

Fraunhofer Gesellschaft

### Abschlussbericht zum Förderprojekt BELOMINA Förderkennzeichen:16SV3535

# ADAPTION BERÜHRUNGSLOS INDUZIERTER STRUKTURBILDUNGEN MIT NANOPARTIKELN FÜR DIE MIKRO-NANO-AVT

# Kurztitel **BELOMINA**

bestehend aus den Teilprojekten

"Dielektrophorese und Ultraschall zur berührungslosen Montage von Nanodrähten für die AVT" (DubNanoAVT)

"Skalierbare berührungslose Komponenten-Montage durch Einsatz magnetischer Wirkprinzipien" (NanoMag)

"Nanopartikel gefüllte Polymere mit verbesserten Diffusionsbarrieren für die Aufbau- und Verbindungstechnik" (NanoMoist)

Projektkoordination / Berichterstattung :

Fraunhofer Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration (IZM), Berlin Dept. Module Integration and Board Interconnection Technologies Gustav-Meyer-Allee 25 13355 Berlin Dr. Stefan Fiedler Tel.: 030 46403 217 Fax: 030 46403 271 <u>stefan.fiedler@izm.fraunhofer.de</u>

#### Ausführende Stellen

#### **DubNanoAVT**

Fraunhofer Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration IZM, Berlin

und

Fraunhofer Institut für Biomedizinische Technik, IBMT, Potsdam Bereichskoordinator / Berichterstatter:

Dr. Stefan Fiedler Fraunhofer IZM Module Integration and Board Interconnection Technologies Gustav-Meyer-Allee 25 13355 Berlin Tel.: 030 46403 217 Fax: 030 46403 271 stefan.fiedler@izm.fraunhofer.de

#### NanoMag

Fraunhofer Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration IZM, Berlin

und

Fraunhofer Institut für Produktionsanlagen und Konstruktionstechnik IPK, Berlin Bereichskoordinator / Berichterstatter:

Dr. Jörg Bauer Fraunhofer IZM Chip Interconnection Technologies Gustav-Meyer-Allee 25 13355 Berlin Tel.: 030 46403 631 Fax: 030 46403 254 bauer@izm.fraunhofer.de

#### NanoMoist

Fraunhofer Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration IZM, Berlin

Bereichskoordinator / Berichterstatter:

Dipl.-Ing. Tanja Braun Fraunhofer IZM Chip Interconnection Technologies Gustav-Meyer-Allee 25 13355 Berlin Tel.: 030 46403 244 Fax: 030 46403 254 braun@izm.fraunhofer.de

### Resümee

Im Rahmen der abgeschlossenen Arbeiten zu den drei Teilprojekten des Verbundprojektes BELOMINA wurden beispielhaft unabhängige Lösungsansätze zur berührungslosen Manipulation und nanoskaligen Funktionalisierung von Nano- und Submikrostrukturen

- mittels externer hochfrequenter Wechselfelder und stehender Ultraschallwellen (Prinzip Dielektrophorese und Hydrodynamik) f
  ür mikroelektronisch nutzbare Funktionsstrukturen von Mikrometer- und Nanometer-Gr
  öße (Nanodr
  ähte und dispergierte Quantenpunkte) im Teilprojekt DubNanoAVT;
- mittels extern modulierter Magnetfeldmuster und der Magnetfeldführung (Prinzip Magnetophorese) für magnetisch markierte Submillimeter-Bauteile (z.B. Chiplets) im Teilprojekt NanoMag;
- mittels chemisch und nanostrukturell optimierter Komposite (Prinzip Vektorielle Orientierung von Bentoniten in Polymerschichten) für die Verbesserung der Barrierewirkung und Rissumlenkung in Verkapselungsmassen im **Teilprojekt NanoMoist**

verfolgt. Die Bearbeitung selbst erfolgte synchron und unter gegenseitigem Austausch zwischenzeitlich erhaltener Ergebnisse. Die insgesamt erzielte Entwicklung und vorgenommene Evaluierung neuer Ansätze einer klassische Größenskalen überbrückenden Aufbau- und Verbindungstechnik (AVT) motiviert zu vertiefender Bearbeitung und Weiterentwicklung. Die mit dem Verbund BELOMINA entwickelten Konzepte der Mikro-Nano-Integration können genutzt werden, um das volle Potential neuartiger Mikroelektronik-Komponenten zu erschliessen. Von Beginn an, haben dabei, dem Profil des koordinierenden Fraunhofer Institut für Zuverlässigkeit und Mikroeintegration entsprechend, Fragen der Zuverlässigkeit eine besondere Bedeutung. Zur sachlichen Bewertung zunächst ungewöhnlich erscheinender Ansätze der AVT werden experimentelle Arbeiten auch zukünftig unerlässlich sein. Insbesondere mit der Erschliessung von Komponenten, deren Funktionseigenschaften im Betrieb wesentlich von Parametern auf der Submikrometer- und Nanoskala bestimmt werden, gewinnen dieser Größenskale adäquate Manipulationsprinzipien und Charakterisierungstechniken eine besondere Bedeutung.

An Hand eigener Erfahrungen und unter Berücksichtigung dazu verfügbarer wissenschaftlicher und ingenieurtechnischer Primär- und innovationsorientierter Sekundär-Literatur kann eingeschätzt werden, dass die fachliche Diskussion um geeignete Methoden und neue Strategien der Mikro-Nano-Integration erst begonnen hat.

Dazu hat auch die Öffentliche Abschlußveranstaltung zur Förderinitiative "Mikro-Nano-Integration – Der Zugang zur Nanowelt" am 13. und 14. 03. 2007 einen wichtigen Beitrag geleistet. Zusätzlich hat die Vorstellung von Teilergebnissen auf in den (verlängerten) Bereichtszeitraum fallenden internationalen Tagungen in den USA (ECTC 2008, Lake Buena Vista, FL und NSTI-Nanotech, Boston, MA) die fachübergreifende Zusammenarbeit durch neue Kontakte befruchtet.

Zusammenfassend erscheint es nun möglich, in weiterführenden Arbeiten den bisher erreichten Kenntnisstand unter Fortführung experimenteller Untersuchungen und der Schaffung einer entsprechenden Geräte-technischen Basis in Richtung einer künftigen industriellen Nutzung führen zu können.

Der fachlich - inhaltlichen Ausrichtung des Verbundthemas folgend, sind im vorliegenden Schluss-Bericht zum Verbundvorhaben BELOMINA die in den Teilprojekten DubNanoAVT, NanoMag und NanoMoist mit Projektabschluss erreichten Ergebnisse zusammengefasst.

## 1 Teilprojekt DubNanoAVT

Schlussbericht zum Teilprojekt DubNanoAVT:

"Dielektrophorese und Ultraschall zur berührungslosen Montage von Nanodrähten für die AVT"

#### Zusammenfassung

Als entscheidendes Ergebnis der in Anhang A erläuterten Untersuchungen lässt sich die Aussage treffen, dass mikroskalige Objekte nach der Art metallischer Nanodrähte und Partikel, z.B. Quantenpunkte, berührungslos und damit zerstörungsfrei mit der in Belomina/TP DubNanoAVT erarbeiteten Methodenkombinationen von Dielektrophorese und stehenden Ultraschallwellen manipuliert und geordnet miteinander assembliert sowie nachfolgend auf einem, ggf. in Druckverfahren speziell präparierten Substrat assembliert werden können.

Der gezielte Einsatz dielektrophoretischer Kräfte allein eröffnet ebenso große, unserer Kenntnis nach noch nicht für die Mikroelektronik erschlossene Möglichkeiten zur gänzlich kontaktfreien oder schonenden, druckfreien Bauteilmanipulation. Hervorzuheben ist die im vorliegenden Projekt entwickelte dielektrophoretische Pinzette. Die wohlkonzipierte Kombination eines Manipulator-Armes mit einer Elektrodenanordnung und einer entsprechenden elektronischen Steuerung kann u.E. schnell zu einem marktfähigen Produkt weiterentwickelt werden.

Die genannten Objekte sind für zukünftige Anwendungen in der Informationsverarbeitung als Komponenten mikroelektronisch nutzbarer Systeme äußerst attraktiv und gelten anerkanntermaßen als geeignete Kandidaten zur Entwicklung zukünftiger informationsverarbeitender Mikroelektronik-Bausteine. Die beim Skalenübergang Mikro / Nano zu erwartenden Herausforderungen, submikround Nanostrukturen individuell prozessieren und notwendigerweise somit individuell auch manipulieren zu können, ohne dabei funktionskritische Strukturveränderungen zu provozieren, werden unabhängig von hier bearbeiteten Projektinhalten mit den Ergebnissen des Verbundprojekt "NanoLawn" (16SV3542) bestätigt: Die funktional angestrebte einkristalline Struktur von metallischen Nanodrähten kann durch mechanische Manipulation, etwa auch beim Greifen mit Mikrogrippern, drastisch verändert werden. Daraus erwächst die Notwendigkeit, adäquate Aufbau- und Verbindungstechniken einzusetzen.

Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass die Überführung der hier vorgestellten kombinierten dielektrophoretisch-akustischen Einzelpartikelmanipulation in technologiefähige Prozesse weitere experimentelle Untersuchungen erfordert. Insbesondere muss der Frequenzbereich und die Leistung der eingesetzten HF-Generatoren gegenüber den ersten hier möglichen Tests erweitert werden. Da es neben den bekannten Cantilever-Arrays (Millipede / IBM) derzeit keine in die Nano-Skala vorstoßenden bereits etablierten Montage-Techniken mit Potential für eine industrielle Umsetzung gibt, wird dem hier vorgestellten Ergebnis Bedeutung für kleine und mittelständische Unternehmen mit Ausrichtung auf die Entwicklung fortschrittlicher Manipulations- und Montage-Techniken beigemessen.

#### Anlage A

# 2 Teilprojekt NanoMag

Schlussbericht zum Teilprojekt NanoMag:

"Skalierbare berührungslose Komponenten-Montage durch Einsatz magnetischer Wirkprinzipien"

#### Zusammenfassung

Im Rahmen des Vorlaufforschungsprojekts NanoMag entwickelten die Fraunhofer Institute IZM und IPK gemeinsam die Grundlagen eines Technologieansatzes zur berührungslosen Komponenten-Montage durch Einsatz magnetischer Wirkprinzipien.

