#### **Schlussbericht**

# zum BMBF-Verbundprojekt

# Anwendung von Kohlenstoff-Nanofasern zur Herstellung von Verbundwerkstoffen für den Einsatz in der Mikrosystemtechnik (CuCNF)

Förderkennzeichen: 03X9000

Laufzeit: 01.01.2005 – 31.12.2007

Projektpartner: ECKA Granulate MicroMet GmbH, Hamburg

**EGM** 

<u>Teilprojekt:</u> Herstellung und Modifizierung von sub-µm Cu-Pulver als Ausgangskomponente zur Herstellung von Kohlenstoff-Nanofaser/Kupfer Verbundwerkstoffen für Anwendungen

in der Mikrosystemtechnik

FhG-IFAM, Dresden

**IFAM** 

<u>Teilprojekt:</u> Beitrag zur Entwicklung von Kohlenstoff-Nanofaser verstärkten Verbundwerkstoffen und daraus gefertigten Bauteilen – Pulvermetallurgische Grundlagen

Bodycote HIP GmbH, Haag-Winden

**Bodycote** 

<u>Teilprojekt:</u> Konsolidierung von Kohlenstoff-Nanofaser/Kupfer Verbundwerkstoffen durch Heißisostatisches Pressen

Curamik electronics GmbH, Eschenbach (Federführer)

Curamik

<u>Teilprojekt:</u> Herstellungstechnologie von Kohlenstoff-Nanofasern, Entwicklung von Kohlenstoff-Nanofaser/Kupfer Verbundwerkstoffen und deren Fügetechnologie

Siemens AG, Corporate Technology, München

**Siemens** 

<u>Teilprojekt:</u> Werkstoffcharakterisierung und Aufbautechnologie von Leistungshalbleitermodulen unter Anwendung von ausdehnungsangepassten Kohlenstoff-Nanofaser/Kupfer Verbundwerkstoffen

Laserline GmbH, Mülheim-Kärlich

#### Laserline

<u>Teilprojekt:</u> Aufbautechnologie und Test von Laserdiodenkühler unter Anwendung von ausdehnungsangepassten Kohlenstoff-Nanofaser/Kupfer Verbundwerkstoffen

Osram Opto Semiconductors GmbH (Nullprojektpartner)

**OSRAM** 

#### **Abstract**

Im zurückliegenden Bearbeitungszeitraum des BMBF-Verbundprojektes "Anwendung von Kohlenstoff-Nanofasern zur Herstellung von Verbundwerkstoffen für den Einsatz in der Mikrosystemtechnik (CuCNF)" wurden die Entwicklungen von zwei Verbundwerkstoffen (CuCNF und Cu/Graphit) durchgeführt, die durch die Kombination von hoher Wärmeleitfähigkeit, geringem thermischen Ausdehnungskoeffizienten und guten mechanischen Eigenschaften für Anwendungen im Bereich der Leistungs- und Optoelektronik zur Kühlung von elektronischen Bauteilen qualifiziert werden sollen.

Auf Grundlage von theoretisch zu erwarteten Materialeigenschaften des CuCNF-Verbundmaterials wurden zu Projektbeginn FEM-Simulationen mit vielversprechenden Ergebnissen durchgeführt. Mit den in der Simulation geometrisch optimierten Submounts wäre eine Reduzierung der maximalen Temperatur auf dem Laserchip um bis zu 20 Prozent möglich gewesen.

Während des Projektes wurde auf der Basis der wissenschaftlichen und wirtschaftlichen Bewertung der Ergebnisse eine Anpassung des Werkstoff- und Technologiekonzeptes vorgenommen. Für die Realisierung des forderten Eigenschaftsprofils wurde neben dem Werkstoffkonzept CuCNF zusätzlich das System Cu/Graphit betrachtet, da die graphitischen Bestandteile CNF bzw. Graphitblättchen sehr deutliche Analogien hinsichtlich ihrer anisotropen physikalischen Eigenschaften und der Carbidbildung an der Cu/C-Grenzfläche aufweisen. Aus dem ständigen Vergleich der ausgebildeten Gefüge und der thermo-physikalischen Eigenschaften beider Werkstoffe konnte gezeigt werden, dass die für die CuCNF-Werkstoffe geforderten Merkmale wie hohe CNF-Volumenanteile von > 50vol.-% und 1-dim. gerichtete Orientierung der CNF mit derzeitig verfügbaren Technologien nicht zu realisieren sind. Stattdessen werden durch den Alternativwerkstoff Cu/Graphit bei einem Anteil von 60vol.-% der Verstärkungskomponente die geforderten Werkstoffkenndaten erreicht. Positive Einflüsse auf die Produktionskosten sind zum einen der geringe Preis des Ausgangstoffs Graphit und zum anderen der favorisierte pulvermetallurgische Trockenmischprozess bei dem der notwendige Carbidbildner Bor in Form von Elementpulvern zugegeben wird.

Das bisher über pulvermetallurgische Verfahren erreichte Eigenschaftsspektrum ist wie folgt zu beschreiben:

Werkstoffe mit 60vol.-% Graphit erreichen in der xy-Ebene sehr hohe Wärmeleitfähigkeiten von WLF  $\perp$  = 450-550W/(mK) (WLF II = 80-120W/(mK)) bei gleichzeitig geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von CTE  $\perp$  = 7-8ppm/K (CTE II = 13-15ppm/K).

Auch über die Schmelzinfiltration als zweites Herstellungsverfahren der CuCNF-Werkstoffe konnten die gesetzten Ziele nicht erreicht werden. Erst über einen Alternativweg auf der Basis von Graphitflocken konnten grundlegende Problemstellungen bei der Anbindung zwischen Kupfer und Graphit geklärt und erfolgreich Materialien

mit einer hohen Wärmeleitfähigkeit hergestellt werden. Das dabei verwendete Verfahren zur Herstellung von Cu/Graphit-Werkstoffen besteht aus zwei wesentlichen Schritten. Der erste Schritt beinhaltet die Erzeugung einer benetzenden Schicht auf dem Graphitmaterial mit einem Molybdänsalz, das dann über eine Wärmebehandlung in Molybdäncarbid überführt wird. Danach folgt der Infiltrationsschritt der vorbehandelten graphitischen Preform. Hierzu wurden die bestehenden Anlagenkonzepte optimiert und weiterentwickelt, um den erhöhten Anforderungen (Temperaturen bis zu 1250°C) bei der Kupferinfiltration gerecht zu werden.

Ein Up-Scaling der Herstellungsverfahren lieferte Werkstoffe für den Aufbau von Testmodulen.

Detaillierte werkstoffmechanische Tests aber auch die Modulanalysen mit reinem Cu-Graphit ohne Carbidbildner bestätigen bislang zu geringe mechanische Eigenschaften. Durch umfangreiche Charakterisierungen (Gefüge und Eigenschaften) konnten wesentliche Erkenntnisse über die Bildungsmechanismen von Carbiden an der Cu/C-Grenzfläche gewonnen werden, die im Fall von Bor in trocken gemischten Ansätzen bzw. im Fall von Mo-beschichteten Graphiten zu einer deutlichen Steigerung der Biegebruchfestigkeiten aber auch zu einer Verringerung der Wärmeleitfähigkeit im Verbund führen. Deshalb ist es für die aussichtsreichen Werkstoffsysteme notwendig in weiterführenden Untersuchungen das Optimum zwischen einer hohen WLF und verbesserten mechanischen Eigenschaften über die ausgebildete Carbid-Grenzfläche zu erhalten.

Für die Montage der Submounts wurde eine eigene Löttechnik entwickelt, mit der eine für die Montage von Diodenlaserbauelementen notwendige Positioniergenauigkeit gewährleistet wird.

In der zweiten Projekthälfte wurden die im Rahmen des Projekts hergestellten Submounts mit Laserbarren auf Mikrokanalkühler montiert. Diese Diodenlaser wurden anschließend elektro-optisch charakterisiert und Alterungsuntersuchungen unterzogen. Die zu Beginn montierten Diodenlaser sind in den Alterungsschränken 9000 Stunden ohne nennenswerte Leistungsverluste gelaufen. Entgegen der Erwartungen konnten gegenüber den standardmäßig verwendeten Kupfer-Wolfram (CuW) Submounts keine Verbesserungen hinsichtlich Wärmeabfuhr erzielt werden. Ursachen für die geringe Wärmeleitfähigkeit des Submountmaterials in Verbindung mit Mikrokanalkühler und Laserbarren sind Fehlstellen im Materialverbund sowie fehlerhafte Beschichtungen der Submounts. Diese Probleme konnten innerhalb des Projektzeitraums mit den beteiligten Projektpartnern nicht gelöst werden. Daher besteht Optimierungsbedarf hinsichtlich der Bearbeitung und der Beschichtung des Submount-Werkstoffes.

## **Schlussbericht**

der Firma ECKA Granulate MicroMet GmbH Hamburg als Teilprojekt im Rahmen des BMBF-Verbundprojektes "Anwendung von Kohlenstoff-Nanofasern zur Herstellung von Verbundwerkstoffen für den Einsatz in der Mikrosystemtechnik" (CuCNF)

# **Projekttitel**

Herstellung und Modifizierung von sub-µm-Cu-Pulver als Ausgangskomponente zur Herstellung von Kohlenstoff-Nanofaser/Kupfer-Verbundwerkstoffen für Anwendungen in der Mikrosystemtechnik

(Förderkennzeichen: 03X9000B)

# Gliederung

- 1. Beschreibung des Teilprojektes
- 1.1. Aufgabenstellung des Teilvorhabens
- 1.2. Voraussetzungen des Teilvorhabens
- 1.3. Planung und Ablauf des Teilvorhabens
- 1.4. Wissenschaftlicher-technischer Stand
- 1.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen
- 2. Vorstellung der Ergebnisse
- 2.1. Erzielte Ergebnisse des Teilprojektes
- 2.2. Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse
- 2.3. Fortschritte anderer Stellen
- 2.4. Veröffentlichungen

#### Anlage Erfolgskontrollbericht

der Firma ECKA Granulate MicroMet GmbH Hamburg

# 1. Beschreibung des Teilprojektes

# 1.1. Aufgabenstellung des Teilvorhabens

Im Zentrum des Forschungsvorhabens stand die Herstellung von Kohlenstoff-Nanofaser/Kupferpulver-Verbundwerkstoffen mit ausgesuchten Werkstoffeigenschaften für Anwendungen in der Mikrosystemtechnik. Hierzu mußte die Herstellung von sub-µm- Kupferpulvern auf die Erfordernisse der Verbundwerkstoff-Fertigung hin optimiert werden. Während die sub-µm-Kupferpulver zunächst für den Einsatz in keramischen Vielschichtkondensatoren entwickelt wurden, d.h. für die Herstellung gleichmässig dünner Schichten, stand im Rahmen des Teilprojektes die Kombination von sub-µm-Pulvern mit Nanofasern und die zugehörige Verfahrenstechnik im Vordergrund. Die im Projekt geplante Nutzung der Kombination nanoskaliger Kohlenstofffasern mit sub-µm-Kupferpulvern zur Herstellung neuartiger Verbundwerkstoffe mit höchster Wärmeleitfähigkeit bei gleichzeitig einstellbarer thermische Ausdehnung stellt eine hoch innovative Anwendung dar, die in dieser Form bisher noch nicht realisiert wurde. Dies ist darin begründet, dass die technisch verfügbaren sub-µm-Kupferpulver morphologisch spezifisch auf die Anwendung in Pastensystemen optimiert sind.

Die besondere Anforderung der Kombination von solchen Kupferpulvern mit Kohlenstoff-Nanofasern besteht nicht nur in dem Erreichen einer homogenen Mischbarkeit, sondern auch in der Ausbildung einer ausreichend festen Bindung zwischen den Fasern und der Kupfermatrix. Diese Bindung ist insbesondere zur Erreichung der geforderten thermischen Leitfähigkeit zwingend erforderlich.

Es war daher eine wesentliche Aufgabe dieses Projektes, derartige Kupferpulver herzustellen, für die vorgestellte Anwendung zu optimieren und zu qualifizieren.

#### 1.2. Voraussetzungen des Teilprojektes

ECKA Granulate MicroMet GmbH, als Hersteller von Kupfer- und Kupferlegierungspulvern und Mitglied der ECKA Granulate Gruppe; verfügt über ein breites Erfahrungsspektrum sowohl im Hinblick auf die Herstellung aller gängigen Kupferpulver (von den genannten sub-µm-Pulvern bis hin zu den über verschiedene Techniken hergestellten gröberen Varianten) und der Anwendungs- und Verarbeitungstechnik dieser Pulver über verschiedene fertigungstechnische Prozesse.

Im Einzelnen kann auf bereits vorhandenes Know How aus der Herstellung von sub-µm-Kupferpulvern zur Optimierung der Kupferpulvermorphologie sowie das Erreichen einer homogenen Mischung mit Kohlenstoff-Nanofasern zurückgegriffen werden.

Im Rahmen des Projekts war weiterhin vorgesehen, die Erkenntnisse aus den Laborversuchen zur Optimierung der Pulvermorphologie und des Mischverhaltens durch ein upscaling in der vorhandenen Pilotanlage in den industriellen (Pilot-)Maßstab zu überführen.

Das wissenschaftlich technische Teilziel dieser Arbeiten bestand also darin herauszufinden, wie ein Kupferpulver von sub-µm Korngröße optimiert werden muß, um den Anforderungen zur Herstellung des Cu/C-Nanofaser-Verbundwerkstoffes zu genügen. Hierzu konnte auf das vorhandene Know-How zur Beeinflussung der Pulvermorphologie, das im Zusammenhang mit der Entwicklung der sub-µm-Kupferpulver gewonnen wurde, zurückgegriffen werden. Daneben besitzt die ECKA Granulate Gruppe vielfältige Erfahrungen im Bereich der Oberflächenmodifikation, wie z.B. dem Aufbringen funktionaler, dünner Schichten auf Pulver unterschiedlicher Morphologie und Korngröße. Solche Schichten spielen bei der Ausbildung einer ausreichenden Bindung zwischen Kupfermatrix und Kohlenstoff-Nanofaser eine herausragende Rolle. Neben diesen ECKA intern vorhandenen Voraussetzungen nahm in diesem Teilprojekt auch die Zusammenarbeit mit den anderen Projektpartnern und Anwendern der Werkstoffe eine bedeutende Stellung ein. So sollten über die Zusammenarbeit mit den anderen Projektpartner nicht nur werkstoffkundliche Aspekte, sondern auch fertigungstechnische Aspekte mit untersucht werden.

In werkstoffkundlicher Hinsicht wurden umfassende Untersuchungen der Pulvereigenschaften wie z.B. Korngröße, Einfluß der Korngrößenverteilung, Einfluß der spezifischen Kupferoberfläche sowie deren Auswirkung auf das Mischverhalten mit Kohlenstoff-Nanofasern durchgeführt. Basierend auf den Ergebnissen dieser Untersuchungen sollte eine optimierte Pulvermischung zur Herstellung des Cu-C-Nanofaser-Verbundwerkstoffes entwickelt werden. Diese Mischung wurde dann von den Projektpartnern zur Herstellung von Laserdiodenkühlern und als Basisplatte leistungselektronischer Module im Pilotmaßstab verwendet. Die bei der Verarbeitung des Werkstoffes zu Bauteilen erkannten fertigungstechnischen Erkenntnisse bzw. Probleme sollten wiederum in Form einer Rückkopplung in die Werkstoff- und Pulverentwicklung einfließen.

Anhand der geplanten Demonstratoren sollten die errechten Werkstoffkennwerte ermittelt und die Qualifizierung des Werkstoffes für die geforderten Anwendungen – in Zusammenarbeit mit dem Endanwender erfolgen.

#### 1.3. Planung und Ablauf des Teilprojektes

Die Ausführung der Arbeiten zur Erprobung und Optimierung des Mischverhaltens von sub-µm-Kupferpulvern konnte nur in Kooperation mit den übrigen Projektpartnern erfolgen, da die Beurteilung des Erfolgs, einen homogen Cu-C-Nanofaser-Verbundwerkstoff hergestellt zu haben, nur durch Untersuchung des fertig kompaktierten Versuchsmusters möglich war.

Die Arbeiten zur Bereitstellung der Kupferpulver wurden deshalb in Teilaufgaben gegliedert.

#### 1.3.1. Bereitstellung von sub-µm-Kupferpulvern

Sub-µm-Kupferpulver wie sie in geringem Umfang bereits bei der Herstellung von keramischen Vielschichtkondensatoren verwendet werden, d.h. mit mittleren Korngrößen von 0.4-0.6 µm und 0.2-0.3 µm waren zu Projektbeginn bereits verfügbar und konnten unmittelbar zu Projektbeginn bereitgestellt werden. Die Projektpartner waren damit sofort in die Lage versetzt, erste Mischungs- und Kompaktierungsversuche durchzuführen, aus denen dann Anforderungen für optimierte sub-µm-Kupferpulver abzuleiten waren.

1.3.2. Versuche zur Integration von C-Nanofasern in die nasschemische Herstellung von sub-µm Kupferpulver

Die sub-µm-Kupferpulver werden durch chemische Reduktion aus Lösungen hergestellt. Es sollte geprüft werden, ob die direkte chemische Abscheidung der Kupferpulver auf den Kohlenstoff-Nanofasern gelingt. Zu diesem Zweck wurden C-Nanofasern vor der reduktiven Abscheidung der Kupferpulver in die Reaktionslösung dispergiert. Hierzu waren ausführliche Voruntersuchungen erforderlich, um eine ausreichende Dispergierung der Kohlenstoff-Naonfasern zu erzielen. Gleichzeitig war der Einfluss der aus den Nanofasern freigesetzten Verunreinigungen auf den Fällungsprozeß der sub-µm-Pulver zu untersuchen.

1.3.3. Versuche zur homogenen Mischung von sub-µm-Kupferpulvern mit C-Nanofasern in flüssiger Phase mit anschließender Gefriertrocknung

Verfahrensbedingt fallen die sub-µm-Kupferpulver am Ende des Herstellprozesses als neutrale, wässrige Dispersion an, die nur sehr stark verlangsamte Sedimentation zeigt. Es sollte weiterhin versucht werden, eine derartige Kupferdispersion mit einer Dispersion von C-Nanofasern zu mischen und diese anschließend entmischungsfrei zu trocknen. Hierfür stand das Verfahren der Gefriertrocknung zur Verfügung.

#### 1.3.4. Versuche zur Verchromung von sub µm-Kupferpulvern

Da sich im Projektverlauf immer deutlicher die Problematik der schlechten Anbindung der Kupferpulver an die Kohlenstoff-Nanofasern zeigte, wurde in einem zusätzlichen Ansatz versucht, durch Modifikationen der Oberfläche der Kupferpulver diese Anbindung zu verbessern. Zu diesem Zweck wurde ein Verfahren zum Aufbringen einer dünnen Chromschicht auf die sub-µm-Kupferpulver entwickelt und optimiert.

#### 1.4 Wissenschaftlich-technischer Stand

Die Arbeiten in diesem Teilprojekt knüpften unmittelbar an die Entwicklung der subµm- Kupferpulver an.

Als Ausgangspunkt aller Entwicklungen ist das Patent EP 0 286 164 B1 vom 26.03.1998 zu nennen. Dieses Patent beschreibt die Grundzüge der nasschemischen Fällung von sub-µm- Metallpulvern aus metallsalzhaltigen Lösungen. Die in der Folge vorgenommenen Modifikationen des beschriebenen Prozesses, die sich auf Details der Reaktionsführung und den Trocknungsschritt beziehen, waren zu Beginn des Projektes etabliert und qualifiziert, d.h. zu Projektbeginn konnte mit einem bekannten und bereits erprobten Verfahren zur Herstellung von sehr feinen Kupferpulvern mit enger Korngrößenverteilung gestartet werden. Die hergestellten Pulver waren allerdings auf Anwendungen in Pastensystemen hin optimiert.

Erfahrungen im Bereich der Oberflächenbeschichtung solch feiner Kupferpulver lagen jedoch noch nicht vor.

Den zu Projektbeginn gültigen Entwicklungsstand findet man in folgenden zusammenfassenden Veröffentlichungen:

- [1] R.Hünert: 15<sup>th</sup> European Passive Components Symposium (CARTS Europe 2001), ECII ltd., p. 103
- [2] R.Hünert: 22<sup>th</sup> Capacitor and Resistor Technology Symposium (CARTS 2002), ECII Ltd., p. 244
- [3] R.Hünert: 23<sup>th</sup> Capcitor and Resistor Technology Symposium (CARTS 2003), ECII ltd., p. 339
- [4] T.Skaue, K. Yoshimaru: 23<sup>th</sup> Capcitor and Resistor Technology Symposium (CARTS 2003), ECII ltd., p.344
- [5] R.Hünert: CARTS ASIA (2005)[6] D. Andreescu et al.: in Passive 0
- [6] D. Andreescu et al.: in Passive Component Industry, July/August 2005, p. 22

#### 1.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Wie bereist erwähnt, spielte die Zusammenarbeit mit den anderen Projektpartner eine herausragende Rolle. Durch die Zusammenarbeit mit dem IFAM, Curamik und Bodycote sollte das Anforderungsprofil für ein auf den Verbundwerkstoff optimiertes sub-µm- Kupferpulver erarbeitet werden.

Neben der Zusammenarbeit mit den Projektpartnern war für die Projektbearbeitung auch die Zusammenarbeit mit externen Stellen, wie Shiva und dem Institut für Rasterelektronenmikroskopie in Hamburg, insbesondere im Zusammenhang mit der Charakterisierung der jeweiligen Proben von großer Bedeutung.

# 2. Vorstellung der Ergebnisse

# 2.1. Erzielte Ergebnisse des Teilprojektes

# 2.1.1. Herstellung von sub-µm-Kupferpulvern

Obwohl bereits zu Projektbeginn vielfältige Erfahrungen zur Herstellung von sub-µm-Kupferpulver durch reduktive Fällung aus kupfersalzhaltigen Lösungen vorlagen, konnten im Rahmen des Projektes dennoch weitere, wichtige Erkenntnisse gewonnen werden.

Die Standardpulver, die bislang für die Anwendung in Pastensystemen für Vielschichtkondensatoren entwickelt wurden, weisen, wie Abb. 1. zeigt, eine gleichmäßige Kornform auf. Die Kornform dieser Pulver kann nicht als kugelig, sondern eher als polygonal bezeichnet werden. Trotz dieser Kornform weisen die Pulver aber eine relativ hohe Klopfdichte TD (d.h. Dichte nach einer Verdichtung) auf. Die zugehörigen Korngrößenverteilungen der gezeigten Pulver ist der Abb. 2 zu entnehmen.

