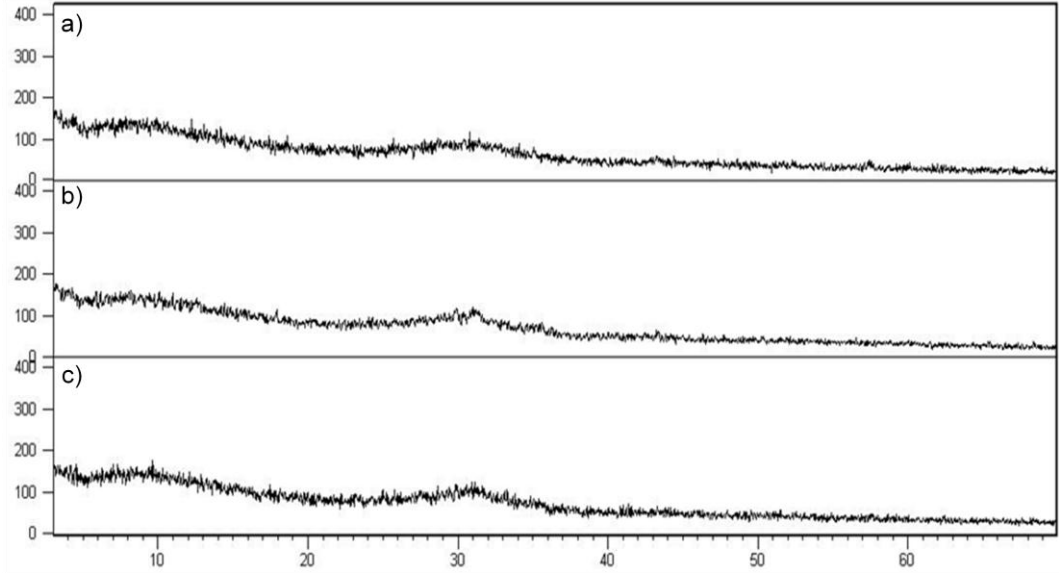
7.2. CMS ve CMST Cam-Seramik Sisteminde Elde Edilen Deneysel Sonuç lar

7.2.1. DTA analizi sonuç ları

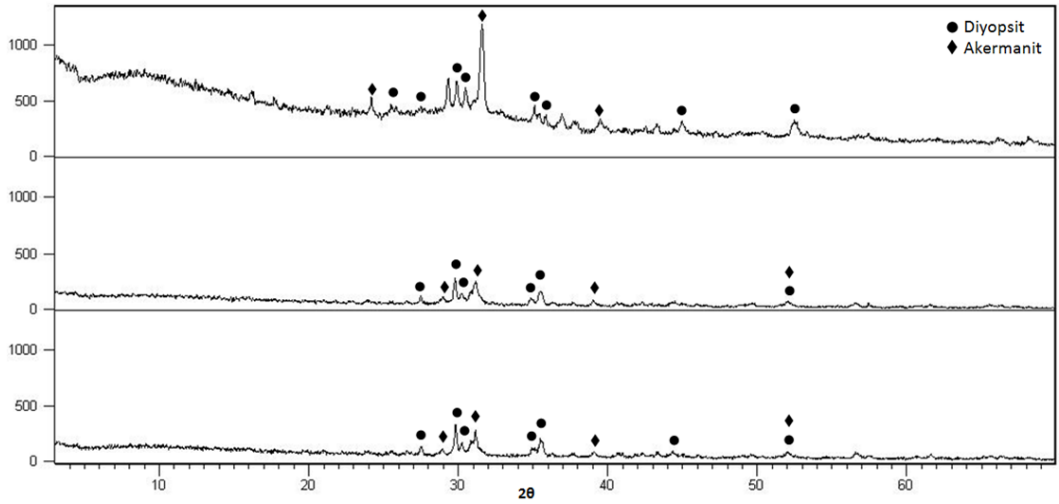
Analiz sonunda CMS1 kodlu numune için $T_g = 638^\circ\text{C}$ ve kristal pik sıcaklığı $T_p = 825^\circ\text{C}$ olarak tespit edilirken, CMS1T5 kodlu numune için $T_g = 655^\circ\text{C}$ ve kristal pik sıcaklığı $T_p = 842^\circ\text{C}$ ve CMS1T10 kodlu numune için $T_g = 662^\circ\text{C}$ ve kristal pik sıcaklığı $T_p = 850^\circ\text{C}$ olarak belirlenmiştir.

7.2.2. XRD analizi sonuç ları

Elde edilen grafikler Şekil 7.38-Şekil 7.43’te verilmiştir. CMS grubu cam-seramik numunelerde görülen fazlar; diyopsit ($\text{CaMgO}_6\text{Si}_2$), akermanit ($\text{Ca}_2\text{MgO}_7\text{Si}_2$) ve brokit (TiO_2)’dir.

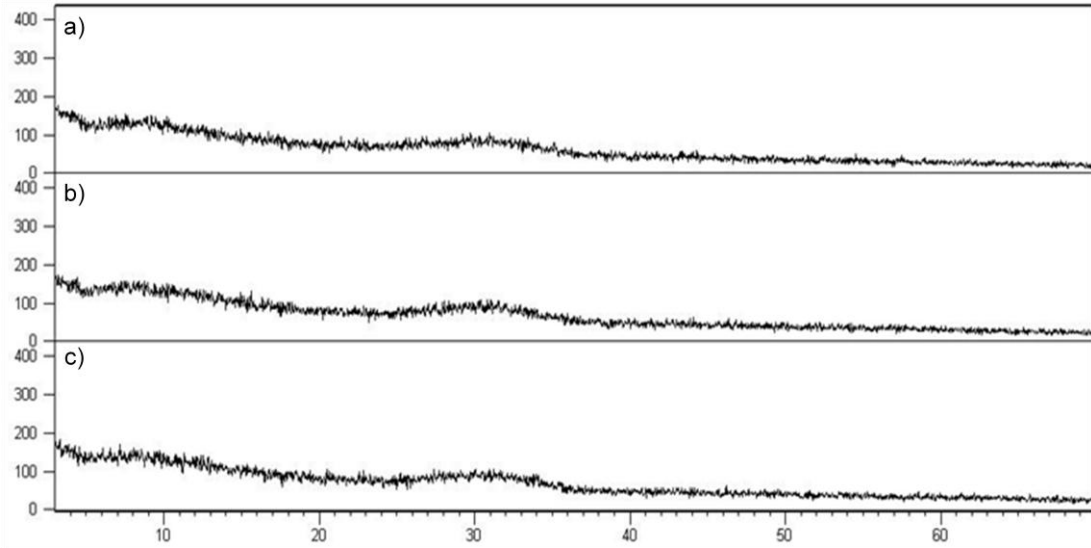


Şekil 7.38 : 700°C'de a) 1 saat, b) 3 saat ve c) 5 saat bekleme sürelerine göre sinterlenen CMS1 kodlu cam-seramik numunesine ait XRD paternleri.

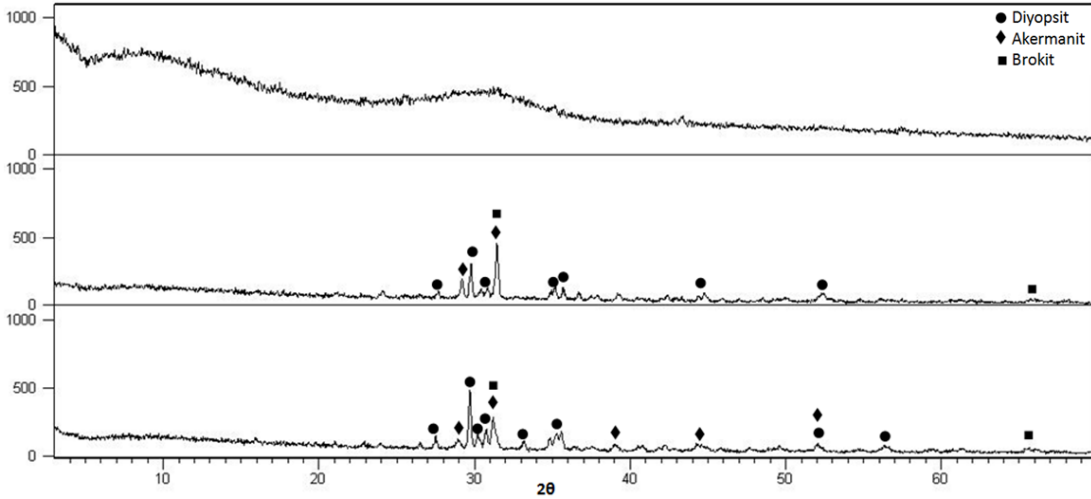


Şekil 7.39 : 750°C'de a) 1 saat, b) 3 saat ve c) 5 saat bekleme sürelerine göre sinterlenen CMS1 kodlu cam-seramik numunesine ait XRD paternleri.

700°C'de 1 saat bekleme uygulandığında CMS1 kodlu numunenin amorf yapıya sahip olduğu ve bekleme sıcaklığının artırılmasına karşın kristal gelişiminin gerçekleşmediği görülmüştür. Sinterleme sıcaklığı 750°C'ye çıkartıldığında kristal fazların geliştiği, 1 saat bekleme süresi uygulanan numunede en yüksek pikin akermanit ($\text{Ca}_2\text{MgO}_7\text{Si}_2$) fazına ait olduğu belirlenmiş ve bununla birlikte diyopsit ($\text{CaMgO}_6\text{Si}_2$) fazına da rastlanmıştır. Bekleme süresi arttıkça akermanit fazının azaldığı görülmüştür.

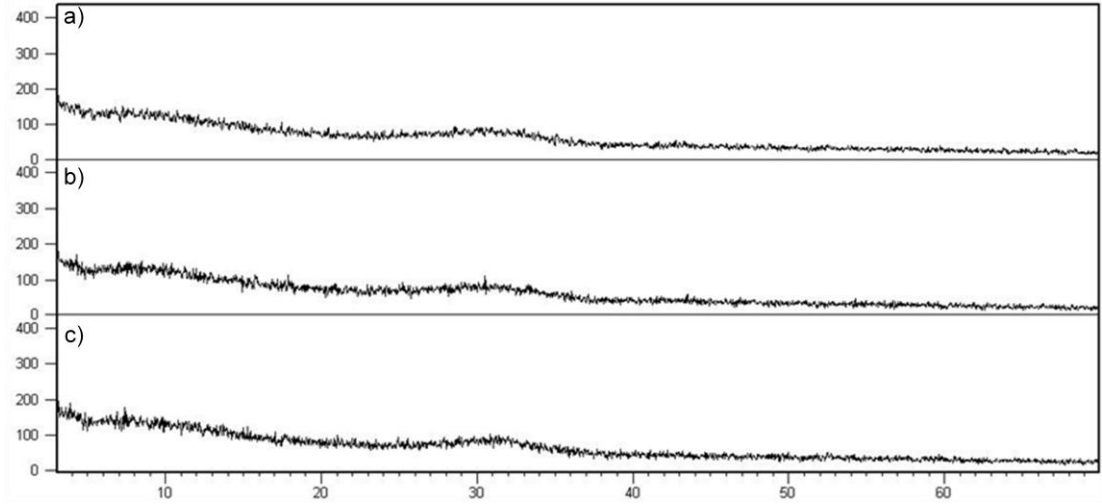


Şekil 7.40 : 700°C'de a) 1 saat, b) 3 saat ve c) 5 saat bekleme sürelerine göre sinterlenen CMS1T5 kodlu cam-seramik numunesine ait XRD paternleri.

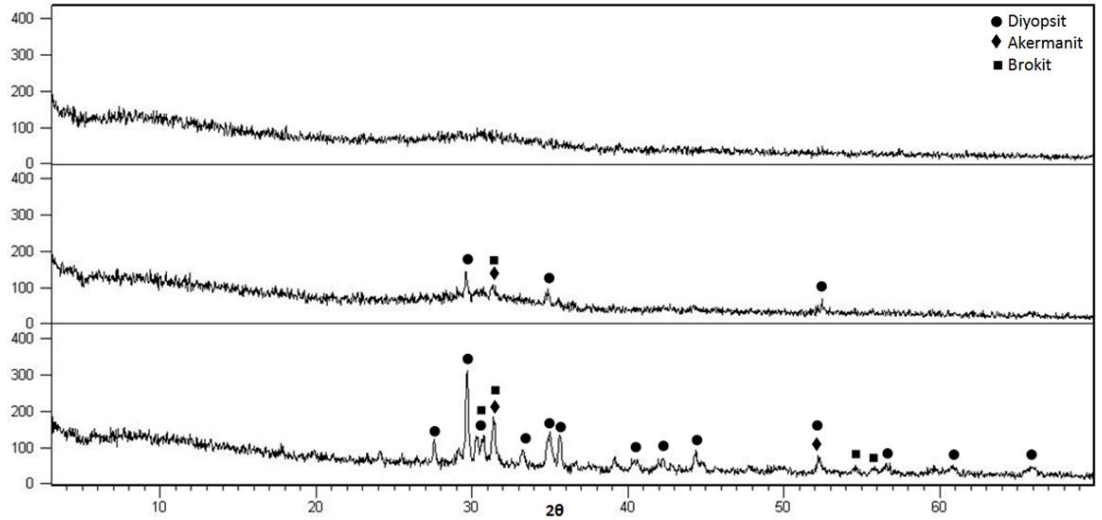


Şekil 7.41 : 750°C'de a) 1 saat, b) 3 saat ve c) 5 saat bekleme sürelerine göre sinterlenen CMS1T5 kodlu cam-seramik numunesine ait XRD paternleri.

CMS1 kodlu numunede de olduğu gibi 700°C'de 1 saat bekleme uygulandığında CMS1T5 kodlu numunede herhangi bir kristal fazın görülmediği ve bekleme süresindeki artışa karşın sıcaklığın yeterli olmaması dolayısıyla numunenin camsı yapısının değişmediği görülmüştür. Sinterleme sıcaklığı 750°C'ye çıkartıldığında 1 saat bekleme süresi uygulanan numunede herhangi bir kristal faza rastlanmazken bekleme süresinin artışı ile birlikte diyopsit ($\text{CaMgO}_6\text{Si}_2$), akermanit ($\text{Ca}_2\text{MgO}_7\text{Si}_2$) ve brokit (TiO_2) fazları görülmüştür. 3 saat bekleme uygulanan numunede akermanit ve brokit fazları daha baskınken, bekleme süresinin 5 saate çıkartılması ile diyopsit fazının diğer fazları baskıladığı gözlemlenmiştir.



Şekil 7.42 : 700°C'de a) 1 saat, b) 3 saat ve c) 5 saat bekleme sürelerine göre sinterlenen CMS1T10 kodlu cam-seramik numunesine ait XRD paternleri.



Şekil 7.43 : 750°C'de a) 1 saat, b) 3 saat ve c) 5 saat bekleme sürelerine göre sinterlenen CMS1T10 kodlu cam-seramik numunesine ait XRD paternleri.

CMS1T10 kodlu numunede 700°C sıcaklıkta herhangi bir kristal fazı gözlemlenmediği gibi bu durum bekleme süresine bağlı olarak ta değişmemektedir. 750°C'de ise 3 ve 5 saat bekleme süresi uygulandığında diyopsit ($\text{CaMgO}_6\text{Si}_2$), akermanit ($\text{Ca}_2\text{MgO}_7\text{Si}_2$) ve brokit (TiO_2) fazları görülmüştür. Diyopsit fazı, bekleme süresinin artışı ile birlikte artmaktadır. Fakat, bu numunedeki faz şiddetleri, CMS1T5 kodlu numunedekinden daha düşüktür.

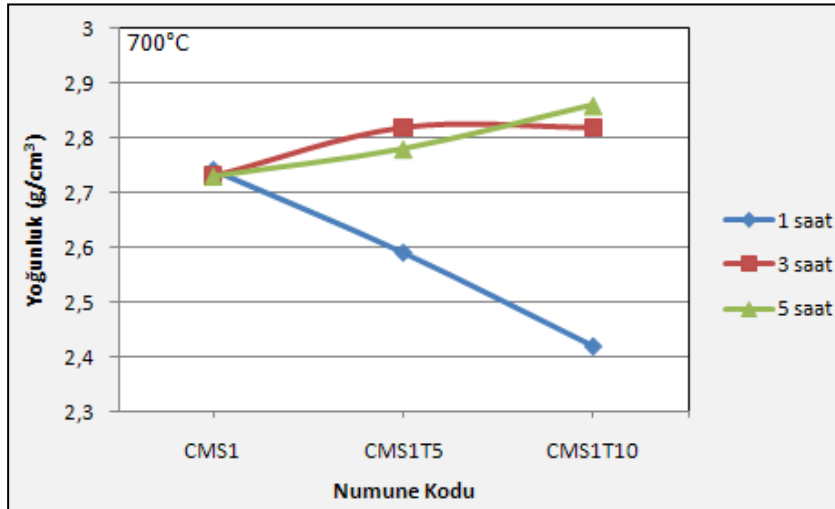
7.2.3. Yoğunluk, % su emme ve % porozite ölçümü

CMS grubu numunelere yapılan Arşimet testi sonucu elde edilen değerler Çizelge 7.6'da verilmiştir. Üretilen cam-seramiklerin yoğunluk değerleri karşılaştırmalı olarak Şekil 7.44-Şekil 7.46'da verilmiştir.

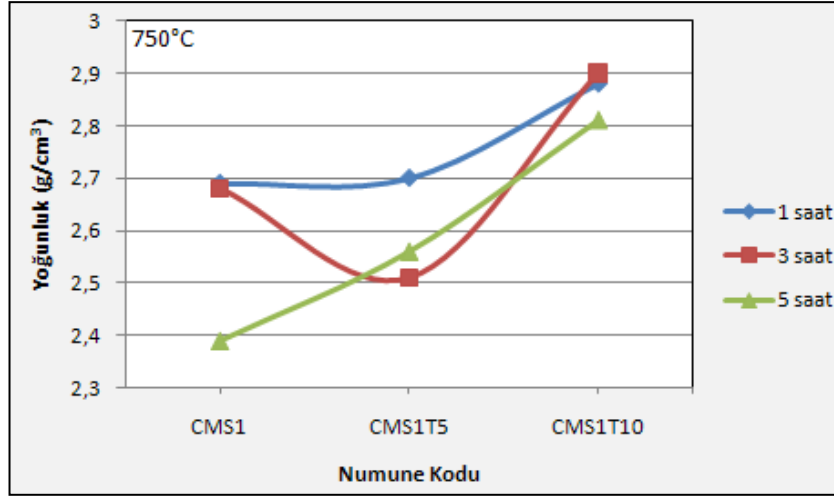
Çizelge 7.6 : CMS grubu numunelerin Arşimet prensibine göre belirlenen yoğunluk, % porozite ve % su emme değerleri.

Numune Adı	Yoğunluk (gr/cm ³)	% Porozite	% Su Emme
CMS1-700°C-1s	2.74	1.89	0.69
CMS1-700°C-3s	2.73	0.97	0.36
CMS1-700°C-5s	2.73	1.94	0.71
CMS1-750°C-1s	2.69	0.94	0.35
CMS1-750°C-3s	2.68	0.93	0.35
CMS1-750°C-5s	2.39	8.55	3.57
CMS1T5-700°C-1s	2.59	9.62	3.72
CMS1T5-700°C-3s	2.82	1.05	0.37
CMS1T5-700°C-5s	2.78	1.03	0.37
CMS1T5-750°C-1s	2.70	1.00	0.37
CMS1T5-750°C-3s	2.51	2.78	1.11
CMS1T5-750°C-5s	2.56	3.81	1.49
CMS1T10-700°C-1s	2.42	18.75	7.75
CMS1T10-700°C-3s	2.82	2.06	0.73
CMS1T10-700°C-5s	2.86	1.06	0.37
CMS1T10-750°C-1s	2.88	1.05	0.36
CMS1T10-750°C-3s	2.90	1.04	0.36
CMS1T10-750°C-5s	2.81	2.08	0.74

CMS grubu incelendiğinde artan sinterlenme sıcaklığı ile porozite ve su emme miktarlarının azaldığı hatta bazı numunelerde % 0'a yakın poroziteye rastlandığı görülmüştür. Belirli miktarda por içeriyorken % 0'a yakın su emme olmasının, numunedeki kapalı porlardan kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Üretilen numunelerde dış yüzeylerin iç kısımlardan daha önce sinterlenerek camı bir tabaka oluşturmasından dolayı iç kısımlarda porlar bulunmasına rağmen dış kısımdaki kabuk şeklindeki tabakadan dolayı su emmelerinin düşük çıkmış olması da mümkündür.

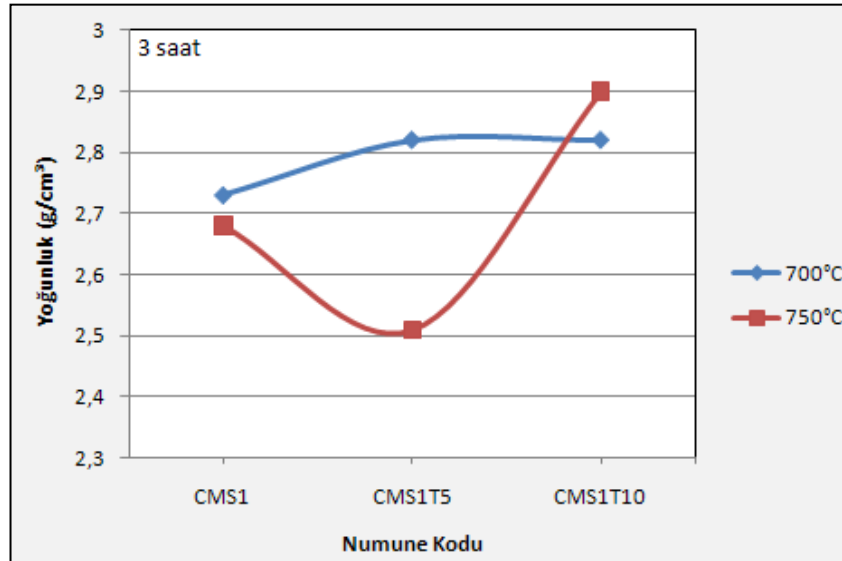


Şekil 7.44 : 700°C sıcaklıkta ve 1-3-5 saat bekleme süresine göre ısıtım işlemi uygulanmış CMS esaslı cam-seramiklerin yoğunluk değerlerinin değişimi.



Şekil 7.45 : 750°C sıcaklıkta ve 1-3-5 saat bekleme süresine göre ısıtıl işlem uygulanmış CMS esaslı cam-seramiklerin yoğunluk değerlerinin değişimi.

CMS1 kodlu numunenin yoğunluğunun, sıcaklığa bağlı olarak çok değişmediği görülmüştür. 700°C'de 3 ve 5 saat sinterlenen numunelerde TiO_2 katkısının artışı ile yoğunlukta az da olsa artış olduğu fakat 1 saat bekleme süresi uygulandığında düşüş olduğu gözlenmiştir. 1 saat bekleme süresinin sinterlenme mekanizması için yeterli olmadığı düşünülmektedir.

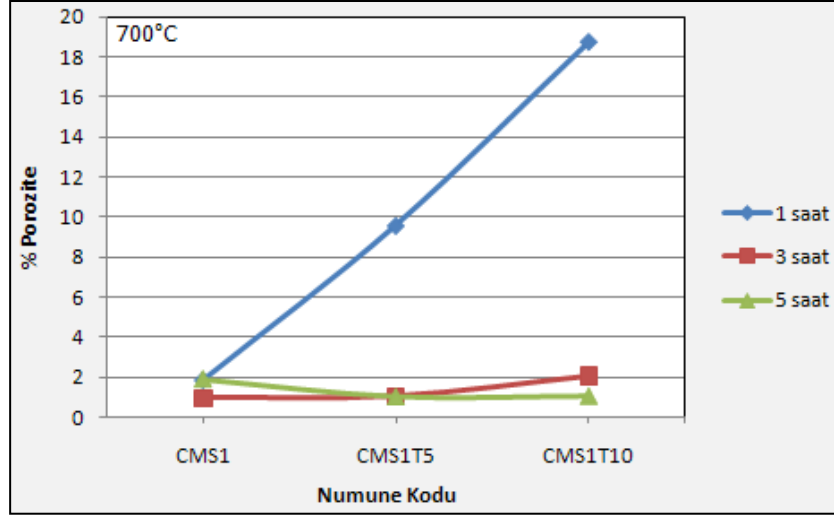


Şekil 7.46 : 700°C ve 750°C sıcaklık ve 3 saat bekleme süresi ısıtıl işlemi uygulanmış CMS esaslı cam-seramiklerin yoğunluk değerlerinin değişimi.

750°C'de ise CMS1T5 kodlu numunenin yoğunluğu TiO_2 içermeyen CMS1 kodlu numuneninkinden düşük olmasına karşın katkı miktarının artırılması ile yükseldiği görülmüştür. 750°C'de bekleme süresi artırılırken CMS1 kodlu numunenin yoğunluğunun 5 saat uygulanmış numunede çok düştüğü, CMS1T10 kodlu

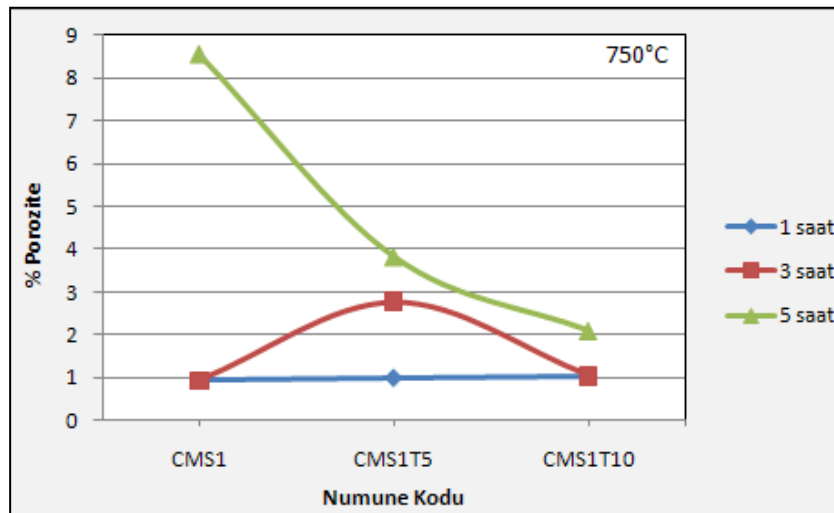
numunenin yoğunluğunun ise yine 5 saat uygulamasında bir miktar düştüğü görülmüştür.

Üretilen cam-seramiklerin % porozite değişimleri Şekil 7.46-Şekil 7.49'da verilmiştir.



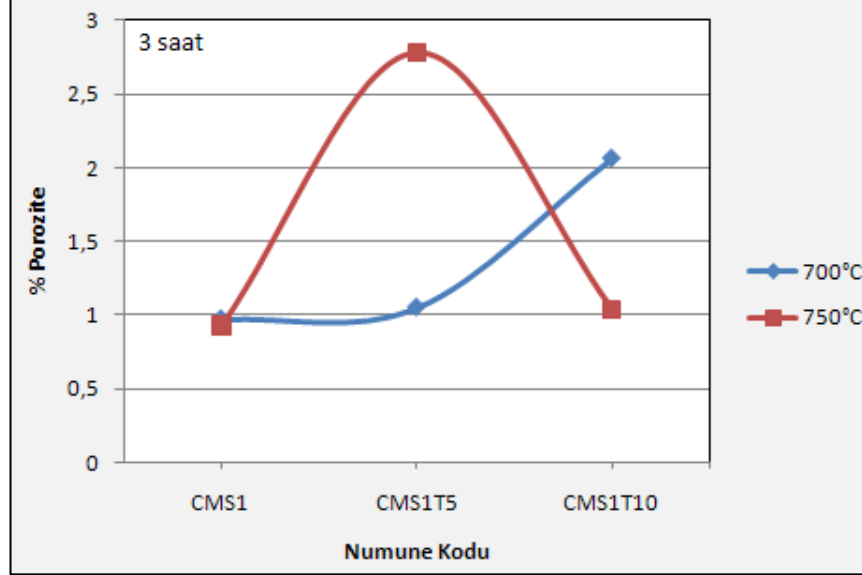
Şekil 7.47 : 700°C sıcaklıkta ve 1-3-5 saat bekleme süresine göre ısıl işlem uygulanmış CMS esaslı cam-seramiklerin % porozite değerlerinin değişimi.

700°C de sinterlenen numunelerde 1 saat bekleme uygulandığında % porozite değişiminin katkı miktarının artışı ile doğru orantılı olarak çok fazla olduğu Şekil 7.47'deki gibi gözlenmiştir. Fakat bekleme süresinin artışı ile numunede sıvı faz sinterlemesi mekanizması ile meydana gelen yoğunlaşmadan dolayı porozite miktarının ve bekleme süresine bağlı olarak % porozite değişiminin çok düşük olduğu görülmüştür. Bekleme süreleri 3 ve 5 saat olarak uygulandığında katkı miktarının artışı, porozite değişimini çok etkilememektedir.



Şekil 7.48 : 750°C sıcaklıkta ve 1-3-5 saat bekleme süresine göre ısıl işlem uygulanmış CMS esaslı cam-seramiklerin % porozite değerlerinin değişimi.

750°C'de ise 5 saat sinterlenen numunelerde porozite miktarının oldukça yüksek olduğu görülmüştür. 1 saat bekleme uygulandığında özellikle CMS1 kodlu numunenin porozitesinin değişmediği, 3 saat uygulandığında ise CMS1T5 kodlu numunenin 1 saat uygulandığındaki porozitesine göre arttığı görülmüştür.

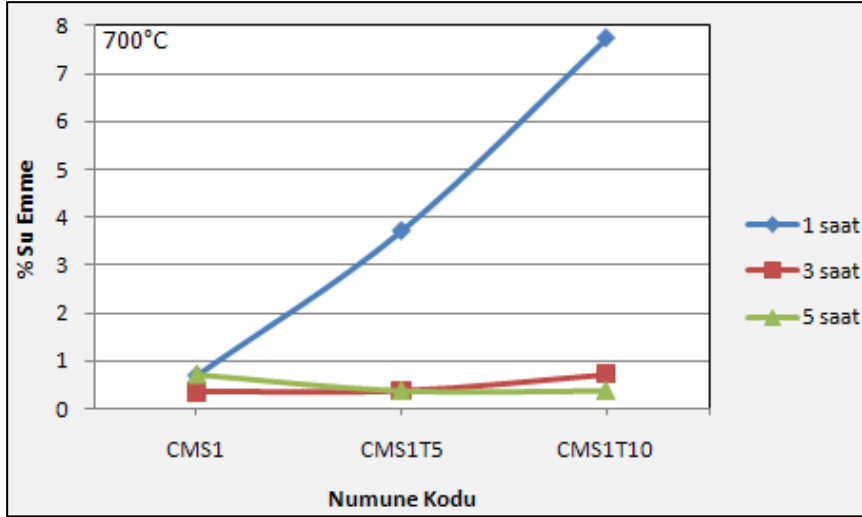


Şekil 7.49 : 700°C ve 750°C sıcaklık ve 3 saat bekleme süresi ısıtılmış CMS esaslı cam-seramiklerin % porozite değerlerinin değişimi.

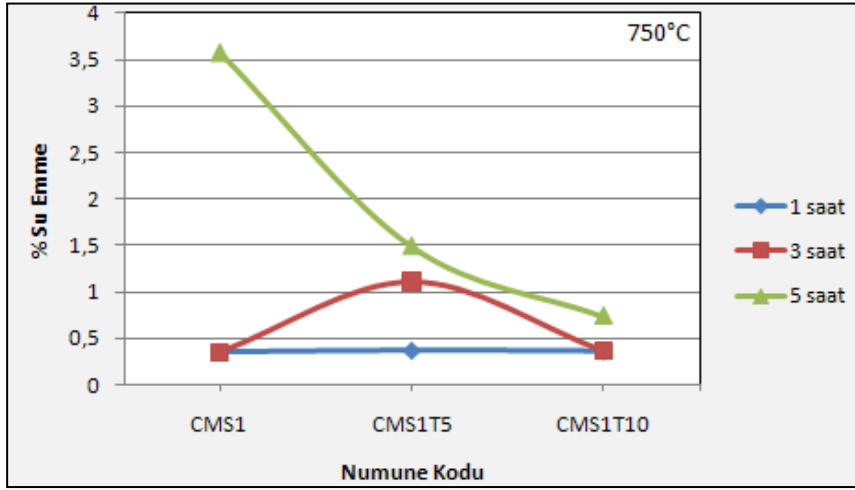
CMS1 ve CMS1T10 kodlu numunelerin 750°C'de 1 ve 3 saat uygulamalarında porozitelerinin neredeyse aynı olduğu görülmüştür. CMS1T5 kodlu numunenin 3 saat bekleme uygulandığındaki porozitesi 1 saat uygulandığındaki porozitesine göre artmıştır.