Im Bearbeitungszeitraum wurden die Grundlagen zur Generierung ausreichend starker magnetischer Felder mit einer Auflösung im Submillimeterbereich erarbeitet sowie auf die Feldgeometrie abgestimmte Muster/Strukturen zur magnetischen Bauteilmarkierung entwickelt. Des Weiteren erfolgte die Entwicklung von Materialien und Verfahren zur Markierung von Bauteilen mit magnetisch funktionalen Strukturen in der erforderlichen Auflösung und der Möglichkeit der Integration in den Fertigungsprozess der Chipherstellung.

Vom IZM wurden die Arbeiten zur Entwicklung von magnetisch wechselwirkenden Druckpasten, von Technologien zur Komponentenmarkierung, zur Prozessintegration sowie zu Anwendungsszenarien für die entwickelten Materialien und Prozesse durchgeführt. Vom IPK wurden die Arbeiten zur erweiterten Spezifikation der magnetisch geführten Positionierung, zur Entwicklung der Platzierungsprozesse, zur Prozessintegration sowie zu Anwendungsszenarien für die entwickelten Materialien und Prozesse durchgeführt.

Der entwickelte Technologieansatz wurde so konzipiert, dass eine nahtlose Integration in etablierte Prozesse der Leiterplatten- und Chipfertigung ermöglicht wird. Das entwickelte Konzept zur Platzierung bietet die Voraussetzung zur kommerziellen Umsetzung im Rahmen weiterführender Projekte mit industriellen Partnern. Von Fraunhofer IZM und IPK sind in einem gemeinsamen Patent zum Verfahren der magnetfeldgeführten Justage von Komponenten die wesentlichen Projektergebnisse als Schutzrecht angemeldet worden.

Forschungsbedarf zur Umsetzung der Ergebnisse besteht noch in den folgenden Bereichen:

#### Markierung

Im Rahmen des Projektes wurden bereits verschiedene Harz/Partikel-Pasten entwickelt, mit denen eine magnetisch wechselwirkende Markierung von Bauteilen prozesskonform möglich ist. Diese Pasten sollten hinsichtlich Verarbeitbarkeit, Verkürzung der Härtungszyklen sowie erreichbarer minimaler Strukturbreite und Kantensteilheit optimiert werden. Des Weiteren ist zu prüfen, ob magnetische Markierungen durch Eisen- oder Nickelschichten auf Basis galvanischer Prozesse eine Alternative zu den polymergebundenen Markierungen darstellen.

#### Leiterplattenherstellung

Zur Realisierung von Polschuh-Strukturen in beliebige Schaltungsträger sind geeignete Abscheideund Strukturierungsprozesse für magnetische Materialien zu entwickeln. Möglich ist hier z.B. die Integration von Fe-Galvanik-Prozessen in bestehende Leiterplattenfertigung. Zu berücksichtigen sind hier Fragen der Materialkompatibilität und der erreichbaren Präzision, evtl. müssen zur Erreichung der technologischen Ziele auch Frontend-nahe Verfahren wie z.B. Laserbelichtung/-direktstrukturierung adaptiert werden.

#### B-Feldführung

Es müssen weitere simulatorische und experimentelle Arbeiten zur optimalen Gestaltung des B-Feldes durchgeführt werden. Dies betrifft sowohl die Generierung ausreichend starker magnetischer Felder als auch die Bestimmung optimaler Polschuhgeometrien. Des Weiteren sind intensive Untersuchungen zur erreichbaren Positioniergenauigkeit bei Parameterschwankungen sowohl der Bauteilgeometrien als auch der äußeren Magnetfelder notwendig.

#### Maschinenmodifikation und Integration in eine Prozesskette

Zur Integration des vorgeschlagenen technologischen Ansatzes in die Fertigung von mikroelektronischen Aufbauten sind bestehende Maschinen an die Nutzung von B-Feldern zur Justage anzupassen, d.h. der Einfluss von elektrischen und magnetischen Störfeldern aus der Maschine muss messtechnisch erfasst, bewertet und ggf. optimiert werden, die an die Prozessanforderungen angepasste Integration von statischen Magnetfeldern in einen Bestückautomaten ist ebenfalls zu integrieren und zu optimieren. Beide Schwerpunkte beinhalten auch die simulatorische Begleitung des Platzierprozesses und bauen auf den Arbeiten zur B-Feldführung (s.o.) auf. Für die Umsetzung der beschriebenen Prozesse in eine Fertigung von mikroelektronischen Modulen ist sicherzustellen, dass das Handling von magnetisch markierten und unmarkierten Komponenten kompatibel ist, und dass in keinem der vor- bzw. nachgelagerten Prozesse eine negative Beeinflussung erfolgt.

#### Anlage B

### 3 Teilprojekt NanoMoist

"Nanopartikel gefüllte Polymere mit verbesserten Diffusionsbarrieren für die Aufbauund Verbindungstechnik"

#### Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Projekts wurden Bentonite hinsichtlich ihrer Eignung als Wasser-Diffusionsbarriere in Epoxid-basierten Verkapselungsmaterialien für die Mikroelektronik untersucht. Bentonite sind Schichtsilikate, deren Einzelschichten Durchmesser im Bereich von 200 – 300 nm mit Dicken um 1 nm aufweisen. Grundidee ihres Einsatzes als Diffusionsbarriere in Epoxidharzen ist eine signifikante Verlängerung des Diffusionspfades der Wassermoleküle in der Polymermatrix durch die immense neugebildete Oberfläche der nanoskaligen Schichten sowie die Veränderung der Wechselwirkung des Wassers mit der Partikeloberfläche.

Das Einbringen von Nanopartikeln in Verkapselungsmaterialien für mikro-elektronische Anwendungen kann eine Möglichkeit sein, kostengünstig einen verbesserten Feuchteschutz für mikroelektronische Aufbauten zu realisieren. Die Arbeiten im Teilprojekt NanoMoist haben gezeigt, dass durch Verwendung von kleinen Mengen (bis 5 %) von nanoskaligen Füllstoffpartikeln in Epoxidharzen die Feuchteeigenschaften (Feuchteaufnahme und/oder Feuchtediffusion) positiv beeinflusst werden können. Im Rahmen dieses Projekt wurden vorwiegend modifizierte Bentonite untersucht. Ergänzt wurden die Arbeiten durch Untersuchungen an nanoskaligen SiO<sub>2</sub>.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeiten waren grundlegende Untersuchungen zur Verträglichkeit zwischen nanoskaligen Füllstoffen und Standardfüllstoffen in µm-Abmaßen (SiO<sub>2</sub>). Es hat sich dabei gezeigt, dass sich Bentonite und µm-skaliges SiO<sub>2</sub> gut mischen und verarbeiten lassen und auch bezüglich der Feuchteeigenschaften ein positiver Effekt zu erkennen ist. Die Haftfestigkeitsuntersuchungen dieser Mischungen, speziell unter Feuchte- und Temperaturwechselbelastung, haben jedoch gezeigt, dass hier weiterreichende systematische Untersuchungen notwendig sind, die im Rahmen dieses Projektes nicht bearbeitet werden konnten.

Für die Bestimmung der Feuchteaufnahme und Diffusion wurden dabei unterschiedliche Messverfahren verwendet. Ein für die Mikroelektronikverkapselung sehr anwendungsnahe Verfahren, Messung der Diffusion in einen Glob Top Testvehikel, wurde dabei im Rahmen des Projektes entwickelt und verifiziert und steht für weitere Messung zu Verfügung.

Neben den Feuchte- und Barriereeigenschaften wurden auch weitere Materialeigenschaften, die für Verarbeitung und die eine spätere zuverlässige Anwendung nötig sind, bestimmt. Auffällig hierbei ist eine starke Abhängigkeit der Viskosität der Harze, bei nur einer geringen Einbringung von Bentoniten oder nanoskaligen SiO<sub>2</sub> ist ein starker Anstieg in der Viskosität zu beobachten. Positiv hat sich hingegen der Einfluss von Bentoniten auf den Reaktionsschrumpf gezeigt, der sich durch Zugabe verringert hat.

Die experimentellen Arbeiten wurden dabei simulatorisch begleitet. Das Verhalten der untersuchten Nanopartikel gefüllten Werkstoffe, kann jedoch durch die bestehenden Modelle nicht hinreichend erklärt werden. Die bestehenden Modelle zeichnen sich dadurch aus, dass sie auf der einfachen Annahme einer Fick'schen Diffusion beruhen. Eine Bindung der Wassermoleküle (z.B. chemisch, Wasserstoffbrücken) ist dabei nicht berücksichtigt. Die durchgeführten Arbeiten konnten somit zeigen, dass Simulationen helfen können, ein Verständnis der durchgeführten Experimente zu entwickeln und mögliche Verständnislücken aufzuzeigen. Es wurde gezeigt, dass weiterführende Arbeiten folgende Punkte adressieren sollten:

- Untersuchungen zur Bindung der Feuchte und deren quantitative Beschreibung (Modellbildung),
- Oberflächeneffekte und -eigenschaften von Füllpartikeln.

Zusammenfassend haben die Untersuchungen vielversprechende Ergebnisse gezeigt, die aber weitergehende systematische Untersuchungen benötigen. Offene Fragen bestehen hier z. B bei:

- Auswahl und Modifikation des Basisharzes,
- Kombination von Bentoniten und µm-skaligem SiO<sub>2</sub> in Bezug auf z.B. Mischungsverhältnisse oder Oberflächenmodifikation der Partikel und der daraus resultierenden Materialeigenschaften,
- Einfluss von weiteren Zuschlagstoffen (z.B. Haftvermittlern, Farbstoffen, etc.) für kommerzielle Klebstoffanwendungen.

#### Anlage C

### 4 Vermarktung und Angebote von Dienstleistungen

Die effektive Vermarktung der erhaltenen Ergebnisse, wie dargelegt vorrangig wissenschaftliche Daten und Aussagen zur Spezifizierung anzustrebender Technologie-Entwicklungen – mündet im aktuell den Charakter einer wiss. Machbarkeitsstudie tragenden Verbund-Projekt in wissenschaftlichen Publikationen, Vorträgen auf einschlägigen Konferenzen, Tagungen und Workshops sowie in die Entwicklung und den Ausbau eines entsprechenden Netzwerkes kompetenter Partner. Dabei werden die Kompetenzen der beteiligten Partner auf dem Gebiet der Mikro-Nano-Integration auf- und ausgebaut.