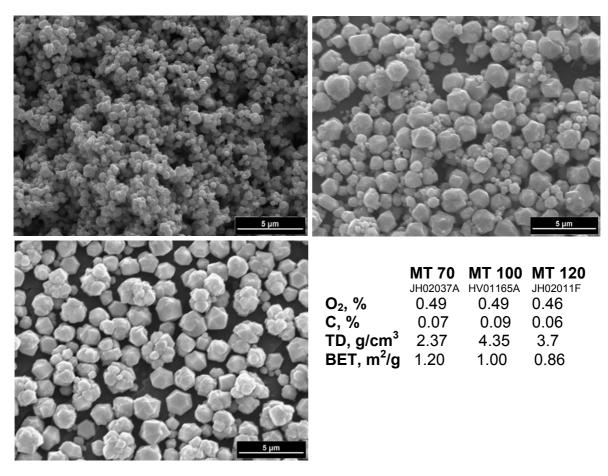


Abb. 1: Standard-sub-µm-Kupferpulver, die für die Versuche zur Herstellung der Verbundwerkstoffe herangezogen wurden

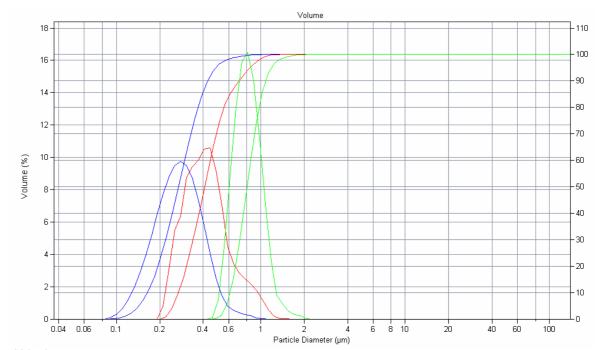


Abb. 2: Korngrößenverteilung der Standard-Pulver aus Abb. 1 (gemessen in wässriger Dispersion mit Coulter LS 230, Laserbeugung mit PIDS)

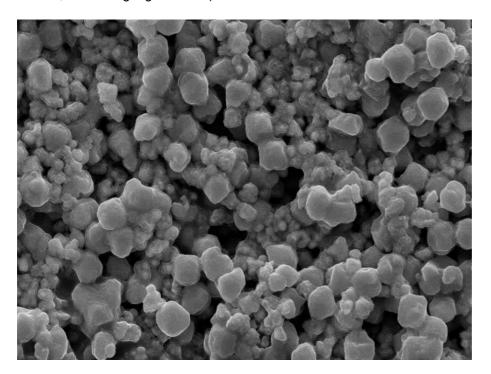


Abb. 3: Einfluss freigesetzter Fremdionen (aus CNF) auf die Fällung von sub-µm- Kupferpulvern

Wie sich im Zusammenhang mit den Versuchen zur Abscheidung von sub-µm-Kupferpulvern auf den Kohlenstoff-Nanofasern zeigte, ist die Kornform, die sich während des Fällvorganges ausbildet, allerdings extrem abhängig von in der Reaktionslösung vorliegenden Verunreinigungen. Bedingt durch vorliegende gelöste Verunreinigungen stellen sich Kornformen mit deutlichen Verwachsungen auf der Oberfläche der Pulver ein.

Beispielhaft für eine solche Beeinflussung zeigt Abb.3 eine sich ausbildende verwachsene Kornform. Zur Herstellung dieses Pulver wurde wie folgt vorgegangen:

Zunächst wurden Kohlenstoff-Nanofasern in VE-Wasser gebracht und mit dem Magnetrührer homogenisiert. Nach Filtration über 0,45 µm wurde das Filtrat analysiert und für die Herstellung von sub-µm-Pulvern nach dem Standard-Verfahren benutzt.

Es zeigte sich ein deutlicher Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit und eine Verschiebung des ph-Wertes in den basischen Bereich (auf ca. 10).

# 2.1.2. Integration der Kohlenstoff-Nanofasern in den Fällungsprozeß

Der bereits beschriebene Befund des negativen Einflusses, der aus den Kohlenstoff-Nanofasern ausgelaugten Verunreinigungen wurde im Zusammenhang mit den vorbereitenden Untersuchungen zur Integration der Fasern in den Fällungsprozeß gewonnen. Da die Fällung über metallsalzhaltige Lösungen erfolgt, die auf Basis von VE-Wasser hergestellt werden, wurden die von dem Projektpartner Curamik/Electrovac zur Verfügung gestellten Kohlensoff-Nanofasern zunächst in VE-Wasser dispergiert. Dieser Dispergierschritt ist für eine homogene Verteilung der zu starker Agglomeration neigenden Fasern zwingend erforderlich.

Es zeigte sich, dass je nach Anlieferungszustand der Fasern sich durch ein Einrühren in VE-Wasser mittels Magnetrührer und anschließender Beaufschlagung mit Ultraschall ein Deagglomerationseffekt erzielen lässt. Während die ersten zur Verfügung gestellten Muster keineswegs befriedigende Deagglomerationen zeigten, konnten mit der letzten Lieferung (April 2007) ausreichend vereinzelte Kohlenstoff-Nanofasern erhalten werden, die für eine Einbindung in den Fällungsprozeß genutzt wurden.

Zur Fällung wurden Kohlenstoff-Nanofaser zunächst im Desolver 15 min. bei 800 Umdrehungen unter Zugabe von Dispergiermittel (Walloxen SP 300/70PF) eingerührt und dann 2 Stunden mit Ultraschall dispergiert. Anschließend wurde die Faser-Lösung der vorbereiteten Kupfersulfat-Lösung zugegeben und die Reaktionslösungen (Fructose und Natronlauge) entsprechend dem Standard-Verfahren dosiert.

Nach erfolgter Reaktion wurde der Ansatz standardmäßig dekantierend gewaschen und im Gefriertrockner getrocknet.

Es zeigte sich, dass die Kohlenstoff-Nanofasern sofort auf der Reaktionslösung aufschwimmen und es zu keiner homogenen Verteilung der Fasern im Reaktionsvolumen kommt. Diese Trennung konnte auch durch die anschließende Gefriertrocknung nicht mehr rückgängig gemacht werden.

Die Verteilung der gefällten Pulver auf den Fasern ist nicht gleichmäßig, es sind vielmehr einige isolierte sub-µm-Kupferpulver festzustellen, wie Abb. 5 zeigt.

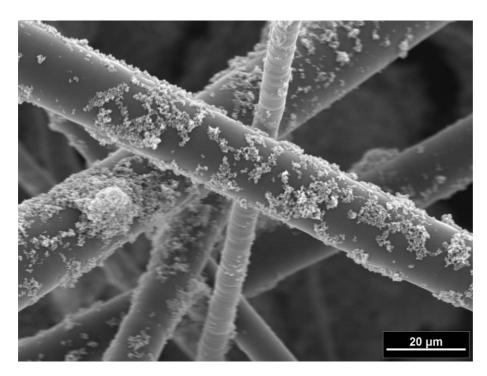


Abb. 4: Verteilung der sub-µm-Pulver auf den Kohlenstoff-Nanofasern

Wie auf Abb. 4 zu erkennen ist, kommt es nicht zur Ausbildung eines durchgehenden Überzuges auf den Nanofasern, vielmehr bilden sich nur kleine Kupferinseln auf der Faser aus. Diese geringe Belegung der Faser wird nicht zu einer deutlich verbesserten Anbindung der fasern an die Kupfermatrix führen.

Die vorliegenden Ergebnisse belegen, dass eine Einbindung der Fasern in die reduktive Fällung nur begrenzt möglich ist und auch zu keiner befriedigenden Oberflächenbedeckung mit Kupfer führt. Daher kann dieser Weg zur Herstellung eines Cu-Kohlenstoff-Nanofaser-Verbundwerkstoffes ausgeschlossen werden.

# 2.1.3. Gefriertrocknung homogener Mischungen aus Cu-Pulvern und Nanofasern

Ähnlich wie die Versuche zur Einbindung von Fasern in die Fällungsreaktion verliefen die Versuche zur Gefriertrocknung einer homogenen Cu-Pulver-Faser Mischungen. Ausgangspunkt waren wiederum separat vorbereitete Dispersionen von sub-µm-Kupferpulvern (MT 100) und Fasern, die analog zum oben beschriebenen Verfahren hergestellt wurden. Die beiden Dispersionen wurden anschließend im Desolver 15 min gemischt und anschließend in die Schalen des Gefriertrockners gefüllt. Während beim Befüllen der Schalen keine Trennung (ein Aufschwimmen der spezifisch sehr leichten Fasern) zu erkennen war, trat dieser Effekte doch deutlich nach der erfolgten Trocknung zu Tage, wie die Abb. 5 und 6 zeigen .

Auch dieser Weg erschien bei den vorliegenden Ergebnissen wenig Erfolg versprechend und wurde daher auch nicht weiterverfolgt.



Abb. 5: Befüllen der Gefriertrockner-Schalen



Abb. 6: Gefriertrocknung der homogenen Mischung

# 2.1.4. Verchromung von sub-µm-Kupferpulvern

Wie die Ergebnisse der anderen Projektpartner (insbeondere IFAM und Bodycote) zeigten, konnte aufbauend auf dem MicroTronic MT 100 und den von Curamik/Electrovac zur Verfügung gestellten Fasern ein Verbundwerkstoff mit einer ho-

mogenen Verteilung der CNF-Fasern erreicht werden, der allerdings nicht die erwarteten thermophysikalischen Eigenschaften aufwies. Dies wurde auf die mangelhafte Bindung zwischen Kupfermatrix und CNF-Fasern zurückgeführt.

Da alle oben geschilderten Versuche die Anbindung der beiden Komponenten durch Verfahrenstechnische Änderungen zu erzielen, scheiterten, wurde als alternative Möglichkeit die Beschichtung der Komponenten untersucht. ECKA Granulate Micro-Met übernahm in diesem Zusammenhang das Aufbringen einer Chromschicht auf den sub-µm-Kupferpulvern.

Obwohl für einen Großteil der Versuche zur Mischbarkeit und Verdichtung die sub-  $\mu$ m- Pulversorte MicroTronic MT 100 (d(50)-Wert ca. 05,  $\mu$ m) verwendet wurde, fanden die Verchromungsversuche zunächst an der etwas gröberen Standardsorte MicroTronic MT 120 statt (d(50)-Wert: ca. 0,8  $\mu$ m).

Im Verlauf des Projektes wurde ein neues Verchromungsverfahren entwickelt und erfolgreich für die Verchromung der MicroTronic –Pulver verwendet.

Die Verchromung erfolgt nass-chemisch nach folgendem Verfahren: Das gemäß Standard-Verfahren hergestellten sub-µm-Kupferpulver wird zunächst in VE-Wasser aufgeschlämmt und dann mit der entsprechenden Menge Chromchlorid (CrCl<sub>3</sub>) versetzt. Die zweite Reaktions lösung (ammoniakalische Lösung mit Zugabe von Natri-umborhydrid als Reduktionsmittel) wird mittels Scheidetrichter dieser Aufschlämmung zugeführt und anschließend auf Reaktionstemperatur erhitzt. Nach Filtrierung und Waschen wird das Pulver im Gefriertrockner getrocknet.

Mittels des beschriebenen Verfahrens lassen sich selbst dünne Chromschichten auf dem Pulver aufbringen ohne Bildung von groben Chromphasen, wie Untersuchungen am IFAM belegen.

## 2.2. Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Ein wesentliches Teilergebnis des Forschungsvorhabens lässt sich nicht in den geschilderten Ergebnissen des Teilprojektes erkennen, da es sich in den Ergebnissen der beteiligten Projektpartner widerspiegelt. Es ist die Erkenntnis, dass die für die Anwendung in Pastensystemen entwickelten sub-µm-Kupferpulver der MicroTronic Serie prinzipiell auch für andere Anwendungsfälle, wie Verbundwerkstoffe mit Kohlenstoff-Nanofasern und Graphit geeignet sind. So wurden alle im Rahmen des Projektes untersuchten Verbundwerkstoffe unter Verwendung des MicroTronic MT 100, gegebenenfalls unter Beimischung von verchromtem MircoTronic MT 120 hergestellt. Die erzielte Homogenität der hergestellten Mischungen belegt, dass selbst diese feinen Pulver unter Verwendung der geeigneten Verfahrenstechnik problemlos in Mischungen eingesetzt werden können, die dann auch mittels konventioneller Verfahren der Pulververdichtung, wie Heißpressen, isostatisches oder heiß-isostatisches Pressen, zu Werkstoffen verarbeiten lassen. Hierbei ist allerdings der starken Schwindung während der Sintervorgänge Rechnung zu tragen. Hiermit konnte ge-

zeigt werden, dass nicht nur Mischungen von konventionellen, gröberen Kupferpulvern mit geringen Zusätzen von MicroTronic Pulvern sich zu kompakten Bauteilen verarbeiten lassen, sondern auch reine MicroTronic –Bauteile hergestellt werden können, sofern es erforderlich sein sollte. Die Mischbarkeit mit anderen, auch spezifisch leichteren Komponenten ermöglicht eine breite Anwendung dieser Kupferpulver in Verbundwerkstoffen.

Einen ganz neuen Ansatz liefert das entwickelte Verchromungsverfahren, mit dem nicht nur MicroTronic Pulversorten, sondern auch prinzipiell alle anderen Kupferpulver verchrombar sein sollten. Auf diesem Gebiet wird mit Sicherheit die ECKA Granulate Gruppe in Zukunft weitere Versuche durchführen, um die Übertragung auf andere Pulversysteme zu untersuchen, da es durchaus Anwendungen für verchromte Kupferpulver unterschiedlicher Krongrößenverteilungen gibt.

#### 2.3. Fortschritte anderer Stellen

Keine

# 2.4. Veröffentlichungen

Neben den mit den anderen Projektpartnern abgestimmten Veröffentlichungen sind keine speziell auf die Ergebnisse des Teilprojektes abgestimmten Veröffentlichungen erfolgt und auch nicht geplant.

#### **Schlussbericht**

des Fraunhofer Instituts für Fertigungstechnik und
Angewandte Materialforschung Dresden (IFAM-DD)
als Teilprojekt im Rahmen des BMBF-Verbundprojektes
"Anwendung von Kohlenstoff-Nanofasern zur Herstellung von Verbundwerkstoffen für den Einsatz in der Mikrosystemtechnik" (CuCNF)

#### **Projekttitel**

Beitrag zur Entwicklung von Kohlenstoff-Nanofaser verstärkten Verbundwerkstoffen und daraus gefertigten Bauteilen – Pulvermetallurgische Grundlagen

(Förderkennzeichen: 03X9000F)

# Gliederung

<ol> <li>Beschreibung des Teilprojektes</li> </ol>	1.	Besc	hreibunc	des	l eıl	proje	ektes
--	----	------	----------	-----	-------	-------	-------

- 1.1. Aufgabenstellung des Teilvorhabens1.2. Voraussetzungen des Teilvorhabens
- 1.3. Planung und Ablauf des Teilvorhabens
- 1.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand
- 1.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

# 2. Vorstellung der Ergebnisse

- 2.1. Erzielte Ergebnisse des Teilprojektes
- 2.2. Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse
- 2.3. Fortschritte anderer Stellen
- 2.4. Veröffentlichungen

#### Anlage Erfolgskontrollbericht

des Fraunhofer Instituts für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung Dresden (IFAM-DD)

# 1. Beschreibung des Teilprojektes

# 1.1. Aufgabenstellung des Teilvorhabens

Ziel des Projektes war die Entwicklung eines Verbundwerkstoffes auf Cu-Basis, in dem Kohlenstoff-Nanofasern als Zweitkomponente eingelagert werden. Für die Herstellung des Werkstoffes im Teilprojekt sollten industriell umsetzbare pulvermetallurgische Technologien dienen.

Die Herausforderung bestand in der Einlagerung der Nanofasern in die Kupfermatrix und das Erzielen einer entsprechenden homogenen Verteilung. Dafür war es notwendig, die Ausgangsstoffe C-Nanofasern und sub-µm-Cu-Pulver zu charakterisieren und hinsichtlich der Anforderungen zu modifizieren. Gleichzeitig sollten in die Optimierung dieser Ausgangsstoffe diverse Beschichtungstechniken mit einfließen. Aufgrund des neuartigen Werkstoffkonzeptes standen zu Beginn des Projektes die Evaluierung und Entwicklung verschiedener pulvermetallurgischer Verfahren zur Herstellung homogener Pulver-Fasermischungen.

Nach der Herstellung homogener Cu/C-Nanofaser-Mischungen sollten verschiedene Pulverkonsolidierungstechnologien (HIP, Heisspressen, Strangpressen) angewendet werden, um einen dicht kompaktierten Verbundwerkstoffes erfolgreich herzustellen.

Danach galt es die kompaktierten Werkstoffe hinsichtlich ihrer strukturellen, mechanischen und thermophysikalischen Eigenschaften zu charakterisieren.

Um den Einfluss der Orientierung der Verstärkungskomponente bzw. den Einfluss carbidischer Schichten innerhalb der Grenzfläche Cu-C auf die Materialeigenschaften detaillierter beurteilen zu können, wurde das mit analogen Konsolidierungstechnologien hergestellte Werkstoffsystem Cu/Graphit zu vergleichenden Untersuchungen und auch für den Demonstratoraufbau herangezogen werden.

Auf der Basis der Ergebnisse sollten mindestens so viele Bauteile exemplarisch hergestellt werden, dass diese getestet werden können und somit die Voraussetzungen für die spätere Produktion derartiger Bauteile gegeben sind. Aufgrund der hohen technischen Relevanz des thermischen Managements in der Elektronik/Elektrotechnik sollten die Darstellung eines Laserdiodenkühlers und die Herstellung von Grundplatten für leistungselektronische Module als anforderungsangepasster Verbundwerkstoff im Mittelpunkt der Arbeiten stehen. Die komplexe Beanspruchung dieser Bauteile im Anwendungsfall erfordert die Optimierung der bisher nicht erreichten bzw. insbesondere für die Anwendung des Laserdiodenkühler unzureichenden Eigenschaftskombinationen (Wärmeleitfähigkeit, angepasster thermischer Ausdehnungskoeffizient, Temperaturwechselbeständigkeit, lötfähige Oberfläche, Steifigkeit, Biegebruchfestigkeit).

# 1.2. Voraussetzungen des Teilvorhabens

Das Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung Institutsteil Dresden verfügt über langjährige Erfahrungen auf dem Gebiet der Pulvermetallurgie. Neben den umfassenden eigenen technologischen Möglichkeiten besteht im Territorium durch enge Beziehungen zur Technischen Universität Dresden, Lehrstuhl für Werkstoffwissenschaft und zu Instituten des Dresdner Materialforschungsverbundes der Zugriff auf alle wesentlichen pulvermetallurgischen Verfahrensschritte.

Bereits vor Projektbeginn konnte die Abteilung Sinter- und Verbundwerkstoffe des IFAM auf langjährige Erfahrungen zur pulvermetallurgischen Herstellung von Verbundwerkstoffen auf der Basis von Kupfer zurückgreifen. Dabei widmete sich die Abteilung speziell der Entwicklung von Kupferverbundwerkstoffen für elektronische/ elektrotechnische Anwendungen (Wärmesenke, Schweißelektroden). Diese Arbeiten wurden zu einem Teil innerhalb eines BRITE/EURAM-Projektes gefördert und zum anderen durch ein Forschungsprojekt der Fraunhofer-Gesellschaft ermöglicht. Speziell der Bereich der Entwicklung von ausdehnungsangepassten Verbundwerkstoffen auf Kupferbasis für Anwendungen in der Leistungselektronik konnte durch die BMBF-Förderung (Förderkennzeichen: 03N1051) gemeinsam mit den involvierten Projekt-partnern in jüngster Vergangenheit ausgebaut werden.

Die erarbeiteten wissenschaftlichen Grundlagen auf dem Gebiet der Verbundwerkstoffe sollten im Rahmen des Verbundprojektes in anspruchsvolle Produkte auf der Basis eines Cu/C-Nanofaser Verbundwerkstoffes umgesetzt werden, die bisher am Markt nicht verfügbar sind und einen innovativen Sprung bei der Entwicklung neuartiger Systemlösungen im Bereich der Lasertechnik bzw. der Elektronik/Elektrotechnik mit bewirken können.

#### 1.3. Planung und Ablauf des Teilvorhabens

Die im Teilantrag des IFAM unter Punkt 2.2 "Beschreibung des Arbeitsplanes" detailliert skizzierten Arbeitspunkte wurden wie geplant abgearbeitet. Das zusätzlich mit in die Werkstoffentwicklung aufgenommene System Cu/Graphit sollte zunächst als Modelwerkstoff dienen, um den Einfluss der Orientierung der Verstärkungskomponente bzw. den Einfluss carbidischer Schichten innerhalb der Grenzfläche Cu-C auf die Materialeigenschaften detaillierter beurteilen zu können. Dabei wurden analoge Konsolidierungstechnologien für die Herstellung von Cu/Graphit als Vergleichswerkstoffsystem verwendet. Aufgrund der im Laufe der Projektzeit gewonnen neuen Erkenntnisse, die deutlich vorteilhaftere thermo-mechanische Eigenschaften von Cu/Graphit gegenüber den CuCNF-Verbundwerkstoffen belegten, wurden in der zweiten Projekthälfte mit den beteiligten Partnern ein Wechsel von CuCNF auf Cu/Graphit für das Up-Scaling und für den Demonstratoraufbau beschlossen.

#### 1.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand

Aus den unter Punkt 1.2. dargestellten vorangegangen Arbeiten resultierten verschiedene publizierte internationale und nationale Tagungs- und Zeitschriftenbeiträge [3-11], die wissenschaftlichen und technischen Stand vor Projektbeginn zusammenfassen.

Vor Projektbeginn existierten keine Erkenntnisse zur Grenzflächenhaftung zwischen C-Nanofasern und der Cu-Matrix. Im System Cu-C können entsprechend Zustandsdiagramm [1] keine chemischen Reaktionen erwartet werden. Aufgrund der speziellen Oberflächenstruktur der C-Nanofaser ist eine mechanische Anbindung möglich. Wenn Grenzflächenfestigkeit zu gering ist, sollte diese durch Zugabe von sogenannten Reaktivelementen, wie z.B. Ti und Cr, gesteigert werden. Über deren effektives Wirken lagen vom konventionellen System Cu/Kohlenstofffaser Erkenntnisse vor. Des Weiteren gab es Hinweise, dass auch die elementare Zugabe der genannten Elemente zielführend sein kann [2]. Dieser Weg sollte insbesondere im Hinblick auf ökonomische Gesichtspunkte getestet werden. Über notwendige Gehalte lagen sowohl im IFAM als auch in der verfügbaren Literatur Kenntnisse vor, deren Übertragbarkeit auf dieses neue Werkstoffsystem getestet werden muss. Die Optimierung der Grenzflächenfestigkeit ist nicht nur für die gute Wärmeleitfähigkeit des Verbundwerkstoffes wichtig sondern auch für die anwendungsrelevanten mechanischen Eigenschaften.