Üretilen cam-seramiklerin % su emme değişimi Şekil 7.50 ve Şekil 7.51'de verilmiştir.

700°C'de 1 saat bekleme uygulanan numunelerin su emme değerleri yüksek çıkmıştır. En yüksek su emme değeri CMS1T10 kodlu numuneye aittir. Numunelerin her üçü için de 700°C sıcaklıkta 3 ve 5 saat bekleme süreleri uygulandığında su emme değerlerinde değişiklik neredeyse görülmemektedir. Sinterleme sıcaklığının 750°C'ye çıkartılması durumunda su emme değerlerinin oldukça düştüğü gözlenmiştir.



Şekil 7.50 : 700°C sıcaklıkta ve 1-3-5 saat bekleme süresine göre ısıtılmış CMS esaslı cam-seramiklerin % su emme değerlerinin değişimi.



Şekil 7.51 : 750°C sıcaklıkta ve 1-3-5 saat bekleme süresine göre ısıtılmış CMS esaslı cam-seramiklerin % su emme değerlerinin değişimi.

Numuneler katkı miktarına göre incelendiğinde ise 1 saat uygulamada katkı miktarının su emme değerini hiç etkilemediği, 3 saat uygulamada yine porozitede görüldüğü gibi CMS1 numunesine % 5 katkı yapıldığında su emme değeri artarken, % 10 katkı yapıldığında su emme değerinin azaldığı gözlenmiştir. 5 saat bekleme süresi uygulandığında katkı miktarı artışı ile ters orantılı olarak su emme miktarının azaldığı görülmüştür.

7.2.4. 3 Nokta eğme mukavemeti ölçümü

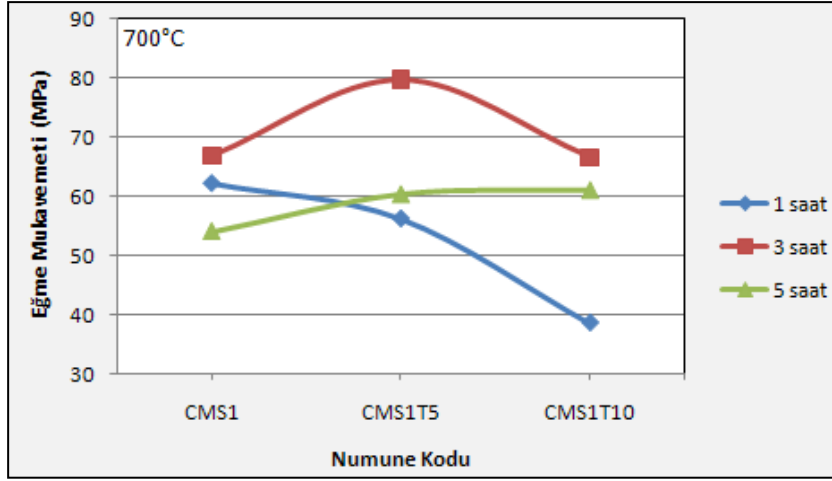
Üretilen cam-seramiklerin eğme mukavemeti testi ölçüm sonuçları Çizelge 7.7’de verilmiştir.

Çizelge 7.7 : CMS esaslı cam-seramiklerin eğme mukavemeti değerleri.

Numune Adı	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Bekleme Süresi (saat)	Eğme Mukavemeti (MPa)
CMS1	700	1	62.10
	700	3	66.77
	700	5	53.99
	750	1	85.87
	750	3	106.50
	750	5	66.25
CMS1T5	700	1	56.13
	700	3	79.71
	700	5	60.28
	750	1	80.37
	750	3	68.45
	750	5	89.58
CMS1T10	700	1	38.57
	700	3	66.56
	700	5	60.96
	750	1	55.97
	750	3	66.73
	750	5	68.73

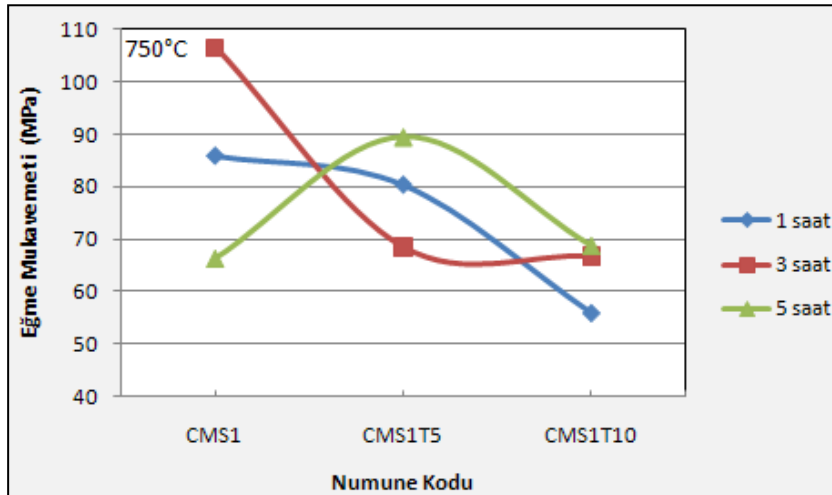
Eğme mukavemeti testi sonucunda elde edilen değerler Şekil 7.52 ve Şekil 7.53'de karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.

CMS esaslı sistemde üç nokta eğme mukavemetinin BA grubuna göre çok daha yüksek olduğu görülmüştür. Fakat CMS sistemine TiO_2 katkısı yapıldığında ve katkı miktarı artırıldığında mukavemette düşüş görülmüştür. Sinterlenme sıcaklığının $700^{\circ}C$ 'den $750^{\circ}C$ 'ye çıkartılması ile mukavemeti yüksek bir sistem elde edilmiştir. Bu cam-seramik sistemlerin yoğunlukları da borosilikat/alumina kompozit sisteme göre daha yüksek bulunmuştur. Özellikle % porozite ve % su emme miktarları oldukça düşüktür. Bunun, yüksek mukavemet değerleri elde edilmesinde etkili olduğu düşünülmektedir.



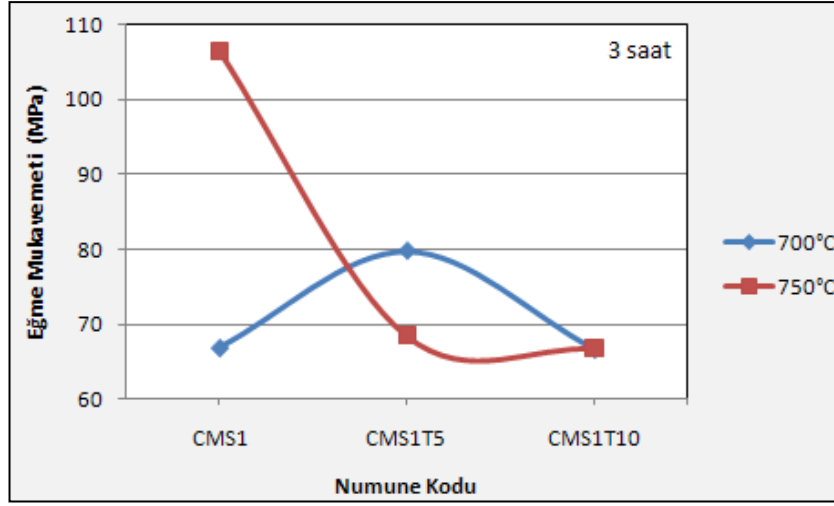
Şekil 7.52 : 700°C sıcaklıkta ve 1-3-5 saat bekleme süresine göre ısıtılmış CMS esaslı cam-seramiklerin eğme mukavemeti değerlerinin değişimi.

700°C sıcaklıkta 1 saat bekleme süresine göre sinterlenen numunelerin eğme mukavemeti değerlerinin katkı miktarının artışına göre ters orantılı olarak azaldığı görülmüştür. 3 saat bekleme uygulandığında eğme mukavemeti değeri daha da artmış olmasının yanısıra en yüksek değer % 5 TiO_2 katkılı CMS1T5 kodlu numunede gözlenmiştir. Bekleme süresi 5 saate çıkartıldığında, bekleme süresi 3 saat olan numunelerden daha düşük mukavemet değerleri elde edilmiştir.



Şekil 7.53 : 750°C sıcaklıkta ve 1-3-5 saat bekleme süresine göre ısıtılmış CMS esaslı cam-seramiklerin eğme mukavemeti değerlerinin değişimi.

750°C sıcaklıkta 1 saat bekleme uygulandığında 700°C'de olduğu gibi katkı miktarı artarken eğme mukavemeti değeri düşmüştür. 3 saat bekleme uygulandığında ise CMS1 kodlu numunenin en yüksek eğme mukavemeti değeri gösterdiği ve katkı miktarı arttıkça bu değer oldukça düştüğü gözlenmiştir. Bekleme süresinin 5 saate çıkartılmasının eğme mukavemeti üzerinde olumsuz etkisi olduğu görülmüştür.



Şekil 7.54 : 700°C ve 750°C sıcaklık ve 3 saat bekleme süresi ısıtıl işlemi uygulanmış CMS esaslı cam-seramiklerin 3 nokta eğme mukavemeti değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi.

CMS1 kodlu numunenin 750°C sıcaklık ve 3 saat uygulamasında en yüksek mukavemet değerini vermiştir. Fakat katkı miktarının artması ile bu değerlerin oldukça düştüğü gözlenmiştir.

7.2.5. Sertlik ölçümü

CMS grubu numunelerin sertlik ölçümleri ile Knoop sertlik değerleri özellikle 3 ve 5 saat bekleme süresi uygulanan numuneler için belirlenmiştir. XRD sonuçlarına bakıldığında 700°C'de farklı bekleme sürelerinde ısıtıl işlemi maruz kalmış her üç CMS sistemindeki numunelerde de camsı yapı gözlenmiştir. Herhangi bir kristal oluşumu gerçekleşmemiştir. Bu numunelerden sadece CMS1 kodlu ve 700°C'de 3 saat ısıtıl işlem görmüş olan numunenin Knoop Sertlik değerine bakılmış olup 489 HK1 bulunmuştur.

750°C'de ısıtıl işlemi maruz kalmış numunelerin Knoop sertlik ölçümleri yapıldığında en yüksek sertlik değeri olan 586 HK1, 750°C sıcaklıkta 3 saat bekleme uygulanmış CMS1T10 kodlu numune olduğu görülmektedir. Bu ısıtıl işlem uygulaması sonucu CMS1 kodlu numunenin sertliği ise 461 HK1'dir.

CMS grubu cam-seramik numunelerin 750°C'de 3 ve 5 saat bekleme şeklindeki ısıtıl işlem uygulamaları sonucu elde edilen Knoop sertlik değerleri Çizelge 7.8'de verilmiştir.

Çizelge 7.8 : Üretilen CMS kodlu cam-seramiklerin Knoop sertlik değerleri.

Numune Adı	Knoop Sertlik değerleri (HK1)	
	750°C-3s	750°C-5s
CMS1	461	448
CMS1T5	445	472
CMS1T10	586	530

Bu malzemelerin fiziksel ve mekanik olmak üzere diğer özellikleri de dikkate alındığında CMS1T10 kodlu numune yüksek sertlik değeri göstermiş olsa da daha iyi özelliklere sahip CMS1 kodlu numune nihai malzeme üretiminde tercih edilmiştir.

7.2.6. Dilatometre analizleri

CMS1 kodlu CaO-MgO-SiO_2 esaslı cam fritin öğütülüp preslenip farklı sıcaklık ve bekleme sürelerine göre sinterlenerek hazırlanan numuneleri için yapılan analiz sonuçları aşağıda Çizelge 7.9 - Çizelge 7.11’de verilmiştir.

Çizelge 7.9 : CMS1 grubu cam-seramik numunelerine ait ısı genleşme katsayıları.

Numune Adı	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Bekleme Süresi (saat)	Isıl Genleşme Katsayısı (α) ($\times 10^{-6}$ 1/K) 30-500 °C arası
CMS1	700	1	10.7961
	700	3	10.8362
	700	5	10.8039
	750	1	11.0600
	750	3	11.6775
	750	5	11.3442

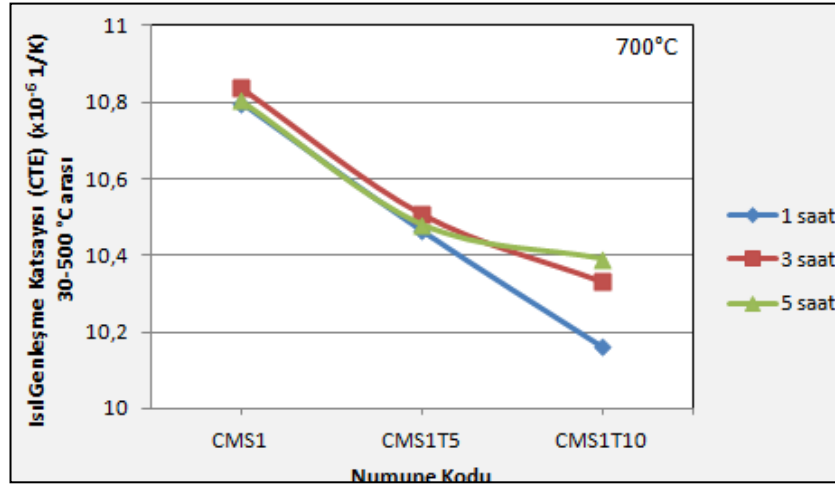
Çizelge 7.10 : CMS1T5 grubu cam-seramik numunelerine ait ısı genleşme katsayıları.

Numune Adı	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Bekleme Süresi (saat)	Isıl Genleşme Katsayısı (α) ($\times 10^{-6}$ 1/K) 30-500 °C arası
CMS1T5	700	1	10.4635
	700	3	10.5082
	700	5	10.4798
	750	1	10.4914
	750	3	11.5418
	750	5	11.5967

Çizelge 7.11 : CMS1T10 grubu cam-seramik numunelerine ait ısı genleşme katsayıları.

Numune Adı	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Bekleme Süresi (saat)	Isıl Genleşme Katsayısı (α) ($\times 10^{-6}$ 1/K) 30-500 °C arası
CMS1T10	700	1	10.1611
	700	3	10.3319
	700	5	10.3899
	750	1	10.3583
	750	3	10.5154
	750	5	10.9224

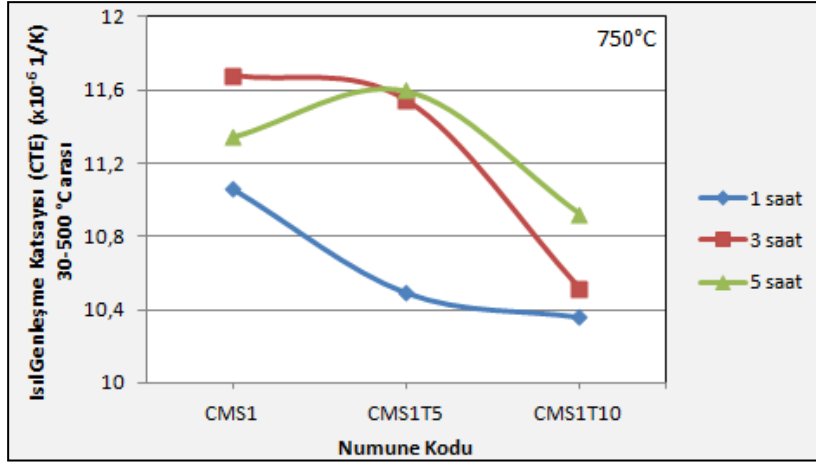
Sonuçlar karşılaştırmalı olarak Şekil 7.55-Şekil 7.57'deki grafiklerde gösterilmiştir.



Şekil 7.55 : 700°C sıcaklıkta ve 1-3-5 saat bekleme süresine göre ısı genleşme katsayısı (CTE) (x10⁻⁶ 1/K) 30-500 °C arası. CMS1, CMS1T5 ve CMS1T10 kodlu cam için ısı genleşme katsayısı değerlerinin TiO₂ katkısına bağlı olarak değişimi.

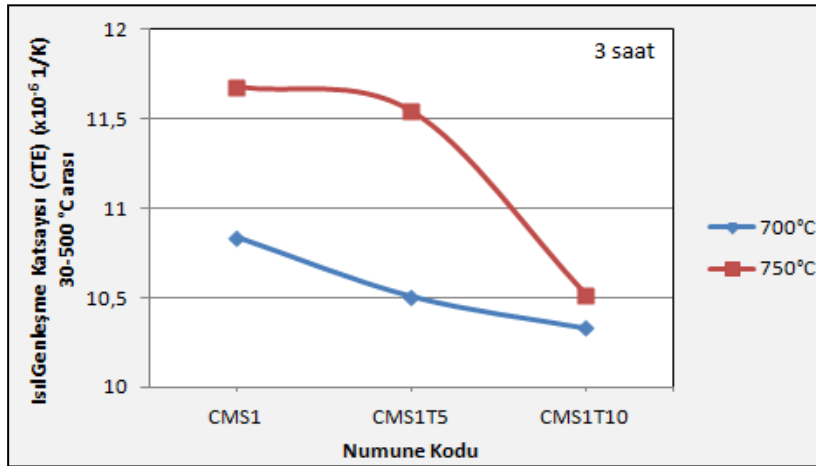
CMS grubu incelendiğinde öncelikle dökümü yapılan her üç cam için de ısı genleşme katsayısı ölçümleri yapılmış olup sonuçlar; CMS1 kodlu cam için 10.7072 x 10⁻⁶ 1/K, CMS1T5 kodlu cam için 10.5254 x 10⁻⁶ 1/K ve CMS1T10 kodlu cam için 10.3332 x 10⁻⁶ 1/K olarak belirlenmiştir.

CMS grubu numunelerin analizleri yapıldığında 700°C sıcaklık ve 1 saat bekleme süresi uygulanan numunelerin ısı genleşme katsayısının artan TiO₂ katkısı ile azaldığı görülmüştür. Bu düşüş ~1 x 10⁻⁶ 1/K civarında olup bekleme süresinin arttırılması ile fark azalmaktadır.



Şekil 7.56 : 750°C sıcaklıkta ve 1-3-5 saat bekleme süresine göre ısı işlem uygulanmış CMS esaslı cam-seramiklerin ısı genleşme katsayısı değerlerinin TiO_2 katkısına bağlı olarak değişimi.

750°C sıcaklık ve 1 saat bekleme süresi uygulandığında numunelerin ısı genleşme katsayılarının, artan TiO_2 katkısı ile azaldığı gözlenmiştir. Aynı durum 3 saat bekleme uygulanan numunelerde de gözlenmiştir. Tüm numuneler içerisinde bekleme süresi 3 saat olan ve TiO_2 katkısı içermeyen CMS1 kodlu numune en yüksek ısı genleşme katsayısını vermiştir.



Şekil 7.57 : 700°C ve 750°C sıcaklık ve 3 saat bekleme süresi ısı işlemi uygulanmış CMS esaslı cam-seramiklerin ısı genleşme katsayısı değerlerinin TiO_2 miktarı ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

Artan TiO_2 katkısı ile ısı genleşmeler her iki sıcaklık uygulamasında da düşüş göstermektedir. Fakat 750°C sıcaklık uygulandığında her üç numunenin de katsayılarının arttığı görülmüştür.

Camların ısı genleşmeleri belirlenirken ayrıca cam geçiş sıcaklığı (T_g) ve yumuşama sıcaklığı da (T_m) belirlenmiştir. Buna göre CMS1 kodlu cam için T_g değeri, 622°C ve T_m değeri, 665.5°C olarak belirlenmiştir. CMS1T10 kodlu cam için

$T_g=642^{\circ}\text{C}$ ve $T_m=677.5^{\circ}\text{C}$ iken CMS1T5 kodlu cam için $T_g=631^{\circ}\text{C}$ ve $T_m=670.3^{\circ}\text{C}$ olarak belirlenmiştir. Üretilen camlara uygulanan ısıtma işlem sonrası yapılan dilatometre analizi sonucunda elde edilen ısıtma genleşme katsayısı değerleri aşağıda Çizelge 7.12’de verilmiştir.

Çizelge 7.12 : Üretilen camlara yapılan dilatometre analizi sonuçları.

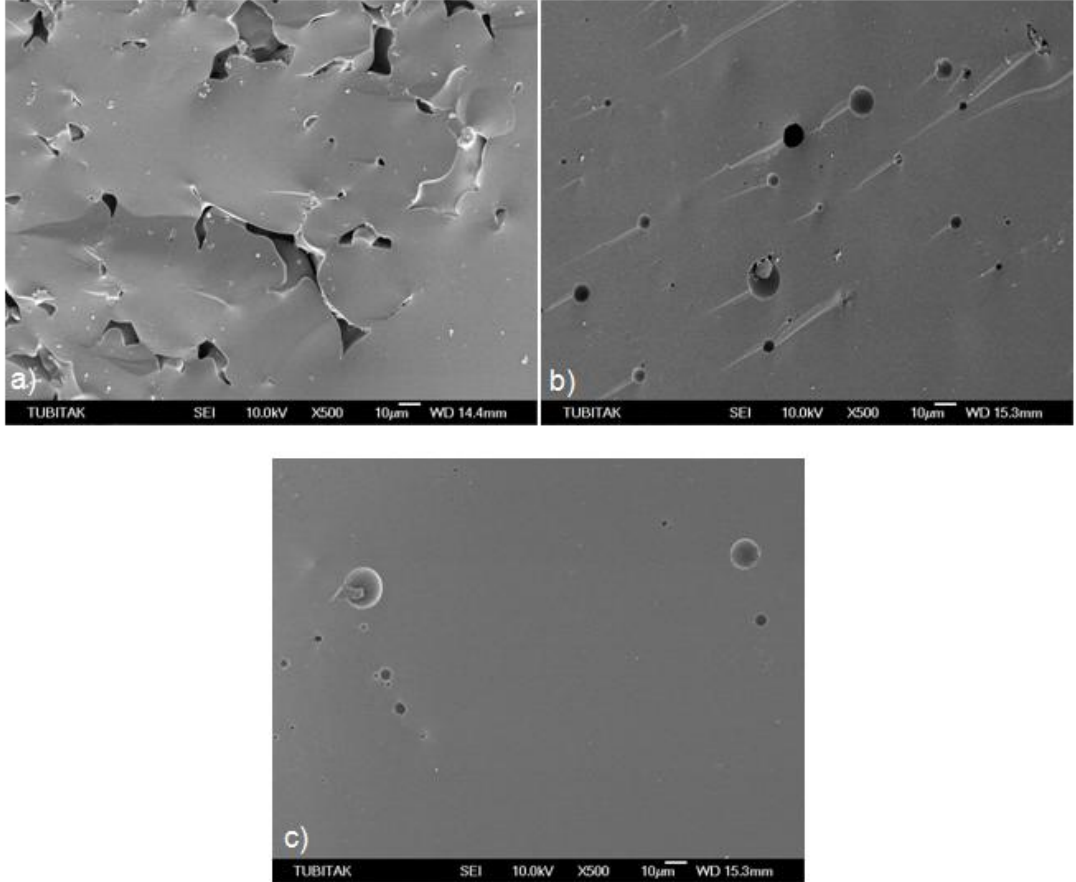
Numune Adı	Numune Şekli	Ergitme Rejimi	Isıl Genleşme Katsayısı (CTE) ($\times 10^{-6} \text{ 1/K}$) 30-500 $^{\circ}\text{C}$ arası
CMS1	bulk	1450 C’de 3 saat bekleme	10.7072
CMS1T5	bulk		10.5254
CMS1T10	bulk		10.3332

Cam ve cam-seramiklere ait dilatometre eğrileri EK B’de verilmiştir.

Sonuçlara bakıldığında, TiO_2 katkısının artması ile numunelerin ısıtma genleşme katsayılarının düştüğü görülmüştür. Bulk camlarda da aynı etki gözlenmiştir.

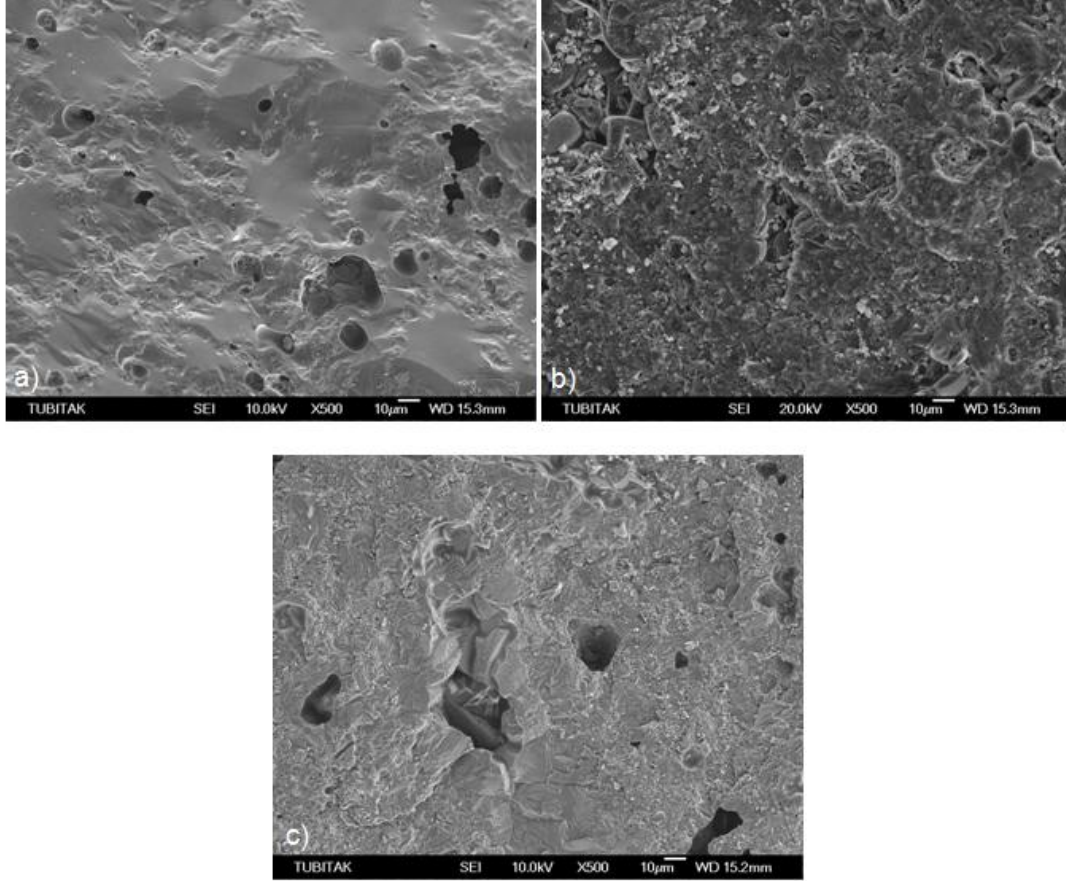
7.2.7. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri

Bu incelemelerden elde edilen SEM görüntülerinden bazıları Şekil 7.58-Şekil 7.63’te verilmiştir.



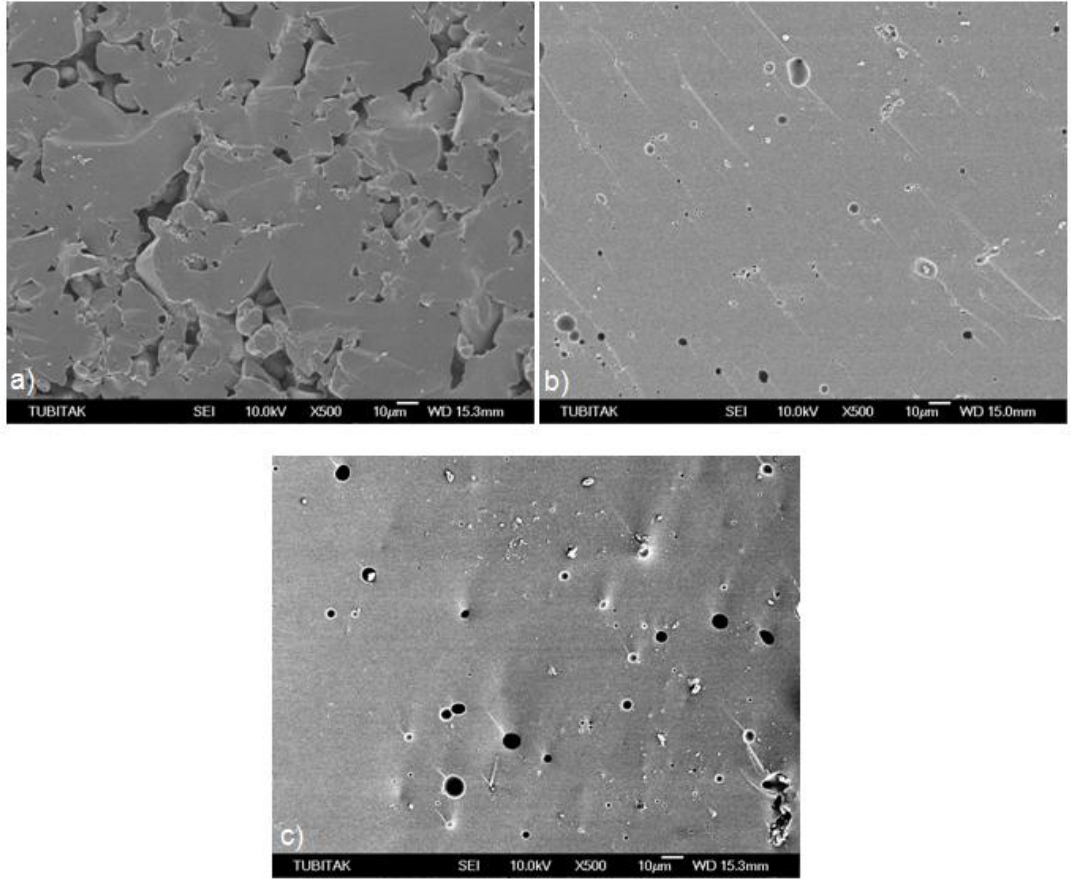
Şekil 7.58 : 700°C’de a) 1 saat, b) 3 saat ve c) 5 saat bekleme sürelerine göre sinterlenen CMS1 kodlu cam-seramik numunesine ait kırık yüzey SEM görüntüleri.

CMS esaslı numunelerin mikroyapıları incelendiğinde CMS1 kodlu numunenin 700°C sıcaklıkta bekleme süresi arttıkça daha yoğunlaştığı ve 5 saat süre uygulandığında tam olarak camlaştığı ve camsı bir yüzey görüntüsüne sahip olduğu görülmüştür. XRD analizlerinde 700°C sıcaklık uygulamasında da bekleme sürelerinin artışının numunenin camsı yapısını değiştirmedeği görülmüştür.



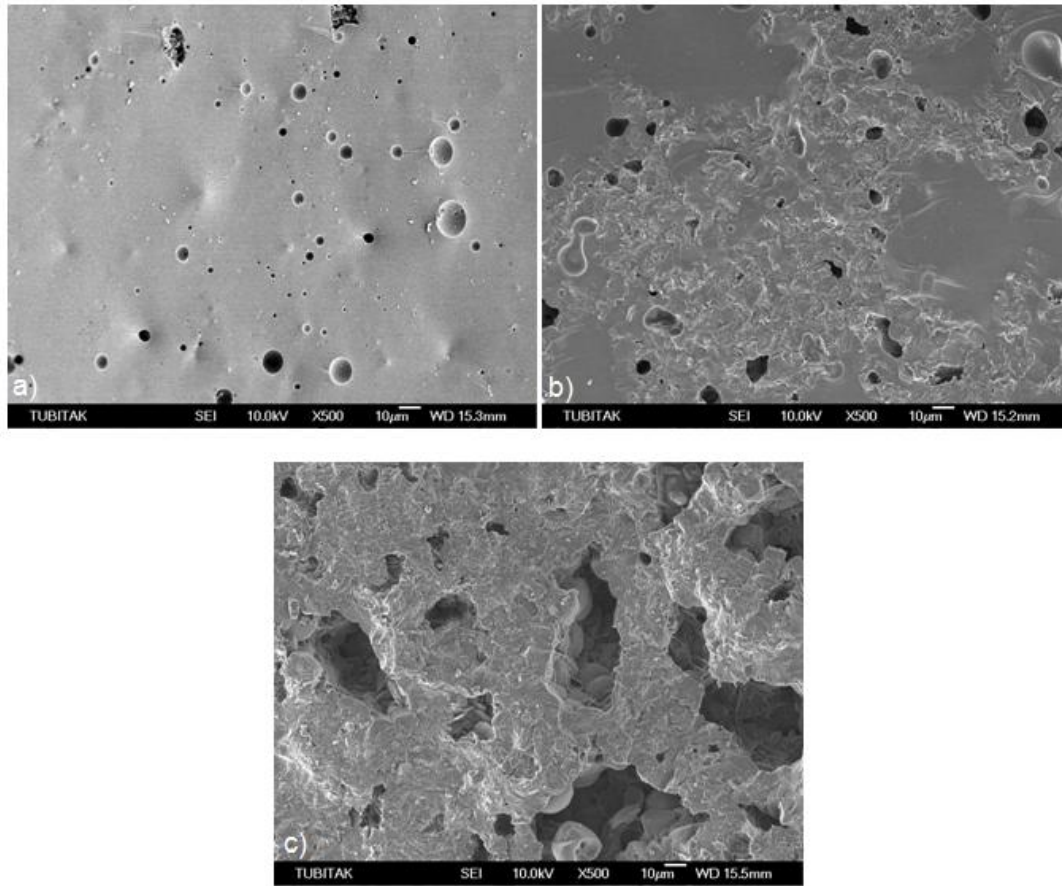
Şekil 7.59 : 750°C’de a) 1 saat, b) 3 saat ve c) 5 saat bekleme sürelerine göre sinterlenen CMS1 kodlu cam-seramik numunesine ait kırık yüzey SEM görüntüleri.