Leistungsangebot	Fraunhofer Institut Zuverlässigkeit	Fraunhofer-Institut für
	und Mikrointegration IZM	Biomedizinische Technik
	Dept. SIIT	IBMT
	Gustav-Meyer-Allee 25	Am Mühlenberg 13
	13355 Berlin	14476 Potsdam
	Dr. Stefan Fiedler	Dr. Magnus Jäger
	DiplBiol. Michael Zwanzig	Tel.: +49 331 58187-305
	Tel.: +49 30 46403-217	Fax: +49 331 58187-399
	Fax: +49 30 46403-271	Magnus.Sebastian.Jaeger@
	stefan.fiedler@izm.fraunhofer.de	ibmt.fraunhofer.de
	michael.zwanzig@izm.fraunhofer.de	
Entwicklung von		
berührungslosen Partikel-	Х	Х
Manipulationstechniken		
FIB-REM – Untersuchungen an		
Multischichten und	Х	
heterokristallinem Material		
Literaturstudien und		
Trendanalysen Bauteilmontage	X	
für die Mikroelektronik		
Literaturstudien und		
Trendanalysen Einzelzell- und		Х
Partikel-Manipulation		
Videomikroskopie		Х
mikrofluidischer Partikelströme		
Konsultation Dielektrophorese in		Х
Mikrofluidik-Strukturen		

#### Teilprojekt "DubNanoAVT"

#### Teilprojekt "NanoMag"

Leistungsangebot	Fraunhofer Institut Zuverlässigkeit und Mikrointegration IZM Dept. SIIT Gustav-Meyer-Allee 25 13355 Berlin Dr. Jörg Bauer Tel.: +49 30 46403-631 Fax: +49 30 46403-254	Fraunhofer-Institut für Produktionsanlagen und Konstruktionstechnik IPK Pascalstraße 8-9 D-10587 Berlin Gerhard Schreck, Günther Mollath Tel.: +49 30 39006 152 Fax: +49 30 39110 37
	Joerg.bader@izm.tradimoler.de	guenter.mollath@ipk.fraunhofer.de
Entwicklung von nano- und mikro-Partikel gefüllten Polymerpasten	Х	
Entwicklung und Anpassung von Applikationstechnologien hochgefüllter Pasten – Jetten, Drucken, Maskenbelichten	Х	
Charakterisierung magnetischer Eigenschaften		Х
Simulation des Verhaltens von Körpern im Magnetfeld		Х
Entwicklung magnetfeld- geführter Handlingprozesse	Х	Х
Studien und Konsultationen zu Prozessen der Komponenten- justage/-montage	х	Х

#### Teilprojekt "NanoMoist"

Leistungsangebot	Fraunhofer Institut Zuverlässigkeit und Mikrointegration IZM Dept. SIIT Gustav-Meyer-Allee 25 13355 Berlin	Fraunhofer Institut Zuverlässigkeit und Mikrointegration IZM Dept. MMCB Volmerstraße 9B 12489 Berlin
	Tanja Braun	Dr. Olaf Wittler
	Tel.: +49 30 46403-631 Fax: +49 30 46403-254	Tel.: +49 30 6392-8164 Fax: +49 30 6392-3617
	tanja.braun@izm.fraunhofer.de	olaf.wittler@izm.fraunhofer.de
Entwicklung nano- und mikro- Partikel gefüllter Reaktivharze	Х	
Charakterisierung nano- und mikro-Partikel gefüllter Pasten	Х	
Charakterisierung der Feuchtediffusion in Polymeren	Х	Х
Simulation der Feuchte- diffusion		Х
Charakterisierung thermo- mechanischer Eigenschaften von Polymermaterialien	Х	
Charakterisierung der Zuver- lässigkeit polymerverkapselter Aufbauten	Х	Х
Studien und Konsultationen zu Prozessen der Polymer- verkapselung	X	X





Fraunhofer Institut Zuverlässigkeit und Mikrointegration Fraunhofer Institut Biomedizinische Technik

# Anlage A

# Schlussbericht zum Teilprojekt DubNanoAVT:

"Dielektrophorese und Ultraschall zur berührungslosen Montage von Nanodrähten für die AVT"

Berichtszeitraum: 01.04.2007 - 30.06.2008

Berlin, 12.12.2008

Ausführende Stellen:

Fraunhofer Institut f. Zuverlässigkeit und Mikroeintegration (IZM) Gustav Meyer Allee 25, D-13355 Berlin

Bearbeiter: Dr. Torsten Müller, Dipl.-Biol. Michael Zwanzig, Dr. Stefan Fiedler

Fraunhofer Institut für Biomedizinische Technik (IBMT) Potsdam Am Mühlenberg 13, D- 14476 Potsdam

Bearbeiter: Dipl.-Ing. Michael Böttcher, Dr. Magnus Jäger

Projektleitung: Dr. Stefan Fiedler (Fraunhofer IZM) Fon: 030-46403 217 Fax: 030-46403 271

# Inhaltsverzeichnis

1.1	Einleitung und Problemstellung	3
1.2	Ergebnisse	5
1.2.1	Projektverlauf und gerätetechnische Ausstattung	5
1.2.2	Ergebnisse aus den Arbeitspaketen	6
1.2.3	Entwicklung einer dielektrophoretischen Pinzette	16
1.3	Anwendungspotential und Nutzbarkeit der Ergebnisse für KMU	18
1.4	Nicht im Verbund erarbeitete Alternativen	21
1.5	Abbildungsverzeichnis	23
1.6	Tabellenverzeichnis	23
1.7	Veröffentlichungen / Literatur	24

# 1.1 Einleitung und Problemstellung

Die Fraunhofer Institute IBMT und IZM hatten sich im Teilvorhaben DubNanoAVT das Ziel gestellt, die Grundlagen neuer Ansätze der berührungslosen Montage mikroskaliger Objekte und möglicher Bauteile für die zukünftige Mikroelektronik mittels Ultraschall und negativer Dielektrophorese zu entwickeln.

Wesentliche Grundlagen für die vertiefende Bearbeitung und Technologie-Entwicklung sollten geschaffen werden, stellt doch die berührungslose Handhabung und Montage von miniaturisierten Einzel-Bauteilen einen unumstrittenen Teilschritt bei der Heterointegration von Bauteilen mit funktionsbestimmenden Dimensionen im nm-Bereich in eine mikroelektronische Peripherie dar.

Die nach gegenwärtigem Stand der Technik in Betracht zu ziehenden Effekte physikalischer Kraft-Felder sollen in nachfolgender Tabelle 1.1<sup>1</sup> zusammengefasst werden.

Kraft	Prinzip	Anwendungsvariante
E-Feld	Elektrophorese	Freie Lösung
		Feld-Fluß-Fraktionierung
		Kapillar-Elektrophorese
	Dielektrophorese (DEP)	Negative (nDEP)
		Positive (pDEP)
		Wanderwellen DEP
		Wanderwellen - Pumpen
M-Feld	Magnetophorese	Mechanische Manipulation
		Robotik / Automatis. / Aktorik
		Ferrofluid -Aktoren (elektr.)
		Magnetische Pinzette
Opt. Strahlungsdruck und	Brechzahl-Unterschiede	Laser-Pinzette
Absorption	LASER	Photonische Kraft-Manipulation
		Laser dissection
Akustischer Druck &	Schallschnelle–Unterschiede /	Div. Typen der Feldfluß-Fraktionierung (FFF).
Hydrodyn. Strömung	Interpartikel-Interaktion	Akustische Fallen, Stehende Ultraschallwellen (USW)

 Tabelle 1-1:
 Physikalische Kräfte die zur berührungslosen Bauteil-Manipualtion zur Verfügung stehen. Die grün hinterlegten

 Prinzipien wurden im Rahmen des Projektes kombiniert mit Mikrofluidik-Kanälen angewendet. Zusammengestellt nach [1, 2].

Die projektgemäß genutzten physikalischen Effekte der Einwirkung von Dielektrophorese und stehenden Ultraschallwellen auf in flüssigen Medien dispergierte Objekte basieren dabei insbesondere auf den in der nachfolgenden **Abbildung 1-1** dargestellten physikalischen Zusammenhängen.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Fiedler S, Mueller T, Zwanzig M, Jaeger MS, Böttcher M, Csaki A, Fritzsche W, Howitz S, Schmitt D, Hampp N, Scheel W, Fuhr GR, Reichl H (2008) Touch Less Component Handling – Towards Converging Assembly Strategies . "mst|news" No. 3 - June: 25-28; www.mstonline.de/mikrosystemtechnik/mst\_converging\_assembly\_technologies\_mai\_2008.pdf



Abbildung 1-1: Grundprinzip der berührungslosen Bauteil-Positionierung mittels Dielektrophorese und akustischen Feldfallen.

Die experimentaltechnischen Umsetzungen an Laboraufbauten lassen sich schematisch wie folgt darstellen. Wir konnten dabei auf vorliegende Erfahrungen aus früheren Arbeiten zum Einsatz dielektrophoretischer Mikrofeldkäfige für das dielektrophoretische Sortieren von Zellen und Partikeln in Mikrofluidik-Strukturen<sup>3</sup> und die simultane Einwirkung von Dielektrophorese und Ultraschall auf Polymer-Partikeln in Kanalstrukturen<sup>4</sup> zurückgreifen.



**Abbildung 1-2:** Grundprinzip der experimentaltechnischen Umsetzung der berührungslosen Bauteil-Positionierung in Trägerflüssigkeiten: A - mittels Dielektrophorese (DEP), B - mittels stehender Ultraschallwellen (USW) in Schwingungsknoten

Das Ziel der Arbeiten am Fraunhofer IZM war die Etablierung der benötigten Arbeitstechniken (Meßplatz), sowie deren Evaluierung und beispielartige Einsatz für die AVT.