- [1] T. Massalski: Binary alloy phase diagrams; ASM International; Ohio; USA; 1990
- [2] E. Neubauer, I. Smid, G. Kladler, G.Korb, C. Eisenmenger-Sittner, H. Bangert: The Influence of Alloying Elements (Cr and Ti) on the Thermal and Mechanical Characteristics of Copper-Carbon Composites based on Coated Carbon Fibers; Proc. of PM²Tec Conference, Las Vegas; June 2003
- [3] G. Korb, W. Buchgraber, T. Schubert: 21st Int. Spring Sem. On Electronics Technology, Neusiedl, Austria, 1998
- [4] G. Korb, W. Buchgraber, T. Schubert: Int. Electronic Manufacturing Technology; Symp., Berlin, Germany, 1998
- [5] T. Weißgärber: Disseration, TU Dresden, 1998
- [6] Weißgärber, T.; Sauer, C.; Kieback, B.: Properties of mechanically alloyed TiC-dispersion strengthened copper alloys, Proc. of the 14th Int. Plansee Seminar 1997, Vol. 4, Reutte, Tirol, Austria
- [7] Sauer, C.; Weißgärber, T.; Dehm, G.; Mayer, J.; Püsche, W.; Kieback, B.: Dispersion strengthening of copper alloys, in: Z. Metallkd. 89 (1998) 2, S. 119-125
- [8] Weißgärber, T.; Sauer, C.; Kieback, B.; Soyez, G.; Mayer, J.: Properties of TiC dispersion strengthened Cu alloys at room and elevated temperatures, PM world congress Granada 1998
- [9] T. Weißgärber, J. Schulz-Harder, A. Meyer, G. Lefranc, O. Stöcker: Cu-SiC composites for thermal management application prepared by powder metallurgy, in Proc. of EURO PM 2001, Nizza, 22.10-24.10.2001
- [10] T. Weissgärber, J. Schulz-Harder, A. Meyer, G. Lefranc, O. Stöcker: Cu-SiC Verbundwerkstoff für das thermische Management, 5. Werkstofftechnisches Kolloqium, TU Chemnitz, 24.-25.10.2002
- [11] T. Weissgärber, J. Schulz-Harder, A. Meyer, G. Lefranc, O. Stöcker: Cu-SiC Composites for thermal management application prepared by powder metallurgy, PM<sup>2</sup>TEC Conference Las Vegas 2003; submitted

#### 1.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Eine Zusammenarbeit mit anderen Stellen außerhalb des Verbundprojektes hat nicht stattgefunden.

# 2. Vorstellung der Ergebnisse

# 2.1. Erzielte Ergebnisse des Teilprojektes

# 2.1.1. Bereitstellung, Modifizierung und Charakterisierung der Ausgangsstoffe

Für die Herstellung des CuCNF-Verbundwerkstoffes wurden durch den Projektpartner Curamik (Electrovac) 15 unterschiedliche C-Nanofasern bereitgestellt, welche sich hauptsächlich im Fe-Gehalt, in der Morphologie der Faseragglomerate und in der Graphitisierungstemperatur unterscheiden. Neben diesen Ausgangsstoffen wurden 5 weitere C-Nanofasertypen anderer Hersteller sowie stark anisotrope Graphitblättchen innerhalb der Untersuchungen verwendet.

Durch chemische Analysen des Projektpartners Ecka Granulate MicroMet wurden mittels GDMS (Glow Discharge Mass Spectrometry) die verwendeten Nanofasern auf Verunreinigungen geprüft. Dabei galt dem reliktisch vertretenen Fe-Gehalt (Katalysator) ein besonderes Augenmerk, da selbst geringste Mengen im Verbundwerkstoff die Wärmeleitfähigkeit des Kupfers herabsetzen.

Die zunächst verwendeten Nanofasern waren in ihrem Anlieferungzustand pelletiert (Abb. 1 links), so dass sich die Dispergierung und die Herstellung von homogenen Cu/CNF-Mischungen sehr schwierig gestaltete. Deshalb wurden durch den Faserlieferanten Electrovac weniger agglomerierte, watteartige Nanofasern (Abb. 1 rechts) im Laufe der Bearbeitungszeit zur Verfügung gestellt.

Da außer der Orientierung der graphitischen Schichten in den Nanofasern auch deren Kristallitgröße und mögliche Kristallbaufehler maßgeblich die Wärmeleitfähigkeit der graphitischen Ausgangsstoffe beeinflussen, wurde die mittels Pulverdiffraktometrie bestimmte Halbwertsbreite des 002-Reflexes von Graphit zur Beurteilung der Qualität der Nanofasern herangezogen.

Der Abb. 2 ist anhand der Linienbreite des 002-Reflexes zu entnehmen, dass mit steigender Wärmebehandlungstemperatur der Nanofasern der Graphitisierungsgrad zu nimmt und bei Temperaturen von ca. 3000°C geringfügig größere Halbwertsbreiten im Vergleich zum natürlichen Graphit aufweisen.

Für die Ansatzherstellung wurden nun daher bevorzugt weniger agglomerierte, watteartige Nanofasern mit hohem Graphitsierungsgrad und damit deutlich reduziertem Fe-Anteil verwendet.

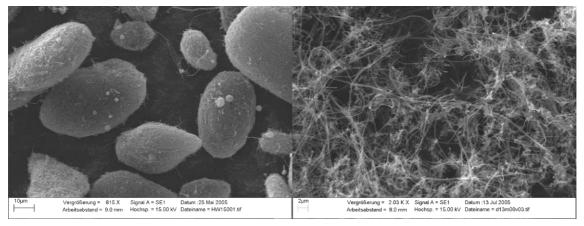


Abb. 1: Unterschiedliche C-Nanfasertypen im pelletierten (links) und watteartigen (rechts) Anlieferungszustand

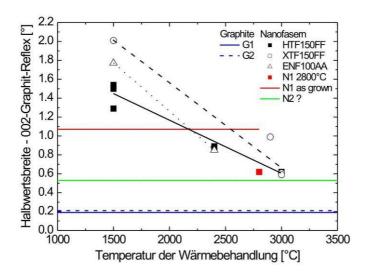


Abb. 2: Darstellung der Abhängigkeit der Halbwertsbreite (Graphitisierungsgrad) von der Wärmebehandlungstemperatur der Nanofasern im Vergleich zu externen Nanofasermustern sowie zu verschiedenen Graphitmustern

Um die Haftfestigkeit zwischen Cu und C zu stärken, wurden durch Electrovac nasschemische Faserbeschichtungen an weniger agglomerierten und im Fe-Gehalt stark reduzierten Fasertypen durchgeführt, so dass genügend Probenmaterial für Ansatzherstellungen zur Verfügung stand. Untersuchungen mit Hilfe von EDX am Rasterelektronenmikroskop zeigten, dass das verwendete Beschichtungselement Chrom sehr homogen innerhalb der Nanofaserproben verteilt ist.

Eine PVD-Beschichtung von CNF mit Cr gestaltete sich dabei schwieriger, da während des Prozesses eine erneute Agglomeration der Fasern auftrat.

Durch den Projektpartner Ecka Granulate MicroMet wurden drei in der Partikelgröße verschiedene Kupferfeinstpulver (MT70:  $d_{50} = 0.3$ ; MT100:  $d_{50} = 0.4$ ; M120:  $d_{50} = 0.8$ ) zur Verfügung gestellt. Alle drei Pulver weisen isometrische Kornformen auf und sind gut dispergierbar.

Gleichzeitig führte Ecka Granulate MicroMet Versuche durch, um Cr in den Gehalten von 10Ma% und 1Ma% nasschemisch auf dem Kupferfeinstpulver MT120 abzuscheiden und derartige Muster für die Ansatzherstellung bereitzustellen.

Zusätzlich wurde Cr-legiertes, verdüstes Cu-Pulver bzw. elementares Bor-Pulver innerhalb der Ansatzherstellung genutzt, um deren Einfluss auf die gewünschte Carbidbildung zu prüfen.

#### 2.1.2. Herstellung homogener Mischungen

Durch die angewendeten konventionellen Misch- und Mahlverfahren (Pulverisette, SpeedMixer, Mörsermühle und MiniCer) konnten sowohl im trocknen als auch im nassen Zustand der Ausgangsstoffe keine homogenen Mischungen hergestellt werden.

Das ultraschallgestützte Dispergieren der Nanofasern in wässrigen Medien und das anschließende Mischen mit Cu-Pulvern ist für eine Darstellung von homogenen CuCNF-Ansätzen besonders geeignet. Diese Methode des Dispergierens in Wasser und einem Dispergierhilfsmittel mit Ultraschall ist grundsätzlich auf alle verwendeten Fasertypen anwendbar. Der Grad der Deagglomeration der Nanofasern wurde sowohl quantitativ mit Hilfe von Partikelverteilungsanalysen als auch über die metallographischen Anschliffe kompaktierter Proben mittels Rasterelektronenmikroskop (Abb. 3) verfolgt.

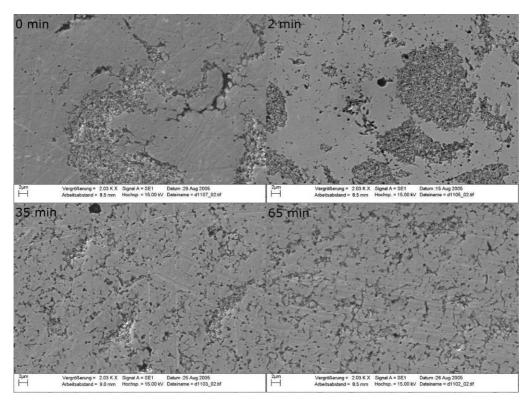


Abb. 3: Abhängigkeit der US-Behandlungsdauer auf die Dispergierung der C-Nanofaseragglomerate und auf das Gefüge des CuCNF-Materials

In vertretbaren Zeiten der US-Anwendung wurden stets Dispergiergrade von über 90% selbst bei stark pelletierten C-Nanofasern beobachtet. Dabei erweist es sich jedoch als notwendig, zusätzlich Dispergierhilfsmittel zu nutzen, welches allerdings nach der Ansatzherstellung auf einfachem Weg thermisch entfernt werden kann.

Über das US-Verfahren sind somit CuCNF-Ansätze mit C-Volumenanteilen bis zu 60vol.-% erfolgreich herstellbar.

Über analoge Mischverfahren in wässriger Suspension aber auch über einen Trockenmischprozess wurden zusätzlich Mischungen des Alternativwerkstoffes Cu/Graphit hergestellt.

# 2.1.3. Konsolidierungstechnologien

Das heißisostatische Pressen (HIP) beim Projektpartner Bodycote (siehe Teilprojektbericht: "Konsolidierung von Kohlenstoff-Nanofaser/Kupfer Verbundwerkstoffen durch Heißisostatisches Pressen") bei 950°C-1000°C / 1-3h bei 100MPa und das Heißpressen bei 950°C / 45MPa sind als Konsolidierungsmethoden auf die CuCNF- und auf die Cu/Graphit-Mischungen grundsätzlich erfolgreich anwendbar.

Die Dichtebestimmung an kompaktierten Werkstoffen bestätigt, dass mit Hilfe des HIP-Prozesses CuCNF-Ansätze mit 40vol.-% CNF eine Dichte > 95% der theoretischen Dichte aufweisen.

Durch Heißpressen und heißisostatisches Pressen kompaktierte Cu/Graphit-Ansätze besitzen selbst bei einem maximalen Graphitanteil von 60vol.-% eine Dichte > 98% der theoretischen Dichte. Dabei nehmen die anisotropen Graphitblättchen des Alternativwerkstoffes Cu/Graphit bereits beim Verfüllen der Mischungen in die HIP-Kapsel bzw. in die HP-Matrize eine bevorzugte Orientierung ein.

Durch das Heiß- bzw. Strangpressen wurden für die CuCNF-Mischungen mit 30vol.-% CNF Werte von > 90% der theoretischen Dichte erhalten. Ansätze mit größeren CNF-Volumenanteilen als 30vol.-% sind für das Strangpressen bei 750°C / 35mm/s bei 700MPa ungeeignet.

#### 2.1.4. Charakterisierung der Verbundwerkstoffe

Durch die angewendeten Kompaktierungstechnologien wird das Gefüge der konsolidierten Werkstoffe maßgeblich beeinflusst. Aus den Gefügeabbildungen der mittels Heißpressen kompaktierten Proben wird ersichtlich, dass innerhalb Cu/Graphit-Verbundwerkstoffe eine deutliche Orientierung der Graphitblättchen existiert (Abb. 4). Für die CuCNF-Werkstoffe ist hingegen keine eindeutige Faserorientierung nach dem Heißpressen nachweisbar. Lediglich das Strangpressen bewirkt eine überwiegend 1-dimensionale Faserausrichtung (Abb. 5). Heißisostatisch gepresste CuCNF-Werkstoffe weisen hingegen eine regellose Orientierung der Verstärkungskomponente auf (Abb. 3).

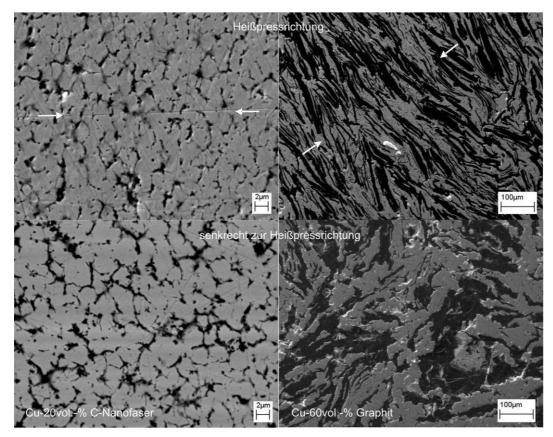


Abb. 4: Unterschiedliche Blickrichtungen auf das Gefüge von heißgepressten CuCNF- bzw. Cu/Graphit-Werkstoffen (Pfeilrichtung = Heißpressrichtung)

Anhand der bestimmten Werkstoffkenndaten - Wärmeleitfähigkeit und thermischer Ausdehnungskoeffizient - einer Vielzahl hergestellter CuCNF- sowie Cu/Graphit-Proben lassen sich folgende grundsätzliche Aussagen gewinnen.

Die thermo-physikalischen Werkstoffeigenschaften der über HIP konsolidierten CuCNF-Werkstoffe zeigen mit steigendem CNF-Gehalt entgegen bisheriger Erwartungen eine Verringerung der Wärmeleitfähigkeit (Abb. 6 - links).

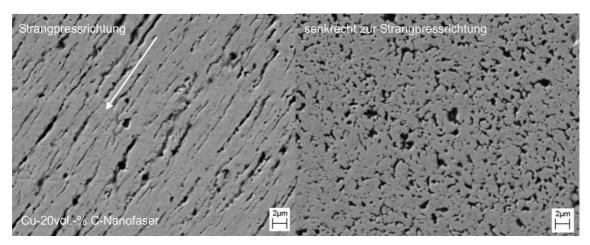


Abb. 5: Unterschiedliche Blickrichtungen auf das Gefüge eines stranggepressten CuCNF-Ansatzes mit 20Vol% C-Nanofasern (Pfeilrichtung = Faserorientierung)

Des Weiteren sind für die hergestellten CuCNF-Proben mit zunehmenden Faservolumenanteilen nur geringfügig reduzierte thermische Ausdehnungskoeffizienten feststellbar. Allerdings gibt es Hinweise auf eine Anisotropie von WLF und CTE selbst bei geringeren CNF-Anteilen, die mit den oben beschriebenen orientierungsabhängigen Gefügeeigenschaften korrelieren. Dabei zeigen heißgepresste Werkstoffe mit besonders großem Aspektverhältnis der Fasern senkrecht zur Heißpressrichtung eine deutlich größere Wärmeleitfähigkeit. Für stranggepresste Proben kann entlang der 1-dimensionalen Faserausrichtung ein stärker reduzierter thermischer Ausdehnungskoeffizient und eine größere WLF bestätigt werden als senkrecht zu dieser Orientierung.

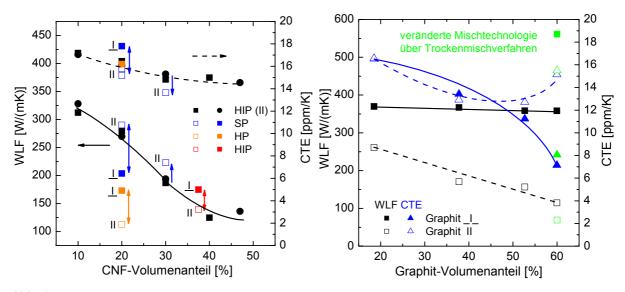


Abb. 6: Wärmeleitfähigkeit und thermischer Ausdehnungskoeffizient für heißisostatisch konsolidierte (HIP), heiß- (HP) und stranggepresste (SP) CuCNF-Werkstoffe (links) sowie für heißgepresste Cu/Graphit-Werkstoffe (rechts) mit unterschiedlichen CNF- bzw. Graphit-Volumenanteilen

Wird allerdings das Werkstoffsystem Cu/Graphit, bei dem durch das Heißpressen aber auch durch das HIP-Verfahren erfolgreich eine Ausrichtung der Graphitflakes erzielt wurde, vergleichend mit hinzugezogen, so bleibt die WLF  $\perp$  (Messrichtung senkrecht zur Heißpressrichtung) mit steigendem Graphitgehalt bei konstant hohen Werten (Abb. 6 - rechts). Für Ansätze, die über einen veränderten Trockenmischprozess hergestellt wurden, sind bislang die höchsten Messwerte bzgl. der WLF  $\perp$  = 560W/(mK) erzielt worden. Der Grund hierfür liegt in der perfekten Orientierung der Graphite innerhalb der Kupfermatrix der trocken gemischten Ansätze, da die während des Nassmischverfahrens notwendige Reduzierung bei 300°C unter  $H_2$  eine Agglomeratbildung der Mischungen hervorruft und dadurch die Neigung zur anisotropen Orientierung der Graphitblättchen mindert. In der gleichen Richtung der hohen WLF wird mit steigendem Graphitanteil, eine deutliche Reduzierung des CTE  $\perp$  erreicht, so dass bei einem Volumengehalt von 60vol.-% Werte von 7-8 ppm/K realisierbar sind.

Werden diese Erkenntnisse auf die CuCNF-Werkstoffe übertragen, sollten positive Änderungen von WLF und CTE erst bei hohen CNF-Volumenanteilen und nur bei einer gerichteten Orientierung der CNF auftreten. Diese geforderten Werkstoffmerkmale sind mit derzeitig verfügbaren Technologien nicht zu realisieren. Erste Hinweise auf eine Anisotropie von WLF und CTE der CuCNF-Werkstoffe mit bevorzugter Faserorientierung (z.B. über Strangpressen erhalten) existieren jedoch bereits.

Da die erhaltenen Werkstoffkenndaten der Cu/Graphit-Proben die bisher gestellten Anforderung (WLF > 300W/(mK) und CTE < 10ppm/K) erfüllen, wurde dieses Werkstoffsystem in die weiteren Untersuchungen verstärkt mit einbezogen und diente somit gleichzeitig als Alternativwerkstoff.

Um die Cu/C-Grenzfläche gezielt über eine Carbidbildung hinsichtlich verbesserter thermo-physikalischen Eigenschaften zu modifizieren, wurden innerhalb der CuCNF bzw. Cu/Graphit-Werkstoffentwicklung die Carbidbildner Chrom und Bor in unterschiedlichen Ausgangsformen und in variierenden Gehalten betrachtet.

Die CuCNF-Verbundwerkstoffe, bei denen einerseits Cr-beschichtete C-Nanofasern oder Cu-Pulver genutzt wurden bzw. anderseits elementares Bor zugefügt wurde, zeigten keine Erhöhung der WLF sowie keine Verringerung des CTE in Folge einer verbesserten Grenzflächenanbindung zwischen Cu und den C-Nanofasern. Sowohl die Variation der CNF-Volumenanteile (20vol.-% / 40vol.-%) als auch die Änderung der Gehalte der Carbidbildner (MT120 mit 1Ma% bzw. 10Ma% Chrom und 0,5Ma%, 1,0Ma%, 2Ma% und 5Ma% elementares Bor bzgl. Kupfer MT100) sowie die Modifikation der Konsolidierungsbedingungen (Temperaturregime, Haltezeit; sogar HIP mit flüssiger Phase) bewirkten keinen positiven Einfluss auf Eigenschaften WLF und CTE.

Deshalb wurden detaillierte, weiterführende Untersuchungen am System Cu/Graphit mit den bereits vielversprechenden thermo-physikalische Eigenschaften vorgenommen. Neben elementarem Bor wurde Chrom als weiteres Legierelement (1Ma% Crbeschichtetes Cu-Pulver – MT120 bzw. 0,8 Ma% Cr-legiertes, verdüstes Cu-Pulver) für eine verbesserte Grenzflächenanbindung getestet.

Die Untersuchungen der chromhaltigen Cu/Graphit-Werkstoffe hinsichtlich der WLF und CTE zeigten, dass die erhaltenen Werte sich kaum von denen des unlegierten Systems unterscheiden.

Weiterhin ist festzustellen, dass die Mischprozesse (trockenes bzw. nasses Mischen mit nachträglichem Trocknen und Reduzieren) die Cr-Carbidbildung maßgeblich beeinflussen. Die in Abb. 7 dargestellten Oberflächen der herausgelösten Graphite bestätigen sehr eindrucksvoll die Korngrößenunterschiede der gebildeten Cr-Carbide. Zudem wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie an den herausgelösten Graphiten zwei verschiedene Cr-Carbide nachgewiesen. Der über das Nassmischverfahren hergestellte Werkstoff enthält hauptsächlich das nichtstöchiometrische Carbid Cr<sub>3</sub>C<sub>2-x</sub>, während der trocken gemischte Ansatz nach der Konsolidierung das stabile Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> beinhaltet.

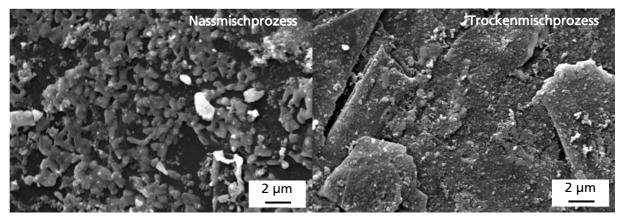


Abb. 7: Unterschiedliche Ausbildungsformen der Cr-Carbide an der Cu/Graphit-Grenzfläche

Aus den Ergebnissen lässt sich schlussfolgern, dass für eine flächige Carbid-Bildung an der Cu/C-Grenzfläche der Trockenmischprozess zu bevorzugen ist, da sekundäre Reaktionen (z. B. Oxidation des Carbidbildners) im Nassmischverfahren ausgeschlossen sind.

In weiteren Versuchen wurde das Kupferfeinstpulver MT100 mit dem Carbidbildner Bor als Elementpulver kombiniert. Hieraus ergibt der Vorteil, dass die perfekte Orientierung der Graphite realisierbar ist und gleichzeitig die Gehalte des Carbidbildners sehr einfach variiert werden können.

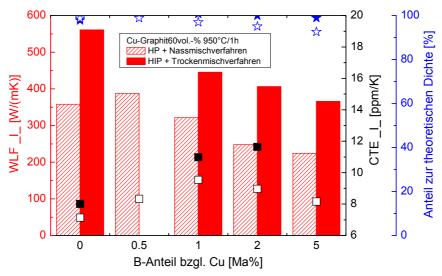


Abb. 8: Vergleich der Wärmeleitfähigkeit und des thermischen Ausdehnungskoeffizienten nass und trocken gemischter Cu-Graphit-Werkstoffe in Abhängigkeit des zugesetzten Bor-Gehaltes

Die Zugabe von Bor im Bereich von 0,5-5Ma% bzgl. Kupfer bei 60vol.-% Graphitanteil bewirkte mit steigendem Bor-Gehalt eine kontinuierliche Verringerung der WLF  $\perp$  und eine leichte Erhöhung des CTE  $\perp$  (Abb. 8). Dieser Trend ist sowohl für die über das Nassmischverfahren als auch für die über das Trockenmischen hergestellten Werkstoffe feststellbar. Dabei unterscheiden sich die absoluten Werte der WLF  $\perp$ 

beider Mischverfahren entsprechend der bereits oben beschriebenen Unterschiede in der Graphitorientierung.