CMS1 kodlu numune 750°C sıcaklıkta 1 saat bekleme süresi uygulandığında camsı yapısını koruduğu fakat süre arttırıldığında kristal yapıların oluştuğu görülmüştür. Bu kristal yapılar XRD analizleri sonucunda diyopsit ($\text{CaMgO}_6\text{Si}_2$) ve akermanit ($\text{Ca}_2\text{MgO}_7\text{Si}_2$) olarak belirlenmiştir.



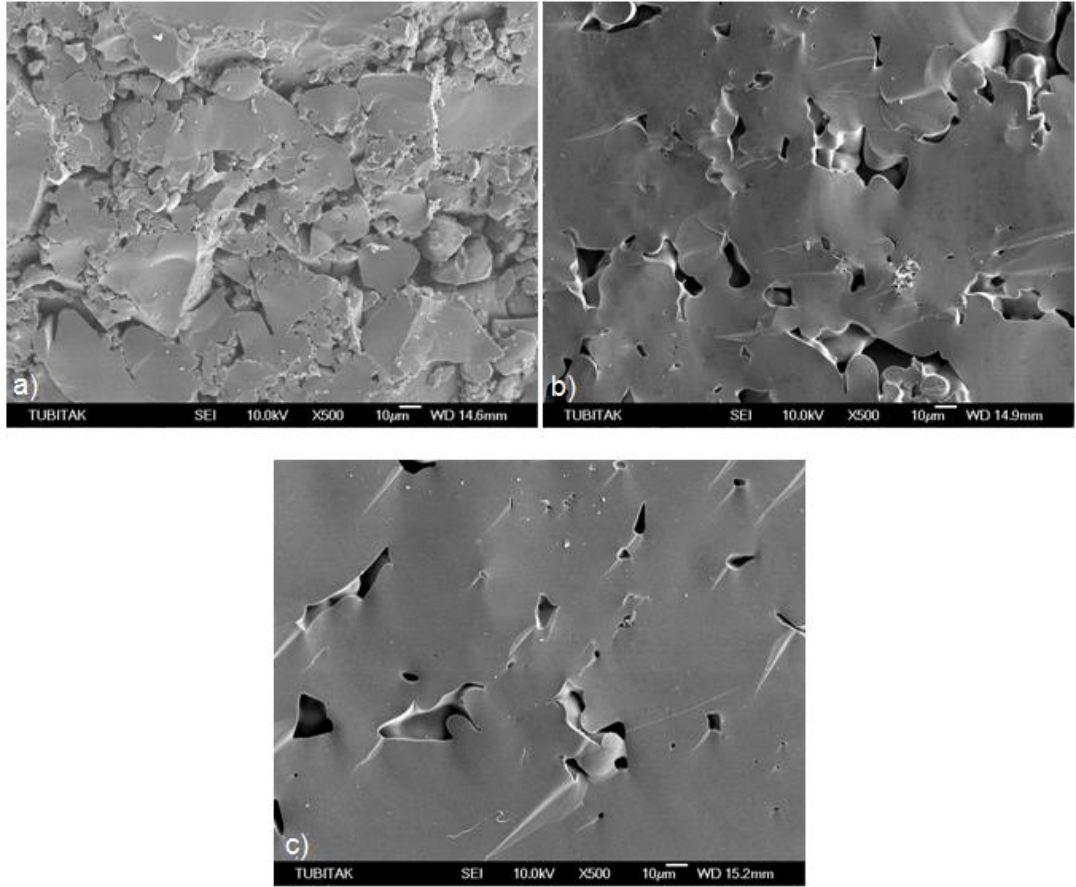
Şekil 7.60 : 700°C'de a) 1 saat, b) 3 saat ve c) 5 saat bekleme sürelerine göre sinterlenen CMS1T5 kodlu cam-seramik numunesine ait kırık yüzey SEM görüntüleri.

CMS1 kodlu numuneye benzer bir durum CMS1T5 kodlu numunede de görülmüştür. 700°C sıcaklıkta bekleme süresinin etkili olmadığı ve camsı yapının korunduğu görülmüştür. 1 saat bekleme uygulanan numunenin daha boşluklu olduğu ve süre arttıkça yapının homojen şekilde camsı bir hal aldığı, yoğunlaştığı görülmüştür. Fakat 5 saat bekleme uygulanan numunede gaz çıkışı sonucu oluşan hava kabarcığı boşlukları olduğu gözlenmiştir.



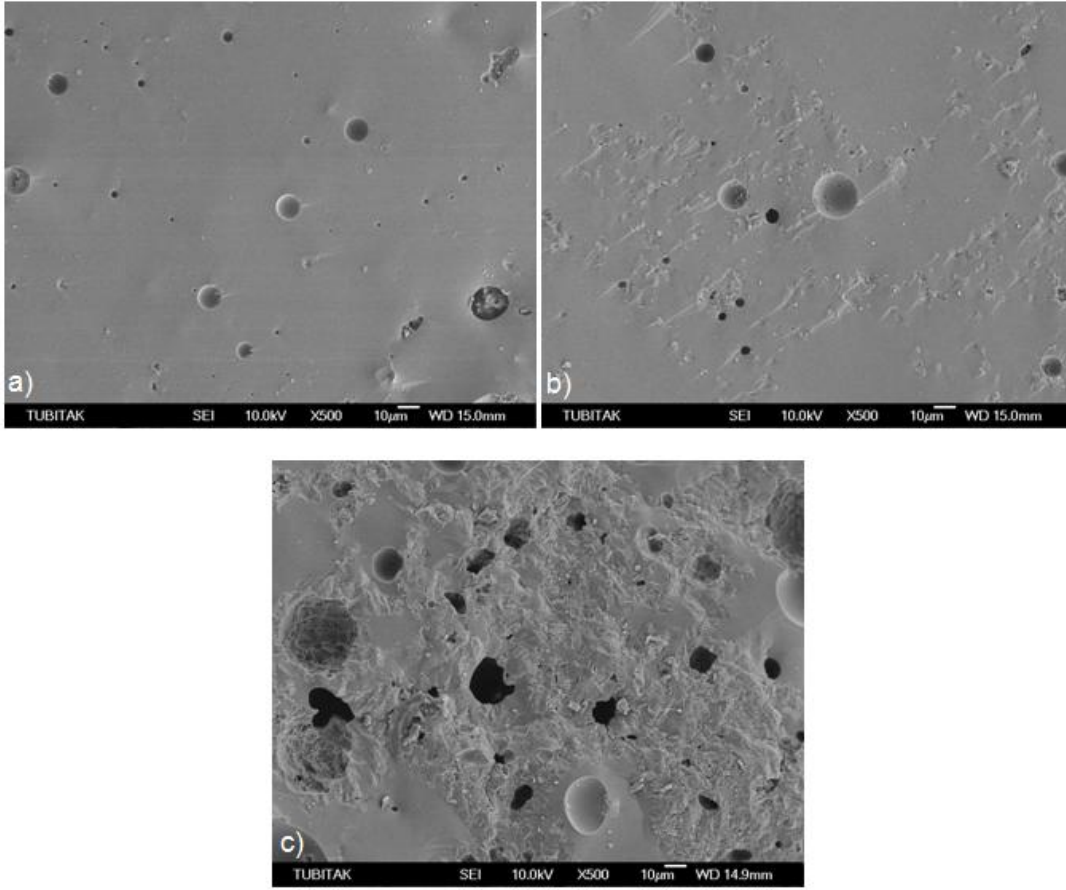
Şekil 7.61 : 750°C’de a) 1 saat, b) 3 saat ve c) 5 saat bekleme sürelerine göre sinterlenen CMS1T5 kodlu cam-seramik numunesine ait kırık yüzey SEM görüntüleri.

CMS1T5 kodlu numuneye 750°C sıcaklıkta 1 saat bekleme rejimi uygulandığında camsı bir yapı elde edilmiş olup bu sonuç XRD analizi ile desteklenmiştir. Bekleme süresinin artırılması ile diyopsit ($\text{CaMgO}_6\text{Si}_2$), akermanit ($\text{Ca}_2\text{MgO}_7\text{Si}_2$) ve brokit (TiO_2) fazlarının oluştuğu görülmüştür. Bekleme süresi 3 saat olduğunda akermanit ve brookite fazlarının daha baskın olduğu fakat bekleme süresinin 5 saate çıkartılması ile diyopsit fazının diğer iki fazı baskıladığı gözlenmiştir.



Şekil 7.62 : 700°C’de a) 1 saat, b) 3 saat ve c) 5 saat bekleme sürelerine göre sinterlenen CMS1T10 kodlu cam-seramik numunesine ait kırık yüzey SEM görüntüleri.

CMS1T10 kodlu numune, 700°C sıcaklıkta amorf bir yapıya sahip olup bu durum bekleme sürelerinin artışı ile değişmemektedir. Bekleme süresi arttıkça yapıdaki camlaşma artmakta ve taneler birleşerek büyümektedir. Sıvı faz sinterlenmesi mekanizması ile gelişen sinterlenme işlemi sonucunda Şekil 7.62c’deki gibi bir görünüm elde edilmiştir.

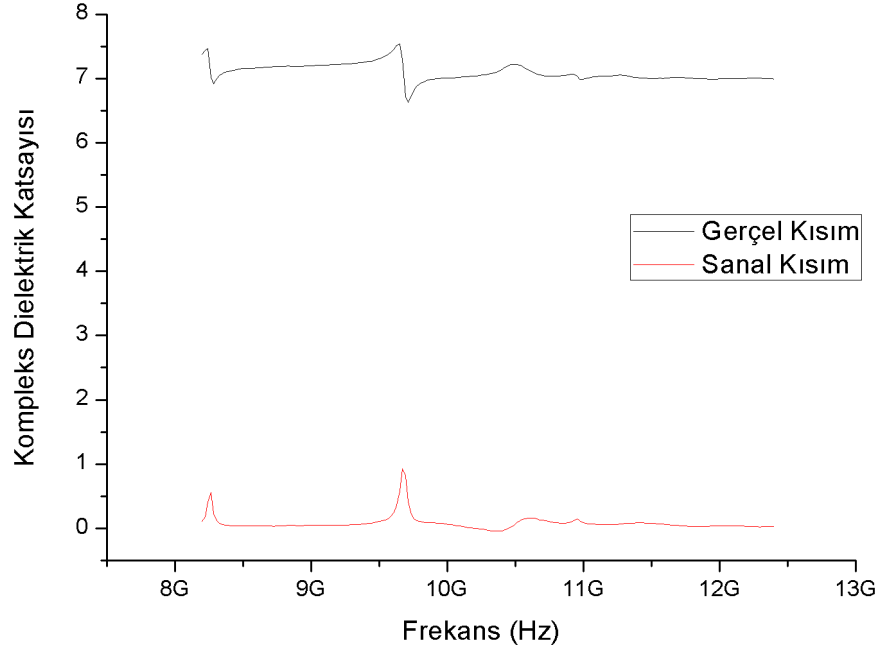


Şekil 7.63 : 750°C’de a) 1 saat, b) 3 saat ve c) 5 saat bekleme sürelerine göre sinterlenen CMS1T10 kodlu cam-seramik numunesine ait kırık yüzey SEM görüntüleri.

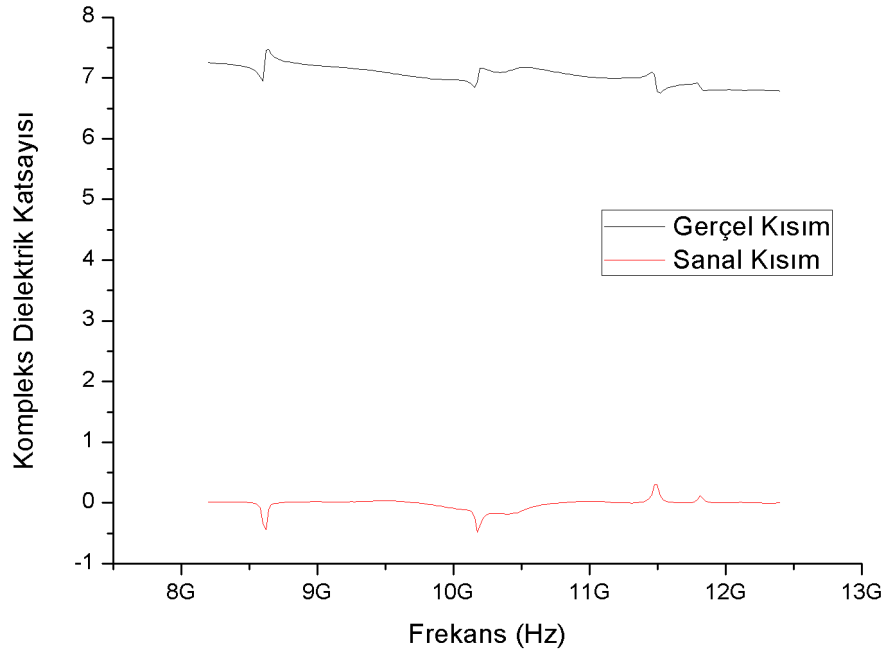
CMS1T10 kodlu numune 750°C sıcaklık ve 1 saat bekleme süresi uygulandığında yine camsı yapıda elde edilmiştir. Fakat bekleme süresi 3 saate çıkartıldığında ilgili XRD paternlerine göre diyopsit ($\text{CaMgO}_6\text{Si}_2$), akermanit ($\text{Ca}_2\text{MgO}_7\text{Si}_2$) ve brokit (TiO_2) fazlarının oluştuğu görülmüştür. Bu fazlar CMS1T5 numunesine göre daha düşük şiddette elde edilmiştir. Bekleme süresi arttığında yine baskın faz olarak diyopsit öne çıkmaktadır. 5 saatlik bekleme süresine sahip numunede gaz çıkışı sonucu olduğu düşünülen boşluklar gözlenmiştir. Ayrıca yapıdan kopmalar mevcuttur.

7.2.8. Elektriksel özelliklerin ölçümü

Malzeme Enstitüsü’ne bağlı olan Uluslararası Yüksek Teknoloji Laboratuvarı (UYTL) kapsamında bulunan 85071E Agilent Material Measurement Software ile yapılan ölçümler sonucunda CMS kodlu numunelerin 8-12 GHz aralığındaki değerlere karşılık gelen dielektrik sabitleri belirlenmiştir. Ölçümler sonucunda elde edilen değerlere ait grafikler Şekil 7.64-Şekil 7.69’da verilmiştir.

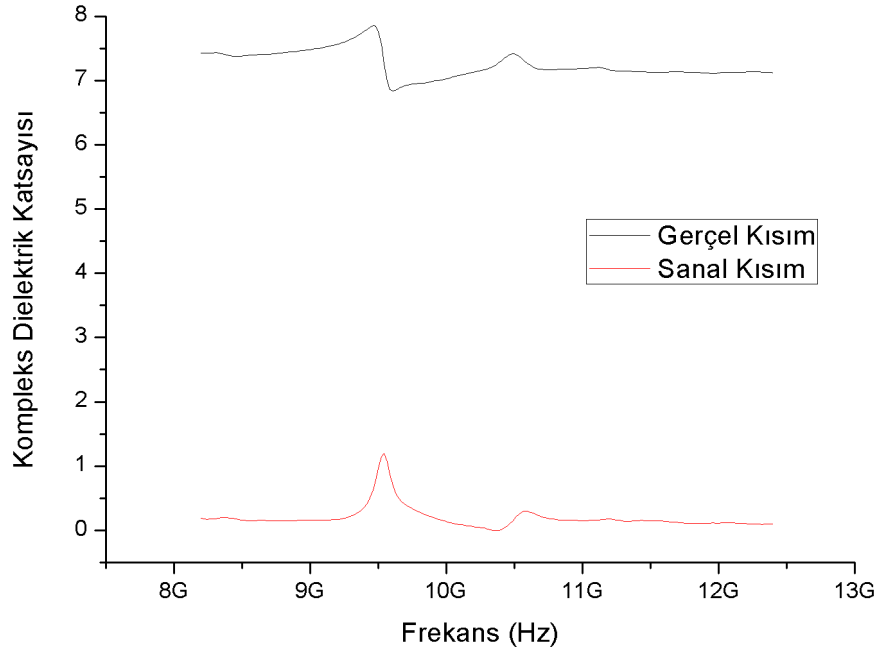


Şekil 7.64 : 700°C de 3 saat ısıt işlem görmüş olan CMS1 kodlu cam-seramik numunesine ait dielektrik katsayı-frekans grafiği.

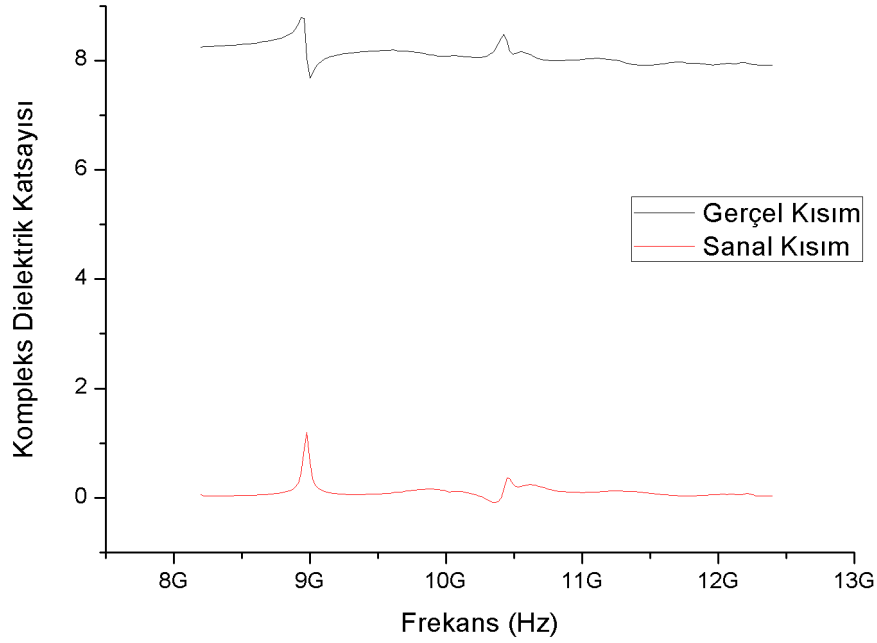


Şekil 7.65 : 750°C de 3 saat ısıt işlem görmüş olan CMS1 kodlu cam-seramik numunesine ait dielektrik katsayı-frekans grafiği.

CMS1 kodlu numune için dielektrik sabiti 7 olup, dielektrik kaybı olarak ifade edilen $\tan \delta$ değeri her iki sıcaklık için de 0.0142 olarak ölçülmüştür.

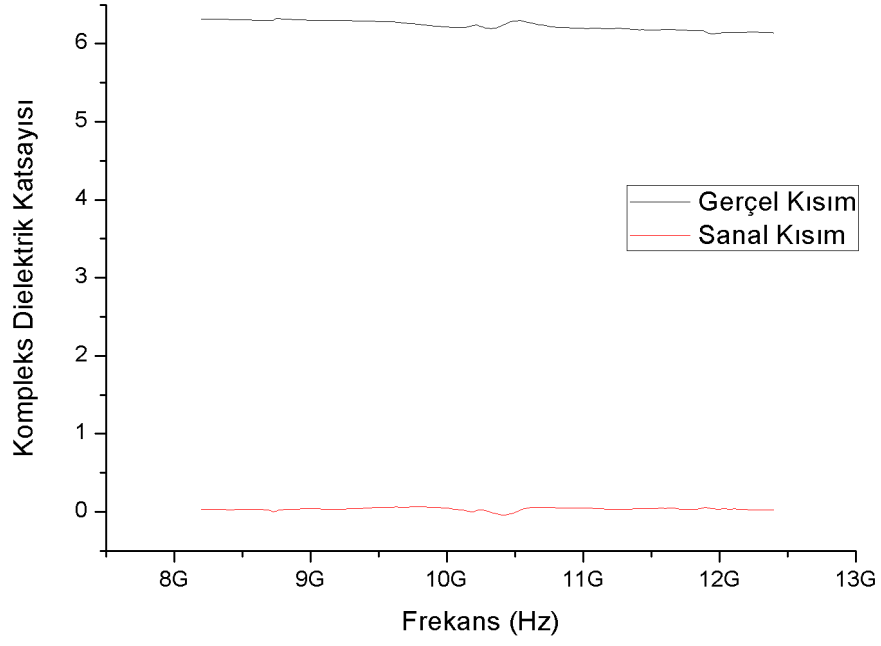


Şekil 7.66 : 700°C de 3 saat ısıt işlem görmüş olan CMS1T5 kodlu cam-seramik numunesine ait dielektrik katsayı-frekans grafiği.

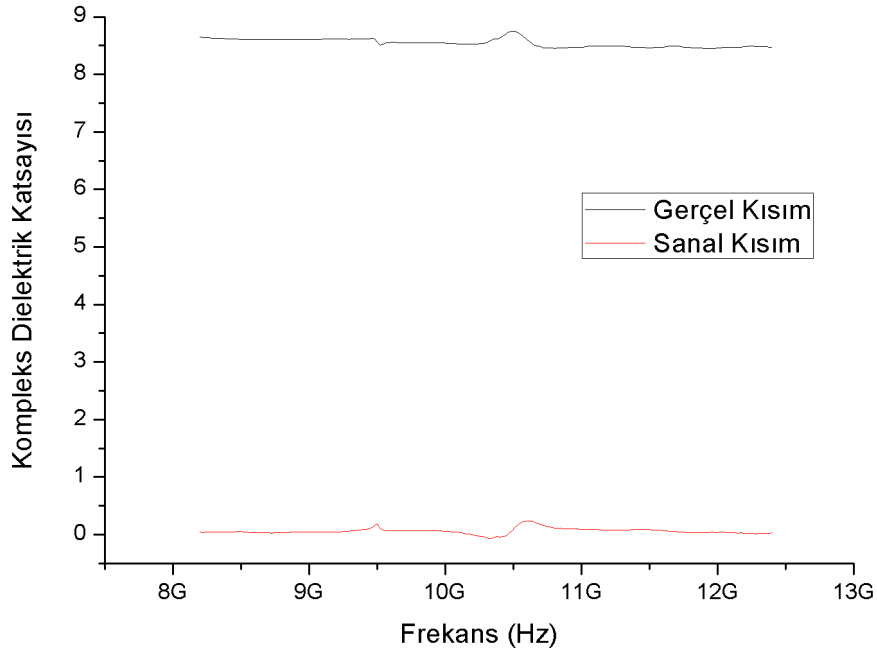


Şekil 7.67 : 750°C de 3 saat ısıt işlem görmüş olan CMS1T5 kodlu cam-seramik numunesine ait dielektrik katsayı-frekans grafiği.

CMS1T5 kodlu numune için 700°C ve 3 saat bekleme ısıt işlemi sonrası ölçülen dielektrik sabiti 6.9 olup, dielektrik kaybı olarak ifade edilen $\tan \delta$ değeri 0.0145 olarak hesaplanmıştır. 750°C ve 3 saat bekleme ısıt işlemi sonrası ölçülen dielektrik sabiti ise 8 olup, $\tan \delta$ değeri 0.0125 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 7.68 : 700°C de 3 saat ısıt işlem görmüş olan CMS1T10 kodlu cam-seramik numunesine ait dielektrik katsayı-frekans grafiği.



Şekil 7.69 : 750°C de 3 saat ısıt işlem görmüş olan CMS1T10 kodlu cam-seramik numunesine ait dielektrik katsayı-frekans grafiği.

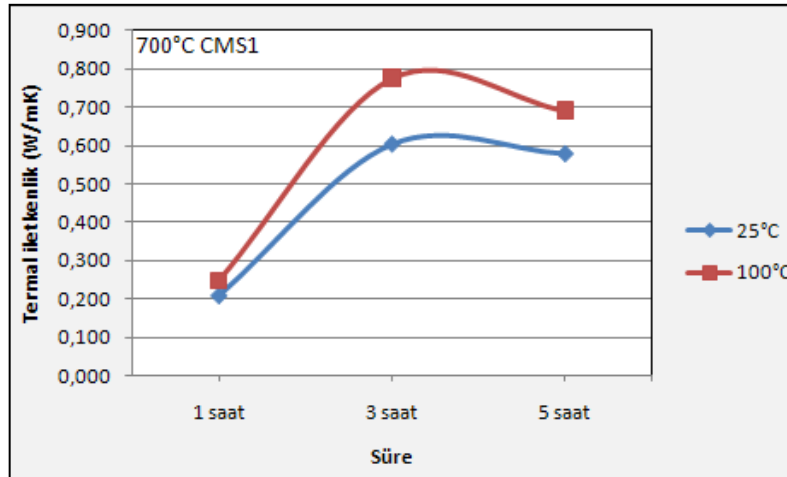
CMS1T10 kodlu numune için 700°C ve 3 saat bekleme ısıt işlemi sonrası ölçülen dielektrik sabiti 6.3 olup, dielektrik kaybı olarak ifade edilen $\tan \delta$ değeri 0.0158 olarak hesaplanmıştır. 750°C ve 3 saat bekleme ısıt işlemi sonrası ölçülen dielektrik sabiti ise 8.7 olup, $\tan \delta$ değeri 0.0115 olarak hesaplanmıştır.

7.2.9. Isıl iletkenlik ölçümü

Üretilen CMS grubu cam-seramiklere ait ısı iletkenlik ölçüm sonuçları Çizelge 7.13’de verilmiştir. Ölçümler 25°C ve 100°C’de yapılmış olup beklendiği gibi 100°C’de yapılan test sonuçlarının 25°C’deki değerlerden daha yüksek olduğu görülmüştür. Cam-seramik numunelerinin ısı işleme bağı olarak değişen ısı iletkenlik değerlerinin değişimi Şekil 7.70 ve Şekil 7.71’de verilmiştir.

Çizelge 7.13 : CMS kodlu cam-seramiklerin ısı iletkenlik ölçümü sonucunda elde edilen değerleri.

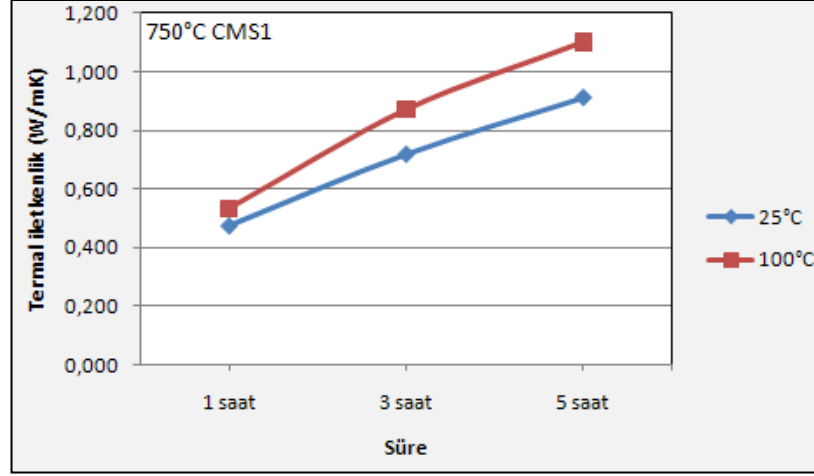
Numune Adı	Termal iletkenlik (W/mK)	
	25°C	100°C
CMS1-700°C-1s	0.209	0.248
CMS1-700°C-3s	0.603	0.776
CMS1-700°C-5s	0.578	0.691
CMS1-750°C-1s	0.473	0.533
CMS1-750°C-3s	0.718	0.870
CMS1-750°C-5s	0.912	1.100
CMS1T10-700°C-1s	0.124	0.149
CMS1T10-700°C-3s	0.356	0.420
CMS1T10-700°C-5s	0.310	0.365
CMS1T10-750°C-1s	0.645	0.757
CMS1T10-750°C-3s	0.223	0.260
CMS1T10-750°C-5s	0.210	0.236



Şekil 7.70 : 700°C’de sinterlenen CMS1 cam-seramik numunesinin 25°C ve 100°C’deki ısı iletkenlik değerlerinin bekleme sürelerine bağı değişimi.

700°C’de sinterlenen CMS1 kodlu numunelerde bekleme süresi arttırıldığında ısı iletkenlik değerlerinin de artış gösterdiği (~0.6 W/mK) fakat 3 ve 5 saat uygulamaları arasında çok fark olmadığı (~0.1 W/mK) görülmüştür. Bu durum 25°C ve 100°C testleri için de aynıdır. Bekleme süresi arttıkça amorf yapının ve sinterleşmenin daha

da geliştiği ve bu durumun ısı iletkenliği arttırdığı görölmüşür. Bekleme süresi 5 saate çıkartıldığında bu sürenin numuneler için fazla olduğu ve yapı içinde ortaya çıkan boşlukların ısı iletkenlik değeri üzerinde etkili olduğu düşünölmüşür.



Şekil 7.71 : 750°C’de sinterlenen CMS1 cam-seramik numunesinin 25°C ve 100°C’deki ısı iletkenlik değeri beklemeye sürelerine bağlı değışimi.

CMS1 kodlu numune için sinterleme sıcaklığı 750°C’ye çıkartıldığında ısı iletkenlik değeri arttığı görölmektedir. Bekleme süresinin artışı ile doğru orantılı olarak ısı iletkenlik değeri lineer bir artış göstermektedir. Artış miktarı ~0.6 W/mK civarındadır. 750°C sıcaklık uygulanan CMS1 kodlu numunede en yüksek ısı iletkenlik değeri 5 saat bekleme uygulamasında elde edilmiştir.

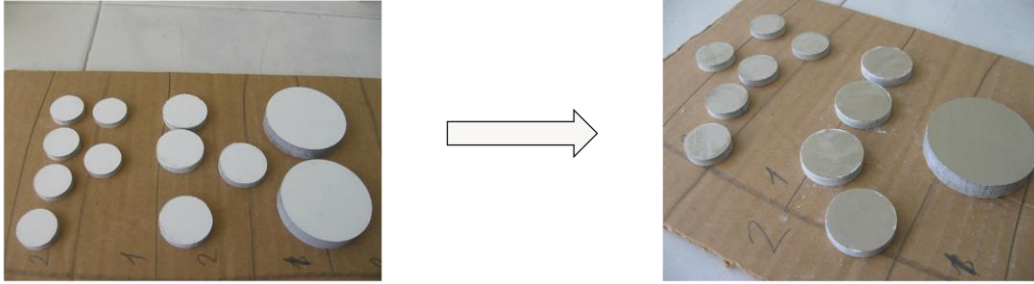
7.3. Ag Tel ve Pasta Uygulanmış Cam-Seramik Malzemeye Yapılan Analizlerin Sonuçları

Borosilikat camı/alümina kompozit grubu ile CMS esaslı cam-seramik grubuna ait 2 ayrı sistem çalışılmış olup yukarıda detaylı olarak verilmiş olan test ve analizler sonucunda 750°C sıcaklık ve 3 saat ısı işlem uygulanmış olan B15A ve CMS1 kodlu numunelerin LTCC altlık malzemesinden beklenen özelliklere yaklaştığı görölmüşür. Bu cam-seramik malzemelere çok iyi bir iletken olan Ag tel ve pasta uygulaması yapılmış olup en iyi özellikleri sağladığı belirlenen sinterleme şartlarında (750°C’de 3 saat bekleme) “birlikte sinterleme” işlemi uygulanmıştır. Uygulamaya ilişkin fotoğraflar Şekil 7.72 ve Şekil 7.73’te verilmiştir.