Am Fraunhofer IBMT sollten vorliegende Erfahrungen zur dielektrophoretischen Manipulation von Polymerpartikeln und lebenden Zellen auf die vorhabenrelevanten Materialien, d.h. metallische Nanodrähte und Nanopartikeln übertragen und weiter entwickelt werden.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Fiedler S (2004) NanoBioPackaging–Ansätze, Chancen, Trends, PLUS 7: 1168-1175, Ibid 8: 1362-65

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Subramanian A, Vikramaditya B, Dong L X, Bell D J, Nelson B J (2006) Micro and nanorobotic assembly using dielectrophoresis, In: Robotics: Science and Systems I, MIT Press

## 1.2 Ergebnisse

Nachfolgend sind die im Teilprojekt DubNanoAVT erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt. Zunächst werden die im Rahmen des Teilvorhabens erschlossenen bzw. genutzten gerätetechnischen Bedingungen und der prinzipielle Aufbau mikrofluidischer Hybrid-Strukturen erläutert.

Im zweiten Teil der Ergebnisdarstellung werden die erhaltenen Prinziplösungen zur Nutzung dielektrophoretischer Kräfte und akustischer Felder (stehender Ultrasschallwellen) an Hand erhaltener Befunde und typischer Bilder erläutert und die entwickelten Konzeptionen zu deren Einsatz in der Nano-AVT dargestellt.

#### 1.2.1 Projektverlauf und gerätetechnische Ausstattung

Die Bearbeiter der beiden Projektpartner Fh IBMT und Fh IZM führten sowohl im IZM als auch im IBMT gemeinsamen experimentaltechnischen Arbeiten durch. Es fanden gemeinsame Arbeitsberatungen statt. Materialproben (Präparationen unterschiedlicher metallischer Nanodrähtchen) wurden durch das IZM an das IBMT übergeben. Vom IBMT wurden dort bewährte Mikrofluidik- und Elektroden-Strukturen bereitgestellt.

Im direkten persönlichen Kontakt der beiden Teams wurde in einer Atmosphäre schöpferischer Zusammenarbeit das dem Vorhaben zu Grunde liegende gemeinsame wissenschaftliche Interesse auf die Projektziele fokussiert. Insgesamt kann somit die Zusammenarbeit als äuserst erfolgreich und sehr konstruktiv bewertet werden. Das spiegelt sich zusätzlich in den gemeinsamen Publikationen zu Projektergebnissen wieder.

Eine wesentliche Vorbedingung der Projektbearbeitung war die Schaffung elementarer experimentaltechnischer Voraussetzungen und das Sammeln grundlegender experimenteller Erfahrungen, die beiden Partnern den kombinierten Einsatz von Dielektrophorese (dielektrophoretische Ausrichtung in Trägerflüssigkeit) und Ultraschall (akust. Trapping) für das gezielte Assembly von mikro- und submikroskaligen Objekten gestatten.

Da keiner der Partner mit Aufnahme der Projekt-Bearbeitung über eine für die Bewältigung der gesteckten Ziele angepaßte experimentaltechnische Basis verfügte, war diese zunächst zu schaffen:

Die Arbeitsgruppe des IBMT nutzte die Dielektrophorese bisher ausschliesslich zur Manipulation von mikroskaligen Objekten im Gebiet der Life-Sciences: Lebenden Zellen und Mikroorganismen, sowie Polymerbeads können nachgewiesenermaßen vereinzelt, sortiert, individuell gehalten und so manipuliert werden. Vorherige Arbeiten zur Anwendung stehender Ultraschallwellen für die Manipulation dieser Objekte beschränkten sich jedoch auf Kooperationen im Rahmen internationaler Zusammenarbeit mit der KTH Stockholm (AG M. Wiklund), unmittelbar eigene Erfahrungen auf diesem Gebiet lagen bisher nicht vor.

Die beteiligte Arbeitsgruppe am IZM verfügte zwar aus der Vergangenheit über Erfahrungen auf dem Gebiet der dielektrophoretischen Manipulation von Mikropartikeln, steht ebenso im fachlich-kollegialen Kontakt zur besagten Arbeitsgruppe in Stockholm, hat allerdings vor Ort keine speziell geeignete apparative Ausstattung für die konkrete Aufgabe, subnanometerskalige Drähtchen und Quantenpunkt-Strukturen zu bewegen, zu sortieren und orientieren zu können. Vorteilhafterweise konnten die experimentellen Arbeiten dieses wissenschaftlichen Vorprojektes am IZM unter Zuhilfenahme extern geliehener Gerätetechnik bewältigt werden. Wir möchten uns ausdrücklich bei der Firma Evotec Technologies, Hamburg für die Unterstützung unserer Arbeiten mit geeigneter Technik bedanken.

Insgesamt wurde folgende apparative Ausstattung und Materialien verwendet:

- REM	REM-FIB Leo, Zeiss Oberkochen
<ul> <li>Fluoreszenz-Mikroskop</li> </ul>	Laser Scanning Mikroskop LSM 5, Zeiss Oberkochen
- Fluoreszenz-Mikroskop, invers	Olympus
- HF Signal-Generator 1 – 10 MHz	HP 33120A
- Piezo-Keramiken	Fa. Ferroperm, Dänemark
<ul> <li>Video-Mikroskop-Kamera</li> </ul>	diverse Modelle

- Video-Recorder	Panasonic
- div. Mikrofluidik-Komponenten, Chips	Fa. GeSim, Grosserkmannsdorf
	AG M. Wiklund, KTH Stockholm (Schweden)
	Laboreigener Eigenbau, IBMT, IZM
- div. Metallische Submikron-Drätchen	Eigenherstellung, IZM
- div. Quantenpunkte	Fa. Plasmachem, Berlin Adlershof
- div. Latex-Partikeln, fluoreszenzmark.	Fa. Molecular Probes (0.1 / 1 µm yellow-green / orange)

Nachfolgend sollen die erreichten Projektziele und insgesamt erbrachten Leistungen an Hand der zur Öffentlichen Abschluß-Veranstaltung des BMBF "Mikro-Nano-Integration für die Mikrosystemtechnik - Der Zugang zur Nanowelt" vom 13./14.03.2008 (Berlin) präsentierten Schaubildern illustriert und zusammengefasst werden.

Innerhalb der kostenneutral um 3 Monate verlängerten Projektlaufzeit wurden die begonnenen experimentellen und konzeptionellen Arbeiten fortgeführt:

- Grundlegende Betrachtungen zum Aufbau von Kammer-Resonatoren für das akustische Trapping,
- Untersuchung der kombinierten / synchronen Einkopplung von akustischen und dielektrophoretischen Kräften in Mikrofluidik-Strukturen mit dem Ziel des Assembly funktionaler Nanostrukturen,
- Erprobung optimierter Elektroden/Mikrofluidik Stukturen.

### 1.2.2 Ergebnisse aus den Arbeitspaketen

Im Rahmen des **AP 1** (Materialauswahl) wurden Galvanik-Systeme zur Abscheidung metallischer Schichten in nanoporösen Templaten (Kernspurmembranen) gewählt, die zum einen die Gewähr möglichst homogenen Schichtwachstums und zum anderen die Möglichkeit störfreier Bimetall-Schichten bieten. So konnten sowohl Gold-, als auch Nickel-Gold-Drähtchen gewonnen werden (Vgl. Abb. 1-3).



**Abbildung 1-3** Prinzipielles Schema der galvanischen Erzeugung Ein- und Mehrmetall-Drähtchen (links). In die experimentellen Untersuchungen einbezogene Gold- und Nickel-Gold-Drähtchen (rechts). Start einkristallinen Wachstums für Gold-Drähtchen, Maßbalken – 1 μm (rechts unten).

Gemäß der am IZM etablierten Technik der Isolation metallischer Submikro- und Nanodrähtchen aus galvanisch verfüllten Poren einer leicht entfernbaren Polymermatrize konnten so dispergierte Au- und Ni/Au- Drähtchen präpariert werden. Die Partikeldispersionen (in organ. Trägerflüssigkeiten oder wssr. Lösung) standen beiden Projektpartnern für die geplanten Versuche zur Verfügung. Materialproben wurden jeweils mittels Rasterelektronen-Mikroskopie analysiert.

Für die Entwicklung geeigneter Mikrofluidiksysteme wurden gemäß **AP 2**, wie bereits einleitend kurz erwähnt, kommerziell verfügbare Prototypen adequat dimensionierter Fluidik-Chips der Fa. GeSim (Großerkmannsdorf) in die experimentelle Arbeit einbezogen. Erfreulicherweise konnten wir mit einseitig offenen Mikrofluidik-Chips arbeiten, die so auf beliebigen Elektrodenarrays aufgesetzt werden können. Ebenso wurden manuell im Labor gefertigte einfache Sandwich-Strukturen aus Flachglas (Objektträger und Deckgläschen) mit rechtwinklig gesägten Silizium- und Silizium-Nitrid Chips als Abstandshalter (Spacer) und Reflektor gefertigt. Als Montage-Kleber wurden Epoxydharze und elastische Abformmassen aus der Dental-Technik (Flexitime, Heraeus Kulzer) verwendet. Die zunächst genutzten Grundtypen sind in Abb. 1-4 dargestellt:



Abbildung 1-4 Genutzte Mikrofluidik-US-Chip (Grundtypen, gemäß layout AG M.Wiklund / KTH Stockholm), verwendet als unterseitig offene, aufsetzbare oder in sich geschlossene, Elektrodenfreie Strukturen.

Innerhalb des **AP 3** (Optimierung nDEP / USW – Bedingungen) wurden parallel zueinander in beiden Arbeitsgruppen geeignete experimentelle Parameter zur Orientierung und lokalen Anreicherung der Modellbauteile (insbes. Frequenz, Spannung, Frequenzmoden) ermittelt. Für die effektive Einkopplung akustischer Schwingungen, bzw. zur Erzeugung stehender Ultraschallwellen in die/den Fluidik-Kavitäten und Kanäle(n) wurden verschiedene Materialkombinationen, insbesondere Kopplungsmedien und den jeweiligen Schallschnellen selbiger entsprechende Geometrien (Winkel, Abmessungen) experimentell und analytisch ermittelt.



Abbildung 1-5 Geometrien erprobter Piezo-Wedges: 1. und 2. von links - Aluminium, 3.von links - Plexiglas, re - 2 Aluminium- Wedges mit Piezo in montiertem Zustand auf Mikrofluidikchip.