Die Begutachtung der aus der Cu-Matrix herausgelösten Verstärkungskomponente Graphit ergab, dass im Fall der nass gemischten Ansätze nur wenige Neubildungen direkt auf Graphit-Oberfläche detektiert wurden. Stattdessen sind sehr viele lose Bestandteile zu finden, die sich vermutlich im Bereich der Korngrenzen der Kupfermatrix ausgeschieden haben. Für die über den Trockenmischprozess erzeugten Werkstoffe sind jedoch flächig angebundene Reaktionsprodukte im Cu/C-Grenzbereich nachweisbar. An den herausgelösten Graphiten der Werkstoffe mit den höchsten Bor-Gehalten lässt sich für beide Mischverfahren die Bor-Carbid-Bildung ( $B_{6,5}$ C oder  $B_4$ C) über Röntgenpulverdiffraktometrie dokumentieren.

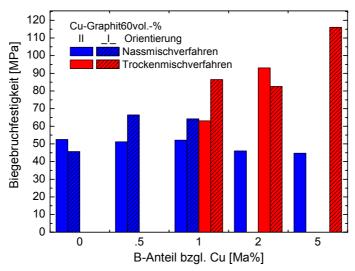


Abb. 9: Biegebruchfestigkeiten der über das Trocken- bzw. Nassmischverfahren hergestellten Cu/Graphit-Werkstoffe in Abhängigkeit vom Bor-Gehalt

Die Unterschiede in der Bor-Carbid-Bildung zwischen den beiden verwendeten Mischverfahren wirken sich direkt auf die getesteten Biegebruchfestigkeiten der Werkstoffe aus (Abb. 9). Die über das Nassmischen erzeugten Proben weisen aufgrund der unterdrückten Bor-Carbidbildung an der Cu/C-Grenzfläche auch bei steigendem Bor-Gehalt keine Zunahme der Biegebruchfestigkeiten auf. Im Fall der trockengemischten Ansätze, bei denen nach der Konsolidierung eine flächige Bedeckung durch dünne Carbidschichten gegeben ist, werden deutlich größere Festigkeiten mit höherem Bor-Anteil erreicht. Die betrachteten Orientierungen der Graphite spielen hinsichtlich der erzielten Biegebruchfestigkeiten eher eine untergeordnete Rolle.

#### 2.1.5. Up-Scaling der Werkstoffherstellung und Charakterisierung

Da Cu/Graphit-Werkstoff bereits ohne Carbidbildung die Anforderung an die thermophysikalischen Eigenschaften deutlich besser als der CuCNF-Werkstoff erfüllt, wurde dieser Alternativwerkstoff für Demonstratormodule ausgewählt (Abb. 10). Weil infolge der positiven Untersuchungsergebnisse das Trockenmischverfahren von Cu/Graphit-Ansätzen favorisiert wurde, gestaltete das Up-Scaling der Werkstoffherstellung effizienter. Die beim Nassmischen notwendigen Schritte wie die Trocknung bei 80°C und die zusätzliche Reduzierung bei 300°C unter Wasserstoff-Atmosphäre entfallen. Dies wirkt sich überaus entscheidend auf die Herstellungskosten im industriellen Maßstab aus.

Für ein Fügeverfahren von Cu/Graphit60vol.-% und Cu-Blechen mittels HIP wurden Cu/Graphit60vol.-%-Halbzeuge in der Dimension 100mm x 100mm x 3mm durch Heißpressen bzw. Cu/Graphit-Mischungen gefertigt und dem Projektpartner Bodycote bereitgestellt. Detaillierte Beschreibungen sind im Teilprojektbericht: "Konsolidierung von Kohlenstoff-Nanofaser/Kupfer Verbundwerkstoffen durch Heißisostatisches Pressen" aufgeführt.

Für den Anwender Siemens wurden großformatige Heißpressproben aus Cu/Graphit60vol.-% (trocken- und nassgemischt) mit einem Durchmesser von 250mm für die Anfertigung von Grundplatten für Leistungselektronikmodule bereitgestellt. Des Weiteren wurden Heißpressproben mit einem Durchmesser von 130mm in den Qualitäten Cu/Graphit60vol.-%, Cu2Ma%B/Graphit60vol.-% und Cu/Graphit(Mo)60vol.-% (von Curamik-Electrovac Mo-beschichteter Graphit) für statistische Biegebruchversuche an Siemens geliefert. Die weiteren Ergebnisse sind dem Teilprojektbericht: "Werkstoffcharakterisierung und Aufbautechnologie von Leistungshalbleitermodulen unter Anwendung von ausdehnungsangepassten Kohlenstoff-Nanofaser/ Kupfer Verbundwerkstoffen" von Siemens zu entnehmen.

Aus den Werkstoffen Cu/Graphit60vol.-% (trocken- und nassgemischt) wurden für Curamik ca. 80 Submount-Rohlinge der Dimension 11,6mm x 3mm x 0,4mm in zwei verschiedenen Orientierungen geliefert. Zusätzlich wurden Curamik Halbzeuge der Qualitäten Cu/Graphit60vol.-% und Cu1Ma%B/Graphit60vol.-% mit einer Dicke von 0,5-0,6mm in den Orientierungen 0°, 45° und 90° für die Submountfertigung zur Verfügung gestellt. Die weitere Fertigungsprozesses innerhalb Bearbeitungs- und Beschichtungstechnologie der Wärmesenke (Submount) des Laserdiodenkühlers werden im Teilprojektbericht: "Herstellungstechnologie von Kohlenstoff-Nanofasern, Entwicklung von Kohlenstoff-Nanofaser/Kupfer Verbundwerkstoffen und deren Fügetechnologie" von Curamik beschrieben.

Die für die Demonstratoraufbauten zur Verfügung gestellten Werkstoffe zeigen in Abhängigkeit vom Mischverfahren die gewünschte Graphitorientierung. Obwohl die Dichten der größeren Heißpresslinge geringfügig kleiner sind, liegen die Wärmeleit-

fähigkeiten WLF  $\perp$  der Demonstrator-Proben im Bereich von 400W/(mK) und die thermischen Ausdehnungskoeffizienten CTE  $\perp$  betragen <10ppm/K.

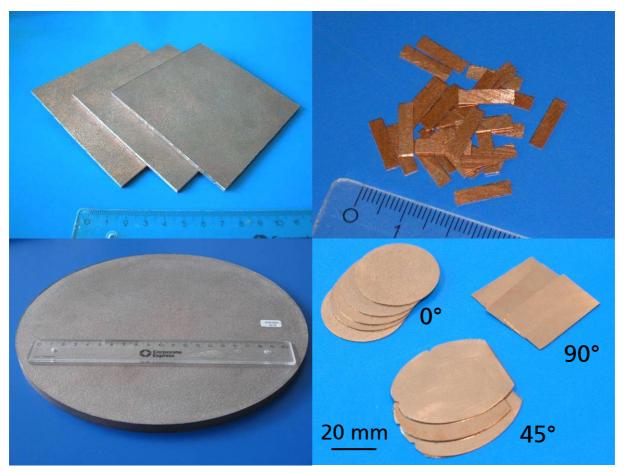


Abb. 10: Cu/Graphit-Werkstoffe für den Demonstratoraufbau

# 2.2. Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Innerhalb des Projektes wurden gemeinsam mit den Projektpartnern zahlreiche Veröffentlichungen getätigt. Es konnten wesentliche grundlegende Erkenntnisse zur pulvermetallurgischen Technologie bei der Herstellung von Verbundwerkstoffen gewonnen werden. Von großer Bedeutung sind insbesondere die Erkenntnisse zur homogenen Dispergierung der CNF, zu deren Orientierung und C/Cu-Grenzflächenreaktionen inklusive Beeinflussung während der Konsolidierung im Vergleich zum
ebenfalls verwendeten artgleichen Cu/Graphit-Werkstoffsystem, da diese wesentlich
bei der weiteren Entwicklung von Verbundwerkstoffen speziell für Anwendungen im
Bereich der Elektronik sind. Diese Erkenntnisse fließen in bereits geplante bzw. in
der Zukunft zu planende Projekte zum Thema "Metallische Verbundwerkstoffe" ein.
Dieses Forschungsgebiet ist auch weiterhin von strategischer Bedeutung am Institut.
Die im Rahmen des Projektes gewonnenen Erkenntnisse zur anwendungsgerechten
Optimierung von Verbundwerkstoffen tragen wesentlich zur Weiterführung der For-

schungsaktivitäten des Institutes auf dem Gebiet der Pulvermetallurgie und speziell der Verbundwerkstoffe bei. Sie werden später als Alt-Know-how die Grundlage für sich anschließende Industrieprojekte bzw. weiterer öffentlich geförderter Projekte und damit auch die Grundlage einer Verwertung durch die Vertragspartner des Institutes bilden.

Zusammenfassung der Verwertung:

- Dispergieren von CNF und Herstellung von homogenen Mischungen mit subµmskaligen Metallpulvern Anwendung und Übertragung auf andere Werkstoffsysteme
- pulvermetallurgische Herstellung von MMC mit hohen Gehalten an CNF bzw. Graphit – Übertragung auf andere Werkstoffsysteme
- Beeinflussung der Orientierung von CNF und Graphit und somit der Werkstoffeigenschaften durch Konsolidierung – Anwendung und Übertragung auf andere Werkstoffsysteme
- Beeinflussung von Grenzflächenreaktionen in Cu-MMC somit der Werkstoffeigenschaften durch Konsolidierung – wesentliche Erkenntnisse fließen direkt in weitere Werkstoffentwicklungen mit Cu- und anderen metallischen Systemen ein
- Bearbeitung von MMC über konventionelle Verfahren wie Drehen, Trennen und Schleifen Anwendung bei Proben- und Bauteilherstellung
- Publikation der Ergebnisse

#### 2.3. Fortschritte anderer Stellen

Im Projektzeitraum sind wenige Publikationen bekannt geworden, die ebenfalls Untersuchungen am System CuCNF bzw. Cu/Graphit durchgeführt haben, im Vergleich zu den Projektergebnissen sind die Eigenschaften vergleichbar oder schlechter. Wesentliche neue Erkenntnisse im Vergleich zum geschilderten Stand der Technik im Projektantrag wurden nicht registriert.

Bei der Durchführung des Projektes wurden regelmäßig Literaturrecherchen durchgeführt. Genutzt wurden Möglichkeiten im Internet (z.B. www.sciencedirect.de; IN-SPEC-Datenbank) sowie die Auswertung pulvermetallurgischer Zeitschriften (z.B. Metal Powder Report; Powder Metallurgy).

#### 2.4. Veröffentlichungen

In Absprache mit den Projektpartnern wurden folgende Veröffentlichungen auf nationaler und internationaler Ebene getätigt:

Weidmueller, H.; Weissgaerber, Th.; Hutsch, Th.; Huenert, R.; Schmitt, Th.; Mauthner, K.; Schulz-Harder, J.: Carbon-Nanofiber Reinforced Cu Composites by Powder Metallurgy for Thermal Management of Electronic Devices.- Materials Science Forum, Vols. 534-536 (2007), pp. 853-856. + Vortrag anlässlich der WorldPM2006, 24.-28.09.2006, Busan, Südkorea.

Weidmüller, H.; Schubert, Th.; Weißgärber, Th.: Einfluss einer Carbidbildung auf die thermischen Eigenschaften von Kupfer-Kohlenstoff-Verbundwerkstoffen.- Vortrag anlässlich des 16. Symposium Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde, 14.-16.03.2007, Universität Bremen.

Schubert, Th.; Weidmüller, H.; Weißgärber, Th.; Kieback, B.: Carbide formation in copper-carbon composites and its effect on thermal conductivity.- Proceedings of the 2007 International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials, PowderMet2007, May 13-16, MPIF/APMI Denver, compiled by J. Engquist and T.F. Murphy, FAPMI, Part 9, pp. 10-18.

Schubert, Th.; Ciupiński, Ł.; Morgiel, J.; Weidmüller, H.; Weissgärber, Th.; Kieback, B.: Kupfer-Verbundwerkstoffe für passive Kühlkörper in der Elektronik.- Proceedings of the Euro PM2007 Congress - EuroPM2007, Paper No. 587, 15-17 October 2007, Toulouse, France.

Schubert, Th.; Weidmüller, Th.; Weißgärber, Th.; Kieback, B.: Kupfer-Verbundwerkstoffe für passive Kühlkörper in der Elektronik.- Metall, 61. Jahrgang, 11/2007.

Weidmueller, H.; Weissgaerber, Th.; Schubert, Th.; Kieback, B.: Effect of Carbide Formation in Copper-Graphite Composites on Thermo-Physical Properties.- Proceedings of the International Conference Advanced Processing for Novel Functional Materials – APNFM, 23-25 January 2008, Dresden.

# **Schlussbericht**

der Firma Bodycote HIP GmbH Haag
als Teilprojekt im Rahmen des BMBF-Verbundprojektes
"Anwendung von Kohlenstoff-Nanofasern zur Herstellung von Verbundwerkstoffen für den Einsatz in der Mikrosystemtechnik" (CuCNF)

# **Projekttitel**

# Konsolidierung von Kohlenstoff-Nanofaser/Kupfer Verbundwerkstoffen durch Heißisostatisches Pressen

(Förderkennzeichen: 03X9000C)

# Gliederung

	3esc					

1.1.	Aufgabenstellung des Teilvornabens
1.2.	Voraussetzungen des Teilvorhabens
1.3.	Planung und Ablauf des Teilvorhabens
1.4.	Wissenschaftlicher und technischer Stand

- 1.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen
- 2. Vorstellung der Ergebnisse
- 2.1. Erzielte Ergebnisse des Teilprojektes
- 2.2. Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse
- 2.3. Fortschritte anderer Stellen
- 2.4. Veröffentlichungen

# Anlage Erfolgskontrollbericht

der Firma Bodycote HIP GmbH Haag

# 1. Beschreibung des Teilprojektes

# 1.1. Aufgabenstellung des Teilvorhabens

Die Aufgabe der Bodycote HIP GmbH (BC) in diesem Projekt besteht darin, die Cu-CNF-Pulvermischungen zu konsolidieren. Als angewandte Kompaktierungstechnologie erlaubt das HIP-Verfahren die vollständige Verdichtung von Mischungen mit hohen Faservolumenanteilen und isotroper Verteilung der Faserorientierung. Der letze Punkt kann entscheidend durch die Pulveraufbereitungsmethode, die Kapselfülltechnik sowie durch unterschiedliche Vorverdichtungsverfahren (CIP, Axialpressen) beeinflusst werden. So ist es möglich, die Faserorientierung von isotrop bis stark anisotrop einzustellen. Die in AP 3 des Hauptantrages hergestellten Pulver-Fasergemische wurden in AP 4 verdichtet.

Als die wichtigsten wissenschaftlichen und technischen Arbeitsziele wurden vor Projektbeginn folgende Punkte definiert:

- Konstruktion und Bau von Kapsel für Prüfproben aus den vorgepressten Cu-CN-Fasergemischen bzw. Cu-Grafit-Mischungen
- Ermittlung geeigneter HIP-Bedingungen
- Konstruktion von größeren Kapseln zur weiteren Konsolidierung und Herstellung von Near-Net-Shape Platten
- Fertigung von Verbund-Strukturen mittels HIP-Technologie
- Up-scaling der Pulver- und Mischungsherstellung sowie der Kompaktierungstechnologie
- Herstellung von Demonstratoren
- Wissenschaftlich-technische und ökonomische Bewertung

#### 1.2. Voraussetzungen des Teilvorhabens

Bodycote bietet dem Markt umfangreiche Dienstleistungen auf dem Gebiet der Pulvermetallurgie in Verbindung mit der HIP-Technik an. Der Werkstoff Kupfer wird dabei unter anderem in verschieden kommerziellen Anwendungen durch HIP mit anderen Metallen diffusionsverschweißt. Das IFAM hat die Dienstleistung von Bodycote bereits in früheren Projekten bei Bedarf genutzt. Es wurden Kapseln entworfen und gebaut, diese am IFAM mit Metall-Matrix-Verbundwerkstoffen (MMC) auf Cu-Basis gefüllt, bei Bodycote verschlossen und zum Schluss durch HIP verdichtet. Somit konnte auf eine reichhaltige Erfahrung mit Kupferwerkstoffen zurückgegriffen und das vorhandene Wissen für das Werkstoffsystem Cu/C genutzt und gezielt weiterentwickelt werden.

#### 1.3. Planung und Ablauf des Teilvorhabens

Die Projektplanung ist dem Abschnitt 1.3.4 des Projektantrags zu entnehmen. Auf Grund der schwierigen Herstellung und Verarbeitung von geeigneten Cu-Pulvern, der problematischen Anbindung der CN-Fasern und der niedrigen Verfügbarkeit ausreichender Mengen mussten die Versuche/Arbeiten von Bodycote in Abstimmung mit den anderen Projektpartnern auf das Verdichten von Probekapseln und die Fertigung einiger weniger größerer Kapseln zur Net-Shape-Herstellung von Platten für einen Laserdiodenkühler begrenzt werden.

#### 1.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand

Das Heiß-isostatische Pressen, kurz HIP genannt, ist ein Verfahren mit dem pulverförmige und massive Körper verdichtet, nachverdichtet oder verbunden werden. Verschiedene Verdichtungstechniken sind beim HIP möglich: Verdichten von Iosen Pulvern, Verdichten von Pulverpresslingen mit offener Porosität und Verdichten von Teilen mit geschlossener Porosität. Die HIP-Technologie findet Anwendung im Bereich des Nachverdichtens von Gussteilen, des Diffusionsverbindens und der Pulvermetallurgie. In dem Projekt wurden bei Bodycote bewährte Prozesse und Methoden zum Einsatz gebracht. Das angefügte Literaturverzeichnis enthält einige neuere Artikel zum Stand der HIP-Technik und ihren Anwendungen [1-3].

#### Literaturverzeichnis

- [1] H. V. Atkinson, B. A. Rickinson, Hot Isostatic Pressing. Kluwe Acad. Pub., Dordrecht/NL, 1991
- [2] H. V. Atkinson, S. Davies, Metallurgical and Materials Transactions A, 2000, vol. 31A, pp. 2981-3000
- [3] M. H. Bocanegra-Bernal, Journal of Materials Science, 2004, vol. 39, pp. 6399-6420.

#### 1.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Vorhaben ist als Verbundprojekt beantragt, bewilligt und durchgeführt worden. Die Regeln der Zusammenarbeit der Projektpartner werden durch einen separaten Kooperationsvertrag festgelegt. Weitere Stellen waren nicht beteiligt.

# 2. Vorstellung der Ergebnisse

# 2.1. Erzielte Ergebnisse des Teilprojektes (AP 4 des Projektantrages)

# 2.1.1. Ermittlung der Fertigungsbedingungen für Prüfproben

Verschiedenste Kapselkonstruktionen für die Herstellung von Prüfproben wurden zunächst entworfen und durch praktische Umsetzung evaluiert. Die Kapselkonstruktionen sind Tabelle 1 zu entnehmen. Ziel war es, eine möglichst gleichmäßige Schwindung der Kapsel beim HIP-Vorgang zu erreichen. Die Herausforderung bestand in dem hohen Schwindungsvermögen des Cu/CNF-Pulvers auf Grund seiner relativ geringen Klopf- bzw. Fülldichte. Unter solchen Bedingungen neigen die üblichen dünnwandigen Blechkapseln (2 mm Wanddicke) zum Knicken bzw. zur Faltenbildung. Dagegen lassen sich vor allem 2 Maßnahmen ins Feld führen: 1. Erhöhen der Wandstärke, 2. Absenken des HIP-Startdrucks. Beide Maßnahmen wurden im Laufe des Projektes umgesetzt.

Tabelle 1: Kapselkonstruktionen

Nr.	Maße in mm	Skizze	Bemerkung
1	Rohr 30 x 4 Boden 22 x 4 Deckel 22 x 4		Boden ist zu dünn und reißt durch den hohen Druck in Verbindung mit dem großen Schrumpf ein
2	Rohr 30 x 4 Boden 22 x 10 Deckel 22 x 10		Die Schweißnaht hält der Belastung nicht stand
3	Rohr 30 x 4 Boden 22 x 10 Deckel 22 x 10 Boden als 4 x 4 Kehlnaht		Schweißnaht hält
4	Rohr 30 x 4 Boden 22 x 10 Deckel 22 x 10 Boden und Deckel als 4 x 4 Kehlnaht		Schweißnaht hält

Die Versuche zeigten, dass Variante 4 die niedrigste Ausfallquote hat und daher Anwendung für die Herstellung aller weiteren Prüfproben-Kapseln fand.

Ein Längen zu Durchmesser-Verhältnis von 2:1 eignete sich besonders gut, um nahezu runde Proben zu erzeugen. Eine heiß isostatisch gepresste Kapsel zeigt Abbildung 1.



Abbildung 1: repräsentative Kapsel nach HIP

Die Minimierung von Ausschuss bei der Herstellung der Prüfprobe-Kapseln konnte durch eine konsequente Heißentgasung aller Kapseln, durch die Optimierung der Schweißparameter sowie die konstruktive Änderung des Kapseldeckels erzielt werden. Der Fertigungsablauf lässt sich wie folgt beschreiben:

Die Kapsel wird aus Boden- und Deckelblech sowie einem Rohr, welches als Mantel dient, zusammengesetzt (geheftet und der Boden in das Rohr geschweißt). Der Deckel besteht aus zwei Teilen. Nach dem Befüllen der Kapsel durch das IFAM-Dresden wird dort der erste Deckel eingepresst. Nach dem Heißentgasen bei Bodycote wird der Deckelbereich noch einmal gereinigt und dann der zweite Deckel aufgeschweißt. Durch die Reinigung wird sichergestellt, dass kein Kupfer in das Schweißbad gelangen kann. Dies sorgt für eine deutliche Verbesserung der Schweißbarkeit und somit zur Null-Fehler Produktion.

# 2.1.2. Ermittlung von geeigneten HIP-Bedingungen

Die ersten HIP-Parameter (Nr.1, Tabelle 2) wurden vom IFAM-Dresden vorgeschlagen und von uns mit aktuellen HIP-Parametern von Cu-Werkstoffen verglichen und für machbar befunden. Da der gewünschte Druck von 200 MPa nur auf der kleinsten Anlage von Bodycote aufgebracht werden kann, wurde zur zweiten Versuchsreihe der Druck auf 100 MPa abgesenkt. Um den Kapselwerkstoff zu schonen, wurden die HIP Parameter bei der dritten Versuchsreihe noch einmal abgeändert.

Der Parametersatz 3 hat sich bei dieser Versuchsreihe als der Beste erwiesen. Um eine mögliche Kostenreduktion für den Fall der Serienproduktion vornehmen zu können, wurden eine Feinabstimmung der HIP-Parameter vorgenommen. Parametersatz 2 in Tabelle 3 wurde so variabel gewählt, dass das Material auch als Beiladung zu Standardzyklen auf fünf verschiedenen HIP-Anlagen verdichtet werden könnte.