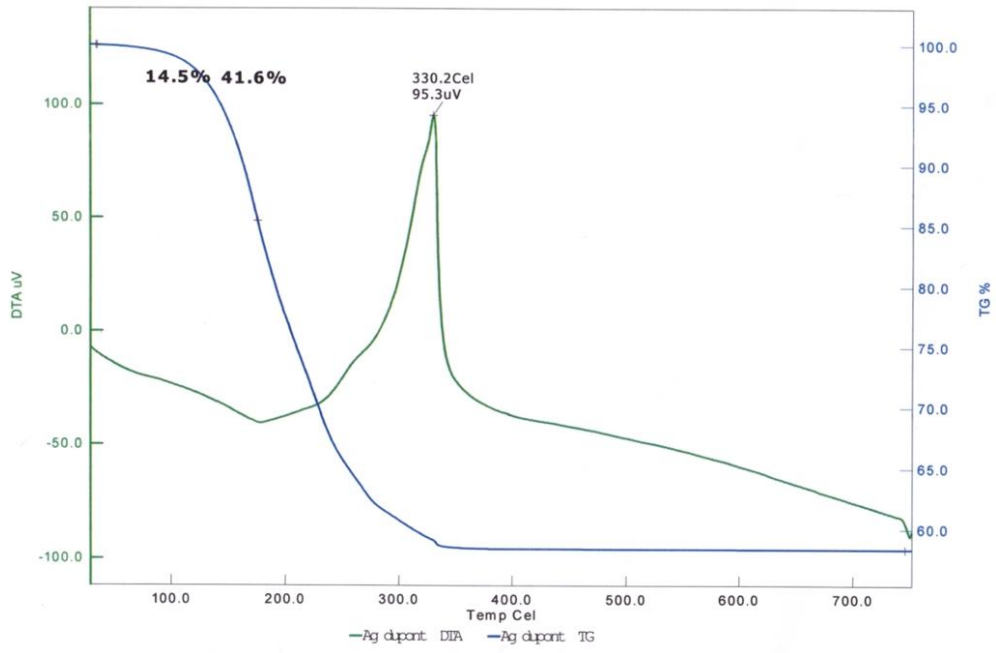
Şekil 7.72 : Ag tel uygulama aşamaları.

Cam-seramik toz karışımından bir miktar kalıp içerisine yerleştirildikten sonra için Ag tel parçalar konulmuştur. Üzerine aynı karışım tozundan ilave edilerek presleme yapılmıştır. Sonuç olarak, içerisinde Ag tel içeren peletler elde edilmiştir. Bu peletlerin üzerine Şekil 7.73'te gösterildiği gibi Ag pasta uygulanmıştır.



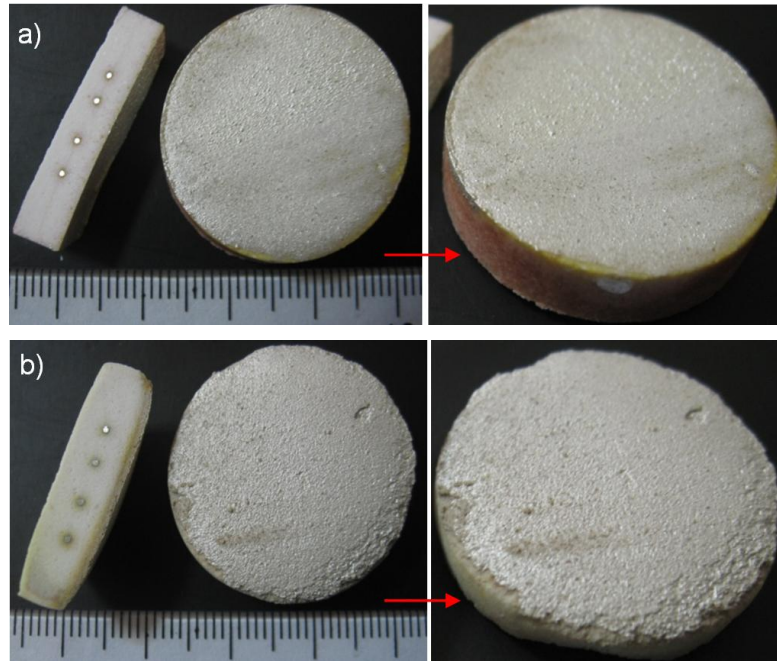
Şekil 7.73 : Ag pasta uygulama aşamaları.

Kullanılan Ag pastaya DTA analizi yapılmış olup analiz sonucu elde edilen grafik Şekil 7.74'de verilmiştir.



Şekil 7.74 : Dupont marka Ag pastanın hava ortamında DTA analizi grafiği.

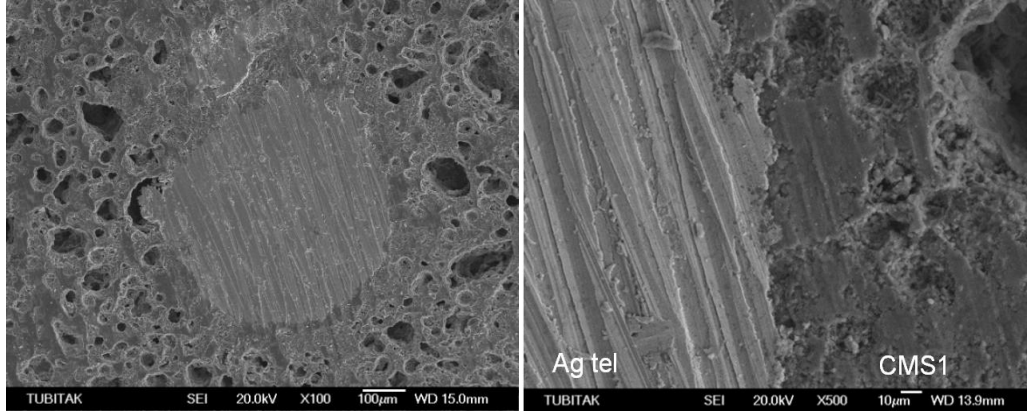
İçerisine Ag tel ve üzerine Ag pasta uygulanan cam-seramik numuneleri, 2°C/dak ile 300°C'ye çıkış, 300°C'de 1 saat bekleme ve 2°C/dak ile 750°C'ye çıkış ve 3 saat bekleme rejimine göre elektrikli fırında hava ortamında sinterlenmiştir. Sinterlenme sonrası numunelerin görünümü Şekil 7.75'te verilmiştir.



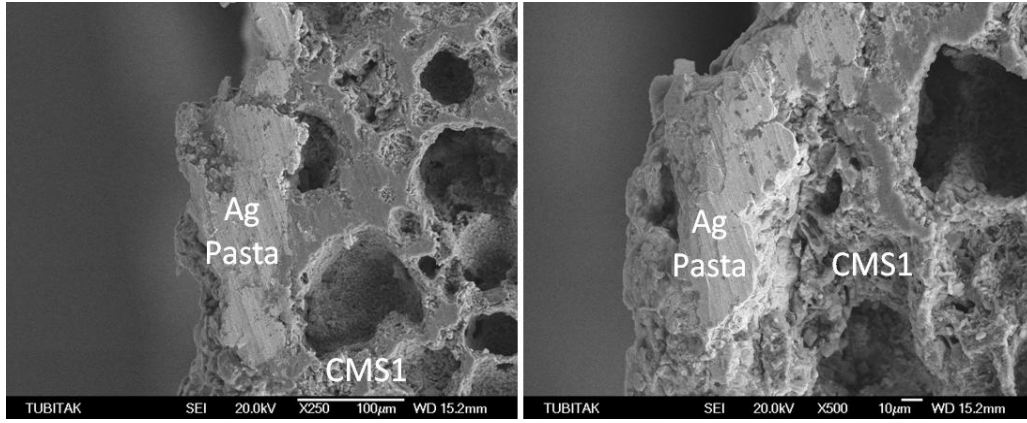
Şekil 7.75 : Ag iletken tel ve pasta uygulanmış ve 750°C'de 3 saat sinterlenmiş numunelerin görünümü a) B15A/Ag, b) CMS1/Ag.

Altılığın elektriksel özelliklerinin geliştirilmesi için yapılan bu uygulamanın sonunda elde edilen nihai ürünlerin kesitten cam-seramik/Ag arayüzey incelemeleri taramalı

elektron mikroskopunda gerçekleştirilmiştir. İncelemeler sonucunda elde edilen SEM görüntüleri Şekil 7.76-Şekil 7.79'da verilmiştir.

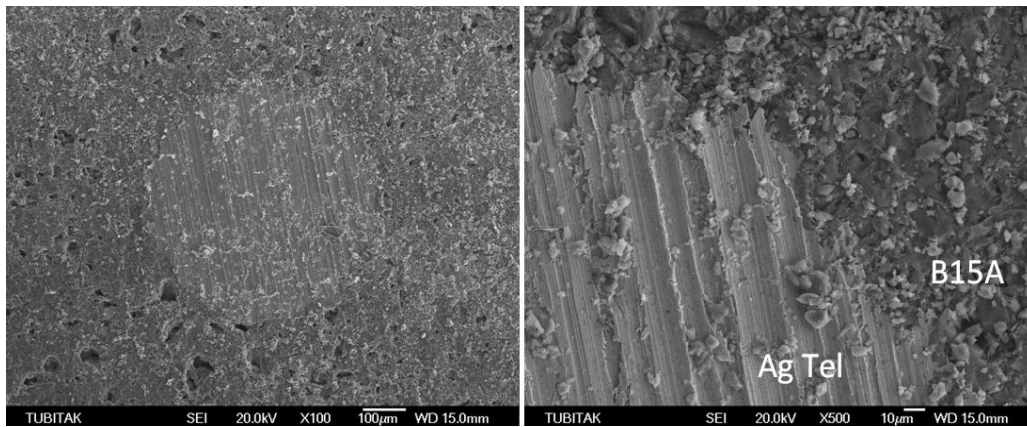


Şekil 7.76 : Ag tel ve CMS1 cam-seramik kesitinden görünüm.

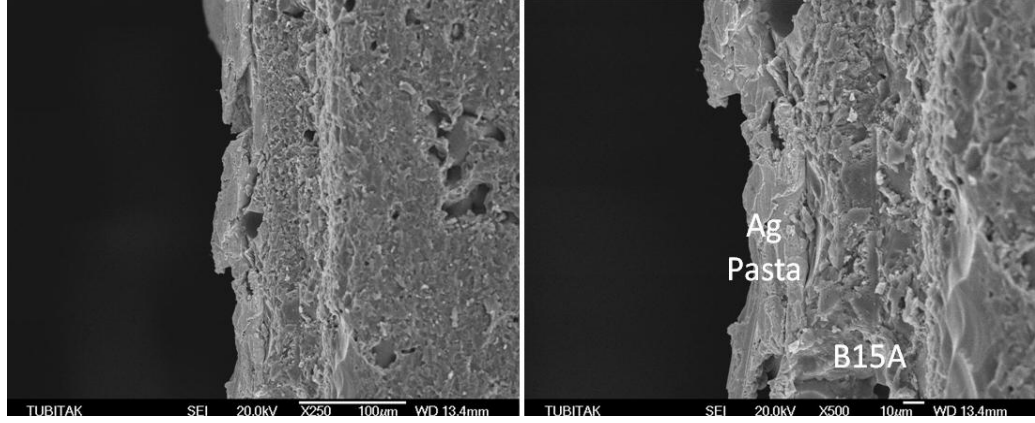


Şekil 7.77 : Ag pasta ve CMS1 cam-seramik kesitinden görünüm.

CMS1 kodlu cam-seramik numunesinin boşluklu bir yapıya sahip olduğu fakat toz içine yerleştirilen Ag telin, sinterleme sonrasında yapıda kopma veya çatlama gibi problemlere neden olmadığı görülmüştür.



Şekil 7.78 : Ag tel ve B15A borosilikat camı/alümina kompozitinin kesitten görünüm.

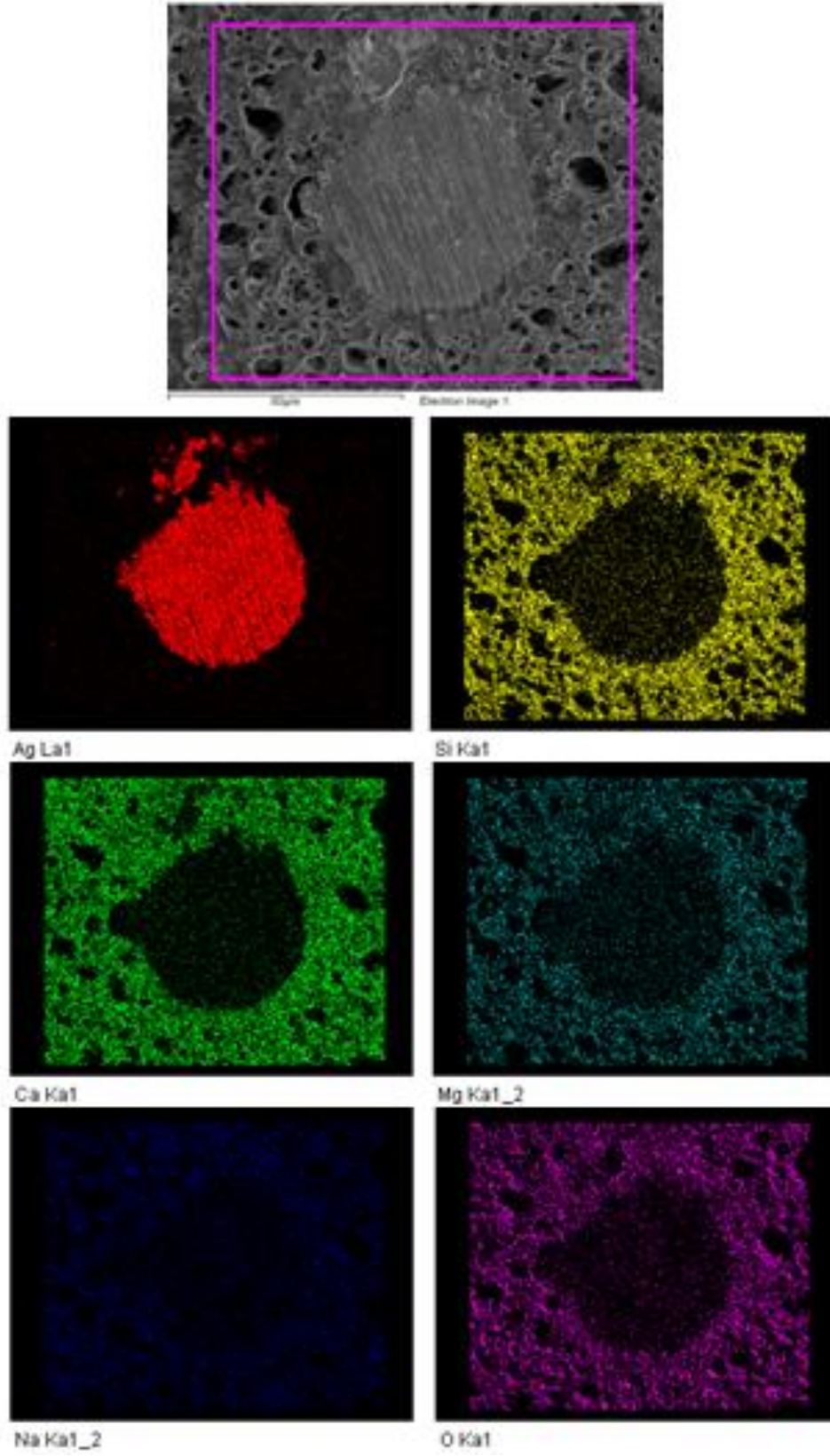


Şekil 7.79 : Ag pasta ve B15A borosilikat camı/alümina kompozitinin kesitten görünüm.

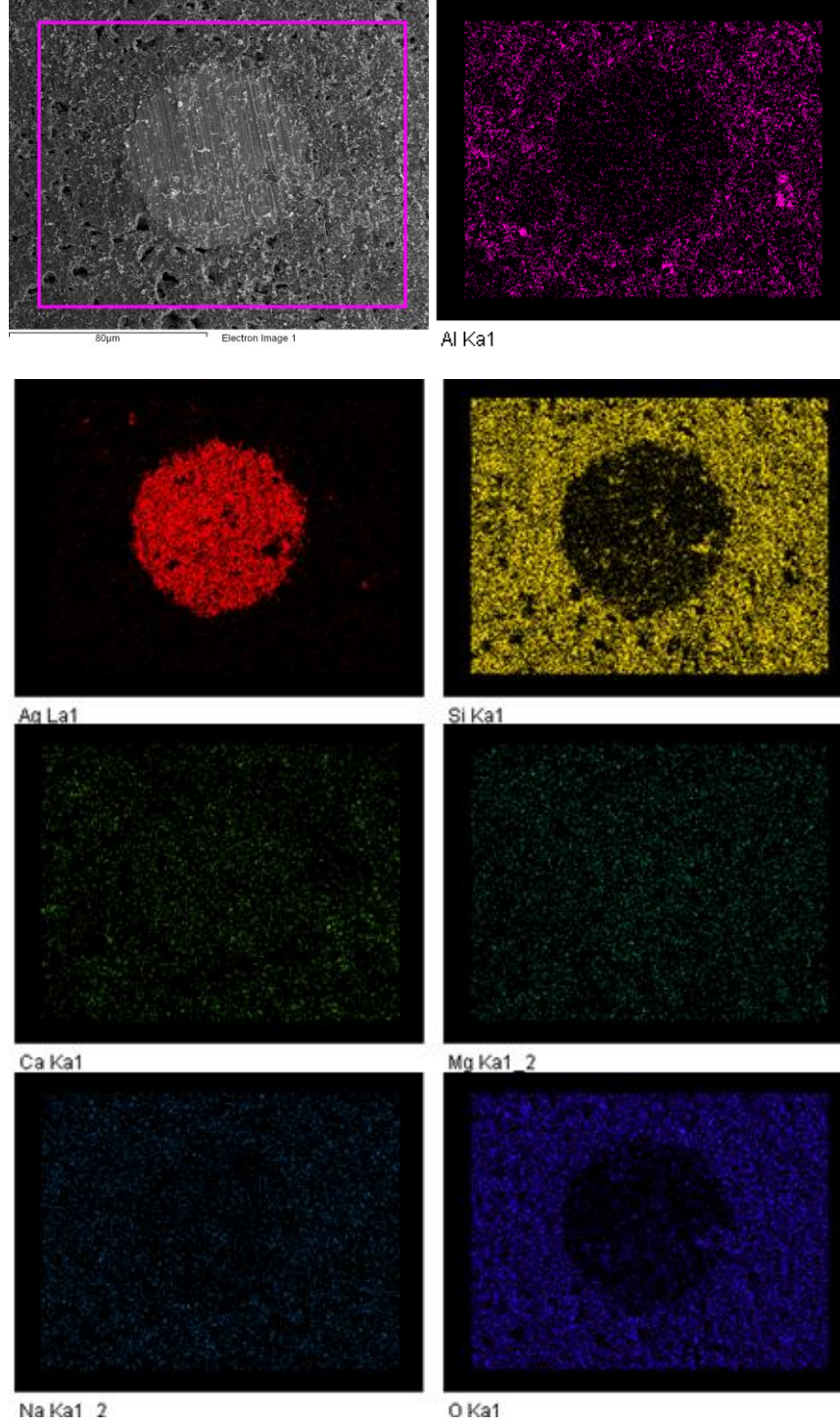
Ag tel içermekte olan CMS1 ve B15A kodlu numunelerin SEM ile yapılan mapping analizleri sonucunda elde edilen görüntüleri Şekil 7.80 ve Şekil 7.81’de verilmiştir.

B15A/Ag ve CMS1/Ag sistemlerinin SEM incelemeleri sonucunda Ag ve cam-seramik arasında bir reaksiyon tabakası olmadığı, Ag telin bulunduğu bölgede herhangi bir çatlak veya kırılmaya neden olmadığı ve hava ortamında sinterlendiğinde oksitlenmediği görülmüştür.

Sonuç olarak, 750°C’de 3 saat sinterlenen B15A/Ag ve CMS1/Ag sistemlerinin LTCC altlık malzemesinden beklenen özellikleri sağlayabildiği görülmüştür.



Şekil 7.80 : Ag tel içeren CMS1 kodlu numunenin SEM mapping analizi görünümü.



Şekil 7.81 : Ag tel içeren B15A kodlu numunenin SEM mapping analizi görünümü.

8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Elektronik endüstrisi, sadece en büyük endüstrilerden biri olmakla kalmayıp aynı zamanda diğer önemli endüstrileri etkileyen bir alandır. Elektronik bileşenlerdeki yenilikler ve gelişmeler, diğer bir çok sektörü de (bilişim teknolojileri, iletişim, otomotiv, tıbbi bilimler, vb.) yakından ilgilendirmektedir. Mikro elektronik, yüksek güç elektronikleri, bilişim ve iletişim endüstrilerinde kullanılabilecek malzemelerin çeşitlendirilmesine katkı olarak gerçekleştirilen bu tez çalışmasında, deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir.

1. Borosilikat cam tozuna yapılan DTA analizi sonucunda cam geçiş sıcaklığı (T_g) 570°C ve kristal pik sıcaklığı (T_p) 750°C olarak belirlenmiştir.
2. Isıl işlem rejimi; 700°C 'de 1-3-5 saat bekleme ve 750°C 'de 1-3-5 saat bekleme olarak belirlenmiştir.
3. BA grubu cam-seramiklere yapılan XRD analizleri sonucunda elde edilen fazlar; kristobalit ve korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)'dur. Alümina katkısı içermeyen B0A numunesinde sıcaklık ve bekleme süresinin artışı ile kristobalit fazın arttığı görülmüştür. Alümina katkısı artarken korund fazının ortaya çıktığı hatta artan sıcaklık ve bekleme süresine bağlı olarak kristobalit fazını baskıladığı görülmüştür.
4. Kristobalit, silikanın ana polimorfik dönüşümlerinden biri olup yavaş ve yeniden oluşturucu dönüşümlerdendir. Fakat soğuma esnasında $200\text{-}270^{\circ}\text{C}$ 'de yapısını bozarak düşük kristobalite dönüşür. Kristobalit kristalleri, LTCC ürün için önemli bir özellik olan ısıl genleşme katsayısının kontrolünü zorlaştırmakta ve aynı zamanda malzeme yoğunluğunu da kötü etkilemektedir. Bu nedenle, ağırlıkça % 0, 5, 10 ve 15 oranlarında Al_2O_3 katkısı yapılarak ortaya çıkan korund fazı ile kristobalit kristalleri baskılanmıştır. Alüminanın camın içine difüzyonu ve bu sayede kristobalit kristal çekirdeğinin oluşumunun engellenmesi sonucunda bu durumun gerçekleştiği düşünülmektedir.
5. BA grubu numunelerin Arşimet prensibine göre belirlenen yoğunluk değerleri incelendiğinde 700°C 'de bekleme süresi arttıkça yoğunluk değerlerinin arttığı görülmüş iken Al_2O_3 katkısının artışı ile yoğunluk değerlerinin düştüğü

görülmüştür. Oysa ki alüminanın yoğunluğu yüksek olmasına karşın kompozit sistemin yoğunluğunun artan alumina miktarına rağmen yoğunluk kaybetmesinin nedeninin yeterli sinterlenmenin olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 750°C’de ise beklendiği gibi Al_2O_3 katkısının artışı ile yoğunluk değerleri de artış göstermiştir. Bekleme süresi yoğunluklar üzerinde çok etkili olmamıştır. Sinterlenme sıcaklığı karşılaştırıldığında ise 750°C’de elde edilen yoğunluk değerlerinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Sadece B0A numunesinde sinterlenme sıcaklığının artmasıyla yoğunluk değerinde düşüş görülmüştür.

6. BA grubu numunelerin porozite değerleri incelendiğinde 700°C’deki porozite miktarlarının bekleme süresi artışı ve dolayısıyla sinterlenmenin gelişimi ile azaldığı görülmüştür. Al_2O_3 katkısının artışı bu sıcaklıkta sinterlenen numunelerde porozite miktarını arttırmıştır. 750°C’de ise bu durumun tersi gözlenmiştir. Alumina miktarının artması ile porozite miktarı azalmıştır. Alumina artışı, korund fazının daha yüksek şiddetlerde ortaya çıkmasını ve dolayısıyla kristobalit fazının baskılanmasını sağlamıştır. Bu da seramik yapıdaki hacimsel genişlemenin daha az olmasına ve daha yoğun bir yapının oluşmasına neden olmuştur. Böylece porozite miktarları azalmıştır. B0A numunesinde sıcaklıkla birlikte bekleme süresinin de artması sonucunda yüksek miktarda kristobalit fazı içeren seramik yapının hacimsel olarak genişlemesinin daha fazla olduğu ve bu durumda en yüksek porozite değerinin 5 saat bekleme süresinde elde edildiği görülmüştür.
7. BA grubunun su emme değerleri, 700°C’de bekleme süresi artışı ve dolayısıyla sinterlenmenin gelişimi ile azalmıştır. Al_2O_3 katkısının artışı, bu sıcaklıkta sinterlenen numunelerde porozite ve su emme değerlerini arttırmıştır. 750°C’de ise bu durumun tersi gözlenmiştir. Alumina miktarının artması ile % su emme azalmıştır. B0A numunesinde sıcaklıkla birlikte bekleme süresinin de artması sonucunda yüksek miktarda kristobalit fazı içeren seramik yapının hacimsel olarak genişlemesinin daha fazla olduğu ve bu durumda en yüksek su emme değerinin 5 saat bekleme süresinde elde edildiği görülmüştür.
8. 3-nokta eğme mukavemeti ölçümlerine göre 700°C’de sinterlenen numunelerde Al_2O_3 katkısı arttıkça mukavemette artış görülmemiştir. Bu durumun, numunede sinterlenmenin yeterli olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bekleme süresinin artışı ile B0A numunesinde yüksek miktarda kristobalit fazı görülmekte olup cam-seramiğin mukavemeti

düşmüştür. B15A numunesinde bekleme süresine bağlı olarak ortaya çıkan korund fazı miktarında bir değişiklik olmayıp kristobalit fazı her iki numunede de baskılanmıştır. Dolayısıyla bu numunenin eğme mukavemeti farklı bekleme sürelerinde değişiklik göstermemiştir. Mukavemetin çok düşük olduğu numunelerde porozite miktarının fazla olduğu görülmüştür.

9. 750°C'de sinterlenen numunelerde Al_2O_3 katkısı arttıkça mukavemet değerlerinin arttığı görülmüştür. Alümina katkısı arttırıldıkça ortaya çıkan korund fazı ile kristobalit fazının çökmesi engellendiğinden yapıda hacimsel genleşmenin fazla olması engellenmiştir. Bu sıcaklıkta bekleme süresinin değişimi mukavemeti çok etkilememektedir. En yüksek mukavemet değeri 750°C'de 3 saat sinterlenmiş B15A numunesinden elde edilmiş olup 59,22 MPa'dır.
10. BA grubu numunelerde sinterleme sıcaklığının artmasıyla sertliğin düştüğü fakat Al_2O_3 katkısı arttığında değerlerin artış gösterdiği görülmüştür. Bekleme süresi arttırıldığında sertlik azalmıştır.
11. Bulk borosilikat cam numunesinin 30-500°C aralığındaki ısı genleşme katsayısı, 3.8256×10^{-6} 1/K olarak belirlenmiştir.
12. Borosilikat cam tozuna Al_2O_3 katkısı yapıldığında ısı genleşme katsayısında etkili bir düşüş gerçekleştiği görülmüştür. 700°C ve 750°C sıcaklıklarda bekleme süresi arttıkça ısı genleşme katsayılarının arttığı fakat alumina katkısı arttıkça azaldığı görülmüştür. Sıcaklığın arttırılması ile daha yüksek ısı genleşme katsayıları elde edilmiştir. En uygun değer B15A numunesinden elde edilmiş olup 7.29×10^{-6} 1/K olarak bulunmuştur.
13. BA grubu numunelerde sinterlenme sıcaklığının artmasıyla birlikte sinterlenmenin arttığı görülmüştür. Bekleme süresinin artmasıyla birlikte sinterleme gelişmektedir. Fakat 750°C'de bekleme süresi 5 saate arttırıldığında özellikle B0A numunesinde aşırı sinterlemenin olmasından dolayı gaz çıkışlarının arttığı ve geride porlar bıraktığı görülmüştür. Al_2O_3 katkısı yapıldığında cam içine alüminanın difüzyonu ve bu sayede kristobalit fazının oluşumunun engellendiği düşünülmektedir. Mikroyapı incelemelerinde bölgesel olarak Al_2O_3 çökeltilerinin olduğu görülmüştür. Bu nedenle homojen karıştırmanın gerçekleştirilemediği düşünülmektedir. Sinterlenme işlemi artan sıcaklıkla ve alümina miktarı ile birlikte gelişmektedir.
14. B0A kodlu numune için dielektrik sabiti 4.2-4.7 iken B15A kodlu numune için 5.0-6.2'dir. B15A sistemi, B0A sistemine göre yüksek dielektrik değerine sahip

olsa da LTCC altlıkları için istenen aralıkta bir değere sahiptir. Üstelik sıcaklık 750°C'ye arttırıldığında dielektrik sabiti düşüş göstermiş ve 5 olarak ölçülmüştür. B15A sistemi dielektrik sabiti yönünden beklendiği gibi bir sonuç vermektedir.

14. BA grubu numunelerde 700°C ve 750°C'de sinterlenen B0A numunesinin ısı iletkenlik değerlerinin bekleme süresi arttırıldığında artış (~0.1-0.2 W/mK) gösterdiği görülmüştür. B0A numunesine göre sıcaklık ve bekleme süresi değişimlerinin B15A numunesinde ısı iletkenlik değerleri üzerinde daha etkili olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeninin bu numuneye yapılan alumina katkısı olabileceği düşünülmektedir. Bu durumda alumina katkısının ısı iletkenlik değerlerini arttırdığı söylenebilir.
15. CMS sistemine göre hazırlanan karışımın 1450°C'de 3 saat ergitilmesi ile cam elde edilebildiği görülmüştür. Cam numunelerine yapılan XRD analizleri sonucunda her bir cam numunesinin tamamen camsı yapıya sahip olduğu görülmüştür.
16. Cam malzemeye DTA analizi uygulanmış olup sonuçta CMS1 kodlu numune için $T_g = 638^\circ\text{C}$ ve kristal pik sıcaklığı $T_p = 825^\circ\text{C}$ olarak tespit edilirken CMS1T5 kodlu numune için $T_g = 655^\circ\text{C}$ ve kristal pik sıcaklığı $T_p = 842^\circ\text{C}$ ve CMS1T10 kodlu numune için $T_g = 662^\circ\text{C}$ ve kristal pik sıcaklığı $T_p = 850^\circ\text{C}$ olarak belirlenmiştir. Bu değerlere göre, uygulanacak ısı işlemler 700°C de 1-3-5 saat bekleme ve 750°C'de 1-3-5 saat bekleme olarak belirlenmiştir.
17. CMS grubu cam-seramiklerde farklı sinterleme sıcaklığı ve bekleme sürelerine göre değişen oranlarda görülen fazlar; diyopsit ($\text{CaMgO}_6\text{Si}_2$), akermanit ($\text{Ca}_2\text{MgO}_7\text{Si}_2$) ve brokit (TiO_2)'dir.
18. CMS1 kodlu numunede sinterleme sıcaklığı 700°C'den 750°C'ye çıkartıldığında kristal fazların geliştiği, 1 saat bekleme süresi uygulanan numunede en yüksek pikin akermanit ($\text{Ca}_2\text{MgO}_7\text{Si}_2$) fazına ait olduğu belirlenmiş ve bununla birlikte diyopsit ($\text{CaMgO}_6\text{Si}_2$) fazına da rastlanmıştır. Bekleme süresi arttıkça akermanit fazının azaldığı görülmüştür.
19. CMS1T10 kodlu numunede 700°C sıcaklıkta herhangi bir kristal fazı gözlemlenmediği gibi bu durum bekleme süresine bağlı olarak ta değişmemektedir. 750°C'de ise 3 ve 5 saat bekleme süresi uygulandığında diyopsit ($\text{CaMgO}_6\text{Si}_2$), akermanit ($\text{Ca}_2\text{MgO}_7\text{Si}_2$) ve brokit (TiO_2) fazları görülmüştür. Diyopsit fazı, bekleme süresinin artışı ile birlikte artmaktadır.