Es wurden zwei kommerziell erhältliche Piezo-Keramiken der Fa. Ferroperm (Dänemark) eingesetzt und charakterisiert. Nachfolgend sind die für die optimierte Frequenzwahl im Experiment hilfreichen Impedanz-Charakteristika für Pz 26 und Pz 27 grafisch einander gegenübergestellt.



Abbildung 1-6 Impedanzmessung an eingesetzten Piezo-Aktoren. Ermittelte Peaks entsprechen Kennlinien des jeweiligen Aufbaus.

Der in dieser Projekt-Phase nur eingeschränkt mögliche simulative Aufwand erreicht bei weitem nicht den für ein rationales Design optimierter Strukturen erforderlichen Umfang. Aus den durch die freundliche Unterstützung von Kollegen der Universität Rostock erfreulicherweise trotz allem erhaltenen Ergebnissen (**Vgl. Abb. 1-7**) schlussfolgern wir, für eine beabsichtigte Fortführung dieser Arbeiten wesentlich umfangreichere Aktivitäten zu Simulation und Modellierung einzuplanen:

Mit Unterstützung einer auf anderen Forschungsfeldern mit dem IZM kooperierenden Arbeitsgruppe der Universität Rostock (Lehrstuhl für Biophysik, Prof. Dr. Jan Gimsa / Hr. Marco Stubbe) konnten einfache Modellierungen vorgenommen werden. Wir sehen in diesen Arbeiten einen Iohnenswerten Ansatz für das Design von Funktionsstrukturen zur gezielt und reproduzierbar ausführbaren Submikround Nano-Montage. Nachfolgende Grafiken illustrieren die auch experimentell gemäß Abb. 1-18 bis Abb. 1-20 beobachtete Anordnung von Modell-Bauteilen in USW-Feldern in simplen Fluidik-Kanälen.



**Abb. 1-7** Modellierung des Auftretens von Schwingungsknoten (Maxima – rot, Minima – blau)) im Querschnitt des Fluidik-Systems (Bezeichnungen im linken Bild, Kanalquerschnitt weiss umrahmt) in relativen Größeneinheiten: Steigerung der Anzahl stehender Wellen bei Verdopplung der Erregerfrequenz eingekoppelter US-Felder (M. Stubbe, Uni Rostock, AG Gimsa).

Der Aufgabenstellung des **AP 4** folgend, wurde so insgesamt eine zunächst noch sehr einfache, aber robuste nDEP/USW – Manipulationstechnik für die zur Verfügung stehenden Mikrofluidiksysteme entwickelt.

Die simultane Beobachtung der in unterschiedlichen Abschnitten des jeweiligen Fluidik-Kanal induzierten Selbst-Assemblierungsprozesse erwies sich allerdings mit den zur Verfügung stehenden Mitteln bzw. dem damit geschaffenen Meßplatzaufbau als äußerst schwierig. Problematisch und experimentell bisher nicht gelungen ist insbesondere die geordnete Fixierung bzw. Entnahme assemblierter Modellkörper aus dem Fluidik-Kanal.

Bei der alleinigen Einwirkung dielektrophoretischer Kräfte auf dispergierte Gold-Drähtchen war es möglich, reproduzierbar kabelähnliche Über-Strukturen und Bänder aus metallischen Einzeldrähtchen zu erzeugen, wie die nachfolgenden Abbildungen belegen.



**Abbildung 1-8** Selbstorganisation von Gold Submikro-Drähtchen (12 µm lang, 600 nm Durchmesser) aus einer Dispersion in wässrigem Medium. Die Ausdehnung (Länge) der gezeigten Kabel-ähnlichen Strukturen lässt sich in Dispersionsmedien mit einer höheren Dichte (durch Zusatz von Polymeren) weiter erhöhen. Die weiss umrandeten Strukturen bezeichnen Initialisierungsorte fortschreitenden Kabel-Wachstums (Pseudo-Kristallisation).

Teilbilder einer beispielhaften Video-Sequenz des dielektrophoretisch vorangetriebenen Wachstums der gezeigten Kabel-ähnlichen Strukturen sind auf den nachfolgenden Bildserien gezeigt.



**Abbildung 1-9** In freier Lösung aus einer Nanowire-Dispersion präformierte Wire-Aggregate assemblieren unter pDEP-Bedingungen zu Überstrukturen: **A-C** zeigt zwei jeweils aus 6 (blau) bzw. 4 (gelbbraun) Einzeldrähtchen bestehende Kabel die sich an einer kontaktierten Nanowire-Struktur (untere Bildreihe) sequentiell zu längeren Kabeln vereinen. **D-G** zeigt das Assembling durch geordnetes Vorwärtsschieben aus einer losen Nanowire-anordnung auf euiner Steuerelektrode (schwarz am unteren Bildrand). Drähtchen durchweg: 14 µm lang, 600 nm Durchmesser, Gold.

Wenn es auch nicht Gegenstand des vorliegenden Projektes war, die Einwirkungen externer Magnetfelder auf den beschriebenen Assemblierungsprozess zu untersuchen, so wurden doch ergänzend an Nickel-Drähtchen gleicher Durchmesser (etwa 6 µm lang) orientierende Untersuchungen zum Einfluß fokussierter externer statischer Magnetfelder vorgenommen. Überraschend konnten dabei vergleichbare Strukturen zu den vorstehend demonstrierten

dielektrophoretisch assemblierten Kabeln erzeugt werden. Auch hier war kein direkter Kontakt mit den individuellen Drähtchen hergestellt worden, die Manipulation erfolgte indirekt (Vgl. nachf. Abb. 1-10).





**Abbildung 1-10.** Magnetische Assemblierung von Einzeldrähtchen (Ni, 6 µm lang, 600 nm Durchmesser) zu Kabel-ähnlichen Strängen. Selbst in freier Dispersion bleiben die primär generierten Aggregate erhalten, lagern sich allerdings zu komplexeren Gebilden zusammen. Wird das externe Magnetfeld über eine abschirmende Barriere eingekoppelt, lassen sich die Kabel ausrichten. Im Dispersionsmedium gelöstes Polymer kann offenbar zur Fixierung der Aggregate im trockenen Zustand genutzt werden.

Das bereits benannte Problem, die mittels Self-Assembly erhaltenen Strukturen unter Erhalt des erreichten hohen Ordnungsgrades zu fixieren, bzw. aus dem Fluidik-Kanal zu entnehmen, um sie am Zielort zu platzieren, konnte bisher noch nicht zufriedenstellend gelöst werden. Die im Experiment mit externen Magnetfeldern beobachtete spontane Fixation von Kabelähnlichen Partikelaggregaten mittels verkittender Polymerspuren aus dem Dispersionsmedium, bietet jedoch möglicherweise nutzbare Ansätze für die Entwicklung geeigneter Techniken, auch für das dielektrophoretische bzw. USW-Assembly oder deren Kombination.

Die Auswertung der Ergebnisse von innerhalb des **AP 5** geplanten und durchgeführten Versuchen zur berührungslosen Assemblierung von mikroelektronisch nutzbaren Funktionsstrukturen führte zur Entwicklung eines ersten Lösungs-Konzepts (Vgl. Abbildung 1-23).

Aus den umfangreichen Kombinationsmöglichkeiten aus Nanodrähten, Quantenpunkten und weiterer miniaturisierter Bausteine war ein elementares Modellsystem aufzubauen und zu charakterisieren.

Die kombinierte Assemblierung von sphärischen Nanopartikeln und metallischen Submikro-Drähtchen ist in der nachfolgenden Bildserie verdeutlicht.



**Abbildung 1-11** Nanopartikel (200 nm fluoreszenzmarkierte beads) ordnen sich in definierten Zwischenräumen eines dielektrophoretisch assemblierten Nanowire-Netzwerks geordnet an. A, C - jeweils lichtmikroskopische Aufnahmen, B, D - fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen derselben Probenareale. Deutlich sichtbar ist die platzgenaue Positionierung von beads in periodisch verteilten Strukturlücken.

In **AP 6** (Nachweis der Machbarkeit / Charakterisierung erhaltener Aufbauten) sollten nach Ablauf der vollen methodischen Sequenz zur berührungslosen Montage optimierter Strukturen deren funktionsbestimmende Eigenschaften identifiziert werden und so projektabschliessend Grundlagen zur weiteren Technologieentwicklung gelegt werden.

Insgesamt war bei alleinigem Wirken dielektrophoretischer Kräfte auf die genutzten Metall-Drähtchen deren vorzugsweise Orientierung im rechten Winkel zu den mit AC Signalen beaufschlagten Steuerelektroden zu beobachten. Entsprechend konnten Überbrückungen von Elektroden-Spalten (Schlitzelektroden) mit individuellen (Gold-)Nanowires erreicht werden (Vgl. nachf. Abbildung 1-12).



**Abbildung 1-12** Gold-Nanowires ordnen sich unter Bedingungen der positiven Dielektrophorese perpendikular zu den Signalführenden Leiterzügen an bzw. überbrücken bei geometrischer Passung Elektrodenschlitze einfach (Links) oder mehrfach (Mitte). Bei Vorhandensein entsprechender Barriere-Strukturen, etwa in Form einer Lackmaske, können dielektrophoretisch so individuelle Brücken platziert werden (Rechts).

Wie aus den bereits in AP 4 (Abb. 1-8 bis 1-9) erhaltenen Befunden bekannt, werden die dielektrophoretisch unter Elektroden-Kontakt assemblierten Drähtchen selbst zum elektrischen Leiter (Anders ist die Assemblierung zu den beschriebenen Kabeln und Bändern nicht zu erklären). Um eine frequenzabhängige Charakterisierung der dabei ausgesbildeten Kontakte vorzunehmen, wurden Impedanzcharakteristika individueller Drähtchen im Elektrodenspalt vorgenommen. Erhaltene Ergebnisse sind in der nachfolgenden Abbildung 1-13 gezeigt.



**Abbildung 1-13** Impedanz-Charakteristik individueller Gold-Nanowires im Elektrodenspalt: Überraschend beobachtete Schalt-Effekte wurden wie gezeigt eingehender untersucht, sind nach Modell-Abschätzungen zum HF-Signalverlauf aber offenbar auf wohl thermisch bedingte Oberflächeneffekte (Mangelnde Kontakt-Stabilität) zurückzuführen.