Tabelle 2: HIP-Parameter

Nr.	Aufheizen	Halten 1	Aufheizen	Halten 2	Abheizen	Bemerkung
	T∱in		T∱in		T↓in	
	K/min		K/min		K/min	
				900 °C		Belastung zu
1	4			200 MPa	10	hoch für die
				180 min		Kapseln
				900 °C		Hohe Belastung
2	4			100 MPa	10	für die Kapseln
			180 min		iui uie Napseiii	
		500 °C		900 °C		Belastung zu
3	4		4	100 MPa	10	Beginn des
3		60 min		180 min	10	Zyklus nicht so
		00 111111		100 11111		hoch

Tabelle 3: HIP-Parameter (Fortsetzung)

Nr.	Aufheizen	Halten 1	Aufheizen	Halten 2	Abheizen	
	T∱in		T <sub>↑</sub> in K/min		T↓in K/min	
	K/min					
		500 °C		900 °C		
1	4	5 MPa	4	100 MPa	10	
		60 min		180 min		
		500 °C		925°C - 975 °C		
2	4	5 - 40 MPa	4	100 MPa	10	
		60 min		180 min		

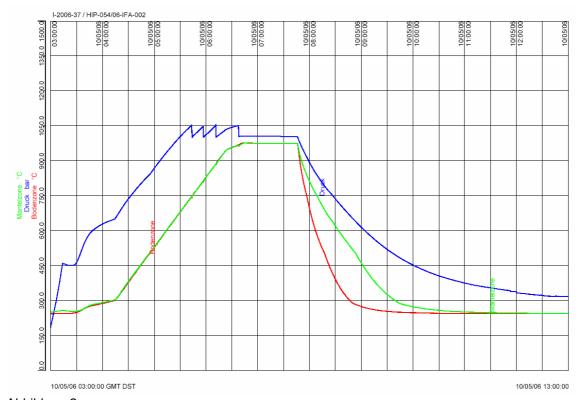


Abbildung 2: Zyklusaufzeichnung für einen Zyklus mit HIP-Temperatur 975 °C, 60 min Haltezeit und 100 MPa Druck.

Auf Grund von Ergebnissen, welche das IFAM-Dresden an den Prüfproben ermittelte, wurde eine weitere Absenkung der Haltezeit auf 60 Minuten vorgenommen. Diese führte, wie weitere Versuche zeigten, ebenso zu einer ausreichenden Verdichtung des Probematerials. Die HIP-Temperatur von 975 °C wird als optimal angesehen. Abbildung 2 gibt den für die Prüfproben standardisierten HIP-Zyklus wieder.

Weiter wurde versucht durch Erschmelzen der Matrix-Komponente (Cu-Pulver) unter Druck (Flüssig-Phasen-HIP) eine Anbindung der CN-Fasern zu erzielen. Versuche mit Heiß isostatischem Pressen im Temperaturbereich von flüssigen Cu (1100 °C, 100 MPa, 30 min) führten allerdings zu keinem positivem Ergebnis. (s. dazu auch Abschlussbericht der anderen Projektpartner)

# 2.1.3. Konstruktion von größeren Kapseln

Das langfristige Ziel des Projektes ist die wirtschaftliche Herstellung von Kühlplatten aus dem Verbundwerkstoff. Daher wurden größere Kapseln konzipiert und in das Versuchsprogramm aufgenommen.

Abweichend vom Arbeitsplan (s. Einzelantrag Bodycote, Absatz 2.2.1.c)) wurden drei Vierkantkapseln mit den Abmessungen 30 x 30 x 100 mm konstruiert und gefertigt. An diesem Material wurden Walzversuche durchgeführt, um den Verbundwerkstoff noch besser zu verdichten und eine Textur einbringen zu können.

Auf Grund der sehr geringen Klopfdichten (s. Tabelle 4) der Cu-CNF- und Cu-Grafit-Pulver gestaltete sich die Kapselauslegung als schwierig. Üblicherweise sind für die pulvermetallurgische Verarbeitung von metallischen Pulvern durch HIP Klopfdichten ≥ 60 % der theoretischen Dichte erforderlich. Durch konstruktive Maßnahmen, wie Verwendung von Bördelnähten und leichtes Vorverdichten der Pulver konnten Kapseln gefertigt werden, die den HIP-Prozess mit seinem hohen allseitig wirkenden Druck unter starker plastischer Deformation überstanden, siehe Abbildung 3 und 4.



Abbildung 3: Kapseln vor HIP



Abbildung 4: Kapseln nach HIP

Tabelle 4: Klopfdichte der Pulver (bezogen auf die theoretische Dichte)

Pulver	Klopfdichte [in %]				
Cu-CNF	25				
Cu-Grafit	21				

Das anschließende Entkapseln sowie die mechanischen Bearbeitung des Verbundmaterials zu kleinen Walzrohlingen war aufgrund der stark eingefallenen Kapsel nur mit hohem Materialverlust möglich. Daher wurde den Projektpartnern vorgeschlagen in weiterführenden Versuchen mit kalt-isostatisch Presslingen bzw. Heißpresslingen zu arbeiten.

Aus diesem Rohmaterial wurden am IFAM-Dresden Walzrohlinge hergestellt, weitere Ergebnisse aus diesem Versuch sind den Ausführungen des Projektpartners zu entnehmen.

# 2.1.4. Net-Shape Herstellung von Platten sowie Fertigung von Verbund-Strukturen mittels HIP-Technologie

Alternativ zu der Herstellung von Rohmaterial für die Plattenfertigung für Laserdiodenkühler wurde ein Sandwichaufbau aus mehreren Cu-Platten mit Cu-C-Presslingen bzw. Sandwichaufbau aus Cu-Platten mit Cu-C-Pulverschüttungen gefertigt.

Der schematische Aufbau der ersten Sandwich-Verbund-Kapsel ist der Abbildung 5 zu entnehmen.

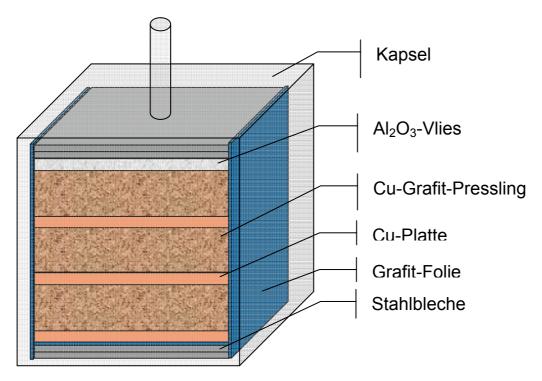


Abbildung 5: Kapselaufbau einer Sandwich-Verbund-Kapsel

Um eine Verbindung zwischen Kapsel und Cu-Material auszuschließen und das heiß isostatisch gepresste Material leichter Entkapseln zu können, wurden die Kapselinnenflächen mit Grafitfolie bzw. dünnem Aluminiumoxidvlies ausgekleidet. Gearbeitet wurde in zwei Durchgängen, um das Gelernte im zweiten Lauf bereits bei der Kapselung mit einfließen lassen zu können.

Abbildung 6 zeigt die heiß isostatisch gepresste Kapsel. Die einzelnen Cu-C-Presslinge sowie die Cu-Platte sind deutlich zu erkennen.

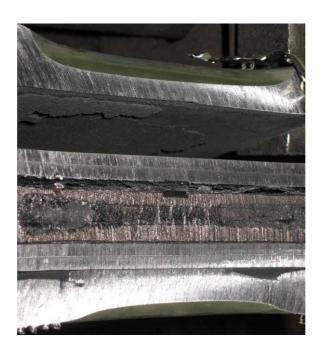


Abbildung 6: heiß isostatisch gepresste Kapsel beim Entkapseln

Da bei der ersten Kapsel Cu-C-Presslinge verwendet wurden, trat an diesen Platten kaum Verzug auf. Die spätere Bearbeitung stellte sich jedoch als problematisch dar (s. auch Abschlussbericht des Projektpartners curamik), da keine Trennmittel zwischen den einzelnen Ebenen eingesetzt wurden.

Dies wurde bei der zweiten Sandwich-Verdund-Kapsel berücksichtigt. An dieser Kapsel wurde die Eignung zweier Trennmittel (Aluminiumoxidvlies und Grafit-Folie) getestet. Abbildung 7 zeigt den schematischen Aufbau der Kapsel und Abbildung 8 die heiß isostatisch gepresste Kapsel.

Auch wurden zwischen die einzelnen Ebenen mit den Pulverschüttungen Bleche gelegt, um eine stärkere Verdichtung in senkrechter als in horizontaler Richtung zu erzielen.

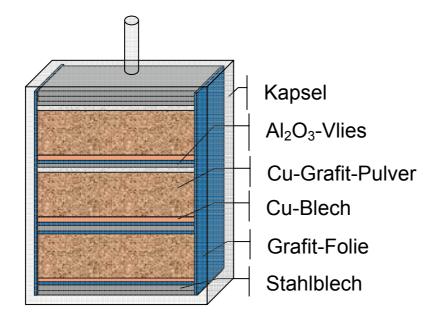


Abbildung 7: Aufbau der zweiten Sandwich-Verbund-Kapsel



Abbildung 8: zweite heiß isostatisch gepresste Sandwich-Verbund-Kapsel

Aufgrund der losen Pulverschüttung und der niedrigen Klopfdichte des Cu-C-Pulvers schrumpfte die Kapsel stark und ungleichmäßig. Die verwendeten Bleche zwischen den Ebenen konnten die ungleichmäßige Verformung nicht auffangen und wurden ebenfall deformiert. Die plattenähnlichen Strukturen konnten sowohl bei Verwendung des Trennmittels Grafit als auch bei Verwendung von Aluminiumoxid leicht aus der Kapsel entnommen werden. Beide Trennmittel werden daher für diese Verwendung als geeignet angesehen. Von der Verwendung von losem Pulver zur Herstellung von Cu- Cu-C-Verbund-Platten wird abgeraten, da die Schichtstärke der Pulverschicht durch die Deformation sehr ungleichmäßig und nicht Ziel führend ist.

# 2.2. Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Es konnte gezeigt werden, dass das Heiß-Isostatische Pressen ein geeignetes Verfahren ist, um die Cu-CNF- bzw. Cu-C-Mischungen vollständig zu verdichten. Damit konnte eine der notwendigen, aber allein nicht hinreichenden Randbedingungen für das Gelingen des Projektes erfüllt werden. Die Versuchsergebnisse zeigen weiter, dass endkonturnahe Kühlplatten unter Verwendung von vorgeformten Presslingen grundsätzlich gefertigt werden können. Dennoch hängt ein möglicher Nutzen vor allem davon ab, dass der neue Verbundwerkstoff Cu-CNF die geforderten technischphysikalischen Eigenschaften erreicht. Diese weitere notwendige Bedingung konnte im Rahmen des vorliegenden Projektes noch nicht erfüllt werden, wie aus den Berichten der anderen Projektpartner hervorgeht. Weitere Entwicklungsarbeiten sind erforderlich, um diese Aufgabe zu lösen. Somit ist ein konkreter Nutzen zurzeit nicht absehbar.

#### 2.3. Fortschritte anderer Stellen

Die Fortschritte der anderen Projektpartner sind den jeweiligen Projektberichten zu entnehmen. Arbeiten weiterer Stellen im Hinblick auf die Ziele des vorliegenden Teilprojektes sind nicht bekannt.

#### 2.4. Veröffentlichungen

Eine Veröffentlichung der seitens Bodycote erbrachten Ergebnisse ist im Rahmen des Gesamtprojektes vorgesehen und soll mit den anderen Projektpartnern abgestimmt werden. Eigene Veröffentlichungen zum Teilprojekt liegen nicht vor und sind auch nicht geplant.

# **Schlussbericht**

der Firma curamik<sup>®</sup> electronics gmbh Eschenbach als Teilprojekt im Rahmen des BMBF-Verbundprojektes "Anwendung von Kohlenstoff-Nanofasern zur Herstellung von Verbundwerkstoffen für den Einsatz in der Mikrosystemtechnik" (CuCNF)

# <u>Projekttitel</u>

Herstellungstechnologie von Kohlenstoff-Nanofasern, Entwicklung von Kohlenstoff-Nanofaser/Kupfer Verbundwerkstoffen und deren Fügetechnologie (Förderkennzeichen: 03X9000A)

# Gliederung

- 1. Aufgabenstellung
- 2. Ergebnisse und Diskussion
- 3. Zusammenfassung

Anlage Erfolgskontrollbericht der Firma curamik® electronics gmbh Eschenbach

# 1. Aufgabenstellung

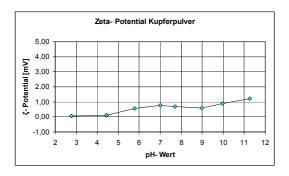
Die Aufgaben der Firma curamik konzentrierten sich auf werkstoff- und verfahrenstechnische Aspekte sowie auf die Herstellung von Ausgangswerkstoffen (Nanofasern) und Untersuchungen an Ausgangswerkstoffen, Werkstoff- und Bauteilproben. Die Herstellung, Modifizierung und verfahrenstechnische Weiterentwicklung der Herstellung von Nanofasern stellt die Hauptaufgabe in diesem Projekt dar. Daran schließen Verfahren zur nasschemischen Beschichtung der Fasern mit Kupfer und andere Beschichtungsverfahren mit reaktiven Elementen an, um eine Anbindung an die Kupfermatrix zu gewährleisten. Weitere Untersuchungen sind die elektrolytische Abscheidung von Kupfer auf und in vernetzten C-Nanofaser-Vorformen. Ein wichtiger Aspekt ist die Konsolidierung der Pulvermischungen. Hierzu wurden Verfahren zum Verdichten durch heißisostatisches Pressen und druckloses Sintern untersucht. Alternativ zu den klassischen Mischverfahren wurden Versuche auf Basis der Gasdruckinfiltration von C-Nanofaser-Vorformen mit verschiedenen Kupfer-Legierungen durchgeführt. Bei den Fügetechnologien bestand das Ziel, die Anwendbarkeit unterschiedlicher Fügetechnologien für die Verbindung des CuCNF-Materials mit DCB-Substraten und Mikrokanalkühlern zu betrachten. So müssen z.B. für die Herstellung von Kühlern Folien aus Cu-CNF gefügt werden. Eine weitere Aufgabenstellung ist die Entwicklung von Bearbeitungstechnolgien, mit denen eine wirtschaftliche Herstellung der verschiedenen Bauteilgeometrien für die unterschiedlichsten Anwendungsfälle sicher gestellt werden kann. Hierzu zählen Verfahren wie das chemisches Ätzen, Fräsen, Läppen und das Diamantfräsen. Als letzte sind hier die Beschichtungstechnologien genannt, die sowohl innerhalb der Fertigungskette als auch für das fertige Bauteil eine wichtige Rolle spielen.

# 2. Ergebnisse und Diskussion

Die Herstellung von Mischungen aus Cu-Pulver und C-Nanofasern erwies sich anfänglich als schwierig, da sich sehr leicht Agglomerate bildeten, bzw. die von Electrovac bereitgestellten C-Nanofasern sich nur mäßig Desagglomerieren ließen. Aus der Literatur ist bekannt, dass Oberflächenladungen von Teilchen die Dispergierfähigkeit beeinflussen können. Zur Untersuchung der Ausgangssituation wurden die Zeta-Potentiale des Cu-Pulvers (Ultrafeines Kupferpulver Microtronic 120 der Firma ecka granules) sowie der C-Nanofasern (HHT C-Nanofasern der Firma Electrovac) mittels DT-1200 (elektroakustische Methode) an der FH-Nürnberg FB Werkstofftechnik bestimmt. (Abb. 1)

Es konnte weder bei Kupferpulver noch bei CNF, über den gesamten untersuchten pH-Bereich (pH2-pH12) ein nennenswertes Zeta-Potential festgestellt werden.

Zur Verbesserung der Dispergierfähigkeit der C-Nanofasern (HHT Carbon Nanofasern der Firma Electrovac) wurden diese an der GSO-FH in Nürnberg (FB Werkstofftechnik) mit einer HNO3 / H2SO4 Lösung funktionalisiert.



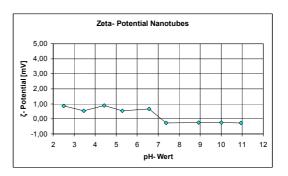
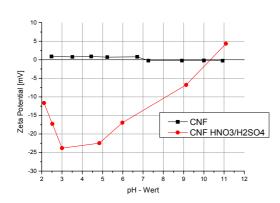


Abb. 1: Zeta-Potentiale von Kupferpulver und C-Nanotubes

Es konnte eine deutliche Erhöhung des Zeta-Potentials und somit eine Verringerung der Agglomerationsneigung der C-Nanofasern, über den gesamten untersuchten pH-Bereich (pH 2 -pH 12) und ein relativ starkes Zeta-Potential von –25 mV im Bereich von pH 3 – 4 festgestellt werden. Versuche mit Rußen zeigten, dass die Verwendung reiner HNO3 zur Funktionalisierung zu noch stärkeren Verbesserungen des Zetapotentials führt. (Abb. 2)



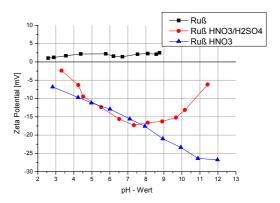


Abb. 2: Zeta-Potentiale von Funktionalisierten C-Nanotubes und Ruß

Auf Grund der Verschiebungen während der Projektlaufzeit von den CNF zu Graphiten wurden diese Ansätze zurückgestellt.

Im Rahmen dieses Projektes wurde die Gasdruckinfiltration als mögliche Variante bzw. als Vergleich für die Herstellung von CNF-Composites angewendet. Hierzu wurde eine vorhandene Anlage für Al-Infiltrationen benutzt.

Wegen des relativ hohen Kupferschmelzpunktes (1083°C) wurden zunächst Untersuchungen mittels Kupfer-Silber-Legierungen (780°C) durchgeführt. In Abbildung 3 ist die Gasdruckinfiltration schematisch dargestellt.

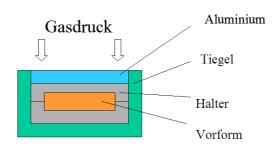
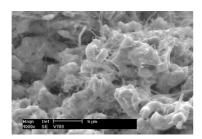


Abb. 3: Schematische Darstellung der Gasdruckinfiltration

Ein wesentlicher Punkt bei der Herstellung von Composites ist das Vorliegen geeigneter Vorformen. Diese müssen zwei Forderungen erfüllen: erstens eine gewisse Porosität aufweisen, zwischen 50 und 80 Volumensprozent und zweitens trotz dieser Porosität bzw. Hohlräume noch eine genügend hohe Festigkeit besitzen, damit bei der unter Druck erfolgten Imprägnierung die Form stabil bleibt und nicht zusammenbricht.

In ersten Versuchen wurde Kupferpulver der Bezeichnungen MT70, MT100 und MT120 vom Partner Ecka granulate MicroMet GmbH mittels einem Hochgeschwindigkeitsmischer mit den Fasern vermischt. Die mittleren Korngrößen der verwendeten Kupferpulver betrugen 0,27 µm, 0,41 µm und 0,81 µm. Die so hergestellten Mischungen wurden dann mit 2 to verpresst und gesintert. Die erhaltenen Teile zeigten nur geringe Festigkeit, was auf eine schlechte Anbindung hinweist. Gesinterte Teile wurden zusätzlich mit AgCu(28) - Legierung infiltriert. Auch hier zeigte sich, dass die Fasern nicht benetzt werden und dass vorliegende Faseragglomerate nicht von der metallischen Phase durchdrungen werden (Abb. 4). Diese Schlußfolgerungen wurden auch durch CTE-Messungen bestätigt. In beiden Fällen wurde ein thermischer Ausdehnungskoeffizienten von etwa 16 x 10-6/K gemessen, also etwa den Wert von Kupfer.



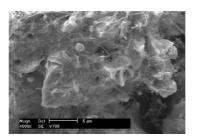


Abb. 4 : REM – Aufnahmen von gesinterten Cu / CNF Material zusätzlich mit AgCu(28) infiltriert

Des weiteren wurde auch versucht, CuCNF-Preßlinge, hergestellt von IFAM, mittels AgCu-Legierung zu infiltrieren, was nicht möglich war. EDX-Untersuchungen der CuCNF-Preßlinge nach der Infiltration zeigen, dass kein Infiltrationsmetall in den Preßling eingedrungen ist, da kein Silber nachgewiesen werden konnte (Abb. 5).

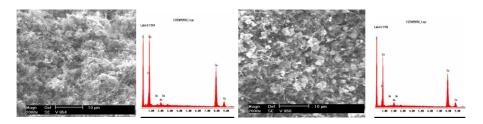


Abb. 5: REM- und EDX-Aufnahmen der CuCNF-Preßlinge nach der Infiltration mit AgCu(28).

Parallel dazu wurde poröses Graphitmaterial, welches auch für die Aluminium-Graphit Composites verwendet wird, mit AgCu(28)-Legierung infiltriert. Dies zeigt eindeutig, dass hier unterschiedliche physikalische Gegebenheiten vorliegen wie Oberfläche und Größe der Oberfläche.

Aufgrund der schlechten Benetzung zwischen CNF-Material, also Kohlenstoff und Kupfer, dürfte es nicht möglich sein, flüssige AgCu-Legierung bzw. flüssiges Kupfer in innigen Kontakt mit dem CNF-Material zu bringen.

Da weiterhin festgestellt wurde, dass auch Aluminium nicht in eine Vorform aus CNF-Fasern hinein zu infiltrieren ist, aber andere Graphitmaterialien wie Flocken oder poröses Material infiltrierbar sind, lässt dies den Schluss zu, dass hier zusätzlich durch die Nano-Dimension die zu benetzende Oberfläche so stark zunimmt, dass die Nano-Fasern wie eine Wand wirken und die Abstoßung so groß wird, dass das flüssige Metall nicht zwischen die einzelnen Fasern gelangen kann.

Um den Einfluß der Nano-Dimension auszuschließen, wurden vorab Benetzungsversuche mit gröberen, unterschiedlichen kohlenstoffhältigen Materialien durchgeführt. Verwendet wurden grobe SiC-Pulver (70  $\mu$ m), grobe Graphitflocken (300  $\mu$ m), Kohlenstoff-Kurzfasern sowie eine mittels CVD verstärkte Nano-Fasern.

Da bekannt ist, dass flüssiges Cu bzw. AgCu(28) Kohlenstoff nicht benetzt, wurde versucht das Metall über diverse Anbindungsreaktionen in Kontakt mit dem Kohlenstoff zu bringen.

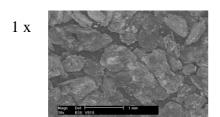
Dieses Problem sollte durch Verwendung von Kupfersalzen bzw. einwertigen Kupferoxiden gelöst werden.

Als Kupfersalz wurde Kupferacetat verwendet, welches über das Acetat an den Kohlenstoff anbinden kann (Energie-Minimierung). Das Kupferacetat wurde in Wasser gelöst, mit den Nano-Fasern vermischt und anschließend getrocknet.

Die verwendeten einwertigen Kupferoxide hingegen sollten eine Anbindung über den Sauerstoff ermöglichen (Reduktionsreaktion) und wurden direkt trocken mit den Na-

no-Fasern vermischt. In beiden Systemen wurde dann die Kupferverbindung unter reduzierenden Bedingungen zu reinem Kupfer umgewandelt.

Da die Beschichtung über das Acetat sehr oft wiederholt werden musste um eine nennenswerte Beschichtung zur erhalten, wurden diese Versuche abgebrochen (Abb. 6).



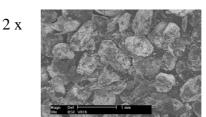
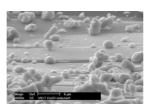
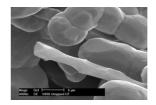


Abb. 6: Graphitflocken beschichtet mit Cu über das Cu-Acetat

Die Versuche mit dem einwertigen Kupferoxid wurden zusätzlich mit obigen Graphitmaterialien durchgeführt um bessere Vergleichsmöglichkeiten zu erhalten. Es zeigte sich, dass das Kupferoxid mit dem Kohlenstoff zu reinem Kupfer reagiert und dadurch das Kupfer sehr nahe an den Kohlenstoff herankommt (Abb.7).