20. CMS grubu incelendiğinde artan sinterlenme sıcaklığı ile porozite ve su emme miktarlarının azaldığı hatta bazı numunelerde % 0'a yakın poroziteye rastlandığı görülmüştür. Üretilen numunelerde dış yüzeylerin iç kısımlardan daha önce sinterlenerek camsı bir tabaka oluşturmamasından dolayı iç kısımlarda porlar bulunmasına rağmen dış kısımdaki kabuk şeklindeki tabakadan dolayı su emmelerinin düşük çıkmış olabilir.
21. CMS1 kodlu numunenin yoğunluğunun, sıcaklığa bağlı olarak çok değişmediği görülmüştür. 700°C'de 3 ve 5 saat sinterlenen numunelerde TiO₂ katkısının artışı ile yoğunlukta az da olsa artış olduğu gözlenmiştir. 750°C'de bekleme süresi arttırılırken CMS1 kodlu numunenin yoğunluğunun 5 saat uygulanmış numunede çok düştüğü, CMS1T10 kodlu numunenin yoğunluğunun ise yine 5 saat uygulamasında bir miktar düştüğü görülmüştür.
22. 700°C de sinterlenen numunelerde 1 saat bekleme uygulandığında % porozite değişiminin katkı miktarının artışı ile doğru orantılı olarak çok fazla olduğu gözlenmiştir. Fakat bekleme süresinin artışı ile numunede sıvı faz sinterlemesi mekanizması ile meydana gelen yoğunlaşmadan dolayı porozite miktarının ve bekleme süresine bağlı olarak % porozite değişiminin çok düşük olduğu görülmüştür. Bekleme süreleri 3 ve 5 saat olarak uygulandığında katkı miktarının artışı, porozite değişimini çok etkilememektedir.
23. 750°C'de 5 saat sinterlenen numunelerde porozite miktarının oldukça yüksek olduğu görülmüştür. 1 saat bekleme uygulandığında özellikle CMS1 kodlu numunenin porozitesinin değişmediği görülmüştür. CMS1 ve CMS1T10 kodlu numunelerin 750°C'de 1 ve 3 saat uygulamalarında porozitelerinin neredeyse aynı olduğu görülmüştür.
24. 700°C'de 1 saat bekleme uygulanan numunelerin su emme değerleri yüksek çıkmıştır. En yüksek su emme değeri CMS1T10 kodlu numuneye aittir. Numunelerin her üçü için de 700°C sıcaklıkta 3 ve 5 saat bekleme süreleri uygulandığında su emme değerlerinde değişiklik neredeyse görülmemektedir. Sinterleme sıcaklığının 750°C'ye çıkartılması durumunda su emme değerlerinin oldukça düştüğü gözlenmiştir.
25. CMS esaslı sistemde 3-nokta eğme mukavemetinin BA grubuna göre çok daha yüksek olduğu görülmüştür. Fakat CMS sistemine TiO₂ katkısı yapıldığında ve katkı miktarı arttırıldığında mukavemette düşüş görülmüştür. Sinterlenme sıcaklığının 700°C'den 750°C'ye çıkartılması ile mukavemeti yüksek bir sistem elde edilmiştir. Bu cam-seramik sistemlerin yoğunlukları da

BA grubuna göre daha yüksek, porozite ve su emme değerleri oldukça düşüktür. Yüksek mukavemet değerleri elde edilmesinde bu durumun da etkili olduğu düşünülmektedir.

26. En yüksek eğme mukavemeti değerini CMS1 kodlu numunenin 750°C sıcaklıkta 3 saat ısıtılma işlem görmesi sonucu verdiği ve bu değer 106.50 MPa olduğu görülmüştür.
27. XRD sonuçlarına göre 700°C'de ısıtılma işlem uygulamaları sonucunda CMS sisteminde kristal oluşumu gerçekleşmemiştir. Bu numunelerden sadece CMS1 kodlu ve 700°C'de 3 saat ısıtılma işlem görmüş olan numunenin Knoop Sertlik değerine bakılmış olup 489 HK1 bulunmuştur.
28. 750°C sıcaklıkta 3 saat bekleme ısıtılma işlemi uygulanmış numunelerden CMS1T10 kodlu numune en yüksek sertlik değeri olan 586 HK1 değerini vermiştir. Bu ısıtılma işlem uygulaması sonucu CMS1 kodlu numunenin sertliği ise 461 HK1'dir. Fakat diğer özellikler yönünden kıyaslandığında nihai malzeme üretiminde CMS1 kodlu numune tercih edilmiştir.
29. CMS sisteminde dökümü yapılan her üç tip cam için de ısıtılma genleşme katsayıları sırasıyla; CMS1 kodlu cam için 10.7072×10^{-6} 1/K, CMS1T5 kodlu cam için 10.5254×10^{-6} 1/K ve CMS1T10 kodlu cam için 10.3332×10^{-6} 1/K olarak belirlenmiştir. Katkı miktarının artışı ısıtılma genleşme katsayısında az miktarda ($\sim 0.4 \times 10^{-6}$ 1/K) düşüşe neden olmuştur.
30. CMS sisteminde ısıtılma işlemleri sonucu üretilen cam-seramik numunelerde sıcaklık artışı ile katsayıların çok az bir miktar arttığı fakat katkı miktarının artışı ile çok az bir oranda azaldığı görülmüştür. CMS1 kodlu numune her iki sıcaklık için de yüksek ısıtılma genleşme katsayısına sahip olsa da diğer numunelerden farkı maksimum $\sim 1.5 \times 10^{-6}$ 1/K'dir.
31. Mikroyapı incelemelerinde 700°C'de numunelerin camsı yapıda olduğu ve artan bekleme süresi ile birlikte bu camlaşmanın yoğunlaştığı ve sinter yapı elde edildiği görülmektedir. TiO_2 artışının yapıdaki camlaşmayı kötü etkilediği ve boşluklu bir yapı oluşmasına neden olduğu görülmüştür.
32. Sinterleme sıcaklığı 750°C'ye çıktığında camsı yapıdan kristal yapıya geçiş olduğu görülmüştür. Bu kristal yapılar, diyopsit ($CaMgO_6Si_2$) ve akermanit ($Ca_2MgO_7Si_2$) olarak belirlenmiştir. Katkı miktarının artışı ile yine yapıda boşluklar oluşmuştur. Mikroyapı olarak kabul edilebilir görüntü CMS1 kodlu numunede elde edilmiştir.

33. CMS sisteminde TiO_2 katkısının bulunmasıyla birlikte diyopsit ($\text{CaMgO}_6\text{Si}_2$) ve akermanit ($\text{Ca}_2\text{MgO}_7\text{Si}_2$) kristallerinin yanı sıra brokit (TiO_2) fazı da görülmüştür. Bekleme süresi arttığında baskın faz olarak diyopsit öne çıkmaktadır. 5 saatlik bekleme süresine sahip numunede gaz çıkışı sonucu olduğu düşünülen boşluklar gözlenmiştir. Ayrıca yapıdan kopmalar mevcuttur.
34. Isıl iletkenlik sonuçlarına göre 700°C 'de sinterlenen CMS1 kodlu numunelerde bekleme süresi arttırıldığında ısı iletkenlik değerlerinin de artış gösterdiği ($\sim 0.6 \text{ W/mK}$) fakat 3 ve 5 saat uygulamaları arasında çok fark olmadığı ($\sim 0.1 \text{ W/mK}$) görülmüştür. Sinterleme sıcaklığı 750°C 'ye çıkartıldığında ısı iletkenlik değerinin arttığı görülmektedir. Bekleme süresinin artışı ile doğru orantılı olarak ısı iletkenlik değerleri lineer bir artış göstermektedir.
35. CMS1 kodlu numune için 700°C ve 3 saat bekleme ısı işlemi sonrası ölçülen dielektrik sabiti 7 olup, dielektrik kaybı olarak ifade edilen $\tan \delta$ değeri her iki sıcaklık için de 0.0142 olarak ölçülmüştür. 750°C 'de katkı miktarı ile birlikte dielektrik sabiti artmakta, $\tan \delta$ değeri azalmaktadır. Bu nedenle en uygun sonucu 750°C ve 3 saat bekleme ısı işlemi uygulanmış olan CMS1 kodlu numunenin verdiği görülmüştür. Buna göre; dielektrik sabiti 7 olup, $\tan \delta$ değeri 0.0142'dir.

Öneriler

1. Borosilikat camı/alümina kompozit sisteminde alümina tanelerinin homojen karıştırılabilmesi ile ilgili olarak yöntem çalışması yapılabilir. Cam ve alüminanın tane boyutları üzerinden bu çalışma geliştirilebilir.
2. CMS sisteminin ısı genleşme katsayısının, LTCC altlıkların kullanım alanına bağlı olarak elde edilen değerden daha düşük olması tercih edilebilir. Bu durumda, ısı genleşme katsayısını düşürecek ve dielektrik katsayısını yükseltmeyecek bir alternatif katkı maddesi düşünülebilir.
3. Nihai ürün elde etmek için uygulanan iletken Ag tel ve pasta ile cam-seramik sistem arasındaki arayüzey etkileşimi, iletken uygulamasının cam-seramiğin sinterlenmesine etkisi konuları detaylı olarak çalışılabilir.
4. Bu çalışmaya paralel olarak Ag yerine alternatif iletken tel ve/veya pasta uygulamaları üzerine çalışmalar yapılabilir.

KAYNAKLAR

1. **Imanaka, Y.** (2005). Multilayered Low Temperature Cofired Ceramics (LTCC) Technology, Fujitsu Laboratories Ltd., Springer, Japan.
2. **Scrantom, C.Q., Gravier, G.J.** (2000). LTCC Technology-Where We Are and Where We're Going-IV, June.
3. **Golonka, L.J.** (2006). Technology and Applications of Low Temperature Cofired Ceramic (LTCC) Based Sensors And Microsystems, *Bulletin of the Polish Academy of Sciences Technical Sciences*, **54**, 2, Poland.
4. **Yılmaz, Ş.** (1996). *Volkanik Bazalt Kayaçlarından Cam-seramik Malzeme Üretim Koşullarının Araştırılması ve Özelliklerinin İncelenmesi*, (Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
5. **McColm, I.J.** (1983). Ceramic Science for Materials Technologist, Chapman and Hall, New York.
6. **ASTM C162-71** American Society for Testing and Materials.
7. **Rawson, H.** (1980). Properties and Applications of Glass, Glass Science and Technology, 3. *Elsevier Science Publishers B. V.*, Amsterdam.
8. **McMillian, P. W.** (1979). Glass-Ceramics, Second Edition, Academic Press, London.
9. **Kingery, W. D., Bowen, H. K. and Uhlmann, D. R.** (1976). Introduction to Ceramics, John Wiley and Sons, New York.
10. **Ganguli, D. and Kumar, S.** (1984). Elements of Ceramic Science, **2**, *Indian Institute of Ceramics*, Calcutta.
11. **Uhlmann, D.R. and Kreidl, N.J.** (1983). Glass: Science and Technology, **1**, Glass-Forming Systems, Academic Press, New York.
12. **Jones, G. O.** (1956). Glass, Pitman Press, London.
13. **Rawson, H.** (1967). Inorganic Glass-Forming Systems, Academic Press, London.
14. **Paul, A.** (1990). Chemistry of Glasses, Second Edition, Chapman and Hall, London.
15. **Demirkesen, E.** (2004). Cam ve Cam-seramikler Ders Notları (2003-2004), İ.T.Ü Kimya-Metalurji Fak., Metalurji ve Malzeme Müh. Böl., İstanbul.

16. **Uhlmann, D. R.** (1985). Crystallization and Glass Formation, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **73**, 585-592.
17. **Uhlmann, D. R.** (1983). Glass Formation: a Contemporary View, *Journal of the American Ceramic Society*, **66**, 2, 95-100.
18. **Gutzow, I., Avramow, I. and Kastner, K.** (1990). Glass Formation and Crystallization, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **123**, 97-113.
19. **Erol, M.** (2006). *Glass, Glass Ceramic and Sintered Materials Produced From Industrial Wastes*, (doktora tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
20. **Özgen, S.** (2000). Cam Bilimi Ders Notları (2000-2001), İ.T.Ü Kimya-Metalurji Fak., Metalurji ve Malzeme Müh. Böl., İstanbul
21. **Shelby, J.E.** (1997). Introduction to glass science and technology, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.
22. **Yılmaz, Ş., Günay, V.** Cam-seramik malzemeler, *Metalurji Dergisi*, Seramik Sayısı, **23**, 121.
23. **Lewis, M.H.** (1989). Glasses and Glass-Ceramics, Chapman and Hall, London.
24. Engineered Materials Handbook, (1991). Ceramics and Glasses, Volume.4, ASM International, 433-438.
25. **Öveçoğlu, M. L.** (1991). Atık Uçucu Küller ve Cürüflardan Geliştirilen Cam-Seramikler, İ.T.Ü Kimya-Metalurji Fak., Endüstriye Yönelik İleri Teknoloji Seramik Malzemeleri Seminer Notları, İstanbul.
26. **Yıldız, N.** (1995). *Al₂O₃ İlavesinin Li₂O-ZnO-SiO₂ Esaslı Camların Kristalizasyon ve Isıl Genleşme Özellikleri Üzerindeki Etkisi*, (Yüksek Lisans Tezi), İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
27. **Headley, T. J. and Loehman, R. E.** (1984). Crystallization of a Glass-Ceramic by Epitaxial Growth, *Journal of the American Ceramic Society*, **67**, 9, 620-625
28. **Partridge, G.** (1994). An Overview of Glass-Ceramics, Part 1, *Development and Principal Bulk Applications. Glass Technology*, **35**, 3, 116-127.
29. **McMillan, P.W.** (1970). The constitution, microstructure and properties of glass-ceramics, *Phys. Chem. Glasses*, **11**, 224.
30. **Kuban, B.** (1991) Hammaddelerden Atıklarından Cam-Seramik Yapımı, 7. Cam Problemleri Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları A.Ş., Teknik Grup, 67-76.
31. **Haller, W.K.** (1989). Phase Separated and Reconstructed Glasses, in *Advances in Ceramics, Commercial Glasses*, Eds. Boyd, D.C. and MacDowell, J.F., American Ceramic Society, Westerville, **18**, 133-139, Ohio.

32. **Ford, N., Todhunter, R.** (1989). Applications of microporous glass, In glasses and ceramics, Ed. Lewis, M.H., Chapman&Hall, London, 203-225.
33. **Stookey, S.D.** (1959). Catalyzed Crystallization of Glass in Theory and Practise, *Fifth Int. Congress on Glass*, Glastech. Ber., 32K, Paper V/1.
34. **James, P.F.** (1989). Volume Nucleation in Silicate Glasses, In Glasses and Ceramics, Ed. Lewis, M.H., Chapman&Hall, London, 59-105.
35. **Partridge, G.** (1982). Nucleation and Crystallization Phenomena in Low Expansion $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glass-ceramics, *Glass Tech.*, **23**, 133-138.
36. **Strand, Z.** (1986). Glass-ceramic Materials, *Glass Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam.
37. **Omar, A. A, El-Shenna WI, A.W.A, and EL-GHANMAM, A.R.** (1991). Thermal Expansion of Glasses and Corresponding Glass-Ceramics, *Journal of Materials Science*, 26, 6049-6056.
38. **Hsu, J, Y., and Speyer, R. F.** (1992). Interfacial Phenomenology of SiC Fibre Reinforced $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$ Glass-Ceramic Composites, *Journal of Materials Science*, 27, pp.374-380.
39. **Gadkarre, K. P. and Chyung, K.** (1986). Silicon Carbide Whisker Reinforced Glass and Glass-Ceramic Composites, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 65, 2, 370-376.
40. **Prewo, K. M., Brennan J. J. and Layden G, K.** (1994). Fiber-Reinforced Glasses and Glass-Ceramics for High Performance Applications, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 65, 4, 171-182.
41. **Partridge, G.** (1994). An Overview of Glass-Ceramics. Part 2. *Joining, Minor Application and The Future, Glass Technology*, 35, 4, 171-182.
42. **Vogel, W. and Holand, W.** (1990). Development, Structure, Properties and Application of Glass-Ceramics for Medicine, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 123, pp.349-353.
43. **Holand, W.,Wange, P., Naumann, K., Vogel, J., Carl, G., Jana, C. and Gotz, W.** (1991). Control of Phase Formation Processes in Glass-Ceramics for Medicine and Technology, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 129, 152-162.
44. **Uhlmann, E, V., Weinberg, M. C, Kreidl, N. J. and Gökteş A. A.** (1993). Glass Forming Ability in Calcium Aluminate Based Systems, *Journal of the American Ceramic Society*, 76, 2, 449-455.
45. **Hammel, J. J.,** Nucleation in Glass-A Review, Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses, *Symposium of the Glass Division of the American Ceramic Society*, Special Publication, 5, 1-9, 19
46. **Pye, L.D., Stevens, H.J., LaCourse, W.C.** (1972). Introduction of Glass Science, Plenum Press, New York.

47. **Wright, A.F., Fitch, A.N., Hayter, .B., Fender, B.E.** (1985). Nucleation and Crystallization of Cordierite-TiO₂ Glass-ceramic, Part I-Small Angle Neutron Scattering Measurements and Simulations, *Phys. Chem. Glasses*, **26**, 113-118.
48. **Lillic, H.R.** (1960). Ceramic Materials Produced from Glass, *Glass Tech.*, **1**, 115-120.
49. **Cheng, K.** (1999). Determining Crystallization Kinetic Parameters of Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ Glass from Derivative DTA Curves, *Mater. Sci. and Eng.*, **60**, 194-199.
50. **Johnson, W.A., Mehl, R.F.** (1939). *Transactions. American Inst. of Mining, Metallurgical and Petroleum Eng.*, **135**, 416
51. **Chiang, Y.M., Birnie, D., Kingery, W.D.** (1997). *Physical Ceramics*, John&Wiley Sons., Inc., New York.
52. **Lewis, M.H.** (1989). *Glasses and Glass-Ceramics*, 226-253, Chapman&Hall, London.
53. **Karasu, B.** (1999). Çip Uygulamalarında Kullanılan Cam-seramikler, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Seramik Mühendisliği Bölümü, Teknik Bülten, 2.
54. **Rödel, J., Kouna, A.B.N., Weissenberger-Eibl, M., Koch, D., Bierwisch, A., Rossner, W., Hoffmann, M.J., Danzer, R., Schneider, G.** (2009). Development of a roadmap for advanced ceramics: 2010-2025, *Journal of the European Ceramic Society*, 29,1549–1560
55. **Kılıç, U.** Mikrosistem Teknolojileri ve Gelecek 1-2-3, Alındığı tarih: Ekim 2009, <<http://www.ufukkilic.net/index.php/>>
56. **Massiot, M.**, Evolution of LTCC technology for industrial applications. <http://www.seaceramics.com/Download/Papers/JGM1_Massiot.pdf>
57. **Url** <<http://www.seaceramics.com/applications.htm>>, Seaceramic Technologies, Typical LTCC Applications, alındığı tarih: 09 Mart 2008.
58. **Jantunen, H.** (2001). *A Novel Low Temperature Co-Firing Ceramic (LTCC) Material For Telecommunication Devices*, (Academic Dissertation), Department Of Electrical Engineering And Infotech Oulu, University Of Oulu
59. **Devlin, L., Pearson, G., Pittock, J., Hunt, B.** RF and Microwave Components in LTCC, seaceramic appl.
60. **Kulke, R., Rittweger, M., Uhlig, P., Günner, C.**, <<http://www.seaceramics.com/Download/Papers/doc-plus-01-engl.pdf>>, LTCC-Multilayer Ceramic for Wireless and Sensor Applications, Alındığı tarih: 09 Mart 2008

61. **Wang, S.H., Zhou, H.P.** (2003). Densification and dielectric properties of CaO-B₂O₃-SiO₂ system glass ceramics, *Materials Science and Engineering*, B99, 597-600
62. **Url** <<http://ltcc-consulting.com/>>, LTCC CONSULTING documents, alındığı tarih: 29 Temmuz 2009.
63. **Url** <http://www.seaceramics.com/zero_shrink.html>, alındığı tarih: Temmuz 2009.
64. **Chang, M.W., Lyoo, S.H., Choo, H.S., Lee, J.M.** (2009). Properties of glasses based on the CaO-MgO-SiO₂ system for low-temperature co-fired ceramic, *Ceramics International*.
65. **Chiang, C-C, Wang, S-F, Wang Y-R, Hsu, Y-F.** (2007). Characterizations Of CaO-B₂O₃-SiO₂ Glass-Ceramics: Thermal And Electrical Properties, *Journal of Alloys and Compounds*.
66. **Zhu, H., Zhou, H., Liu, M., Wei, P., Ning, G.** (2009). Low temperature sintering and properties of CaO-B₂O₃-SiO₂ system glass ceramics for LTCC applications, *Journal of alloys and Compounds*, 482, 272-275.
67. **Tulyaganov, D.U., Agathopoulos, S., Ventura, J.M., Karakassides, M.A., Fabrichnaya, O., Ferreira, J.M.F.** (2006). Synthesis of glass-ceramics in the CaO-MgO-SiO₂ system with B₂O₃, P₂O₅, Na₂O and CaF₂ additives, *Journal of the European Ceramic Society*, **26**, 1463–1471.
68. **Chiang, C.C., Wang, S.F., Wang, Y.R., Wei, W.C.J.** (2008). Densification and microwave dielectric properties of CaO-B₂O₃-SiO₂ system glass ceramics, *Ceramics International*, **34**, 599-604.
69. **Zhu, H., Liu, M., Zhou, H., Li, L., Lv, A.** (2007). Study On Properties Of CaO-B₂O₃-SiO₂ System Glass-Ceramic, *Materials Research Bulletin*, **42**, 1137–1144.
70. **Dominik, J., Leszek, G.**, Cold chemical lamination-new bonding technique of LTCC green tapes.
71. **Arcasoy, A.** (1983). Seramik Teknolojisi, Marmara Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fakültesi, İstanbul.
72. **Onaran, K.** (1995). Malzeme Bilimi, Bilim Teknik Yayınevi, 5. Baskı, Ekim, İstanbul.
73. **Richerson, D.W.** (1992). Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing and Use in Design, Second Edition, Marcel Dekker Inc., New York.
74. **Erdoğan, M.** (2002). Malzeme Bilimi ve Mühendislik Malzemeleri, Cilt 1, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara.
75. **Cardarelli, F.** (2008). Materials Handbook: a concise desktop reference, 2nd Edition, Springer-Verlag Limited, London.

76. **Zawraha, M.F., Hamzawy, E.M.A.** (2002). Effect of cristobalite formation on sinterability, microstructure and properties of glass/ceramic composites, *Ceramics International*, 28, 123–130.

EKLER

EK A: BA ve CMS grubundan hazırlanan karışım tozlarına ait XRD paternleri

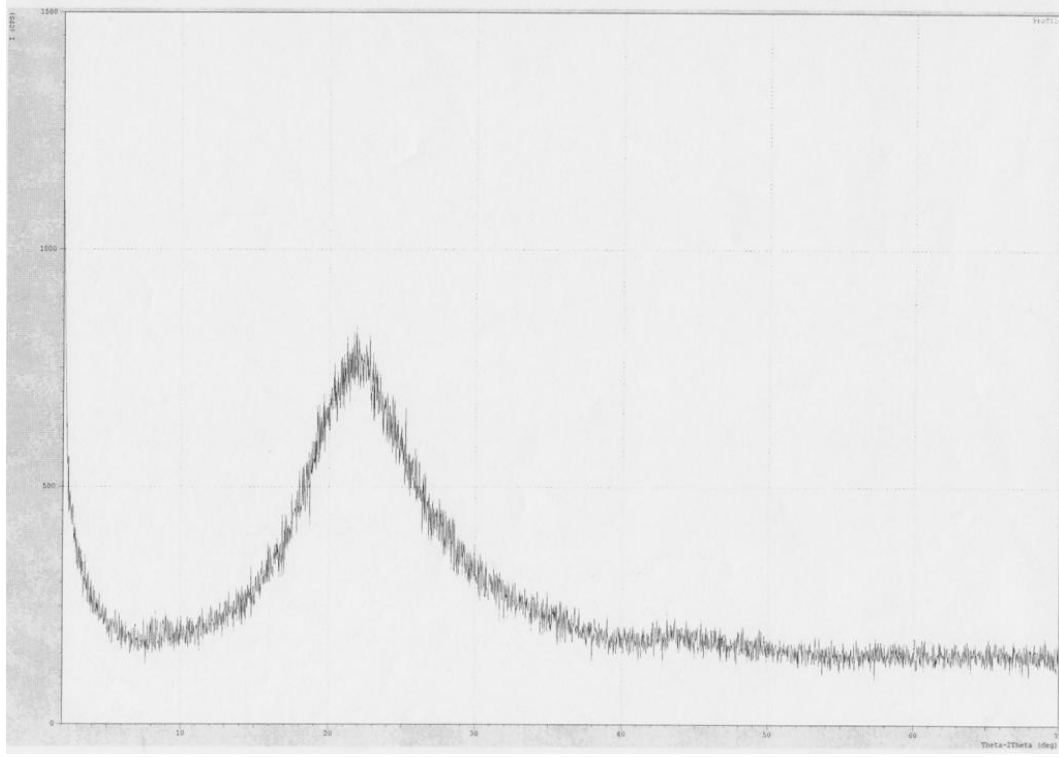
EK B: Üretilen cam ve cam-seramiklere ait dilatometre eğrileri

EK C: Üretilen cam-seramiklerin yoğunluk, porozite ve su emme özelliklerine ait grafikler

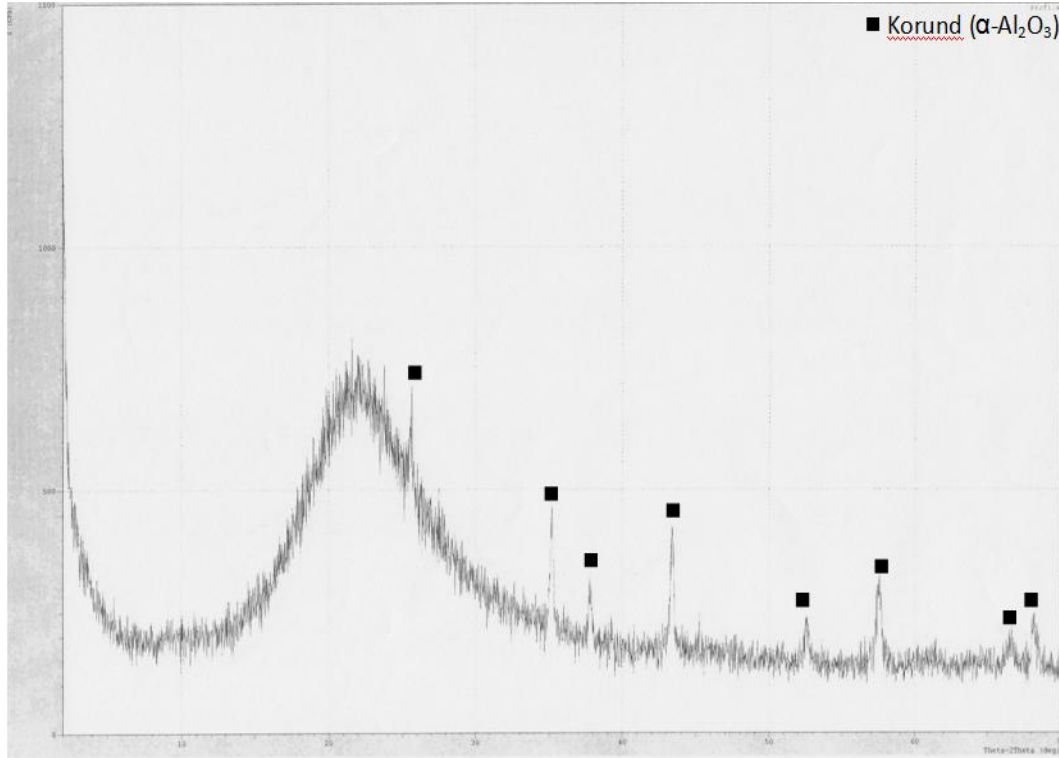
EK D: Üretilen cam-seramiklerin mekanik özelliklerine ait grafikler

EK E: Üretilen cam seramiklerin ısı özelliklerine ait grafikler

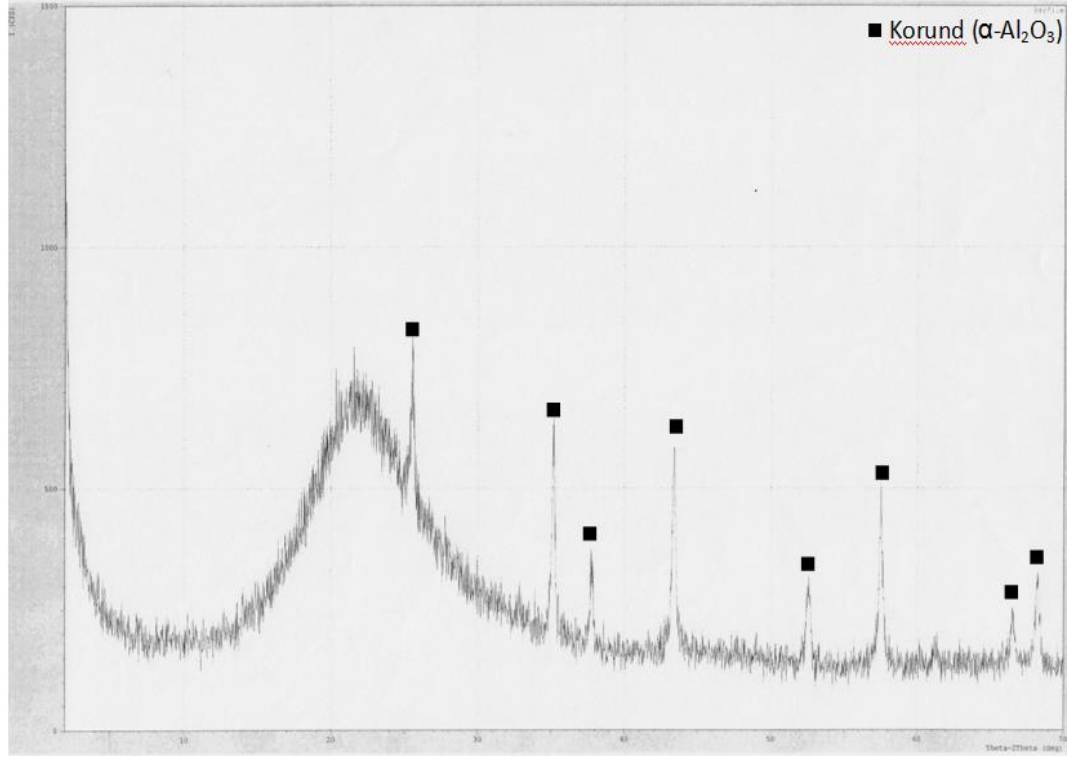
EK A BA ve CMS grubundan hazırlanan karışım tozlarına ait XRD paternleri



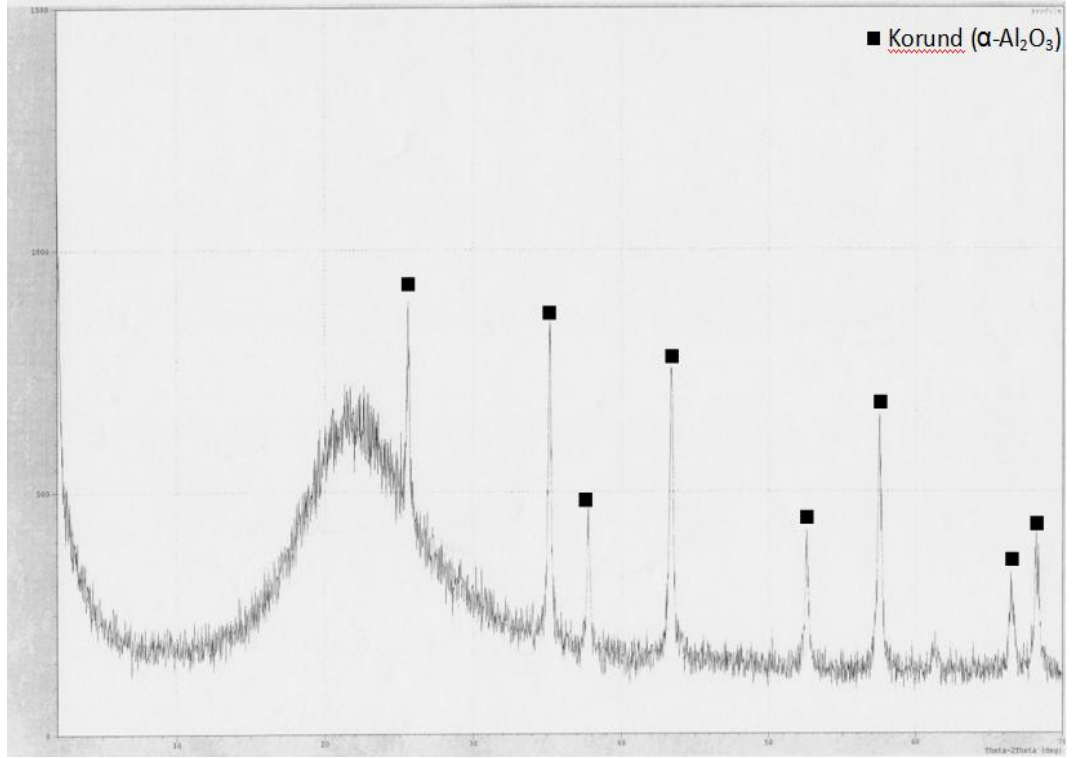
Şekil A.1 : Alümina katkısı içermeyen B0A kodlu toza ait XRD paterni.