Da die Oberflächengüte der eingesetzten Drähtchen offenbar einen entscheidenden Einfluß auf die Ausbildung ohmscher Kontakte zwischen Drähtchen und Signalführender Elektrode hat, wurden chemische Modifikationen der Draht-Oberflächen vorgenommen. Zum Studium des Einflusses dieser Oberflächenbehandlung der Gold-Drähtchen auf die Ausbildung des elektrischen Kontaktes Elektode/ Draht / Elektrode wurde zunächst eine Behandlung der wires (rods) mit 1-Propanthiol vorgenommen. Der Vergleich dabei ermittelter Kurvenverläufe ist nachfolgend dargestellt.



Abbildung 1-14 Impedanz-Charakteristik individueller Gold-Nanowires nach Oberflächenmodifikation mit 1-Propan-Thiol.

Wie aus Abb. 1-14 ersichtlich, ist jedoch kein deutlich abweichender Kurvenverlauf feststellbar. Deshalb wurde zusätzlich mit einem thermisch schaltbaren Polymer eine Beschichtung der Elektrodenoberflächen vorgenommen. Dafür kam das thermisch schaltbare PNIPAM (poly(*N*-isopropyl acrylamide) zum Einsatz (Freundlicherweise bereitgestellt von Fh IAP, Potsdam-Golm), dessen thermischer Schaltpunkt vom expandierten in den kollabierten Zustand im Bereich 20 – 37 °C liegt.

#### PNIPAM-Beschichtung auf Goldelektroden (gemessen trocken)



Abbildung 1-15 Impedanz-Charakteristik individueller Gold-Nanowires nach Oberflächenmodifikation mit PNIPAM.

Die experimentell beobachteten Fluktuationen der an Drähtchen gemessenen Leitfähigkeit im unteren Frequenzbereich sind im möglichen experimentellen Umfang zunächst keiner eindeutigen Interpretation zugänglich.

Für eine weiterführende Technologie-Entwicklung bleibt festzuhalten, dass unabhängig von der jeweils eingesetzten DEP-Steuerfrequenz auch der Ansteuerungsmodus variiert werden kann (Vgl. dazu nachfolgende Grafik in Abb. 1-16).



**Abbildung 1-16** Grundprinzipien der Elektroden-Ansteuerung zur Manipulation von Gold-Nanowires und Polymerpartikeln für den Modell-Fall symmetrischer Vierpol-Anordnungen. AC – Wechselfeld, ROT. F. – Drehfelder mit angeszeigtem Phasenversatz.

Die Manipulation metallischer Drähtchen aus dispergiertem Zustand mit Hilfe stehender Ultraschall-Wellen erwies sich unter den geschaffenen Bedingungen als prinzipiell möglich und gut reproduzierbar. Die zunächst zur Verfügung stehenden eher simplen Layouts genutzter Kanalstrukturen von durchgängig gleichmäßiger Höhe und stufenfreier lateraler Ausdehnung erlauben allerdings keine zur Bauteil-Manipulation nutzbaren Gradienten und Sprünge, wie sie bei der Partikel-Manipulation an gestuften und verzweigten Kanälen aus der einschlägigen Fachliteratur bekannt sind. Zur Verdeutlichung der zwar zunächst wesentlich höheren Aufwand erfordernden, aber für eine effektive Bauteilmanipulation erforderlichen komplexeren Kanal-Geometrien, sollen damit mögliche USW-Geometrien in schematischen Bildern (Vgl. Abb. 1-17) belegt werden.



**Abbildung 1-17** Ausgewählte prinzipielle USW-Muster. Links: a – plan-paralleler, b – zylindrischer, c – hemospherischer und d – confokaler Resonator (Aus: Wiklund M, Hertz HM (2006) Ultrasonic enhancement of bead-based bioaffinity assays. Lab Chip 6: 1279–1292), Rechts: 2 Beispielhafte Möglichkeiten für USW-Wechsel in einem geschlossenen Fluidik-Kanal (A) mittels Geometrie-Änderung (Kanalerweiterungen) bzw. (B) mittels zweier benachbarter Transducer mit unterschiedlichen Erregerfrequenzen bei sonst unveränderter Kanalgeometrie.

Aus den bereits erläuterten Gründen standen für die hier durchgeführten Experimente nur einfache Kanalgeometrien (planparallele Kanalwände bei unveränderter Kanalbreite) zur Verfügung. Entsprechend bot sich die Möglichkeit der Frequenzveränderung an, um den Einfluß auf die fokussierende oder Fang-Wirkung von akustischen Feldern, bzw. USW zu untersuchen. Die am eigenen Meßaufbau erreichten Fokussierungen von Partiker-Dispersionen, d.h. dispergierten Modellbauteilen gleicher Bauart (Eigenschaften und Geometrie) in einer Trägerflüssigkeit sind für wachsende Steuerfrequenzen in Abb. 1-18 dargestellt.



f [MHz] -

Abbildung 1-18 Zunahme der Zahl nutzbarer stehender Wellen durch Steigerung der Resonanzfrequenz f [MHz] bei unveränderter Kanalgeometrie (Vgl. Abb. 1-17 und Abb. 1-7)

Die in Fluidik-Kanälen bei geeigneter Beschallung beobachteten stehenden Ultraschallwellen bewirken in Kombination mit einer hydrodynamischen Strömung die Fokussierung der dispergierten Partikel (Modellbauteile) in den Schwingungs-Knoten. Da sich deren Zahl (und Anordnung) wie bereits diskutiert steuern und ggf. modulieren läßt, könnten Bauteilströme Sortiervorrichtungen oder Positioniersystemen zugeführt werden. Das eröffnet neue Möglichkeiten für die berührungslose AVT von nicht mechanisch nicht handhabbaren Komponenten zukünftiger mikroelektronischer Systeme.



Abbildung 1-19 Ausbildung von Partikelaggregaten aus homogener Partikeldispersion an Knotenpunkten stehender Wellen in unterschiedlichen untersuchten Kanalstrukturen.

Es wird deutlich, dass aus einer homogenen Bauteil-Dispersion in entsprechend ausgelegten mit Trägerflüssigkeit gefüllten Zuführungssystemen einer Montagevorrichtung hochgeordnete laminare Bauteil-Strömungen generiert werden können (Vg. Abb. 120-A). Bei Vorliegen entsprechend aufbereiteter Drähtchen, können daraus sowohl Kabel generiert, als auch Einzeldrähtchen ebenso aneinandergereiht werden. Hierbei soll besonders hervorgehoben werden, dass wie zuvor besprochen, die Dielektrophorese eher für die Ausbildung Kabel-ähnlicher Strukturen prädistiniert zu sein scheint, wohingegen stehende Ultraschallwellen, besser für das einfache "1-dimensionale" Wachstum von Drähtchen in Frage kommen könnte (Vgl. Abb. 1-20 B).



**Abbildung 1-20** A- Ausbildung von laminaren Partikelströmungen; B – Rotation und Aggregatbildung mit Gold-Nanodrähtchen im Falle der Einwirkung hochfrequenter akustischer Signale in wss. Trägermedium auf Gold-Drähtchen (12 μm lang, 600 nm Durchmesser), 2.13 MHz ).

Es erwies sich, dass selbst drahtähnliche Strukturen mit einer höheren Dichte, als der des umgebenden Dispersionsmediums, individuell noch mittels Ultraschall manipuliert werden können. Aggregieren die elementaren Drähtchen jedoch zu größeren Kabel-ähnlichen Strukturen, wird ihre Masse zu groß, als dass die Leistung der genutzen Schallfelder noch deren zuverlässige Manipulation erlaubte. Die "Kabel" werden auf dem Grund der Kammer abgelegt (Vgl. dazu das lineare Wachstum des Kabels in der unteren Bildreihe B in Abb 1-20).

#### **1.2.3 Entwicklung einer dielektrophoretischen Pinzette**

Die mit fortschreitender Miniaturisierung mikroelektronischer Komponenten und Bauteile aufkommende restriktive Forderung nach kontaktarmer Manipulation der betreffenden Objekte lässt sich für gewisse Bauteile, etwa Silizium-Chiplets abschwächen auf eine druckarme oder druckfreie Manipulation. Beispiele dafür sind die auf einseitig angreifenden pneumatischen Ansaugprozessen basierenden Platzierungstools. Ihre technologische Reife für die industrielle Anwendung ist mit der Maschinenserie "Siplace" der SIEMENS AG beispielhaft belegt. Die Größe der einsetzbaren Pipetten (Saugdüsen) und somit die Größe der pneumatisch haltbaren Bauteile scheint *in praxi* auf gegenwärtig etwa 200  $\mu$ m Kantenlänge begrenzt zu sein: Die mit der SIPLACE D1 kleinsten handhabbaren SMD-Bauteile der Bauform 01005 entsprechen 0,4 × 0,2 mm Kantenlänge.

Es lag nahe, die im vorliegenden Projekt geprüfte Methode der dielektrophoretischen Handhabung submikro- und mikroskaliger Objekte auf diese "Meso"- Skale anzuwenden. In Erweiterung des ursprünglichen Arbeitsplanes wurde eine *"dielektrophoretische Pinzette"* entwickelt. Ihre haltende Wirkung für Dielektrika beruht auf der in einem Dispersionsmedium mittels Wechselspannungssignalen erzeugten positiver Dielektrophorese. Als Modell-Bauteil wurde ein Si-Würfel von 200 µm x 200 µm x 250 µm Kantenlänge genutzt. Als Modell einer mikroelektronischen Verdrahtungsebene auf dem Si-Kubus (Chiplet), diente eine dünne Schicht gesputterten Platins (Für die freundliche Bereitstellung derartiger Modell-Bauteile bedanken wir uns bei Herrn Dr. S. Howitz, GeSim, Grosserkmannsdorf).