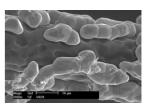


Abb. 7: REM – Aufnahmen von den 4 verschiedenen kohlenstoffhältigen Materialien (SiC, C-Flocke, C-Kurzfaser, CVD verstärkte Faser) belegt mit Cu aus dem Reduktionsprozeß

Anschließende Versuche mit Nano-Fasern und Cu2O-Pulver zeigten ein ähnliches Ergebnis. Kupfer und Fasern sind zwar innig vermischt, doch konnte keine Benetzung erzeugt werden, wie die kugelförmige Ausbildung des Kupfers zeigt (Abb. 8).



Abb. 8: Nano-Fasern zwischen Cu-Kugeln, erzeugt aus Cu<sub>2</sub>O durch Reduktion

Dagegen dringt die Legierung sehr wohl in die Poren des ursprünglichen Graphitmateriales, ohne zusätzliche Vorbehandlung zur Verbesserung der Benetzungseigenschaften. (Abb. 9)

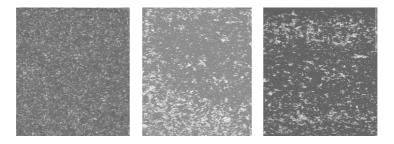


Abb. 9: poröses Graphitmaterial infiltriert mit AlSi7Mg, mit AgCu(28) und mit Cu

Die thermische Ausdehnung sowie die Wärmeleitung wurden bestimmt und weisen auf eine entsprechende Anbindung hin (Abb. 10). Inwiefern diese Anbindung zwischen Graphit und AgCu auch weiteren thermischen Behandlungen widersteht, wurde nicht geklärt.

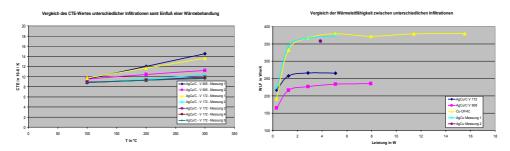


Abb. 10: thermische Ausdehnung und Wärmeleitfähigkeit von Graphitmaterial infiltriert mit AgCu

Nachdem gezeigt werden konnte, dass es möglich ist AgCu zu infiltrieren, wurden der Infiltrationsaufbau, die Parameter und die Vorgangsweise für die Kupfer-Infiltration adaptiert.

Wie bei der AgCu-Legierung, wurde poröses Graphit und Graphitflocken mit Cu infiltriert Zusätzlich wurde eine Cu(Cr)-Legierung getestet, um eine Anbindung über eine Chromkarbid -Reaktion zu bewirken. Des weiteren wurde auch ein nicht reaktives, aber benetzendes System dazugenommen, nämlich W mit Cu.

Alle Cu-Materialien ergaben schlechte Werte für die thermische Ausdehnung und die Wärmeleitfähigkeit und weisen damit auf eine schlechte Benetzung hin. Die Cu(Cr)-Legierung konnte nicht überzeugen. Möglicherweise ist die Kontaktzeit während der Infiltration zu kurz, damit die Karbidbildung wirksam wird. Zusätzlich wurde nochmals das System Graphit / Al als Vergleich dazugenommen (Abb. 11).

Weitere Untersuchungen ergaben, dass Kupfer das Molybdänkarbid recht gut benetzt.

Gemäß den Literaturangaben besitzt Molybdänkarbid einen sehr niedrigen Benetzungswinkel gegen über Kupfer und hat keine Löslichkeit im Kupfer. Versuche mit diesem System zeigen sehr positive Ergebnisse. Wie aus der Abbildung 12 ersicht-

lich, benetzt das Kupfer die mit Molybdänkarbid beschichtete Graphitoberfläche hervorragend.

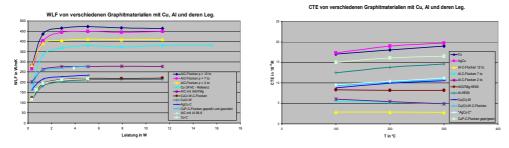
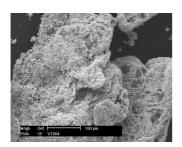


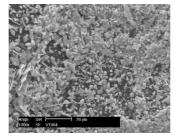
Abb. 11: Wärmeleitfähigkeit und thermische Ausdehnung von Graphitmaterial infiltriert mit AlSi7Mg, Cu(Cr) und Cu



Abb. 12: Vergleich der Benetzung von Graphit mit Cu mit/ohne Mo₂C-Beschichtung

Es wurde dann ein Verfahren entwickelt um Graphitflocken mit Molybdänkarbid zu beschichten (Abb. 13).





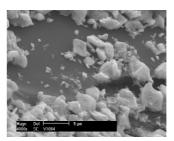


Abb. 13: REM – Aufnahmen von mit Mo<sub>2</sub>C beschichteten Graphitflocken

Preßlinge, hergestellt aus Graphitflocken mit Molybdänkarbid beschichtet, lassen sich anschließend ohne Probleme infiltrieren wie die Messwerte der thermischen Ausdehnung und der Wärmeleitfähigkeit zeigen (Abb. 14).

Die Wärmeleitfähigkeit von entsprechend hergestellten Proben wurden zusätzlich beim IFAM gemessen mittels der Laser-Flash-Methode zwecks Vergleich mit der hier verwendeten Wärmedurchfluss-Methode. Es konnten ähnliche Werte ermittelt werden von etwa 500 W/mK bei einem Graphitflockenanteil von 49 Volums-%, 11 Volums-% Mo2C und 40 Volums-% Cu . Ein wesentliches Problem bei der Berechnung der Volumsanteile aus den Gewichtsanteilen ist die Dichteungenauigkeit von Mo2C

(8,2-9,2 g/cm3) und von den Graphitflocken (1,5-3,5 g/cm3). Für diese Berechnungen wurde für Mo2C eine Dichte von 9,18 und für die Flocken von 2,5 g/cm3 angenommen.

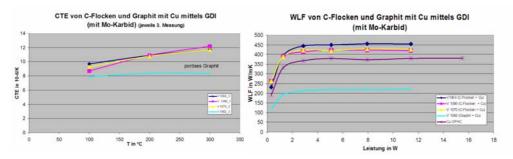


Abb. 14: Thermische Ausdehnung und Wärmeleitfähigkeit von mit  $Mo_2C$  beschichteten Graphitflocken-Preßlingen infiltriert mit Cu

Auch die gemessenen mechanischen Werte (Abb. 15) deuten auf eine gute Anbindung zwischen den Graphitflocken und dem Kupfer. Es konnten Biegefestigkeiten von bis zu 115 MPa gemessen werden, obschon die einzelnen Verfahrensschritte noch nicht optimiert waren.

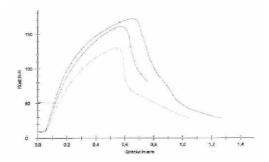


Abb. 15: Kraft / Weg - Verlauf von mit Mo2C beschichteten Graphitflocken-Preßlingen infiltriert mit Cu

Neben der eigentlichen Materialentwicklung ist für die Herstellung von Bauteilen mit einer definierten Geometrie eine Bearbeitung des Verbundwerkstoffes notwendig, da dieser nicht direkt in der endgültigen Bauteilgeometrie hergestellt werden kann. Für alle untersuchten CuCNF und CuC Werkstoffe können die mechanischen Bearbeitungsverfahren wie z.B. Sägen, Fräsen, Drehen, Bohren und das Ultrapräzisionsverfahren Diamantfräsen problemlos verwendet werden.

Für kleine Bauteile, wie z.B. Submounts für Laserdiodenanwendungen, mit einer Größe von 11 x 3 x 0,3 mm³, ist das Drahterodieren untersucht worden. Dieser Arbeitsgang ermöglicht die Herstellung von dünnen Scheiben ohne großen Materialverlust. Grundsätzlich ist dieses Verfahren für diese Materialien geeignet. Bei CuCNF (40%CNF) konnte eine sehr gute Bearbeitbarkeit beobachtet werden. Das CuC (60%Graphit) Material konnte prinzipiell auch mit diesem Verfahren bearbeitet werden, zeigte aber eine deutlich größere Rauheit bzw. Welligkeit (>30 µm). Dieses Ver-

halten ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf die vergleichsweise großen Graphitlamellen im Werkstoff zurückzuführen und ist zusätzlich noch von der Graphitorientierung abhängig. (Abb. 16)



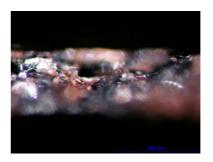


Abb. 16: Bruchflächen an einem 400 µm dicken Submout mit vertikaler bzw. horizontaler Graphitorientierung

Ein Material mit gleichem CNF bzw. Graphitanteil stand für eine direkte Vergleichsuntersuchung nicht zur Verfügung. Die größere Rauheit bzw. Welligkeit muss mit einem nachfolgenden Diamantfrässchritt minimiert werden.

Für die Herstellung von fertigen Bauteilen sind neben der eigentlichen Bearbeitung auch Beschichtungsprozesse in den unterschiedlichen Fertigungsstufen notwendig. Hierfür wurden das Vernickeln als auch das Verkupfern untersucht. Das Vernickeln wurde in einem chemischen Prozess durchgeführt. Beim Verkupfern zeigte sich, dass vor einer galvanischen Beschichtung erst eine dünne chemisch abgeschiedene Kupferschicht notwendig ist. Die galvanische Verkupferung ist notwendig, um in einer vertretbaren Zeit ca. 20 µm Cu abzuscheiden. Diese Oberfläche wird dann nachträglich durch das Diamantfräsen auf eine Ebenheit von wenigen µm gebracht, ohne erneut das Kernmaterial anzuschneiden. Die nach der Beschichtung erreichten Oberflächengüten hängen sehr stark vom Kernmaterial ab. Insbesondere beim CuC-Material war eine starke Abhängigkeit von der Graphitorientierung zu beobachten. Das Hauptproblem einer nasschemischen Beschichtung zeigt sich aber erst bei einer Erwärmung (z.B. Lötprozess) der Probe. (Abb. 17)



Abb. 17: Blasenbildung bei Erwärmung der Probe auf Grund von Wassereinschlüssen

Die Ursache ist in der Restporosität des Verbundwerkstoffes zu suchen, die sich insbesondere in Graphitclustern und zwischen den Graphitlamellen befindet. (Abb. 18)

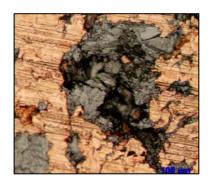




Abb. 18: Poren in Graphitclustern und zwischen Graphitlamellen

Dieses Verhalten macht eine nasschemische Beschichtung unmöglich.

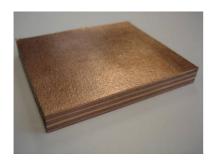
Für eine Herstellung von Laserdiodenkühlern aus CuCNF oder CuC wurde das chemische Ätzen von CuC-Werkstoffen untersucht. Dieses Verfahren wird bei aktuellen Produkten auf der Basis von Kupferfolien eingesetzt. Es konnten maximale Ätztiefen von 100 µm erreicht werden. Diese Ätztiefe ist für die bekannten Anwendungen nicht ausreichend. Die Ursache liegt in dem hohen Anteil an Graphit, das sich mit klassischen Ätzverfahren nicht ätzen lässt. In den folgenden Abbilungen ist ein 500 µm breiter "Ätzgraben" dargestellt.





Abb. 19: Ätzgraben im CuC60-Werkstoff in der Draufsicht und in der Seitenansicht

Im Bereich der Fügetechnologien wurde ein Cu-CuC-Sandwichaufbau (Abb. 20) realisiert und bezüglich der Belastbarkeit untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass bei einer Zugbelastung die Verbindung Cu-CuC eine größere Haftfestigkeit besitzt als das Kernmaterial selbst.



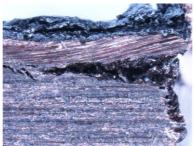




Abb. 20: Cu-CuC-Sandwich (links), Riss nach Zugbelastung (Mitte), Rissfläche (rechts)

Des Weiteren wurden kleinere Proben (ca. 60 x 10 mm² und 10 x 10 mm²) zugeschnitten, die einem Temperaturwechseltest unterzogen wurden. Es wurden jeweils 500 Temperaturzyklen von –40°C/125°C und –55°C/150°C bei einer Haltezeit von jeweils 15 min durchgeführt. Dabei traten keine Delaminationen oder andere sichtbar Fehler auf. Mit dieser Untersuchung konnte gezeigt werden, das sowohl die innere Festigkeit im Material als auch die Anbindung zu einer aufgehippten Kupferdecklage bei diesen Bedingungen ausreichend ist.

# 3. Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Projektes wurde das für die Herstellung von Aluminium - Composit verwendete Verfahren zur Herstellung von Kupfer – Kohlenstoff Composit weiterentwickelt.

Um dieses auf einer Flüssigphase basierenden Herstellung anwenden zu können, musste zuerst die Benetzungsinkompatibilität zwischen flüssigem Kupfer und Kohlenstoff überwunden werden.

Das neue Compositherstellverfahren besteht dabei aus folgenden zwei wesentlichen Schritten:

- 1. der Erzeugung einer benetzenden Schicht auf dem Graphitmaterial und
- 2. der Verfahrensweiterentwicklung des gesamten Vorganges bis zum infiltrierten Verbundwerkstoff.

Kupfer und Kohlenstoff bilden keine chemischen Verbindungen. Weiterhin besteht zwischen beiden Komponenten keine Benetzung.

Es wurde ein Verfahren entwickelt um Kohlenstoff mit Kupfer zu benetzen. Aus der Literatur ist bekannt, dass Molybdäncarbid mit flüssigem Kupfer einen sehr niedrigen Benetzungswinkel ausbildet. Aufbauend auf dieser physikalischen Gegebenheit konnte nun ein Verfahren entwickelt werden, mit welchem Molybdänsalze auf der Kohlenstoffoberfläche abgeschieden werden und diese dann über eine Wärmebehandlung in Molybdäncarbid überführt werden können. Dadurch wird das vorher nicht benetzende Kohlenstoffmaterial für das flüssige Kupfer gut benetzend.

Das derzeit existierende und verwendete Infiltrationsverfahren wird mit Aluminium durchgeführt. Hier ist die zu beherrschende Temperatur nur ca. 700° bis 800°C (Schmelzpunkt von Aluminium: 660°C), während die Kupferinfiltration (Schmelzpunkt von Kupfer: 1083°C) bei wesentlich höheren Temperaturen, nämlich bis zu 1250°C durchgeführt werden muß. Hierzu wurden die bestehenden Anlagenkonzepte optimiert und weiterentwickelt, um den erhöhten Anforderungen bei der Kupferinfiltration gerecht zu werden.

Im Rahmen der Materialentwicklung auf der Basis von C-Nanofasern hat sich gezeigt, dass die gesetzten Ziele hier nicht erreicht werden konnten. Erst über einen Alternativweg auf der Basis von Graphitflocken konnten grundlegende Problemstellungen bei der Anbindung zwischen Kupfer und Graphit geklärt, und erfolgreich Materialien mit einer hohen Wärmeleitfähigkeit hergestellt werden.

Bei den weiterverarbeiteten Prozessschritten, wie z.B. die mechanische Bearbeitung, konnten Verfahren entwickelt werden, die eine Herstellung von fertigen Bauteilgeometrien ermöglichen.

Die Beschichtungsverfahren lassen noch ein paar Fragestellungen offen, die in weiteren Arbeiten untersucht werden müssen.

In dem dargestellten Projekt sind sehr viele neue Erkenntnisse, Prozesse und Verfahren entwickelt bzw. weiterentwickelt worden, die sowohl in aktuellen Arbeiten Anwendung finden, als auch in zukünftige Projekte und Entwicklungen einfließen werden.

# **Schlussbericht**

der Firma Siemens AG München als Teilprojekt im Rahmen des BMBF-Verbundprojektes "Anwendung von Kohlenstoff-Nanofasern zur Herstellung von Verbundwerkstoffen für den Einsatz in der Mikrosystemtechnik" (CuCNF)

# **Projekttitel**

Werkstoffcharakterisierung und Aufbautechnologie von Leistungshalbleitermodulen unter Anwendung von ausdehnungsangepassten Kohlenstoff-Nanofaser/Kupfer Verbundwerkstoffen

(Förderkennzeichen: 03X9000D)

# Gliederung

- 1. Aufgabenstellung
- 2. Voraussetzungen
- 3. Planung und Ablauf des Vorhabens
- 4. Erzielte Ergebnisse
- Voraussichtliche Nutzen 5.

Erfolgskontrollbericht Anlage

der Firma Siemens AG München

# 1. Aufgabenstellung

Die Anwendung der Leistungshalbleitermodule als elektrische Antriebe in der Verkehrs- und Automatisierungstechnik verlangt immer kompaktere Bauweisen bei der gleichzeitig erhöhten Schaltleistungen. Dies hat eine steigende spezifische Verlustleistung mit entsprechenden Anforderungen an der Kühltechnik, das thermomechanische Verhalten und letztendlich der Systemzuverlässigkeit zur Folge. Aufgrund steigender Verlustleistungen ist die Erhöhung der Lastwechselfestigkeit von IGBT-Modulen bei gleichzeitig anspruchsvolleren thermischen Anforderungen das oberste Ziel zukünftiger Modulgenerationen. Um die Zuverlässigkeit der Leistungshalbleitermodule zu verbessern, muss die entstehende Verlustleistung effektiver abgeführt werden. Dafür werden in der Aufbautechnologie Substrate aus Aluminiumoxid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und zunehmend Aluminiumnitrid (AIN) mit sehr guten elektrischen Eigenschaften eingesetzt. Als deren Trägermaterial zur Wärmesenke werden bislang Bodenplatten aus Kupfer oder AlSiC verwendet. Die stark unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Komponenten, z.B.  $\alpha_{Cu}$  = 17 ppm/K,  $\alpha_{AIN}$  = 4 ppm/K und α<sub>Si</sub> = 3 ppm/K, stellen die Grenzen für die Zuverlässigkeit von Modulen mit Bodenplatten aus Kupfer dar. Für Bodenplatten aus AlSiC mit reduziertem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von  $\alpha_{AISiC}$  = 7 ppm/K wird die Zuverlässigkeit durch die geringe Wärmeleitfähigkeit von maximal  $\lambda$  = 180 W/(m·K) gegenüber Kupfer mit  $\lambda$  = 380 W/(m·K) limitiert. Die Zuverlässigkeitsanforderungen der Leistungsmodule beziehen sich neben der Hochspannungsfestigkeit in erster Linie auf die Temperaturwechselbeständigkeit und mechanische Festigkeit im Betrieb, um die Ableitung der Verlustwärme sicherzustellen. Aufgrund sowohl regelmäßiger Beschleunigungsund Bremsvorgänge mit entsprechend hohen Verlustleistungen als auch des Temperaturwechsels zwischen Betriebs- und Ruhephase sind die Leistungshalbleitermodule großem Stress ausgesetzt. Insbesondere die Modulkomponenten mit stark unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten bzw. geringer thermischer Leitfähigkeit stehen unter hohem thermomechanischen Belastungen. Zusammengefasst sollten Werkstoffen für Bodenplatten folgende Anforderungen erfüllen: thermische Ausdehnungskoeffizient von 7-8 ppm/K, hohe thermische Leitfähigkeit >380 W/(m·K), dauerhafte mechanische Festigkeit (Biegebruchfestigkeit ≈ 300 MPa, E-Modul ≈ 200GPa). Temperaturwechselbeständigkeit (thermisches Zyklieren -55°C/+150°C 1000 Zyklen) und gute Anbindung der Ni-Schicht an der Bodenplatte.

# 2. Voraussetzungen

Um den oben erwähnten Anforderungen zu entsprechen, müssen geeignete Verstärkungskomponenten für den Cu-Verbundwerkstoff ausgewählt werden. Aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften (der thermische Ausdehnungskoeffizient in der Faserrichtung 0 ppm/K, Wärmeleitfähigkeit in der Faserrichtung bis zu 2000 W/(m·K)) bie-

ten die Kohlenstoff-Nanofasern ein großes Potential für eine Bodenplatte mit dem angepassten Ausdehnungskoeffizienten und gleichzeitig mit der sehr hohen Wärmeleitfähigkeit und mechanischer Festigkeit. Die Verwendung des neuen Verbundwerkstoffs sollte zu deutlich erhöhter Temperaturwechselbeständigkeit führen, außerdem ist die lötfähige Kupferoberfläche sehr von Vorteil. Zum Untersied von den anderen Verbundwerksoffen, wie AlSiC, Cu-W/Mo und Diamant-Verbundwerkstoffen, lässt sich das Cu-Kohlenstoff-Nanofasern – Material (Cu-CNF) mit konventionellen Verfahren bearbeiten.

Als grundlegende Fragestellung wurde durch FEM-Simulationen untersucht, welche Vorteile eine Bodenplatte aus Cu-CNF im Vergleich zu AlSiC und Kupfer im Hinblick auf die Zuverlässigkeit des Lotes zeigen kann. Dazu wurden vom IFAM errechnete Materialparameter für Cu-CNF genutzt. Es wurden sowohl aktive als auch passive Wärmezyklen mit Hilfe von ANSYS simuliert. Das Sn63Pb37-Systemlot wurde mit einem viskoplastischen Modell unter Berücksichtigung von Kriech- und plastischem Ver- und Entfestigungsverhalten untersucht. Die Kupfer Bodenplatte hebt sich dabei deutlich von AlSiC und Cu-CNF ab, d.h. sowohl die plastisch dissipierte Arbeit als auch die plastische Dehnung sind deutlich größer für die Cu-Platte. Die plastisch dissipierte Arbeit pro Zyklus für eine Cu-CNF-Bodenplatte beträgt 80%, die plastische Dehnung 76% in Bezug auf einen Aufbau mit AlSiC-Bodenplatte. Diese Ergebnisse sind in erster Linie auf die erwartete höhere Wärmeleitfähigkeit verglichen mit AlSiC zurückzuführen. Mit der für die Simulationen angenommenen Wärmeleitfähigkeit der Cu-CNF Bodenplatte werden die Chiptemperatur und der Temperaturhub im Chip reduziert, was zu einer geringeren dissipierten Arbeit pro Zyklus führt. Von allen untersuchten Parametern zeigt der thermische Ausdehnungskoeffizient den größten Einfluss auf die Lotermüdung.

# 3. Planung und Ablauf des Vorhaben

Detaillierte werkstoffwissenschaftliche Charakterisierungen der Kohlenstoff-Nanofasern, des Cu-CNF Verbundwerkstoffs, seine Vernickelung und folgendes Löten zum AlN-Substrat waren erforderlich, um die Eignung des Cu-CNF Verbundwerkstoffes als Bodenplattenmaterial in IGBT-Modulen beurteilen zu können.