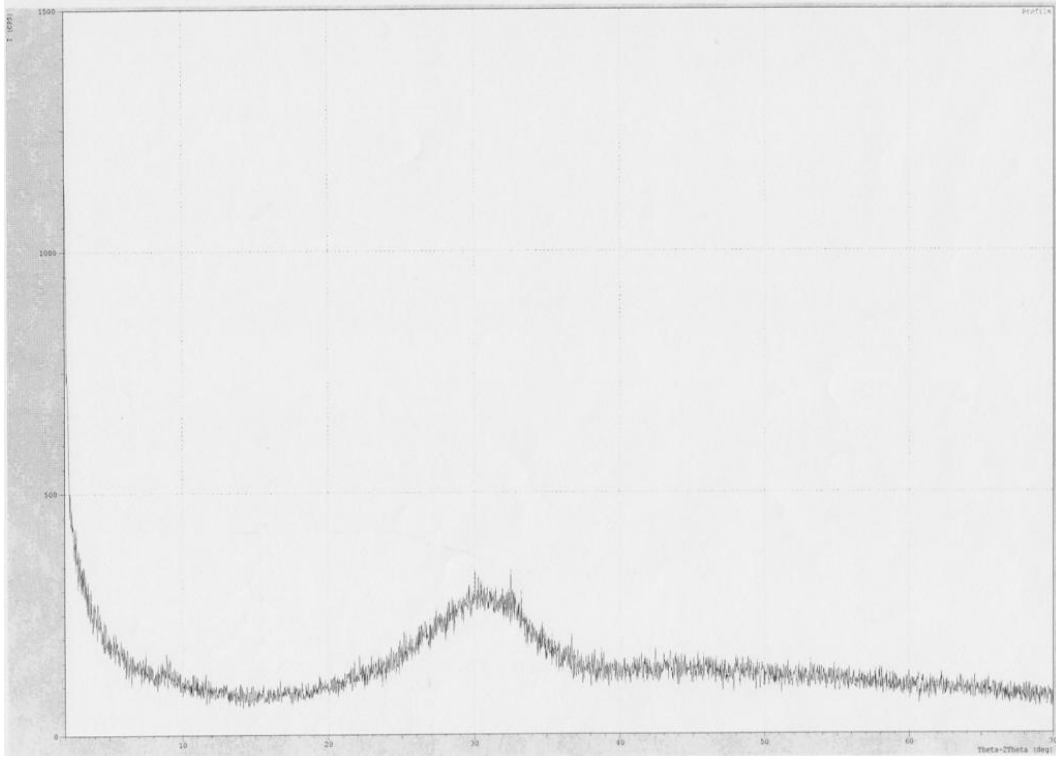
Şekil A.2 : %5 Al₂O₃ katkısı içeren B5A kodlu toz karışımına ait XRD paterni.



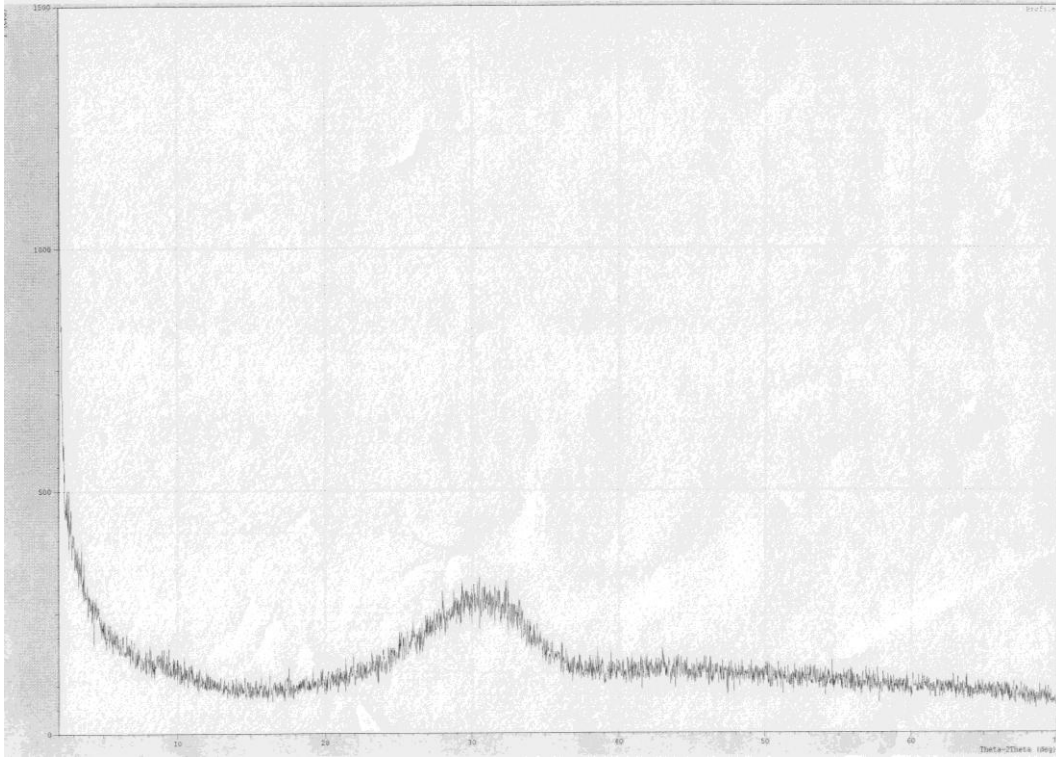
Şekil A.3 : %10 Al_2O_3 katkısı içeren B10A kodlu toz karışımına ait XRD paterni.



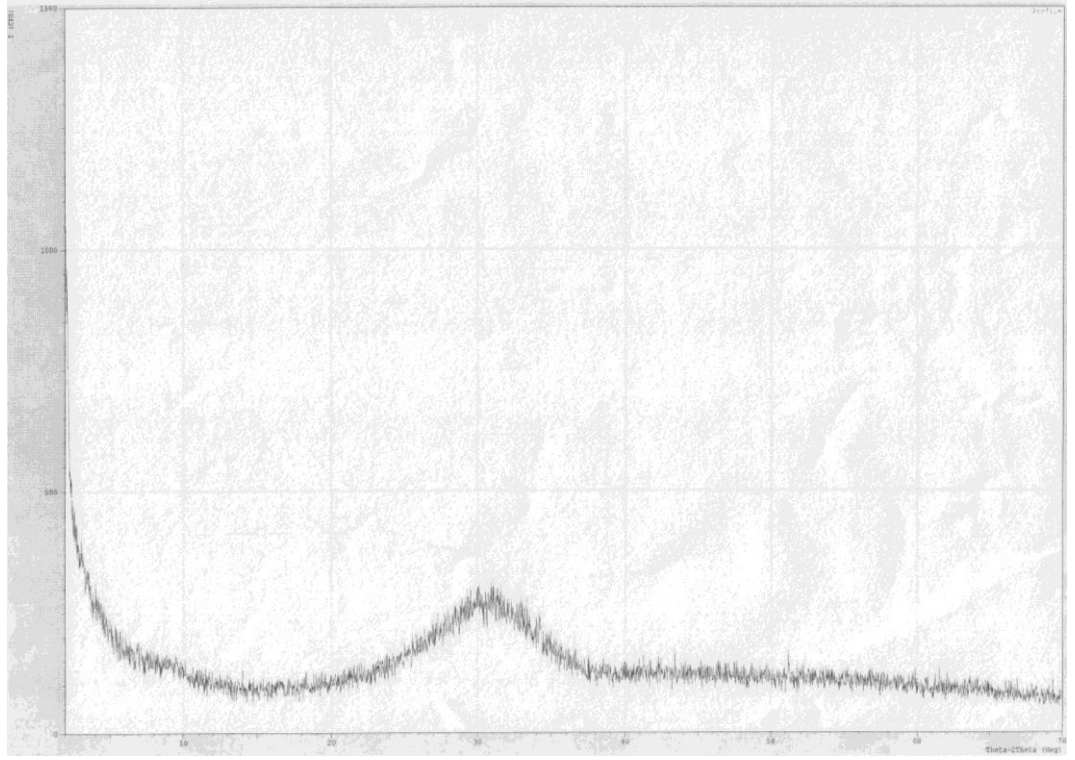
Şekil A.4 : %15 Al_2O_3 katkısı içeren B15A kodlu toz karışımına ait XRD paterni.



Şekil A.5 : CMS1 kodlu toz karışımına ait XRD paterni.

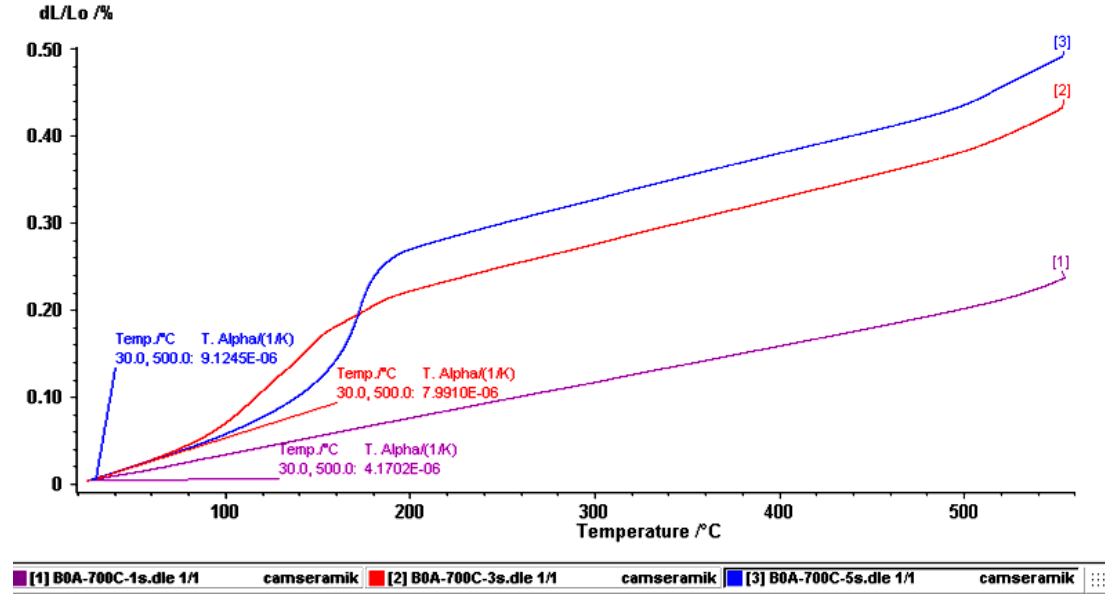


Şekil A.6 : CMS1T5 kodlu toz karışımına ait XRD paterni.

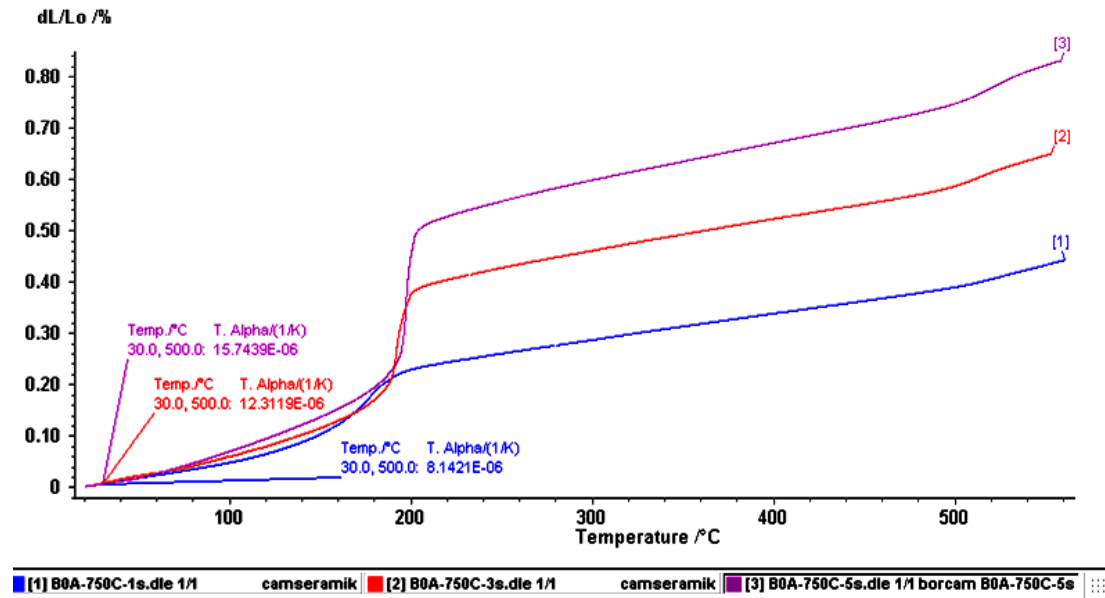


Şekil A.7 : CMS1T10 kodlu toz karışımına ait XRD paterni.

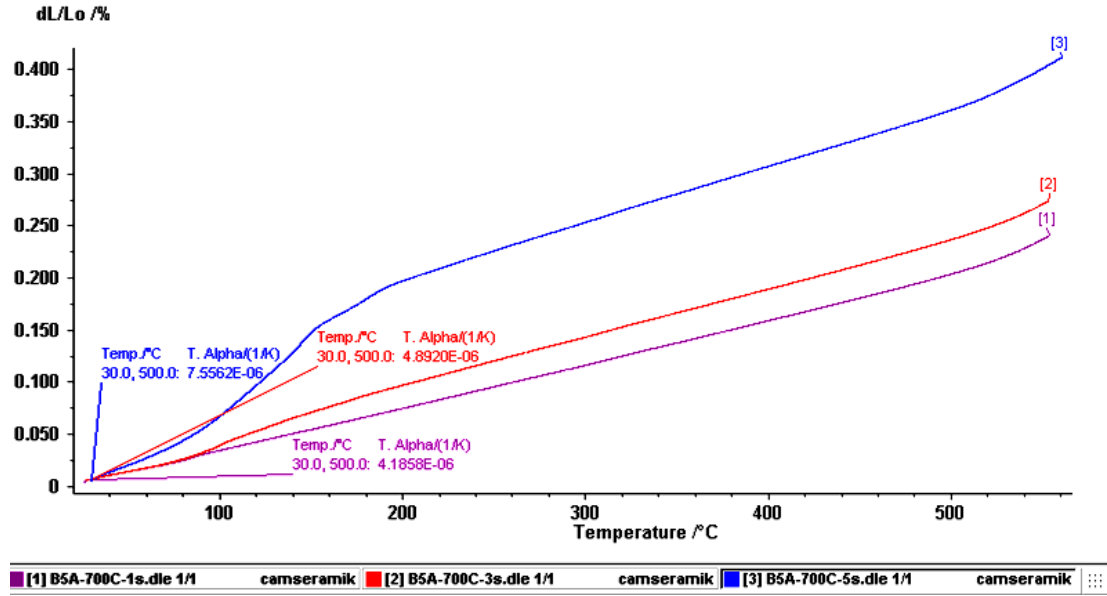
EK B Üretilen cam ve cam seramiklere ait dilatometre eğrileri



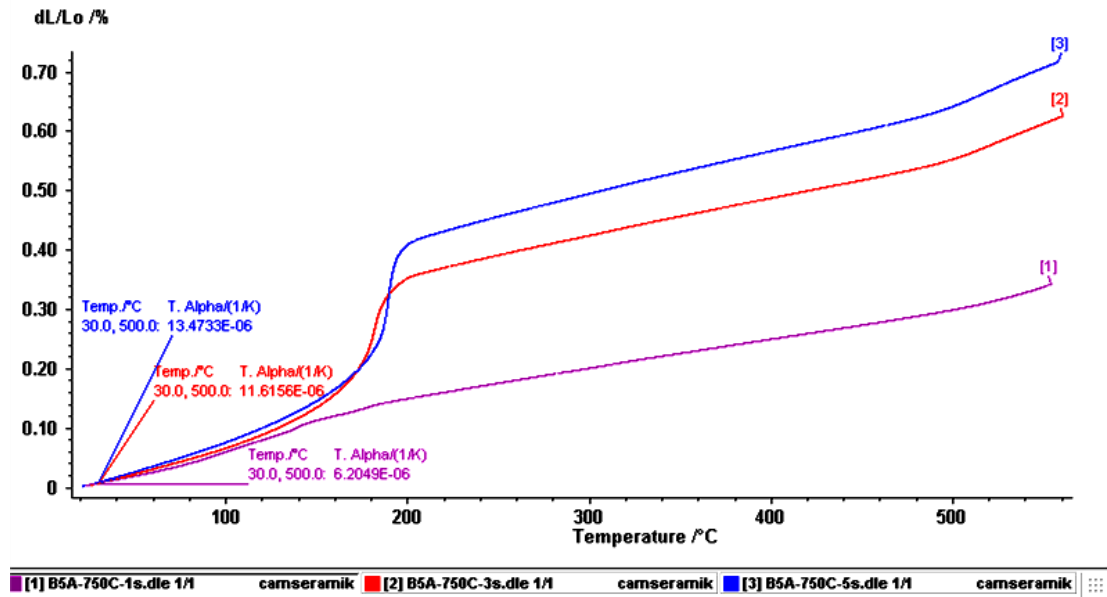
Şekil B.1 : B0A kodlu 700°C'de sinterlenmiş ve farklı bekleme süreleri uygulanmış kompakt numunelere ait dilatometre eğrileri.



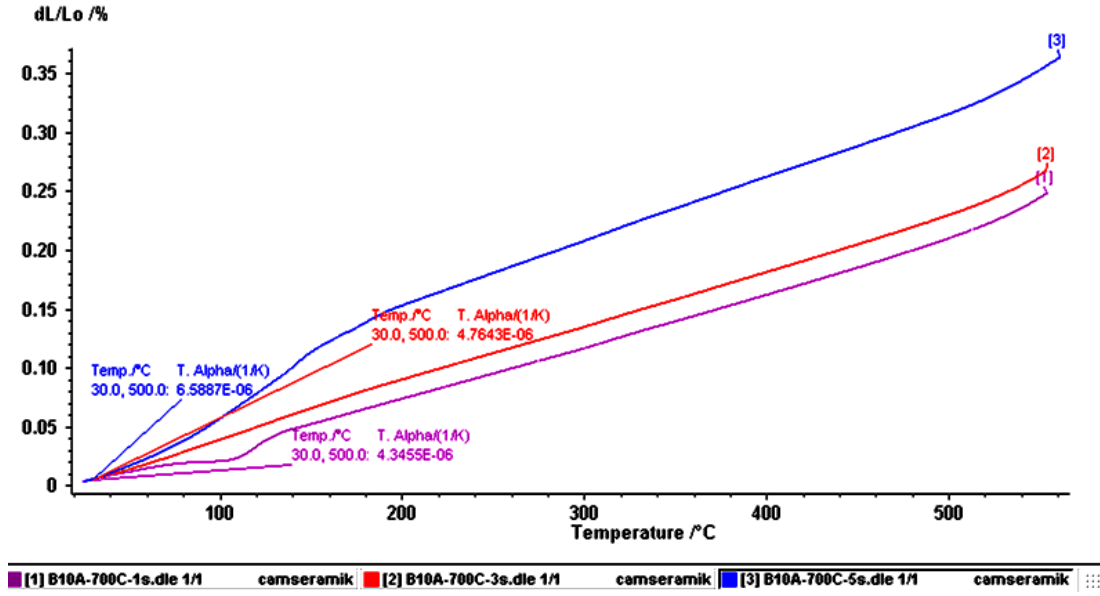
Şekil B.2 : B0A kodlu 750°C'de sinterlenmiş ve farklı bekleme süreleri uygulanmış kompakt numunelere ait dilatometre eğrileri.



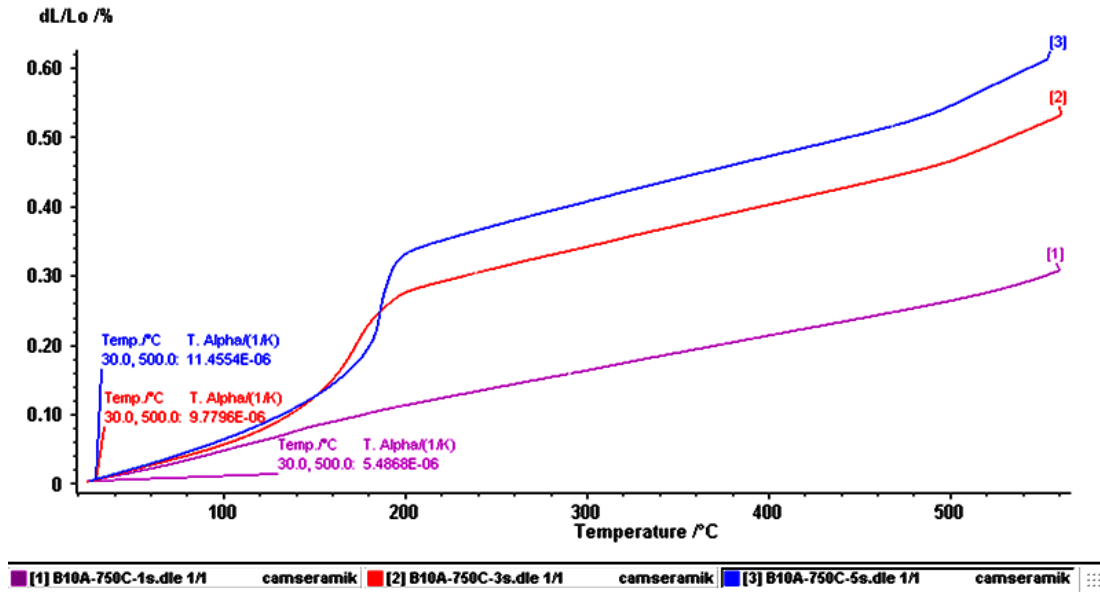
Şekil B.3 : B5A kodlu 700°C'de sinterlenmiş ve farklı bekleme süreleri uygulanmış kompakt numunelere ait dilatometre eğrileri.



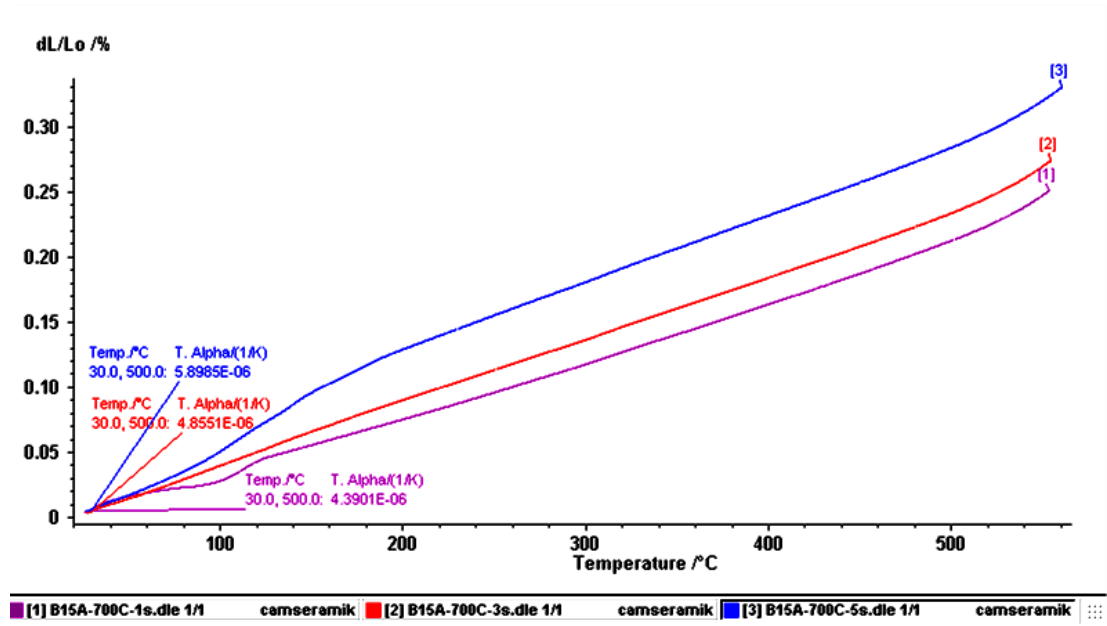
Şekil B.4 : B5A kodlu 750°C'de sinterlenmiş ve farklı bekleme süreleri uygulanmış kompakt numunelere ait dilatometre eğrileri.



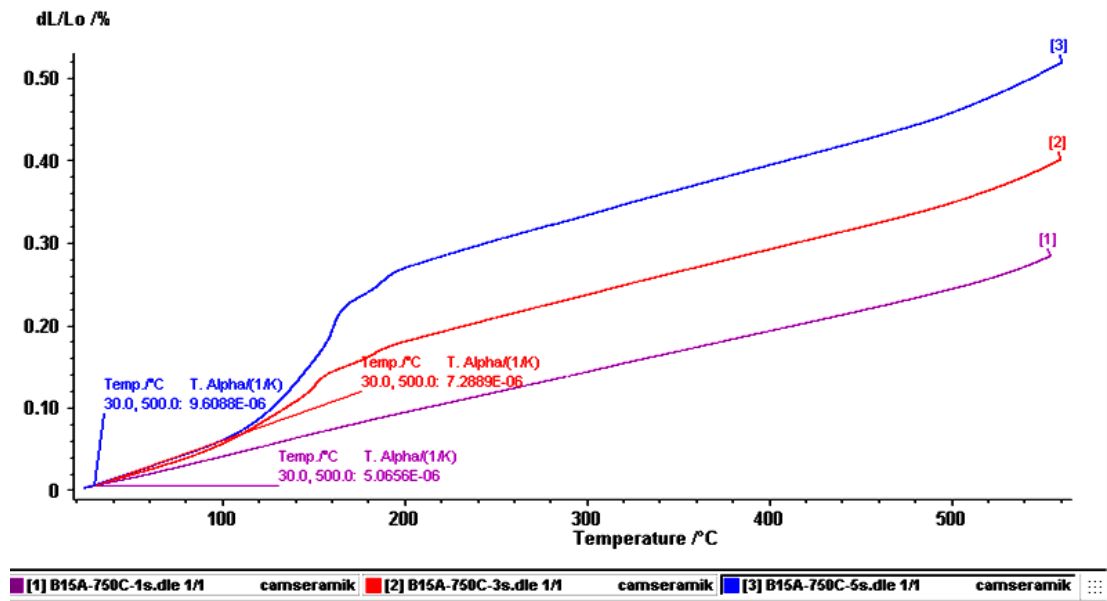
Şekil B.5 : Şekil B.5. B10A kodlu 700°C’de sinterlenmiş ve farklı bekleme süreleri uygulanmış kompakt numunelere ait dilatometre eğrileri.



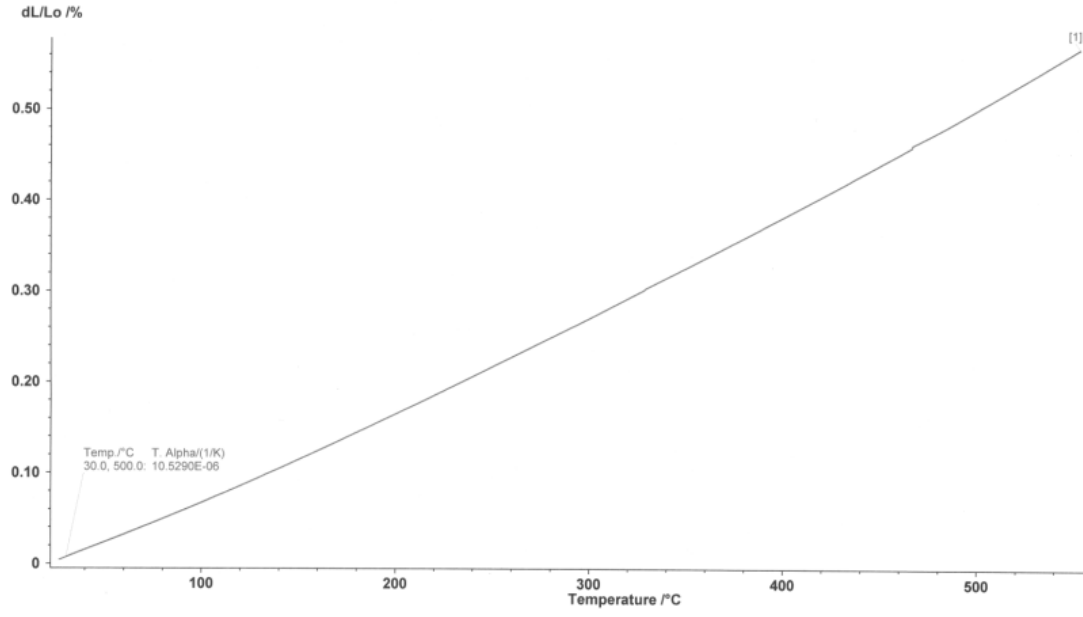
Şekil B.6 : Şekil B.6. B10A kodlu 750°C’de sinterlenmiş ve farklı bekleme süreleri uygulanmış kompakt numunelere ait dilatometre eğrileri.



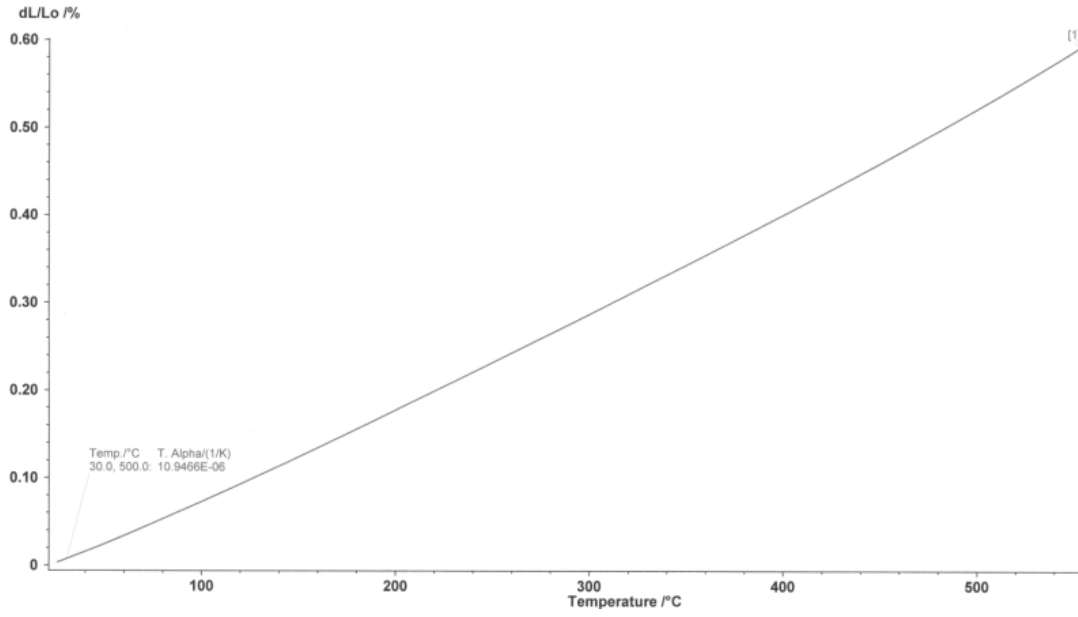
Şekil B.7 : B15A kodlu 700°C'de sinterlenmiş ve farklı bekleme süreleri uygulanmış kompakt numunelere ait dilatometre eğrileri.