Zur Ermittlung des nutzbaren Frequenzbereichs und der für das Dispersionsmedium einzuhaltenden Parameter (Leitfähigkeit, Viskosität) wurde zunächst die AC induzierte Rotation des kubischen Modellbauteils in einem offenen Feldkäfig (Quadrupolanordnung) untersucht (Vgl. Abb. 1-21 – 1-22). Die Versuchsanordnung und wirkende Kräfte sind nachfolgend schematisch gezeigt. Der Si-Würfel,



d.h. das "Modell-Bauteil" ist zunächst gewissermassen frei hängend an der Grenzfläche Wasser/Luft "aufgehängt" und somit beweglich gelagert. Unter den gewählten Bedingungen wird er von den Elektroden angezogen, wenn er dreht (Niedrigere Spannungen) so langsam, bis zu 1 U/s bei a.c. Feldern von 2 kHz, 15V/150µm. Sowohl alternierende als auch rotierende Felder können zur Positionierung herangezogen werden.

**Abbildung 1-21** Versuchsaufbau (schematisch): Si-Kubus (250x200x200 μm<sup>3</sup>) im offenen HF-Feldkäfig



**Abbildung 1-22** Rotation eines einseitig mit einer metallischen Sputter-Schicht versehenen Si-Kubus (250x200x200 μm<sup>3</sup>) im offenen HF-Feldkäfig: A-E Rotation im Uhrzeigersinn; F-J Rotation entgegen dem Uhrzeigersinn. Schnappschuss-Aufnahmen aus einer Video-Sequenz.

Ebenso ist es möglich im Wechselfeld eine Positionierung des Objektes in Bereichen zwischen jeweils angesteuerten Elektrodenpaaren zu platzieren und bei geeigneter Geometrie auch auszurichten. Das belegt die nachfolgende Abbildung 1-23.



Abbildung 1-23 Platzierung eines Si-Chiplets mittels HF-Wechselfeld (Modellbauteil einseitig mit metallischer Sputter-Schicht versehener Si-Kubus (250x200x200 µm<sup>3</sup>)) im Elektrodenspalt.

Unter Zuhilfenahme der so ermittelten Parameter (Ansteuerung, Frequenz, Amplitude, Leitfähigkeit) wurde ein robuster Laboraufbau realisiert, der die druckfreie, allein elektrostatisch in einem Trägermedium realisierte Platzierung des beschriebenen Modell-Bauteils mit Hilfe eines als Elektroden-Paar ausgeführten Mikromanipulators belegt. Die nachfolgend zusammengestellten Teilbilder aus Video-Sequenzen belegen die freie Manipulierbarkeit eines solchen Modellbauteils in den drei Raumachsen mit Hilfe der somit entwickelten "dielektrophoretischen Pinzette".



**Abbildung 1-24** Zwei Ansichten der Platzierung eines Modell-Bauteils (einseitig mit metall.Dünnschicht versehener Si-Kubus ( $250x200x200 \ \mu m^3$ )) mit dielektrophoretischer Pinzette (AC-Feld, 50 kHz, 10 V<sub>p-t-p</sub>). Zusammengestellt aus Videoaufnahmen.



Abbildung 1-25 Beschaltungszustände der die dielektrophoretische Pinzette bildenden Elektrodenpaare, alles in wssr. Medium

Das hier entwickelte Prinzip eines druckfreien, weil nicht greifenden Haltens von mikroskaligen Objekten besitzt Anwendungspotential für die Entwicklung entsprechender Montage-Werkzeuge für die Aufbau- und Verbindungstechnik zukünftiger mikroelektronischer bzw. mikrosystemtechnischer Funktionsbauteile.

### **1.3 Anwendungspotential und Nutzbarkeit der Ergebnisse für KMU**

Als entscheidendes Ergebnis der vorstehend erläuterten Untersuchungen lässt sich die Aussage treffen, dass mikroskalige Objekte nach der Art metallischer Nanodrähte und Partikel, z.B. Quantenpunkte, berührungslos und damit zerstörungsfrei mit der in Belomina/TP DubNanoAVT erarbeiteten Methodenkombinationen von Dielektrophorese und stehenden Ultraschallwellen manipuliert und geordnet miteinander assembliert sowie nachfolgend auf einem, ggf. in Druckverfahren speziell präparierten Substrat assembliert werden können.

Der gezielte Einsatz dielektrophoretischer Kräfte allein eröffnet ebenso große, unserer Kenntnis nach noch nicht für die Mikroelektronik erschlossene Möglichkeiten zur gänzlich kontaktfreien oder schonenden, druckfreien Bauteilmanipulation. Hervorzuheben ist die im vorliegenden Projekt entwickelte dielektrophoretische Pinzette. Die wohlkonzipierte Kombination eines Manipulator-Armes mit einer Elektrodenanordnung und einer entsprechenden elektronischen Steuerung kann u.E. schnell zu einem marktfähigen Produkt weiterentwickelt werden.

Die genannten Objekte sind für zukünftige Anwendungen in der Informationsverarbeitung als Komponenten mikroelektronisch nutzbarer Systeme äußerst attraktiv und gelten anerkanntermaßen als geeignete Kandidaten zur Entwicklung zukünftiger informationsverarbeitender Mikroelektronik-Bausteine. Die beim Skalenübergang Mikro / Nano zu erwartenden Herausforderungen, submikround Nanostrukturen individuell prozessieren und notwendigerweise somit individuell auch manipulieren zu können, ohne dabei funktionskritische Strukturveränderungen zu provozieren, werden unabhängig von hier bearbeiteten Projektinhalten mit den Ergebnissen des Verbundprojekt "NanoLawn" (16SV3542) bestätigt: Die funktional angestrebte einkristalline Struktur von metallischen Nanodrähten kann durch mechanische Manipulation, etwa auch beim Greifen mit Mikrogrippern, drastisch verändert werden. Daraus erwächst die Notwendigkeit, adäquate Aufbau- und Verbindungstechniken einzusetzen.

Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass die Überführung der hier vorgestellten kombinierten dielektrophoretisch-akustischen Einzelpartikelmanipulation in technologiefähige Prozesse weitere experimentelle Untersuchungen erfordert. Insbesondere muss der Frequenzbereich und die Leistung der eingesetzten HF-Generatoren gegenüber den ersten hier möglichen Tests erweitert werden. Da es neben den bekannten Cantilever-Arrays (Millipede / IBM) derzeit keine in die Nano-Skala vorstoßenden bereits etablierten Montage-Techniken mit Potential für eine industrielle Umsetzung gibt, wird dem hier vorgestellten Ergebnis Bedeutung für kleine und mittelständische Unternehmen mit Ausrichtung auf die Entwicklung fortschrittlicher Manipulations- und Montage-Techniken beigemessen.

Selbst fortgeschrittene auf traditionellen Greifer-Konzepten beruhende Ansätze, nanoelektromechanische Systeme für Montageaufgaben zu entwickeln (Arbeiten an der ETH Zürich), schliessen die berührungslose Manipulation mit Hilfe von Dielektrophorese ein<sup>5</sup>. Es herrscht weitestgehend fachlicher Konsens, dass die Erschliessung von Prinzipien der Selbstorganisation dabei neue Perspektiven eröffnen kann. International werden verschiedene Wege zur Erschliessung unterschiedlicher Prinzipien der Selbstorganisation beschritten. (Vgl. Zitate aus: [<sup>6</sup>, <sup>7</sup>, <sup>8</sup>]). Die dielektrophoretisch erreichbare Selbstassemblierung gilt dabei als anerkanntes Prinzip, vergleichbare Objekte zerstörungsfrei anordnen und manipulieren zu können [<sup>9</sup>, <sup>10</sup>, <sup>11</sup>, <sup>12</sup>, <sup>13</sup>]. Fein abgestimmte akustische

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Subramanian A, Vikramaditya B, Dong L X, Bell D J, Nelson B J (2006) Micro and nanorobotic assembly using dielectrophoresis, In: Robotics: Science and Systems I, MIT Press

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Morris JE / Mallik D (eds.) (2008) Nanopackaging. Nanotechnologies and Electronics Packaging. Springer, Berlin 2008 ISBN-13: 9780387473253

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Becker K-F, Fiedler S, Bauer J, Mollath G, Schreck G, Kolesnik I, Jung E, Reichl H (2008) Berührungslose Bestückverfahren – Neue Ansätze für die AVT von Mikrosystemen, PLUS 10: 384-390

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Fiedler S, Zwanzig M, Boettcher M, Jaeger MS, Fuhr GR, and Reichl H (2008) Contact-less handling of metal sub-micron and nanowires for microelectronic packaging applications. NanoTech 2008, Boston, USA Micro to Nano – Scaling Packaging Technologies for Future Microsystems, June 1 – 5, Boston, MA, USA

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> Boote JJ, Evans SD (2005) Dielectrophoretic manipulation and elecztrrical characterization of gold nanowires. Nanotechnology 16:1500-1505

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> Wissner-Gross AD (2006) Dielectrophoretic reconfiguration of nanowire interconnects. Nanotechnology 17:4986-4990

Felder und Feld-Fallen hingegen werden gerade erst in jüngster Vergangenheit für Anwendungen in der Biotechnologie, insbesondere Zellbiologie zur störungsfreien Manipulation von Einzelzellen erschlossen [4, 14, 15, 16, 17]. Das hier entwickelte Konzept, beide Prinzipien kombiniert für Belange der fortgeschrittenen Mikrosystemtechnik, insbesondere die Mikroelektronik-AVT einzusetzen, ist absolut neu. Eine effektive Krafteinkopplung auf der Submikrometerskale einerseits und die Kleinheit und damit wachsende Störeinflüsse elektrostatischer Aufladungen andererseits, erfordern die Gegenwart schützender und statische Aufladungen bzw. damit verbundene Kontaminationen auschliessender Medien. Träger-Flüssigkeiten haben sich dafür bewährt.

Wie bereits erwähnt, ist anzumerken, dass die experimentellen Arbeiten am IZM nur mit dankenswerterweise erfahrener externer gerätetechnischer Unterstützung (Leihgeräte der Fa. Evotec Technologies) möglich waren. Für die resümierend als sinnvoll zu bewertende Fortführung dieser Arbeiten, müssen die bestehenden sehr bescheidenen eigenen Möglichkeiten projektgemäß einsetzbarer Meß- und Steuertechnik sowie erforderlicher mikrofluidischer Peripherie allerdings zwingend ausgebaut und entscheidend erweitert werden. Das schließt Investitionen für hochwertige Gerätetechnik, etwa zur Messung der Impedanz im Bereich bis 50 MHz, zur Video-Mikroskopie (Video-Kamera und Framegrabber-software), hochwertige Mikromanipulatoren, einen Mehrkanal-HF-Funktionsgenerator und Steuersoftware sowie Simulations-software zum Design von komplexen Mikrofluidik-Strukturen ein.