Um die theoretisch errechneten Eigenschaften von Cu-CNF zu erreichen, muss die Grenzfläche zwischen Kohlenstoff-Nanofasern und einer Matrix optimiert werden. Da Kupfer keine Carbide bildet, ist es für die optimale Grenzfläche notwendig, entweder eine Cu-Matrix mit carbidbildenden Elementen, z.B. Chrom und Bor, zu verwenden, die Kohlenstoff-Nanofasern mit den Reaktivelementen zu beschichten oder Fasern mit einer Oberflächenstruktur für die mechanische Anbindung zu verwenden. Bei den ersten zwei Fällen führt ein erhöhter Volumenanteil der Reaktivelemente zu den verringerten elektrischen und thermischen Leitfähigkeiten des Kupfers. Außerdem wirkt die aus Carbiden gebildete Grenzschicht als eine thermische Barriere. Deswegen

muss der Volumenanteil von carbidbildenden Elementen optimiert werden, damit eine homogene dünne Carbidschicht an der Grenzfläche gebildet werden kann. Für die Anwendung in einem IGBT Modul ist es auch wichtig, die Bodenplatten aus dem neuen Verbundwerkstoff porenfrei und homogen herzustellen. Die Orientierung der Verstärkungskomponenten und Homogenität der Proben nehmen entscheidend Einfluss auf die Eigenschaften, wie z.B. lokale Wärmeleitfähigkeit, thermischer Ausdehnungskoeffizient, Biegebruchfestigkeit und thermo-mechanische Wölbung.

Aus diesen Gründen mussten die folgenden Charakterisierungen sowohl an den kleinen Proben als auch an den großen Bodenplatten bei den verschiedenen Probenorientierungen durchgeführt werden:

 Die Wärmeleitfähigkeit (WLF) von Cu-CNF wurde durch das Laserflash-Verfahren gemessen. Diese Methode liefert die Temperaturfähigkeit a. Da für die Berechnung der WLF die spezifische Wärmekapazität c<sub>p</sub> benötigt wurd.

$$\lambda = \mathbf{a} \cdot \mathbf{p} \cdot \mathbf{c}_{\mathsf{p}},$$

wurden  $c_p$  mit der dynamischen Differenzkalorimetrie bei Raumtemperatur und die Dichte  $\rho$  durch Vermessung und Wägung bestimmt.

- 2. Zum Ermitteln des thermischen **Ausdehnungskoeffizienten** (CTE) wurde die Dehnung der Prüfkörper bei konstanter Temperaturerhöhung mit Hilfe eines elektronischen Schubstangendilatometers erfasst. Drei thermische Zyklen wurden in den Temperaturbereich zwischen -20°C und +200°C durchgeführt. Der physikalische Ausdehnungskoeffizient wurde als die Steigung der relativen Längenänderungskurve dL/L<sub>0</sub> bei der jeweiligen Temperatur ermittelt:  $\alpha(T) = \frac{1}{L_0} \left( \frac{dL(T)}{dT} \right)$ .
- Der E-Modul und die Biegebruchfestigkeit wurden durch 4-Punkt-Biegeversuche bestimmt, bei dem die Durchbiegung der Proben mit Hilfe von drei Messfühlern ermittelt wurde. Um den E-Modul zu bestimmen, wurden für jede Probe zwei Belastungs- und Entlastungszyklen bei den kleinen Lasten durchgeführt.
  - Der E-Modul wurde als Sekante der zweiten Entlastungskurve bestimmt. Für die Auswertung der Ergebnisse wurde die Weibull-Analyse benutzt, die eine Aussage über das Ausfallverhalten der betrachteten Proben liefert. Für die Charakterisierung der Bodenplatten wurden die Biegeproben an verschiedenen Stellen und mit verschiedener Orientierung aus den Platten entnommen, um die Homogenität der Platten und den Einfluss der Orientierung zu untersuchen.
- 4. Der **spezifische elektrische Widerstand**  $\rho_e$  wurde mittels einer Vierpunktmessung ermittelt, bei dem man den elektrischen Widerstand R der Probe misst. Der spezifische elektrische Widerstand  $\rho_e$  wurde durch die folgende Beziehung berechnet:

$$\rho_e = R \cdot A / I$$

- wo A der Querschnitt der Probe und I die Länge sind. Eine analoge Referenzprobe aus Kupfer wurde immer zusätzlich vermessen.
- 5. Mit einem Zweikammerzyklierofen (-50°C / +150°C) wurde die thermomechanische Zuverlässigkeit bzw. Temperaturwechselbeständigkeit von Cu-CNF untersucht. In Kombination mit Messungen von WLF, CTE, Biegebruchfestigkeit und elektrischen Widerstand, die vor und nach dem thermischen Zyklieren durchgeführt wurden, ließen sich Aussagen zur Stabilität der Grenzflächen zwischen Faser und Kupfer treffen.
- 6. Der Einfluss der Feuchtigkeit und Temperatur auf die Anbindung der Verstärkungskomponenten an der Matrix bzw. Korrosionsbeständigkeit wurde mittels des Pressure Cooker Tests untersucht, für den die Temperatur von 121°C und der Dampfdruck von 2 bar ausgewählt wurden. Die Proben wurden vor und nach diesem Test charakterisiert.
- 7. Inhomogenitäten und Poren in den Proben und die Verteilung der Verstärkungskomponenten spielen eine entscheidende Rolle für die thermo-mechanischen Eigenschaften der Bodenplatten und folglich für die Zuverlässigkeit des gesamten Moduls, da mikroskopische Gefügeinhomogenitäten zu Eigenschaftsvariationen führen, die wiederum in der Anwendung zu erhöhten Temperaturen von einigen Chips führen und letztlich das Versagen des Moduls zur Folge haben können. Deswegen wurden die Cu-CNF Bodenplatten mittels Ultraschall- und Röntgen-Analysen charakterisiert.
- 8. In Hinblick auf eine gute Kühlung des IGBT-Hochleistungsmoduls wurde die temperaturabhängige Verwölbung von Cu-CNF-Platten infolge thermomechanischer Belastungen mit dem TherMoiré-Verfahren bestimmt. Die Bodenplatten wurden sowohl in der Aufheiz- als auch der Abkühlphase bei ausgewählten Temperaturen im thermischen Gleichgewicht gemessen.
- 9. Die Vernickelung und Lötfähigkeit von Cu-CNF sind für den Modulaufbau von besonderer Bedeutung. Deswegen wurden die Proben nach der Vernickelung und dem folgenden Löten mittels des Stirnzugversuches charakterisiert, damit die Haftung der Lotverbindung beurteilt werden konnte. Für die Bodenplatten wurde der Lötzyklus nach der Vernickelung durch die Erwärmung bis der Löttemperatur von 300°C simuliert.

# 4. Erzielte Ergebnisse

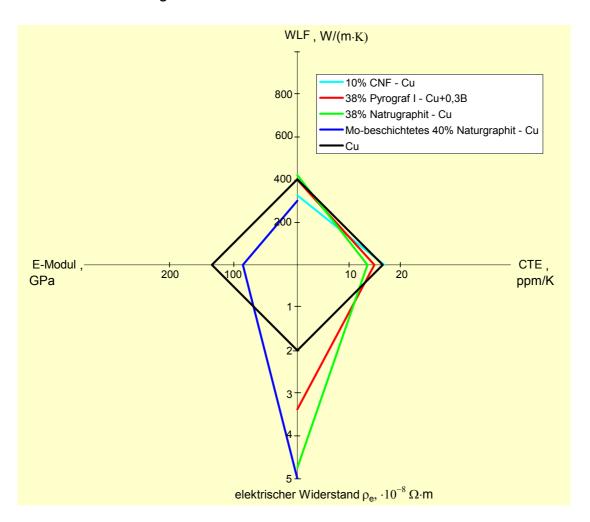
Im Laufe des Projektes wurden sowohl die Cu-CNF Materialien als auch Cu-Graphit Verbundwerkstoffe untersucht, die mit analogen Konsolidierungstechnologien hergestellte wurden. Für alle Untersuchungen wurde die Heißpressrichtung von IFAM als die parallele Richtung definiert.

Für die Charakterisierungen wurden die Cu-CNF Verbundwerkstoffe mit 10 bis 30% Volumenanteil verschiedener Nanofaser hergestellt: pelletierte Nanofaser mit und ohne Wärmebehandlung und watteartige wärmebehandelte Nanofaser. Die thermische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur sowie die elektrische Leitfähigkeit der Proben mit 20 Vol.% pelletierten, Fe-haltigen Nanofasern (ohne Wärmebehandlung) waren halb so groß wie die von Kupfer, außerdem ist die Wärmeleitfähigkeit mit der Temperaturerhöhung bis 500°C um 17% gesunken. Nach 500 Temperaturzyklen in einem Zweikammerzyklierofen -55°C / +150°C änderte sich der elektrische Widerstand dieser Proben im Rahmen der Messgenauigkeit nicht. Beides deutete auf eine schlechte Anbindung der Kohlenstofffaser an der Cu-Matrix hin.

Der Ausdehnungskoeffizient war für alle Cu-CNF Verbundwerkstoffe höher als 15 ppm/K und ist tendenziell, unabhängig von den ausgewählten C-Nanofasern, mit steigendem Faservolumenanteil geringer geworden. An diesen Cu-CNF Werkstoffen wurden auch die Vernickelungs- und Lötversuche durchgeführt, bei denen die Proben analog den Bodenplatten der Leistungselektronik galvanisch vernickelt und an einem Cu-Stempel für den Stirnzugversuch gelötet wurden. Die erzielten Festigkeitswerte ließen auf eine sehr gute Haftung der Nickelschicht schließen, da die Nickelschicht von keiner Probe getrennt wurde, sondern der Cu-CNF Werkstoff durch Bruch zerstört wurde.

Die **Pyrograf I – Cu+X**-Verbundwerkstoffe (Pyrograf I - Kohlenstoffmikrofaser) wurden mit drei Matrixmaterialen hergestellt: reines Kupfer, Kupfer mit 0,8% Chrom und Kupfer mit 0,3% Bor. Für die Charakterisierungen wurden Materialien mit 38% Volumenanteil an Kohlenstoffmikrofasern gewählt. Alle senkrecht orientierten Proben verfügen über eine Wärmeleitfähigkeit größer als die der parallel orientierten. Je höher die Wärmeleitfähigkeit in der senkrechten Richtung wurde, desto geringer wurde die Wärmeleitfähigkeit in der parallelen. D.h. je optimale die Grenzfläche zwischen Faser und Matrix war, desto größer war der Einfluss der Faserorientierung. Der Pyrograf I – Cu + B zeigte die höchste und die niedrigste Wärmeleitfähigkeit:  $\lambda_{\perp}$  = 400 W/(m·K) und  $\lambda_{\parallel}$  = 270 W/(m·K). Alle untersuchten Proben hatten deutlich geringere Ausdehnungskoeffizienten in der senkrechten Richtung als in der parallelen. Der geringste Ausdehnungskoeffizient wurde für die Proben mit der Cu + B Matrix gemessen, aber auch in diesem Fall war er mit 15 ppm/K fast doppelt so hoch als es für die Bodenplatten erforderlich ist (7-8 ppm/K). Der elektrische spezifische Widerstand der Pyrograf I – Cu-Proben mit der reinen Cu-Matrix war mit  $3.06*10^{-8}\Omega$ ·m geringer als für die mit Bor,  $3.38*10^{-8}\Omega$ ·m. Das thermische Zyklieren mit 1000 Temperaturzyklen bei den Temperaturen von -55°C / +150°C führte zur Erhöhung des elektrischen Widerstandes aller Proben um 15%.

Als ein Modell für die Grenzfläche Cu-C wurden Naturgraphit - Cu+X-Verbundwerkstoffe mit verschiedenen Kombinationen von Matrixmaterialien (reines Cu; Cu + 0,8Ma% Cr; Cu + 1Ma% Cr; Cu + 0,3Ma% B; Cu + 0,5Ma% B; Cu + 2Ma% B; Cu + 5Ma% B%) und Volumenanteilen von Naturgraphit (40 Vol.%, 53 Vol.%, 60 Vol.% und 65 Vol.%) hergestellt. Außerdem wurde der Verbundwerkstoff mit 8 Vol.% Mo beschichteten Naturgraphitflocken (40 Vol.%) untersucht. Im Vergleich zu den mit den Pyrograf-Fasern verstärkten Proben ist der Unterschied zwischen den Wärmeleitfähigkeiten in beiden Richtungen für die Naturgraphit verstärkten Proben deutlich höher, nämlich bis 300 W/(m·K). Unter allen Proben mit den Naturgraphitanteilen von 40% und 53% zeigte die senkrecht orientierte Probe mit 40 Vol.% Graphit in der C + 0,8Cr Matrix die höchste Wärmeleitfähigkeit von 414 W/(m·K), während in der parallelen Richtung die WLF nur 130 W/(m·K) war. Ähnlich den Pyrograf I-Verbundwerkstoffen hatten die Naturgraphit – Cu + X - Materialien deutlich geringere Ausdehnungskoeffizienten in der senkrechten Richtung als in der parallelen. Der geringste Ausdehnungskoeffizient von 11 ppm/K wurde für die Probe mit 53 Vol.% Naturgraphit in der Cu Matrix gemessen. Die mangelnde Haftung der Graphitflocken an der Matrix führte dazu, dass je höher der Anteil der Naturgraphite war, desto schlechter war die elektrische Leitfähigkeit. So wurde der geringste spezifische elektrische Widerstand von 5·10<sup>-8</sup> Ω·m für 38Vol.% Naturgraphit gemessen, was den doppelten Widerstand von reinem Kupfer entspricht. Das thermische Zyklieren bei -55°C/+150°C hat die Grenzfläche zwischen dem Naturgraphit und Matrix beschädigt, da für allen untersuchten Werkstoffen der spezifische elektrische Widerstand nach dem Test um mindestens 15% gestiegen ist. Die Korrosionsbeständigkeit der Naturgraphit-Cu-Verbundwerkstoffe war unterschiedlich. Für die Probe aus 38Vol.% Graphit - Cu+0,8Ma.% Cr änderte sich der spezifische elektrische Widerstand nach dem Pressure Cooker Test im Rahmen der Messgenauigkeit nicht. Die mit 65Vol.% Graphit verstärkte Cu + 5Ma.%B-Probe ist ein Beispiel für sehr schlechte Grenzflächenanbindung, da für sie der höchste spezifische elektrische Widerstand gemessen wurde. Zusammengefasst haben optimierte Grenzflächenanbindungen von Graphitflocken an der Matrix höhere elektrische Leitfähigkeiten zur Folge bei gleichzeitig geringeren Zunahmen des elektrischen Widerstandes nach der Temperaturwechselbelastung. Die mechanischen Eigenschaften, wie Biegebruchfestigkeit und E-Modul, wurden an den folgenden Verbundwerkstoffen untersucht: mit dem Mo beschichtetes Naturgraphit 40Vol.% - Cu; 60Vol.% Naturgraphit - Cu; 60Vol.% Naturgraphit -Cu + 2Ma.% B. Dadurch, dass die Biegeproben an verschiedenen Stellen und mit verschiedener Orientierung aus den Platten entnommen wurden, konnte die Homogenität der Platten untersucht werden. Es wurde festgestellt, dass die gepressten Platten sehr inhomogen sind, d.h. die Biegebruchfestigkeit war am Rand um 50% größer als in der Mitte. Die mechanische Eigenschaften der Proben waren auch von der Orientierung der Graphitflocken abhängig: die senkrecht zur Pressrichtung orientierten Proben waren steifer als die parallel orientierten. Alle untersuchten Werkstoffe haben sich bei kleinen Lasten plastisch verhalten und eine große Hysterese gezeigt, die auf innere Reibungseffekte schließen ließ. Die höchste charakteristische Biegebruchfestigkeit von  $\sigma_{\perp}$  = 92 MPa wurde bei dem Verbundwerkstoff mit dem Mo beschichteten Naturgraphit (40Vol.%) gemessen. Die Inhomogenitäten der Platten wurde auch durch die Ultraschall- und Röntgen-Analysen nachgewiesen, was sowohl zu lokal verschiedenen mechanischen als auch thermischen Eigenschaften führt. Das plastische Verhalten schon bei kleinen Lasten hat sich auch bei der TherMoiré-Analyse gezeigt, d.h. die Bodenplatte hat nach einem Temperaturzyklus bis 180°C eine bleibende Änderung der Verwölbung bei Raumtemperatur. Die galvanisch auf die Platten aufgetragene Ni-Schicht hat sehr gut an den Platten gehaftet. Das Löten von IGBT Modulen wurde durch die Erwärmung der Platten bis 300°C simuliert, die zu Ablösungen und Blasenbildungen in den Platten geführt hat. Diese Brüche und Ablösungen sind darauf zurückzuführen, dass sich Flüssigkeit während der Vernickelung in den Poren und Defekten angesammelt hat.



#### 5. Voraussichtliche Nutzen

Im Forschungsprojekt wurden Cu-Kohlenstoff-Nanofaser Verbundwerkstoffe entwickelt und untersucht. Diese Materialien sollen den heutigen und zukünftigen Anforderungen an den Werkstoffen für das thermische Management elektronischer Baugruppen entsprechen.

Die erzielten Ergebnisse lassen wichtige Konsequenzen für weitere Entwicklungen ziehen. Um einen thermisch angepassten Verbundwerkstoff mit Kohlenstoff-Nanofasern herzustellen, wurden verschiedene Problemstellungen bearbeitet und zum Teil gelöst, unter anderen: homogene Mischung der Verstärkungskomponenten, Optimierung der Grenzfläche zwischen Fasern und Matrix und die Bestimmung der Qualität der Faser. Die Verbundwerkstoffe mit den Verstärkungskomponenten, dessen Graphitsierungsgrad hoch war, zeigen deutlich bessere thermische und elektrische Eigenschaften, was bei vielen Kohlenstoff-Nanofasern nicht der Fall war. Die Homogenität der Verteilung der Verstärkungskomponenten beeinflusste entscheidend die mechanischen, elektrischen und thermischen Eigenschaften der Werkstoffe und folglich die Zuverlässigkeit und thermo-mechanische Eigenschaften der Endprodukte. Das generelle Problem war die ungenügende Anbindung der Faser an die Matrix, die noch nicht gelöst wurde. Die Konzepte zur Faseranbindung mit Reaktivelementen in der Matrix oder als Faserbeschichtung erzielen verbesserte thermische und mechanische Eigenschaften. Eine deutliche Verbesserung von thermophysikalischen und mechanischen Eigenschaften scheint aufgrund werkstoffwissenschaftlicher Randbedingungen derzeit schwierig.

# **Schlussbericht**

der Firma Laserline GmbH Mülheim-Kärlich als Teilprojekt im Rahmen des BMBF-Verbundprojektes "Anwendung von Kohlenstoff-Nanofasern zur Herstellung von Verbundwerkstoffen für den Einsatz in der Mikrosystemtechnik" (CuCNF)

#### Projekttitel

# Aufbautechnologie und Test von Laserdiodenkühler unter Anwendung von ausdehnungsangepassten Kohlenstoff-Nanofaser/Kupfer Verbundwerkstoffen

(Förderkennzeichen: 03X9000E)

# Gliederung

	3esc					

1.1.	Aufgabenstellung des Teilvorhabens
1.2.	Voraussetzungen des Teilvorhabens
1.3.	Planung und Ablauf des Teilvorhabens
1.4.	Wissenschaftlicher und technischer Stand
1.5.	Zusammenarbeit mit anderen Stellen

# 2. Vorstellung der Ergebnisse

- 2.1. Erzielte Ergebnisse des Teilprojektes
  2.2. Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse
  2.3. Fortschritte anderer Stellen
  2.4. Veröffentlichungen
- Anlage Erfolgskontrollbericht der Firma Laserline GmbH Mülheim-Kärlich

# 1. Beschreibung des Teilprojektes

# 1.1. Aufgabenstellung des Teilvorhabens

Ziel des Projektes ist die Entwicklung eines Verbundwerkstoffes auf Kupferbasis in dem Kohlenstoff-Nanofasern (CNF) als Zweitkomponente eingelagert werden. Erreicht werden sollten die folgenden Materialeigenschaften:

- a) an den Laserchip angepasster Ausdehnungskoeffizient (~ 6,5ppm/K) und
- b) Wärmeleitfähigkeit größer 400 W/mK.

Durch diese Weiterentwicklung der Bauelemente soll eine deutliche Reduzierung von thermisch bedingten Spannungen am Laserbauteil bei der Montage der Laserchips und im Langpuls Betrieb in Verbindung mit einer Verlängerung der Bauteillebensdauer erreicht werden.

Mit der Finite-Elemente-Methode (FEM) wurde zu Projektbeginn das thermo- mechanische Verhalten des Laserbauelements simuliert. Auf Grundlage dieser Simulationen war eine Optimierung der Wärmesenke in Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit und des Ausdehnungskoeffizienten des Kupfer-Kohlenstoff-Nanofaser (CuCNF)-Materials möglich. Aufbauend auf grundlegenden Bearbeitungsuntersuchungen des CuCNF Werkstoffes wurden CuCNF Wärmesenken unterschiedlicher Bauweise realisiert. Für die Verbindung der CuCNF Submounts mit den Kupfer-Mikrokanalkühlern war die Entwicklung einer Löt- und Montagetechnik erforderlich. Anschließend wurden Diodenlaserbauelemente mit CuCNF Submounts aufgebaut und elektrischoptisch charakterisiert. In Alterungsuntersuchungen wurde die Pulsfestigkeit der auf CuCNF Submount basierenden Bauteile getestet.

#### 1.2. Voraussetzungen des Teilvorhabens

Auf Grund der langjährigen Erfahrung im Bereich der Hochleistungsdiodenlaser sowie der personellen und technischen Ausstattung war *Laserline* für die Montage und Charakterisierung der im Rahmen des Projektes erzeugten CuCNF-Materialien der ideale Partner.

Unter diesen Voraussetzungen war es möglich die im Gesamtantrag vorgesehene Arbeitsplanung einzuhalten und erfolgreich umzusetzen.

# 1.3. Planung und Ablauf des Teilvorhabens

Der im Hauptantrag beschriebene Arbeitsplan wurde eingehalten. Aufgrund von nicht vorhersehbaren Problemen bei der Herstellung des CuCNF-Verbundwerkstoffes und innerhalb der Projektlaufzeit gewonnen neuen Erkenntnissen wurde in der zweiten

Projekthälfte zusammen mit den beteiligten Projektpartnern ein temporärer Umstieg von CuCNF auf CuGraphit vereinbart.

#### 1.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand

Bei Projektbeginn existierten nach unseren Informationen keine Wärmesenken für Diodenlaser aus dem Verbundmaterial CuCNF und CuGraphit sowie keine Wärmesenkenmaterialien mit vergleichbaren Eigenschaften.

#### 1.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Eine Zusammenarbeit mit anderen Stellen außerhalb des Verbundprojektes hat nicht stattgefunden.

# 2. Vorstellung der Ergebnisse

# 2.1. Erzielte Ergebnisse des Teilprojektes

(Untergliederung nach Arbeitspunkten aus Projektantrag Laserline GmbH)

# **Arbeitspunkt 1:**

Untersuchung des thermo-/mechanischen Verhaltens von Wärmesenken anhand von Simulationsrechnungen mit einem FEM Programm (AP 5 im Hauptantrag)

Auf Grundlage von theoretisch zu erwarteten Materialeigenschaften des CuCNF-Verbundmaterials wurden zu Projektbeginn FEM-Simulationen mit vielversprechenden Ergebnissen durchgeführt.