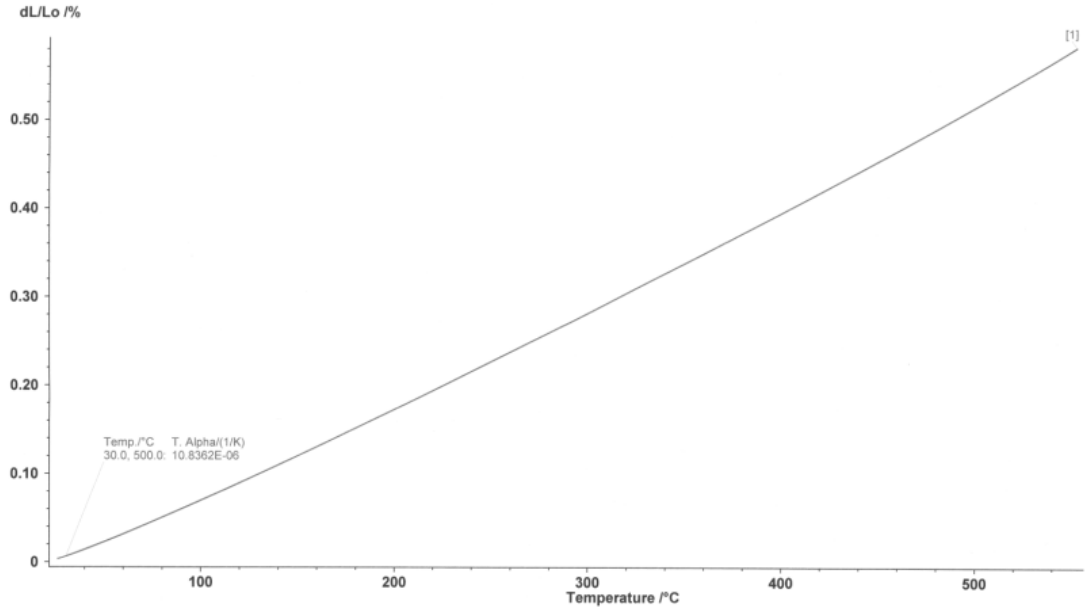
Şekil B.8 : B15A kodlu 750°C'de sinterlenmiş ve farklı bekleme süreleri uygulanmış kompakt numunelere ait dilatometre eğrileri.



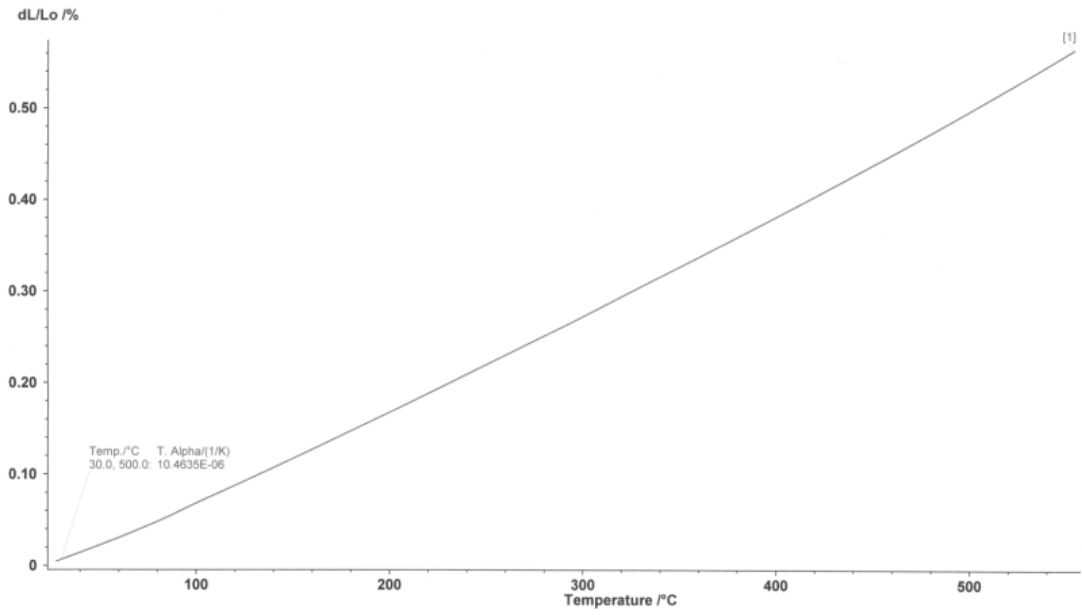
Şekil B.9 : CMS1-700°C-1s kodlu cam-seramik numunesine ait dilatometre eğrisi.



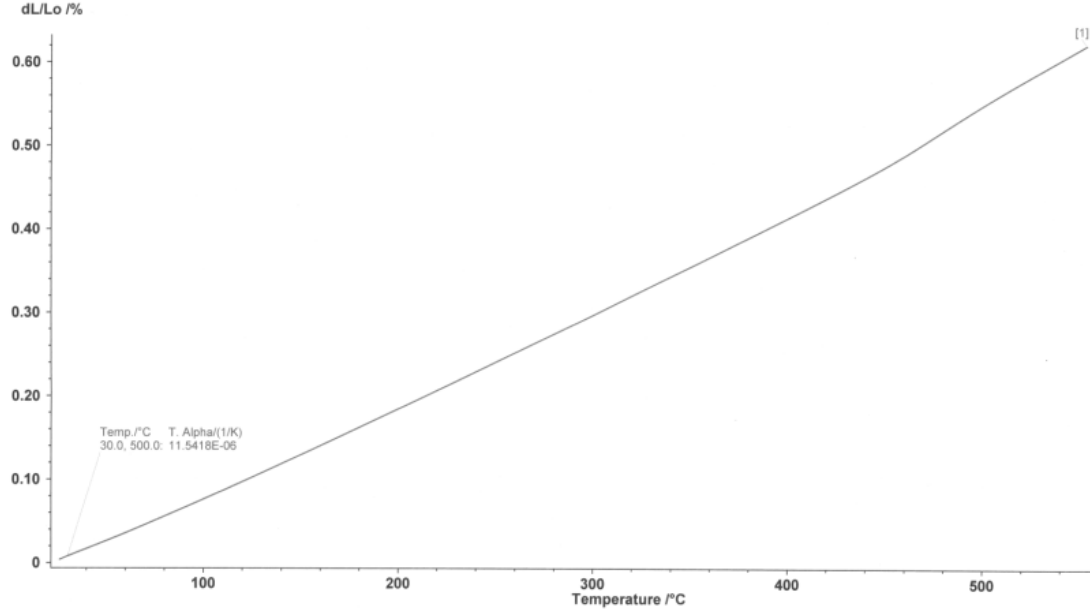
Şekil B.10 : CMS1-700°C-3s kodlu cam-seramik numunesine ait dilatometre eğrisi.



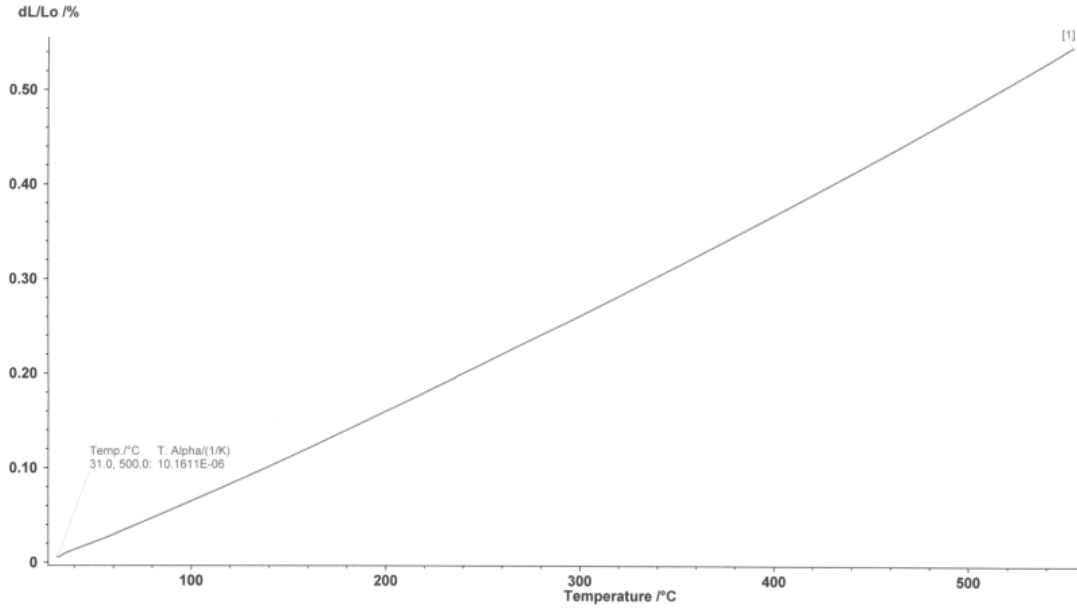
Şekil B.11 : CMS1-750°C-1s kodlu cam-seramik numunesine ait dilatometre eğrisi.



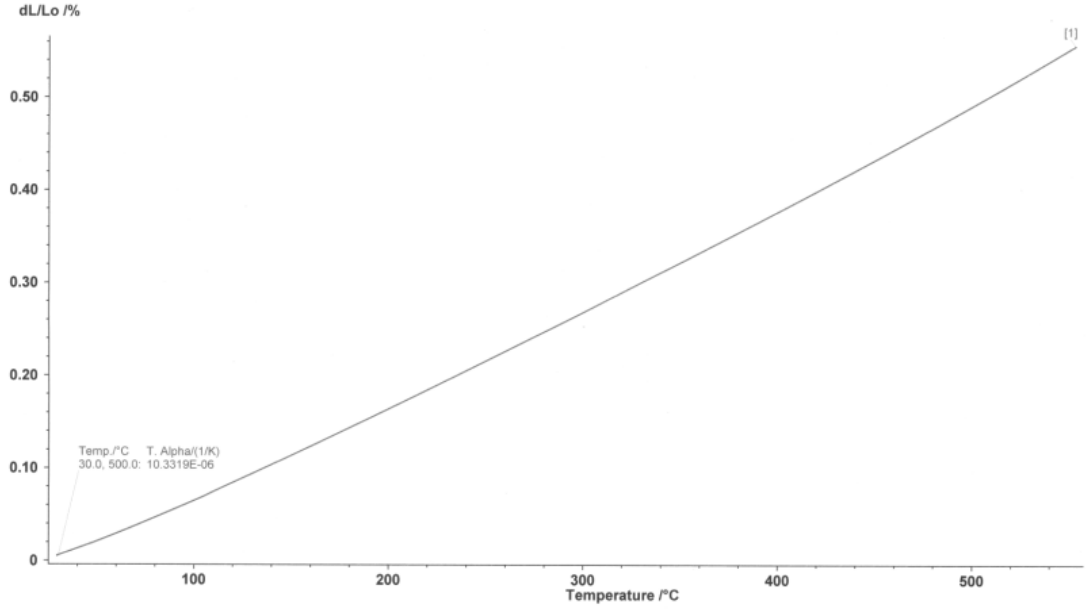
Şekil B.12 : CMS1T5-700°C-1s kodlu cam-seramik numunesine ait dilatometre eğrisi.



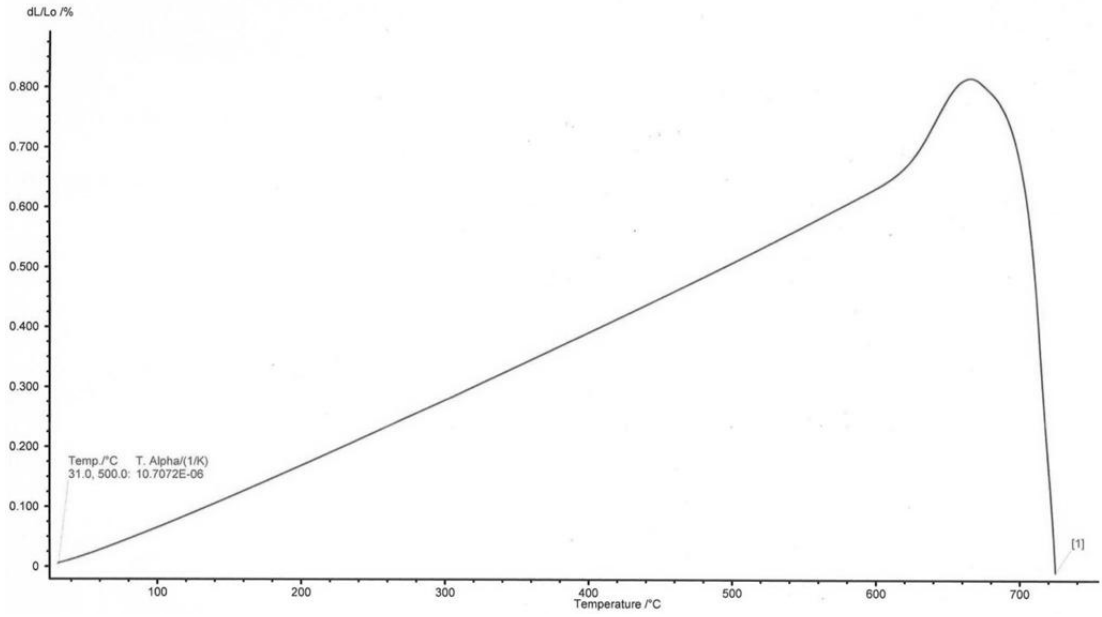
Şekil B.13 : CMS1T5-750°C-3s kodlu cam-seramik numunesine ait dilatometre eğrisi.



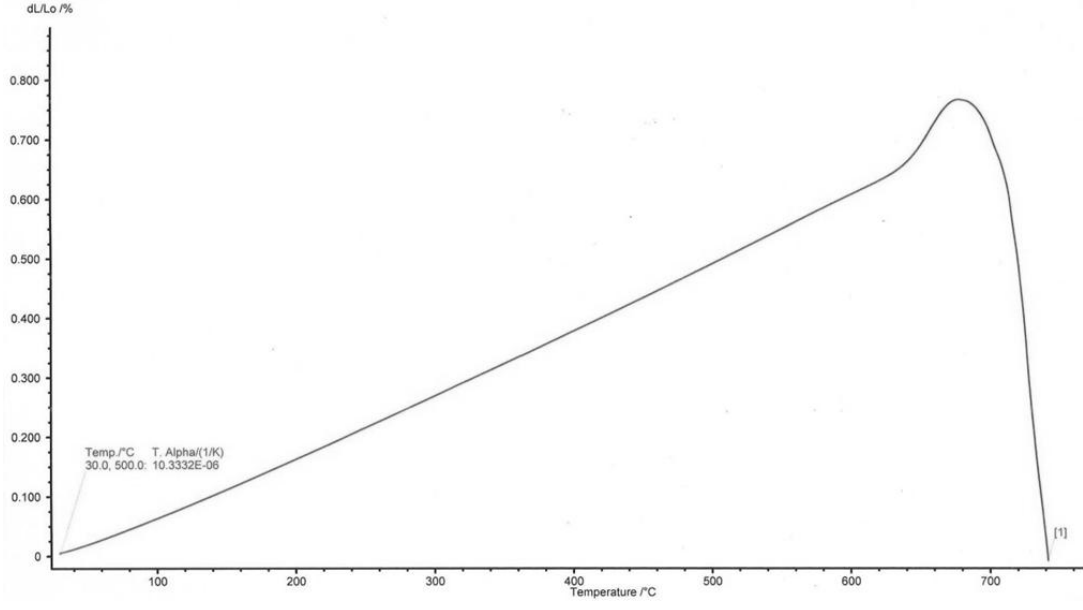
Şekil B.14 : CMS1T10-700°C-1s kodlu cam-seramik numunesine ait dilatometre eğrisi.



Şekil B.15 : CMS1T10-700°C-3s kodlu cam-seramik numunesine ait dilatometre eğrisi.

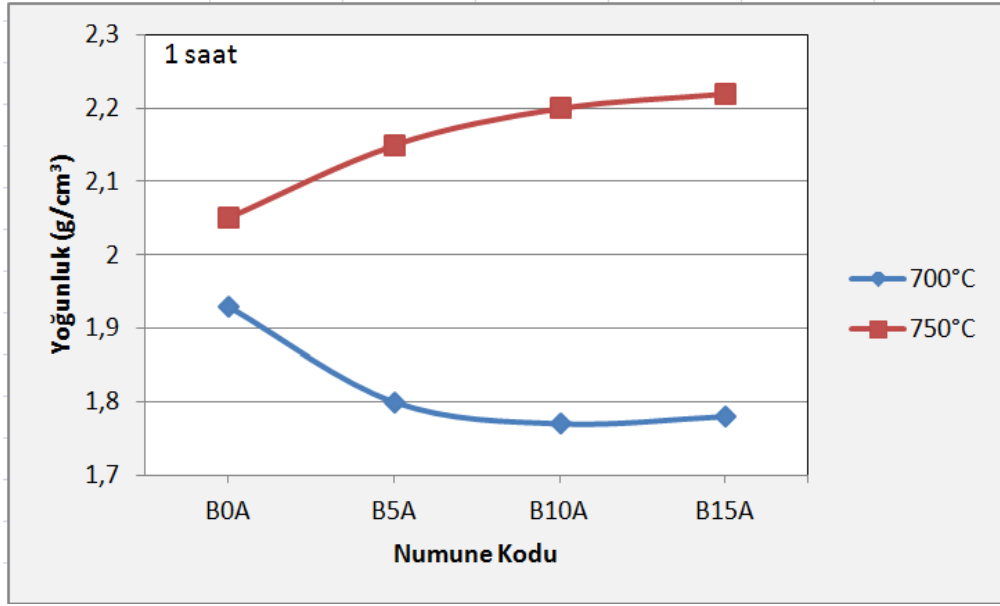


Şekil B.16 : CMS1 frit numunesine ait dilatometre eğrisi.

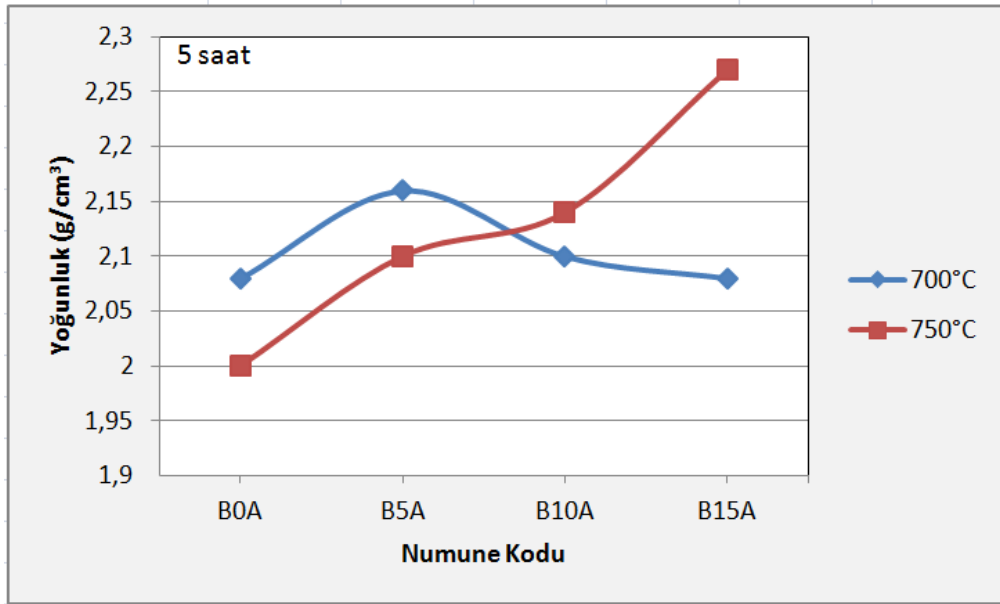


Şekil B.17 : CMS1T10 frit numunesine ait dilatometre eğrisi.

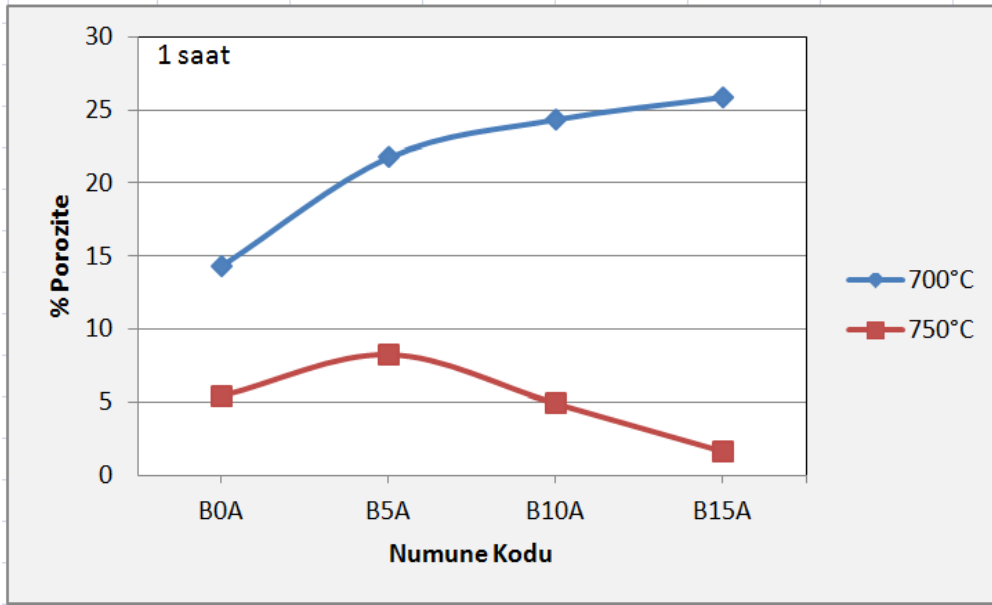
EK C Üretilen cam seramiklerin yoğunluk, porozite ve su emme özelliklerine ait grafikler



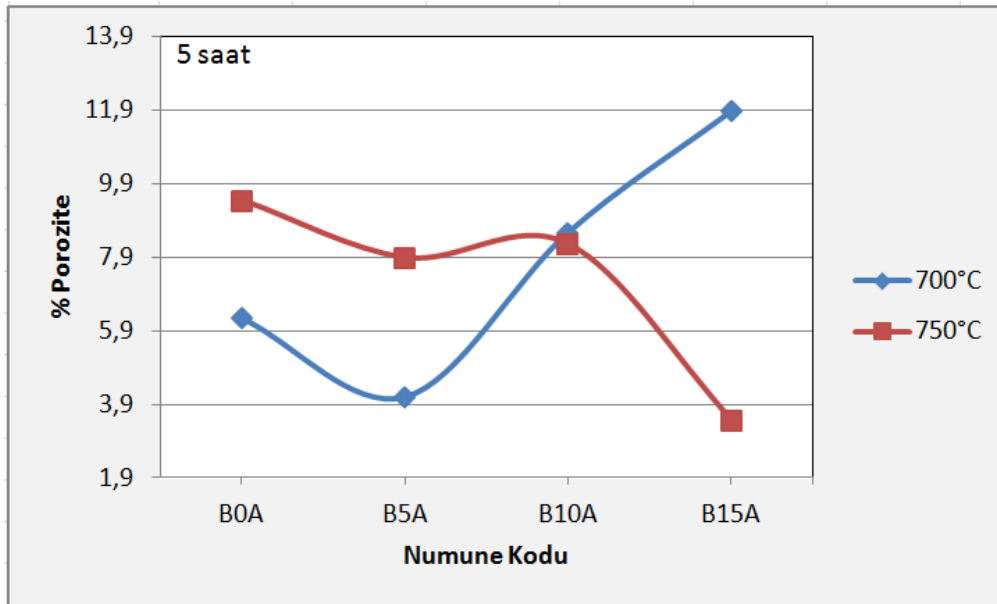
Şekil C.1 : a) 700°C ve b) 750°C sıcaklık ve 1 saat bekleme süresi ısıtılması uygulanmış borosilikat camı/alumina sistemine sahip cam-seramiklerin yoğunluk değerlerinin Al_2O_3 miktarı ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi.



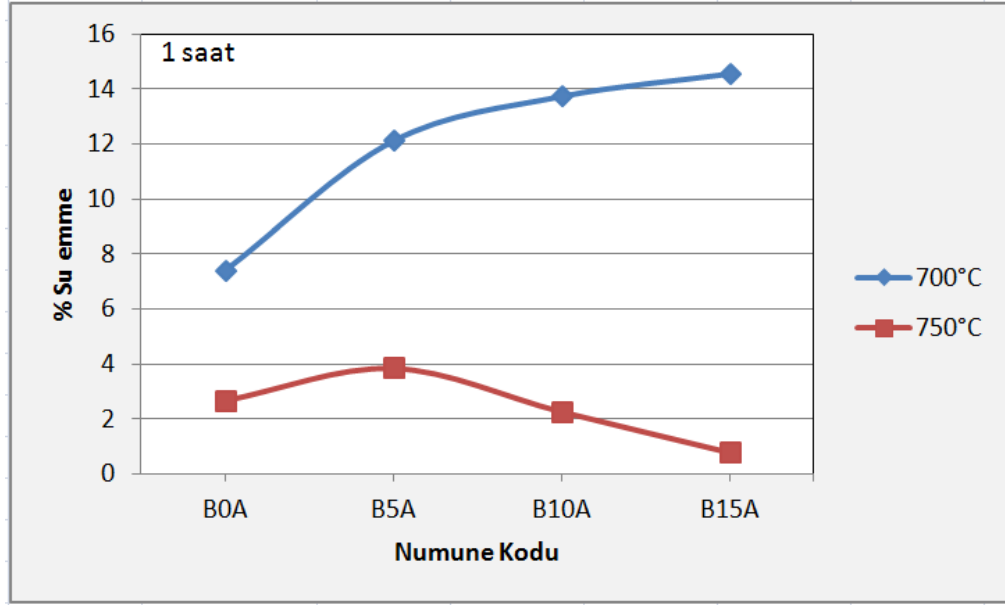
Şekil C.2 : a) 700°C ve b) 750°C sıcaklık ve 5 saat bekleme süresi ısıtılması uygulanmış borosilikat camı/alumina sistemine sahip cam-seramiklerin yoğunluk değerlerinin Al_2O_3 miktarı ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi.



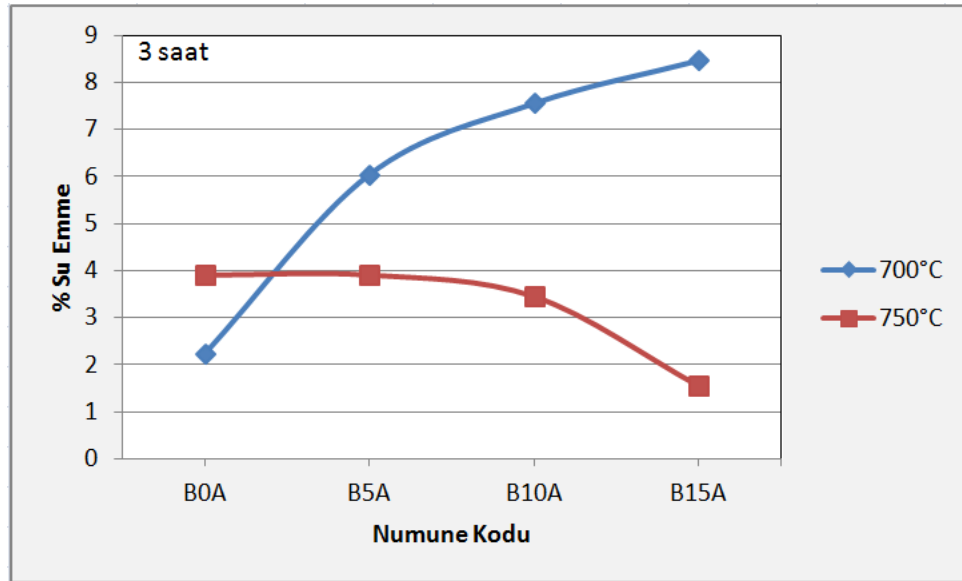
Şekil C.3 : a) 700°C ve b) 750°C sıcaklık ve 1 saat bekleme süresi ısıt işlemi uygulanmış borosilikat camı/alumina sistemine sahip cam-seramiklerin % porozite değerlerinin Al_2O_3 miktarı ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi.



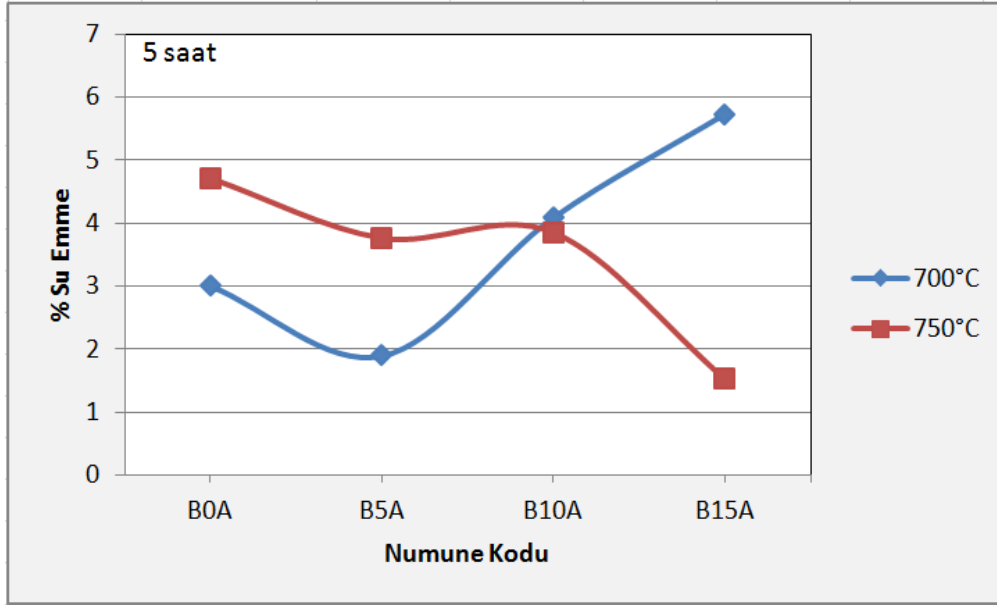
Şekil C.4 : a) 700°C ve b) 750°C sıcaklık ve 5 saat bekleme süresi ısıt işlemi uygulanmış borosilikat camı/alumina sistemine sahip cam-seramiklerin % porozite değerlerinin Al_2O_3 miktarı ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi.



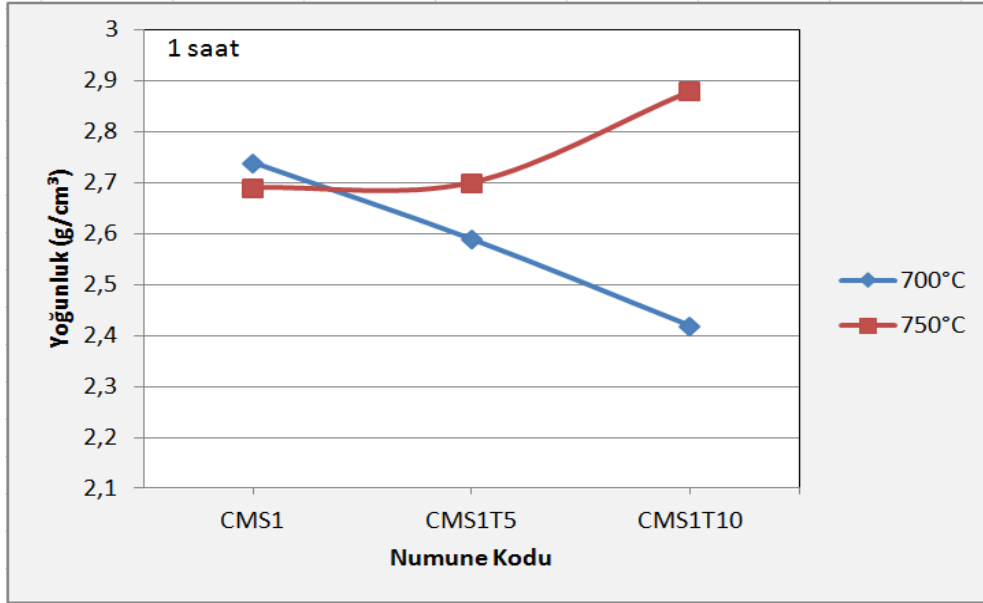
Şekil C.5 : a) 700°C ve b) 750°C sıcaklık ve 1 saat bekleme süresi ısıtılması uygulanmış borosilikat camı/alumina sistemine sahip cam-seramiklerin % su emme değerlerinin Al_2O_3 miktarı ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi.



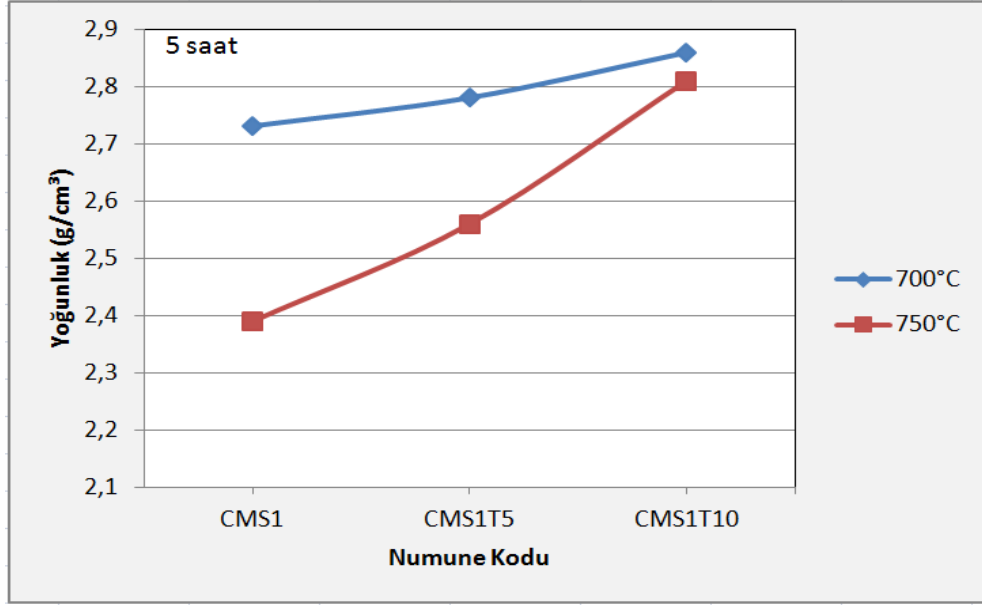
Şekil C.6 : a) 700°C ve b) 750°C sıcaklık ve 3 saat bekleme süresi ısıtılması uygulanmış borosilikat camı/alumina sistemine sahip cam-seramiklerin % su emme değerlerinin Al_2O_3 miktarı ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi.



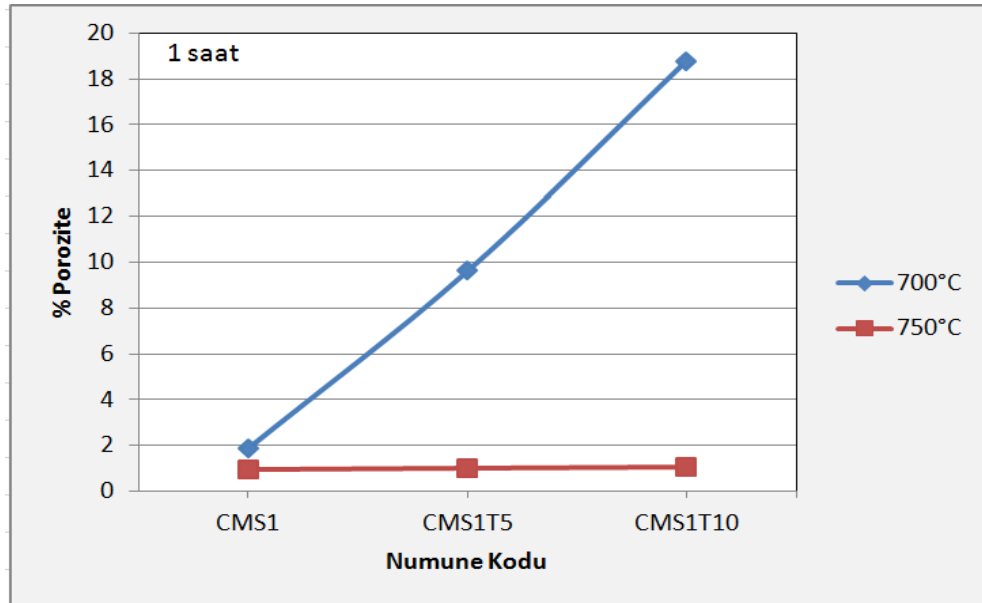
Şekil C.7 : a) 700°C ve b) 750°C sıcaklık ve 5 saat bekleme süresi ısıtılması uygulanmış borosilikat camı/alumina sistemine sahip cam-seramiklerin % su emme değerlerinin Al_2O_3 miktarı ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi.



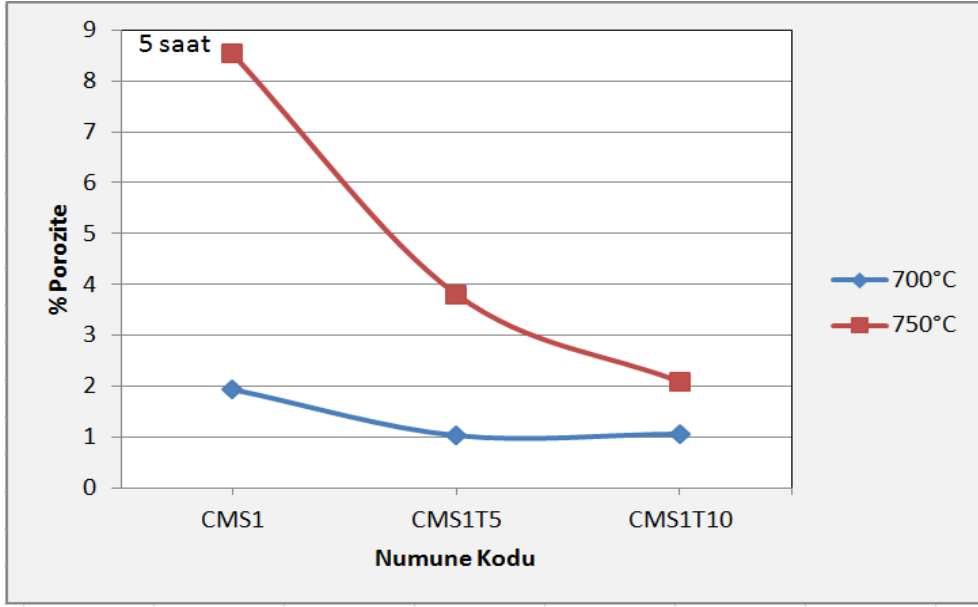
Şekil C.8 : 700°C ve 750°C sıcaklık ve 1 saat bekleme süresi ısıtılması uygulanmış CMS esaslı cam-seramiklerin yoğunluk değerlerinin değişimi.



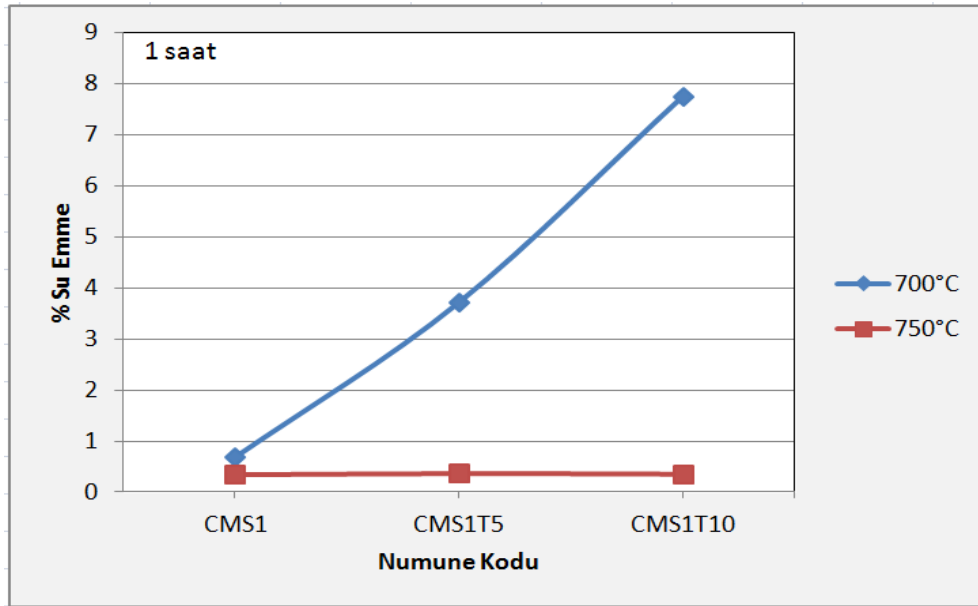
Şekil C.9 : 700°C ve 750°C sıcaklık ve 5 saat bekleme süresi ısıtılma işlemi uygulanmış CMS esaslı cam-seramiklerin yoğunluk değerlerinin değişimi.



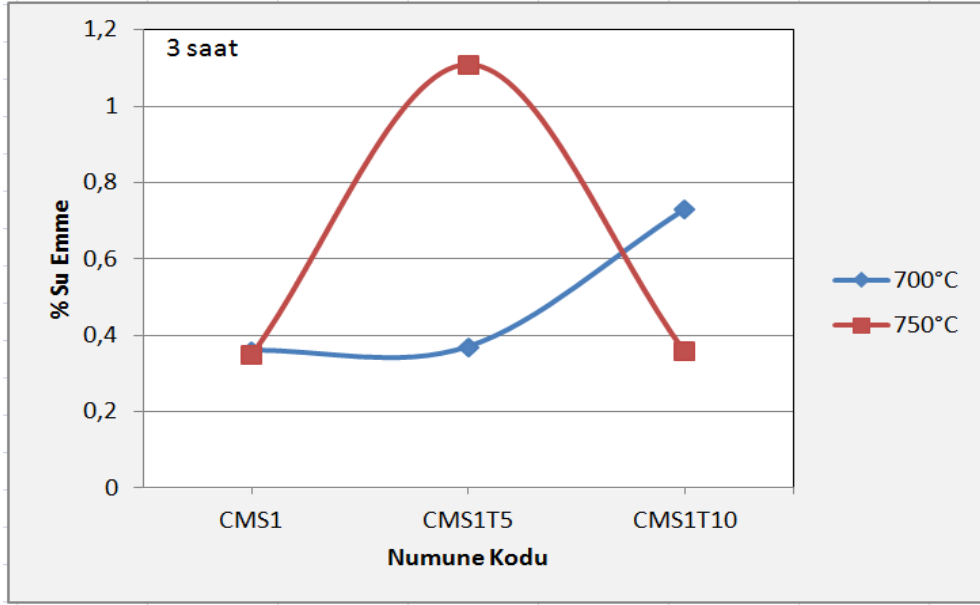
Şekil C.10 : 700°C ve 750°C sıcaklık ve 1 saat bekleme süresi ısıtılma işlemi uygulanmış CMS esaslı cam-seramiklerin % porozite değerlerinin değişimi.



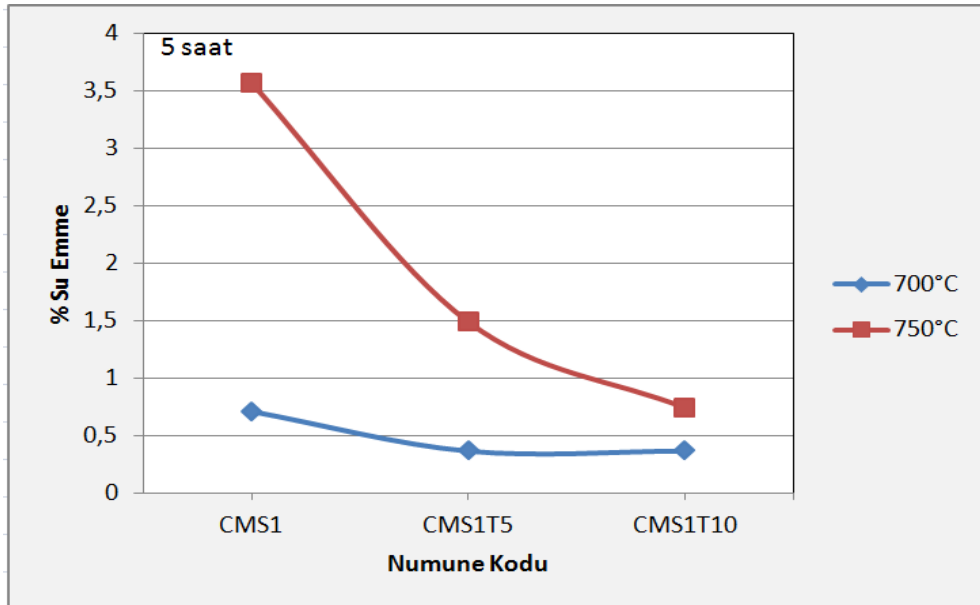
Şekil C.11 : 700°C ve 750°C sıcaklık ve 5 saat bekleme süresi ısıtılması uygulanmış CMS esaslı cam-seramiklerin % porozite değerlerinin değişimi.



Şekil C.12 : 700°C ve 750°C sıcaklık ve 1 saat bekleme süresi ısıtılması uygulanmış CMS esaslı cam-seramiklerin % su emme değerlerinin değişimi.

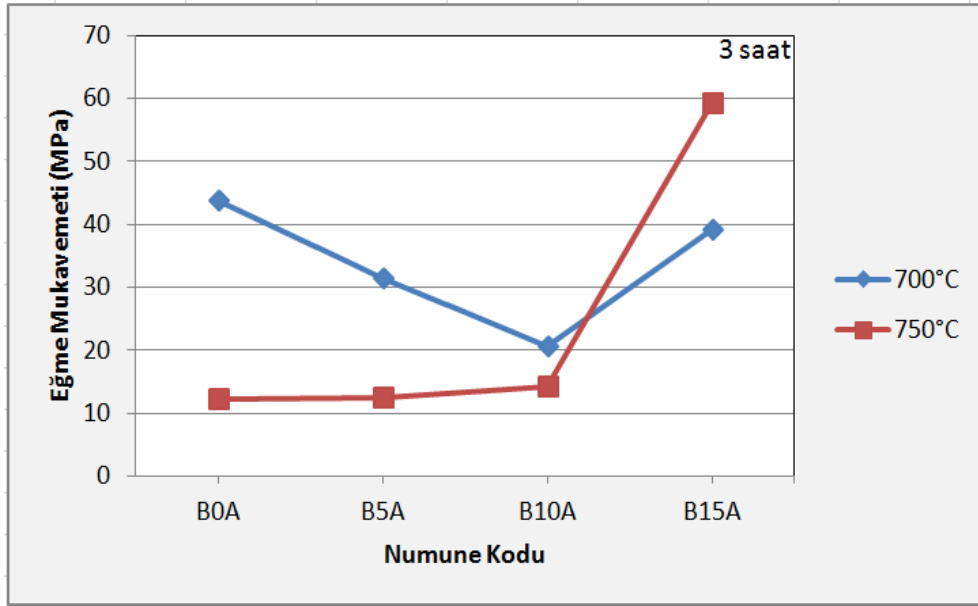


Şekil C.13 : 700°C ve 750°C sıcaklık ve 3 saat bekleme süresi ısıtıl işlemi uygulanmış CMS esaslı cam-seramiklerin % su emme değerlerinin değişimi.

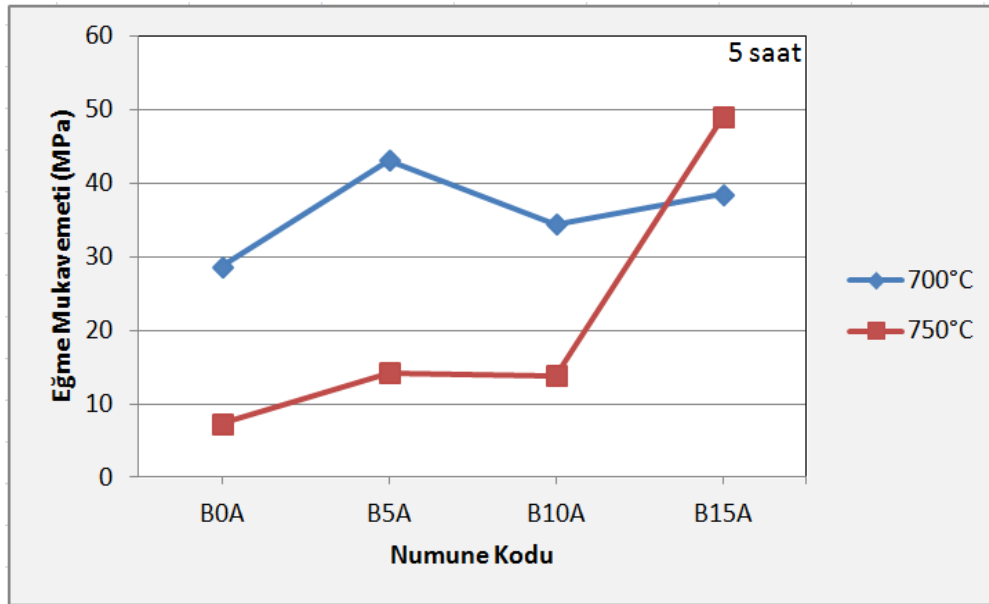


Şekil C.14 : 700°C ve 750°C sıcaklık ve 5 saat bekleme süresi ısıtıl işlemi uygulanmış CMS esaslı cam-seramiklerin % su emme değerlerinin değişimi.

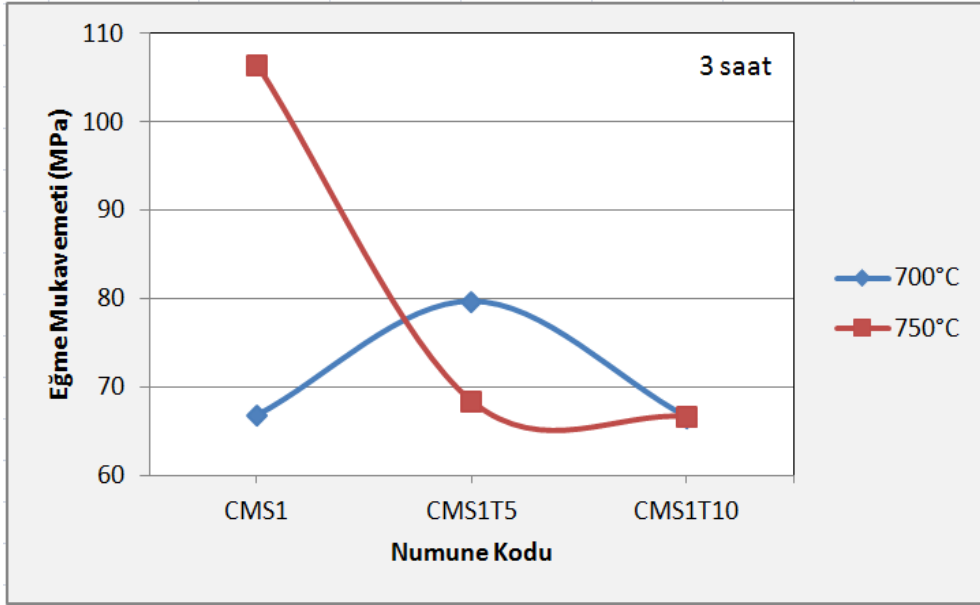
EK D Üretilen cam seramiklerin mekanik özelliklerine ait grafikler



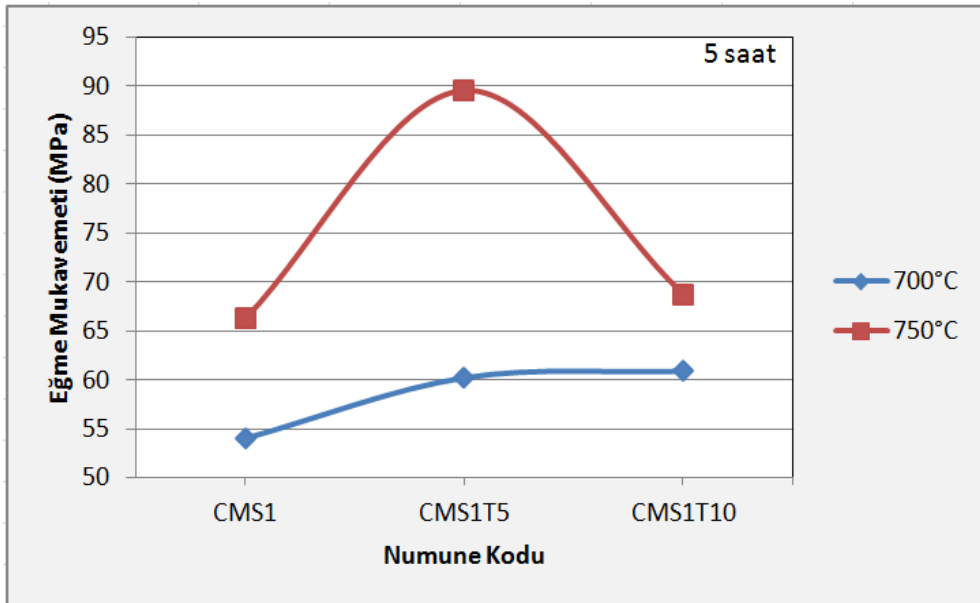
Şekil D.1 : 700°C ve 750°C sıcaklık ve 3 saat bekleme süresi ısıtıl işlemi uygulanmış borosilikat cam/alumina sistemine sahip cam-seramiklerin eğme mukavemeti değerlerinin Al_2O_3 miktarı ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi.



Şekil D.2 : 700°C ve 750°C sıcaklık ve 5 saat bekleme süresi ısıtıl işlemi uygulanmış borosilikat cam/alumina sistemine sahip cam-seramiklerin eğme mukavemeti değerlerinin Al_2O_3 miktarı ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

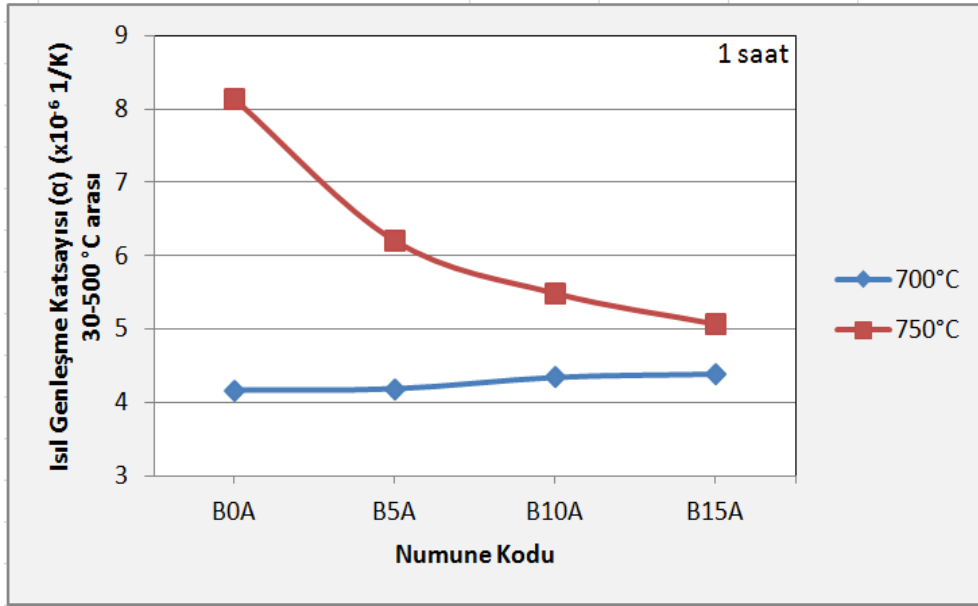


Şekil D.3 : 700°C ve 750°C sıcaklık ve 3 saat bekleme süresi ısıtıl işlemi uygulanmış CMS cam-seramiklerin eğme mukavemeti değerlerinin değişimi.

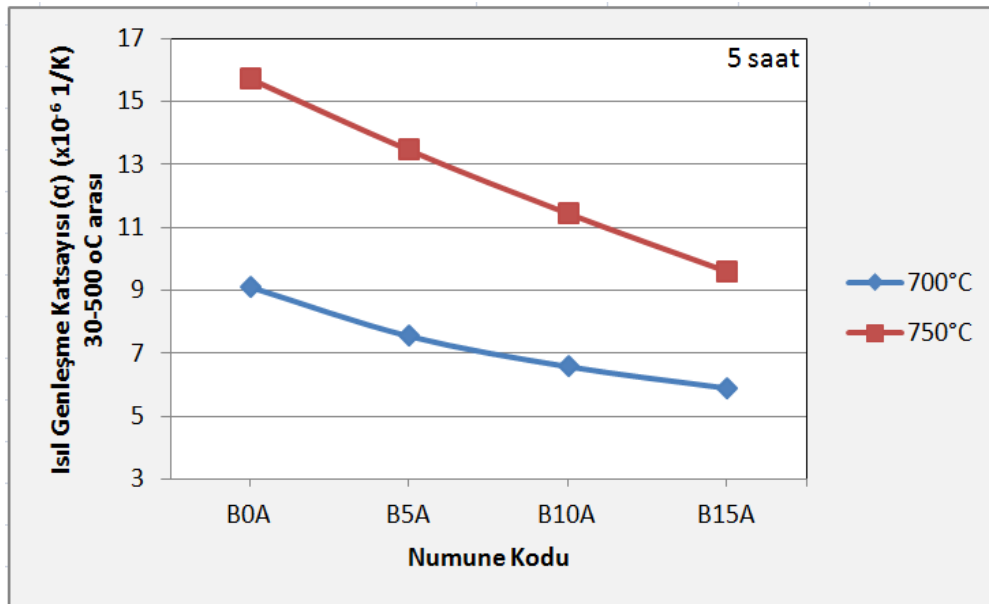


Şekil D.4 : 700°C ve 750°C sıcaklık ve 5 saat bekleme süresi ısıtıl işlemi uygulanmış CMS cam-seramiklerin eğme mukavemeti değerlerinin değişimi.

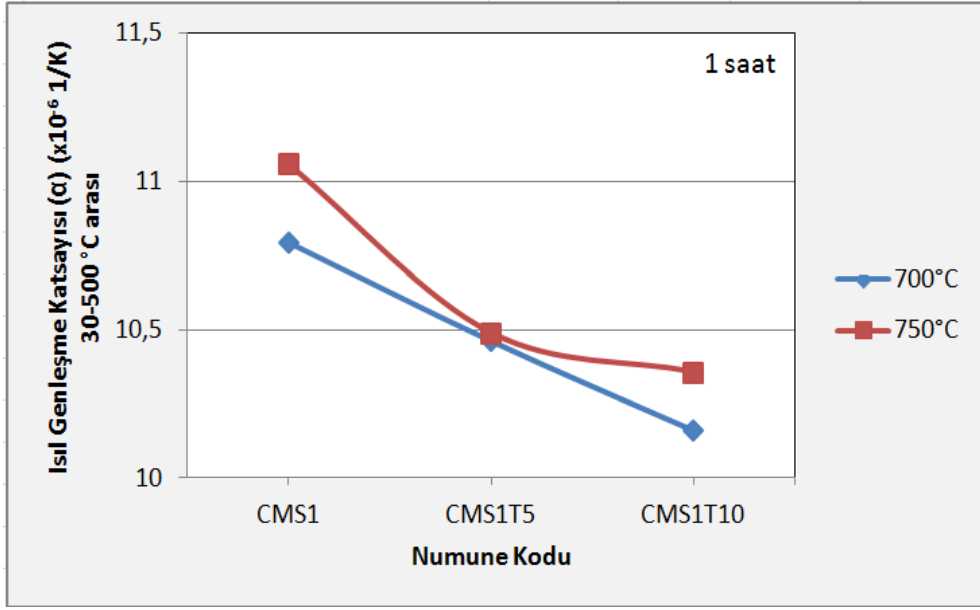
EK E Üretilen cam seramiklerin ısı özelliklerine ait grafikler



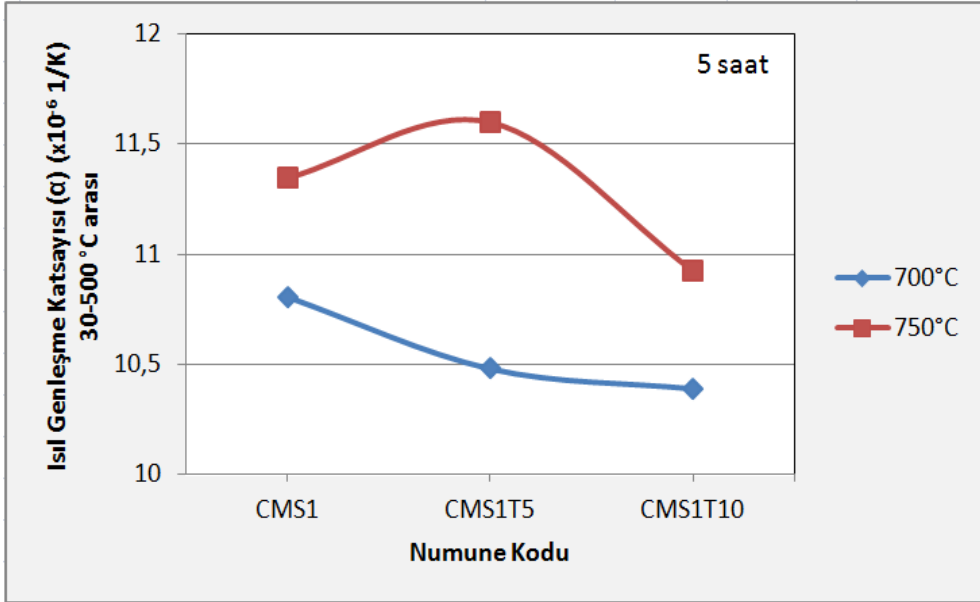
Şekil E.1 : 700°C ve 750°C sıcaklık ve 1 saat bekleme süresi ısı işlemi uygulanmış borosilikat camı/alumina sistemine sahip cam-seramiklerin ısı genleşme katsayısı değerlerinin Al_2O_3 miktarı ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi.



Şekil E.2 : 700°C ve 750°C sıcaklık ve 5 saat bekleme süresi ısı işlemi uygulanmış borosilikat camı/alumina sistemine sahip cam-seramiklerin ısı genleşme katsayısı değerlerinin Al_2O_3 miktarı ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi.



Şekil E.3 : 700°C ve 750°C sıcaklık ve 1 saat bekleme süresi ısıtılması uygulanmış CMS kodlu cam-seramiklerin ısıtılma katsayısı değeri değişimi.



Şekil E.4 : 700°C ve 750°C sıcaklık ve 5 saat bekleme süresi ısıtılması uygulanmış CMS kodlu cam-seramiklerin ısıtılma katsayısı değeri değişimi.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Ayşen KILIÇ

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul / 1976

E-Posta: aysenk76@gmail.com

Lise: Kadıköy Anadolu Lisesi

Lisans: Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Seramik Mühendisliği, 2000

Yüksek Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği (Seramik Programı), 2002

Mesleki Deneyim ve Ödüller:

- TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü, Araştırmacı, 2004-Devam ediyor.
- İstanbul Eczacıbaşı Karo Seramik San. ve Tic. A.Ş., Üretim ve ARGE Laboratuvarı, 1998
- İstanbul Eczacıbaşı Yapı Gereçleri San. ve Tic. A.Ş., Üretim ve ARGE Laboratuvarı, 1997

Yayın ve Patent Listesi:

Yayınlar

- **Kılıç, A.**, Addemir, O., Günay, V., LTCC Uygulamaları İçin Cam/ Al_2O_3 Kompozitlerinin Sinterlenme Özellikleri, IMMC'15. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, İstanbul, 11-13 Kasım 2010
- Kara, M., Günay, E., **Kılıç, A.**, Eco-ductile Composite Concrete For Sustainable City Infrastructure, 14th International Conference on Ecology and New Building Materials and Products, Telc, Czech Republic, pp 70-73, 8-10 Haziran 2010
- Boyraz T, **Kılıç, A.**, Ertuğ B, Tavsanoğlu T, Karakas Y, Addemir O, The Characterization of Metal-Ceramic Interfaces in Porcelain Teeth, Key Engineering Materials, Vols. 264-268, pp. 683-686, 2004
- Boyraz, T., **Kılıç, A.**, Karakaş, Y., Addemir, O. Seramik Hammaddelerden Dış Porselen Tozlarının Üretimi ve Porselen Dış Yapımı, 3. Uluslararası Toz Metalurjisi Konferansı, Ankara, 4-8 Eylül 2002
- Boyraz, T., **Kılıç, A.**, Addemir, O., "Mekanik Alaşımlama Yöntemiyle Hazırlanmış ve Basıncsız Sıcak Şekillendirilmiş Zirkonya Seramiklerden Bağlayıcı Giderme", 11. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi ve Fuarı, 5-9 Haziran 2002, İstanbul.
- **Kılıç, A.**, Karasu, B., Limonitin Yumuşak Porselen Sırlarında Renklendirici Olarak Değerlendirilmesi, 8. Denizli Malzeme Sempozyumu ('Malzeme 2000') Poster

Bildirisi, 26-28 Nisan 2000, Denizli, 8. Denizli Malzeme Sempozyumu Kitabı, 2000

Ödüller:

- TÜBİTAK Uluslararası Bilimsel Yayınları Teşvik Programı (UBYT), “The Characterization of Metal-Ceramic Interfaces in Porcelain Teeth”, Key Engineering Materials, Vols. 264-268, p. 683-686, 2004
- 2009 yılı TÜBİTAK MAM Teşekkür Belgesi, Proje Adı: Şehir Altyapısında Sürdürülebilirlik İçin Çimento Esaslı Eko-Sünek Kompozitlerin Geliştirilmesi, KAMAG 1007

Patent:

- Okyar, F., Kavaklı, B., **Kılıç, A.**, Zeybekoğlu, G., Kaymak, E., “Antik Çini Özelliğinde Dekoratif Malzeme Üretim Yöntemi” Türk Patent Enstitüsü, 2005/02114 numaralı İncelemeli Patent, TR 2005 02114, 21 Haziran 2011

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- **Kılıç, A.**, Addemir, O., Günay, V., LTCC Uygulamaları İçin Cam/ Al_2O_3 Kompozitlerinin Sinterlenme Özellikleri, IMMC'15. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, İstanbul, 11-13 Kasım 2010