Tabelle 2.1: Materialdaten der verwendeten Bauelemente

Material	E-Modul [GPa]	Querkontraktions- zahl	Dichte [kg/m³]	Thermischer Ausdehnungskoeffizient [ppm/K]	Wärme- leitfähigkeit [W/m K]		
GaAs	83	0,31	5320	6,5	55		
Cu	130	0,345	8940	16,7	400		
CuW (15% Cu)	310	0,3	16400	7,3	215		
CuMo (30% Cu)	225	0,31	9700	7,5	195		
CuCNF <sup>1</sup> (Cu/C ~83/17)	281	0,3	7732	6,5	504		

<sup>[1]:</sup> Theoretische Daten vom Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (IFAM)

In den Simulationen wurden die Kühlermaterialien CuCNF, Kupfer, Kupfer-Wolfram (CuW) und Kupfer-Molybdän (CuMo) untersucht. In Tabelle 2.1 sind die verwendeten Materialeigenschaften angegeben.

Untersucht wurden die den Abbildung 2.1 a-e angegeben Laserkonfigurationen.

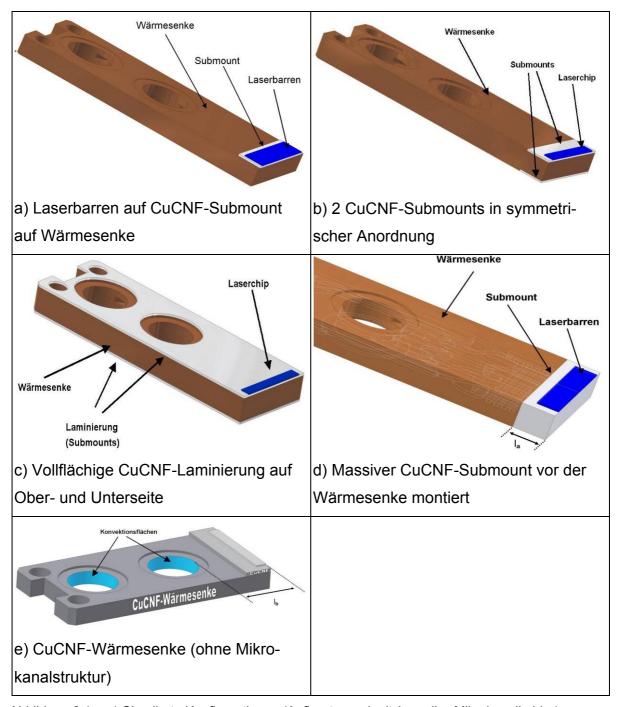


Abbildung 2.1 a-e) Simulierte Konfigurationen (Aufbauten a-d mit Laserline Mikrokanalkühler)

#### **Ergebnisse:**

Unabhängig von der abzuführenden Verlustwärme der Laserbarren ergaben die Simulationen, dass ab einem bestimmten Abstand der Wärmeeinbringungszone zu den Konfektionsflächen der Wärmespreizungseffekt nicht weiter verbessert werden kann. Es existiert ein Abstand, bei welchem die bestmögliche Wärmespreizung erreicht wird. In Abbildung 2.2 sind die Ergebnisse der Optimierung des Abstandes Wärmeeinbringungszone zu den Konfektionsflächen dargestellt.

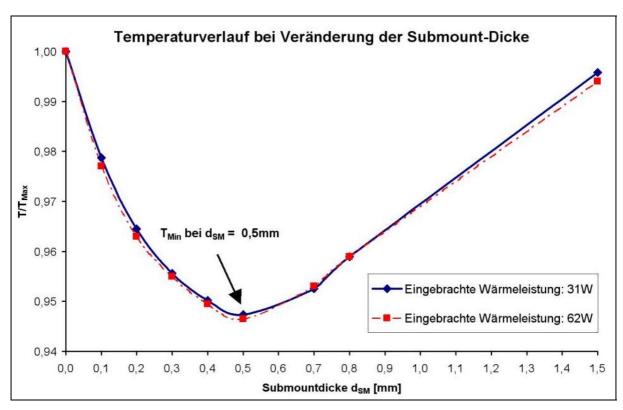


Abbildung 2.2: Relative Temperatur in Abhängigkeit von der Submountdicke

Für einen CuCNF-Submount, mit denen in Tabelle 2.1 angegebenen Materialdaten, ergibt sich ein lokales Minimum bei einer Submountdicke von 0,5mm. Auf Grundlage dieser Simulationsergebnisse wurde die in Abbildung 2.1 a dargestellte Variante für den Aufbau der ersten Demostratoren gewählt. Für die Varianten b und c ergeben die Simulationen geringe Vorteile hinsichtlich der Smileproblematik. Mit dem Erreichen der geforderten Materialdaten des CuCNF-Verbundmaterials sollten diese weiterverfolgt werden.

In Abbildung 2.3 ist die Temperaturabhängigkeit von der Resonatorlänge dargestellt. Im Vergleich zu dem Referenzwert für einen CuW-Submount und 1200µm Resonatorlänge kann die Temperatur durch die Verwendung eines CuCNF-Submounts um 20% gesenkt werden.

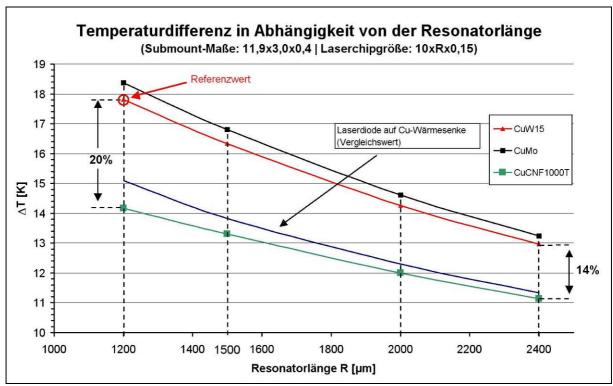


Abbildung 2.3: Abhängigkeit der Temperaturdifferenz von der Resonatorlänge

Im Projektverlauf wurden die Submountgeometrien auf Grundlage der real gemessen Materialdaten in der Simulation optimiert.

# Arbeitspunkt 2: Untersuchung der Bearbeitungsmöglichkeiten bei CuCNF Submounts (AP6 im Hauptantrag)

Die im Rahmen des Projekts erstellten CuCNF-Proben wurden hinsichtlich ihrer Bearbeitbarkeit untersucht. Unter Berücksichtigung der Vorgaben

- einfache und schnelle Bearbeitbarkeit,
- ➤ Möglichkeit der Erzeugung von Geometrien mit geringen Abmaßen (typische Submountgröße: 11,5 mm x 3 mm x 0,3 mm) und
- für die Montage von Laserbarren ausreichende Kanten- und Oberflächenqualität

wurde die folgende Vorgehensweise für die Herstellung der für den Demonstratoraufbau benötigten Submounts gewählt.

Aus dem CuCNF-Rohmaterial werden mit einem Diamantsägeblatt Scheiben (d=0,5mm) extrahiert und über das Drahterodieren die Konturen der Submounts geschnitten. Die Oberflächen der so erzeugten Submount-Rohlinge werden anschließend diamantgefräst und Nickel – Gold beschichtet.

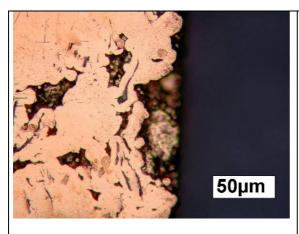
# Arbeitspunkt 2.1: Untersuchung der Strukturierbarkeit (Ätztechnik, Lasertechnik, µ-jet, etc.)

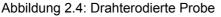
Die folgenden Strukturierungsmethoden wurden untersucht:

- Ätztechnik: Versuche durch Curamik GmbH
- Drahterodieren: Die durch das Drahterodieren mit anschließendem Diamantfräseschritt erzeugten CuCNF-Submounts weisen für die im Rahmen des Projektes aufgebauten Demonstratoren zunächst eine ausreichende Kanten- und Oberflächenqualitäten auf.

Nach dem Umstieg von CuCNF auf den Cu-Graphit- Werkstoff ergab sich die Problematik, dass an den Schnittkanten und an der Oberflächen der bearbeiteten Proben Graphitflocken ausbrachen. Die für die Montage von Diodenlasern notwenige Kanten- und Oberflächenqualität konnte nicht erreicht werden. Erst das Beschichten der Submounts mit einer erhöhten Nickelschicht und anschließendem Diamantfräseschritt machten eine Montage möglich.

Laser μ-Jet (Abbildung 2.4 und Abbildung 2.5): Resultierend aus der unzureichenden Kanten- und Oberflächenqualität der Cu-Graphit-Submount Rohlinge durch das Drahterodieren wurden im letzten Projekthalbjahr Bearbeitungsversuche mit dem Laser-μ-Jet-Verfahren durchgeführt. Abgeschlossen wurden diese Versuche erst nach Ablauf der Projektlaufzeit. Die erzielten Ergebnisse sind mit denen des Dahterodierens vergleichbar. Auch hier ergibt sich die Problematik, dass Cu-Graphit-Flocken bei der Bearbeitung aus dem Materialverbund ausbrechen.





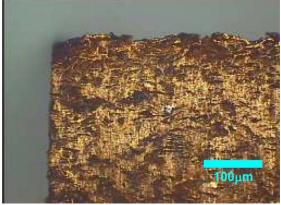


Abbildung 2.5: Laser-µ-Jet geschnittene Probe

#### Arbeitspunkt 2.2:

Untersuchung der Oberflächenbearbeitung (Diamantfräsen, Läppen/Polieren, Schleifen etc.)

Diamantfräsen als Oberflächenbearbeitung hat sich als die geeignetste Methode erwiesen.

In Vorversuchen konnte mit Läppen und Schleifen die für die Montage von Diodenlasern geforderte Kantenqualität nicht erreicht werden. Aus diesem Grunde wurden diese Verfahren im weiteren Projektverlauf nicht weiter verfolgt.

# Arbeitspunkte 2.3:

Untersuchung der Beschichtung von CuCNF Submounts mit lötfähigen Schichten

In der ersten Projekthälfte wurden die Lotschichten im Schablonendruckverfahren auf die Submounts aufgebracht. Mit diesem Verfahren konnten erfolgreich Lotverbindungen hergestellt werden. Die besten Resultate wurden mit der Lotpaste NX9900i der Firma *Interflux* erzielt.

Die Lötverbindung erwies sich in den Alterungstests (AP 5.2) als dauerstabil. Als problematisch erwiesen sich die in den Lotpasten enthaltenen Flussmittel. Die Flussmittelreste wanderten in der Laufzeit der Alterungstests vor die Laseraustrittsfacette und führten zu einer Zerstörung der Laserdiode.

Optimale Lötergebnisse konnten in der zweiten Projekthälfte mit Flussmittelbeschichten Lotpreforms der Firma *Indium* erreicht werden. Durch die Verwendung der Preforms wurde der Flussmittelanteil von 10% auf 1% reduziert.

#### Arbeitspunkt 2.4:

#### Untersuchung der Lötbarkeit von CuCNF Submounts

Die Nickel/Gold beschichteten Submounts zeigten eine gute Lötbarkeit mit Zinn-Blei-Loten. Scherversuche ergaben eine stabilere Lotverbindung als der Materialverbund der Submount-Materialen. In Abbildung 2.6 ist das Ergebnis eines Scherversuchs dargestellt.

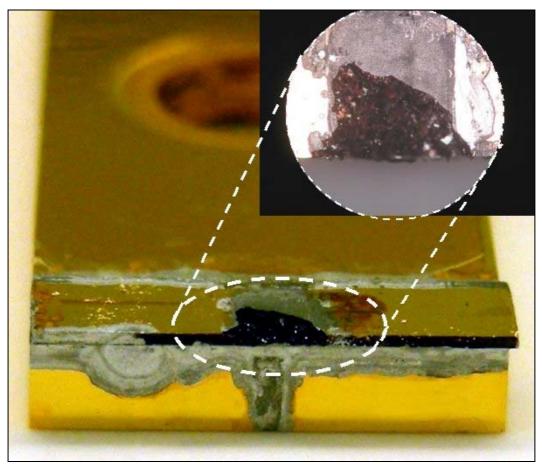


Abbildung 2.6: Ergebnisse aus Scherversuch (Bruch im Materialverbund)

#### Arbeitspunkte 3, 3.1, 3.2:

- > AP 3: Realisierung von Wärmesenken (AP 9 im Hauptantrag)
- AP 3.1: Realisierung von Wärmesenken mit CuCNF Submounts durch Weich/Hartlöten
- AP 3.2: Realisierung von Wärmesenken mit vollflächiger CuCNF Abdeckung durch Weich/Hartlöten

Für den Demonstratoraufbau wurden die Verbindungstechnologien Kleben, Hartlöten und Weichlöten untersucht.

# Kleben mit thermisch und elektrisch hochleitfähigen Klebern der Firma *E-lectrovac*:

In Zusammenarbeit mit der Firma *Electrovac* wurden Laserdioden mit hochleitfähigen Klebern auf Mikrokanalkühler montiert. Die Auswertung der elektro- optischen- Daten ergab einen mindestens dreifach höheren Wärmewiderstand als in Weichlottechnik hergestellte Laserbauteile.

# Hartlöten von Cu-Graphit-Submounts:

Die Oberflächenqualität der Submounts war für die Fügetechnik Hartlöten unzureichend. Die Analysen der Lötungen mittels Querschliff (siehe Abbildung 2.7) und

Schertest ergaben, dass aufgrund von Fehlstellen in der Metallisierung geringe Oberflächenebenheit sowie eine hohe Verbiegung der Submounts keine lunkerfreie Verbindung hergestellt werden konnte. Diese Versuche haben gezeigt, dass für eine Montage in Hartlottechnik die Oberflächenqualität der Submounts deutlich erhöht werden muss. Oberflächenebenheiten von 5µm auf 1mm Länge müssen dabei erreicht werden.

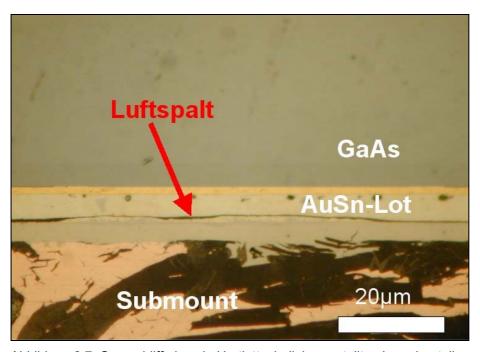


Abbildung 2.7: Querschliff eines in Hartlottechnik hergestellten Laserbauteils

#### Weichlöten von Cu-Graphit-Submounts:

Die Weichlottechnik stellte sich als geeignetste Verbindungstechnik für die Rahmen des Projektes untersuchten Submounts heraus. Dieses Verfahren bietet die Vorteile, dass

- a) reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden und
- b) die Oberflächenqualität der Submounts für dieses Verfahren ausreichend ist.

#### Vollflächige Laminierung der Wärmesenken Ober- und Unterseite

Die Finite-Elemente-Simulation (AP 1) der vollflächig laminierten Wärmesenke (Abbildung 2.1 c) ergab eine Verbesserung des thermomechanischen Verhalten des Laserbauelements. Mit dem Erreichen einer Wärmeleitfähigkeit des Submountsmaterials höher 300 W/mK war eine Optimierung des Laserbauteils in dieser Variante geplant.

#### **Arbeitspunkte 4, 4.1, 4.2:**

- AP 4: Analyse des thermo-/mechanischen Verhaltens der unter 3. hergestellten Wärmesenken (AP 9 im Hauptantrag)
- > AP 4.1: Ermittlung des Ausdehnungskoeffizienten der Wärmesenken

# > AP 4.2: Ermittlung des Wärmewiderstandes der Wärmesenken

Zur Ermittlung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Wärmesenken und Submountmaterialien wurde ein Versuchsaufbau geschaffen. Die Proben wurden auf dem Objekttisch eines Messmikroskops erwärmt und die Längenänderungen in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen.

Als problematisch erwiesen sich in diesem Aufbau, dass

- a) keine zeitgleichen Temperatur- und Längenänderungsmessung durchgeführt werden konnten,
- b) keine homogene Probenerwärmung erreicht wurde und
- c) die Probentemperatur mit einer Genauigkeit von ca.  $\pm$  2°C gemessen werden konnte.

Da das Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (IFAM) und die Siemens AG über umfangreiche Kenntnisse in diesem Bereich verfügen und die notwendigen Messeinrichtungen dort verfügbar sind, wurde nach Absprache mit den Projektpartner entschieden, die Messungen des Ausdehnungskoeffizient dort ausführen zu lassen.

Für die Ermittlung des thermischen Widerstandes der Submountmaterialien wurden die Submounts zwischen Mikrokanalkühler und Laserbarren auf CuW-Submount montiert (siehe Abbildung 2.8). In dieser Bauweise sind die Anforderungen an Ausdehnungsanpassung, Oberflächen- und Kantenqualität deutlich geringer als bei direkter Montage der Barren auf den CuGraphit-Submount. Die Herstellung und die Qualifizierung unterschiedlicher Submout-Chargen wurden so beschleunigt.

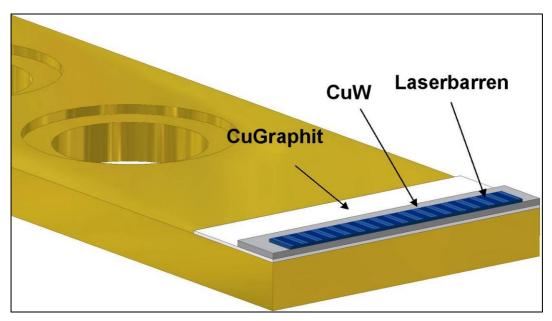


Abbildung 2.8: Aufbau zur Ermittlung des thermischen Widerstandes

Die von den Projektpartnern *Siemens AG* und *IFAM* ermittelten Wärmeleitfähigkeiten der unterschiedlichen Submount-Chargen konnten nicht bestätigt werden.

In Tabelle 2.2 sind für die erfolgsversprechendsten Submount-Chargen die Wärmeleitfähigkeiten, die gemessenen und die in der FEM simulierten thermischen Widerstände angegeben.

Tabelle 2.2: Messwerte der Wärmeleitfähigkeit (WLF), theoretische und gemessene thermische Widerstände ( $R_{TH}$ )

Submount-	WLF <sub>XY</sub> WLF <sub>Z</sub>		RTH <sub>FEM</sub>	RTH <sub>Real</sub>	
Charge	[W/mK]	[W/mK]	[K/W]	[K/W]	
430382-211	470	66	2,45	3,92	
430382-211 _	66	470	2,03	3,46	
430382-207 _	100	440	2,01	3,29	

Da die Korrelation der Simulationsergebnisse mit den realen Messwerten bisher im Bereich von +/-10% gegeben war, wurden die hergestellten Laserbauelemente auf mögliche Ursachen für die Überhöhung der realen Wärmewiderstände analysiert. Die metallisierten Submounts weisen Fehlstellen wie

- Löcher und Ablösungen der Beschichtung (siehe Abbildung 2.9), sowie
- Verbiegungen von bis zu 20µm auf die Gesamtlänge

auf. Diese Fehlstellen verhindern eine gleichmäßige Benetzung beim Lötvorgang und führen letztendlich zu einer Verringerung der Wärmeleitfähigkeit.

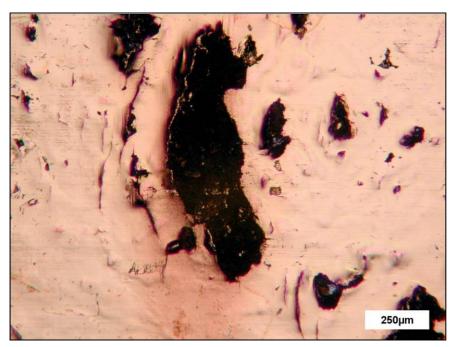


Abbildung 2.9: Fehlstellen in der Submountmetallisierung

# **Arbeitspunkte 5, 5.1, 5.2:**

- AP 5 Untersuchungen von Diodenlasern mit CuCNF Wärmesenken (AP 10 im Hauptantrag)
- > AP 5.1 Überprüfung der elektro/optischen Eigenschaften von Diodenlasern, die auf CuCNF Wärmesenken montiert sind
- AP 5.2 Alterungsuntersuchungen von Diodenlasern, die auf CuCNF Wärmesenken montiert sind

Die im Rahmen des Projektes montierten Diodenlaser wurden elektro- optisch- charakterisiert. Diese Messungen dienen zum einen zur Ermittlung der thermischen Widerstände der Submount-Chargen (siehe AP 4), zum anderen als Ein- und Ausgangsmessungen der Lebensdauertests. Die zu Projektbeginn montierten Diodenlaser sind in Dauertests 9000 Stunden ohne nennenswerte Leistungsverluste gelaufen (siehe Abbildung 2.10). Die Messungen der elektro-optischen Daten vor und nach dem Test stimmten im Rahmen der Messgenauigkeit überein.

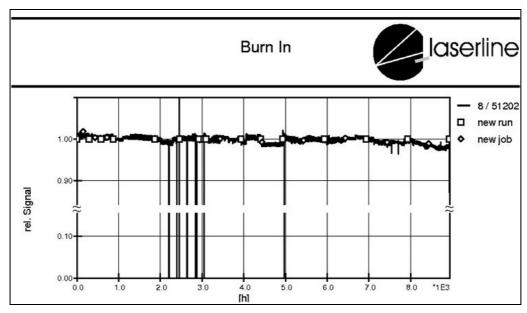


Abbildung 2.10: Zeitlicher Leistungsverlauf (Lebensdauertest)

# **Arbeitspunkt 6:**

# Wissenschaftlich-technische und ökonomische Bewertung (AP 11 des Hauptantrages)

Die erzielten Materialeigenschaften der hergestellten Submounts sind für den Betrieb von Diodenlasern unzureichend. Der thermische Widerstand konnte gegenüber standardmäßig am Markt verfügbaren CuW- und CuMo-Submounts nicht reduziert werden. Das Erzeugen einer vollflächigen homogenen Beschichtung der Submounts war nicht möglich (vgl. Abbildung 2.9). Darüber hinaus wurden die Probleme der

Restporosität bzw. unzureichendem Materialverbund des Verbundwerkstoffes nicht gelöst (vgl. Abbildung 2.6).

Gegenüber standardmäßig verfügbaren CuW und CuMo-Submounts konnten keine Vorteile nachgewiesen werden.

# 2.2. Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Die gewonnen Erkenntnisse aus der Finiten-Elemente-Simulation geben *Laserline* eine nunmehr unverzichtbare Hilfestellung überall dort, wo eine Optimierung des thermischen Managements benötigt wird. Das Werkzeug FEM bietet die Möglichkeit bereits bestehende Lasersysteme thermomechanisch zu optimieren. Bei der Neuentwicklung von Laserstrahlquellen fließen die Simulationsergebnisse aus der FEM iterativ in die Entwicklung mit ein, so dass von Anfang an eine thermo-mechanisch optimierte Strahlquelle gewährleistet ist.

Die im Rahmen des Projektes realisierte Löt- und Montagtechnik für Laserdioden wird im Rahmen der Forschung und Entwicklung neuer Strahlquellen genutzt. Es bietet *Laserline* die Möglichkeit selbst Laserbarren, Laserkühler und Wärmesenkenmaterialien aufzubauen, zu testen und zu qualifizieren.

#### 2.3. Fortschritte anderer Stellen

Uns sind keine Fortschritte anderen Stellen bekannt.

# 2.4. Veröffentlichungen

Es wurden keine Veröffentlichungen, Vorträge, Referate etc. gehalten.