#### Nationale und internationale Ausstrahlung der Projektarbeiten (add on)

#### Kooperationen im Inland

Aus der auf verwandte biophysikalisch-mikroelektronische Themen ausgerichteten Kooperation mit der Arbeitsgruppe Gimsa an der Universität Rostock (Lehrstuhl für Biophysik an der Interdisziplinären Naturwissenschaftlichen Fakultät / Institut für Biowissenschaften, Prof. Dr. rer. nat. habil. Jan Gimsa) entwickelten sich erste fachliche Kontakte zur Design-Optimierung von Ultraschall-Wedges zur optimierten Signaleinkopplung in Fluidik-Strukturen.

Herr Marco Stubbe aus der genannten Arbeitsgruppe nahm freundlicherweise Simulationen zur Geometrie-abhängigen Ermittlung optimaler Steuerfrequenzen / Stehender Wellen / vor.

Das theoretische Verständnis des Zustandekommens der akustischen und dielektrischen Feldfallen gerade in komplexen Kanal-Geometrien, schafft die Voraussetzungen zur Entwicklung von perspektivisch produktionstechnisch einsetzbarer Montage-Modulen, die wie vorstehend dargelegt, den Charakter hybrider, zunächst noch der optischen Inspektion zugänglichen Mikrofluidik-Strukturen tragen.

Langfristig zu entwickelnde Montage-Strategien müssen sich auf das gezielte Design der jeweils erforderlichen Montagewerkzeuge stützen. Das macht das vorstehend erwähnte theoretische Verständnis und die Modellierung / Simulation der dabei eingesetzten Teilschritte Dielektrophorese und Ultraschall erforderlich. Zielgrößen sind insbesondere die Geometrie und Anordnung der Steuer-Elektroden, die Form und Platzierung von US-Transducern und US-Wedges zur efffektiven Feldeinkopplung und USW-Erzeugung, Kanal-Geometrien, Trägermedien, Treiberfrequenzen etc..

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> Zheng L, Li S,Brody JP, Burke PJ (2004) Manipulating Nanoparticles in Solution with Electrically Contacted Nanotubes Using Dielectrophoresis. Langmuir 20: 8612-8619

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> Bhatt KH, Velev OD (2004) Control and Modeling of the Dielectrophoretic Assembly of On-Chip Nanoparticle Wires. Langmuir 20: 467-476

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup> Suehiro J, Nakagawa N, Hidaka S-I,Ueda M, Imasaka K,Higashihata M, Okada T, Hara M (2006) Dielectrophoretic fabrication and characterization of a ZnO nanowire-based UV photosensor Nanotechnology 17: 2567–2573

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup> Goddard G, Martin JC, Graves SW, Kaduchak G (2006) Ultrasonic Particle-Concentration for Sheathless Focusing of Particles for Analysis in a Flow Cytometer. Cytometry Part A 69A: 66–74;

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup> Kuznetsova LA, Coakley WT (2007) Review: Applications of ultrasound streaming and radiation force in biosensors. Biosensors and Bioelectronics 22: 1567–1577

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup> Yasuda K (2000) Non-destructive, non-contact handling method for biomaterials in micro-chamber by ultrasound. Sensors and Actuators B 64:128–135

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup> Hultström J, Manneberg O, Dopf K,\* Hertz HM, Brismar H, Wiklund M (2007) Proliferation and viability of adherent cells manipulated by standing-wave ultrasound in a microfluidic chip. Ultrasound in Med. & Biol. 33(1): 145–151

Eine Montagelinie zur Assemblierung nano-skaliger Objekte in (neue) funktionale Bauteile, sowie deren Assemblierung auf Trägersubstraten kann wie nachfolgend schematisch dargestellt aussehen.



Abb.1-26 Prinzipieller Aufbau eine Assemblierungs- und Montage-Strecke von Nanokomponenten auf Folienträgern (R2R). Die rot gekennzeichnete Region der Assemblierungsvorrichtung stellt einen DEP/USW – Modul zur berührungslosen Assemblierung und Ausrichtung von Bauteilen dar.

#### Internationale Kooperation

Insbesondere erwies es sich, daß die am Dept. for Applied Physics der KTH Stockholm, Schweden (Prof. H. Hertz) in der Arbeitsgruppe M. Wiklund entwickelten Fluidik-Chips einen guten Ausgangspunkt für eigene Weiterentwicklungen darstellen: Dank der guten fachlichen Kontakte mit Dr. Martin Wiklund konnten neben Eigenbauten aus unserem Labor auch Grundtypen der in Stockholm genutzten mikrotechnisch gefertigten Mikrofluidik-Chips in experimentelle Tests einbezogen werden.

### 1.4 Nicht im Verbund erarbeitete Alternativen

Zu dem wie dargestellt ein auch international aktuelles Forschungsfeld darstellenden Themenbereich des berührungslosen Bauteil-Handlings und Assembly gab es während der Projektlaufzeit eine Reihe von Fachpublikationen. Stellvertretend sollen einige Arbeiten zitiert werden:

Oberti S, Neild A, Möller D, Dual J (2008) Towards the automation of micron-sized particle handling by use of acoustic manipulation assisted by microfluidics, Ultrasonics (2008), (in press) doi:10.1016/j.ultras.2008.06.004

Oberti S, Neild A, Quach R, Dual J (2008) The use of acoustic radiation forces to position particles within fluid droplets. Ultrasonics (2008) (in press), doi:10.1016/j.ultras.2008.05.002

Um die hier und parallel in anderen Arbeitsgruppen untersuchten Manipulationstechniken vergleichend zu werten, sei auf eine schematische Klassifizierung der für berührungslose Bauteilmanipulation in Betracht kommender Techniken angefügt werden. [Vandaele V, Lambert P, Delchambre A (2005) Non-contact handling in microassembly: Acoustical levitation. Precision Engineering 29: 491–505]



Abb.1-27 Vergleich von Prinzipien der berührungslosen bzw. kontaktfreien Bauteil-Manipulation (Aus Vandale et al., 2005, s.o.)

Die elektrodenfreie, allerdings Geometrie-bestimmte 3-dimensionale Manipulation dispergierter Partikeln in Flüssigkeiten zulassende Steuerung akustischer Fallen wurde unlängst durch Oberti et al. an der ETH Zürich mit Latexpartikeln demonstriert.



**Abb. 1-28** Einfluss der Erreger-Frequenz auf die Form der im Inneren eines Flüssigkeitstropfend sich selbst assemblierenden Partikel-Aggregate (Schwingungsknoten). Aus: S. Oberti et al., The use of acoustic radiation forces to position particles within fluid droplets, Ultrasonics (2008), doi:10.1016/j.ultras.2008.05.002

Erfolgreiche Konzepte zur Manipulation von Bauteilen werden sich aus der Kombination unterschiedlicher Prinzipien und methodischer Zugänge entwickeln. Vorleistungen dafür werden auch im Bereich der Biowissenschaften erbracht. Vgl. dazu nachfolgende schematische Illustration eines Montage-Prozesses auf makromolekularer Ebene.



**Abb. 1-29** Verwendung von örtlich hochauflösenden Rasterkraft-Techniken für molekulares "cut and paste" Aus: Kufer SK,Puchner EM,Gumpp H,Liedl T, Gaub HE (2008) Single-Molecule Cut-and-Paste Surface Assembly. Science 319 594-596

Die sich aus der gezielten Mikromontage einzelner Submikron-Partikeln ergebenden sprunghaften Veränderungen ihres kollektiven Verhaltens gegenüber dem als individuelle Partikeln, wurde für die Kombination metallischer Drähtchen und Quantenpunkte durch eine Publikation belegt:

Akimov AV, Mukherjee A, YuCL, Chang DE, Zibrov AS, Hemmer PR, Park H, Lukin MD (2007) Generation of single optical plasmons in metallic nanowires coupled to quantum dots. Nature 450: 402-406



**Abb. 1-30** Modell der Energie-Einkopplung von Quantenpunkten (QD) in benachbarte elektrisch leitfähige Drähtchen (a) ein QD kann entweder spontan in den freien Raum emittieren oder ein oberflächengeleitetes plasmon in benachbartem Drähtchen induzieren. Dabei ist eine Signalsteigerung (P) möglich, die – in Abhängiglkeit des Abstandes zwischen QD und Drähtchen in (b) als geschlossene Linie dargestellt ist, die Effektivität der einkopplung ist als gestrichelte Linie dargestellt. (c) zeigt die Simulation der Amplitude des elektrischen Feldes das von einem QD (blau) im Abstand von 25 nm an und entlang eines 3 µm langen metallischen Drähtchens, des Durchmessers von 50 nm generiert wird, d Intensität des gestreuten Feldes in Abh. vom Winkel.

An der KTH Stockholm, Schweden werden nach einer Publikation vom Juni 2008 gegenwärtig Methoden der kombinierten akustischen Manipulation von Zellen entwickelt (O. Manneberg et al., Spatial confinement of ultrasonic force fields in microfluidic channels, Ultrasonics (2008), doi:10.1016/j.ultras.2008.06.012) Daraus nachfolgende Abbildungen © Elsevier. Wie bereits dargelegt, bietet das Anlass für Überlegungen zur Mikro-Nano-Integration.



**Abb. 1-31** Schematischer Aufbau (a und b) von USW-Kanälen für das Vermischen von akustisch induzierten Partikelbanden bei hydrodynamischer Strömung (Links und Mitte), Rechts: Fluorsezierende Partikeln in Kanal nach Bauform b. Aus: O. Manneberg et al., Spatial confinement of ultrasonic force fields in microfluidic channels, Ultrasonics (2008), doi:10.1016/j.ultras.2008.06.012

Insgesamt bestätigt die aufgefundene internationalen Fachliteratur sowohl die Aktualität als auch die Bedeutung der mit DubNanoAVT bei den Projektpartnern aufgenommenen eigenen Forschungsarbeiten.

# 1.5 Abbildungsverzeichnis

Abb. Nr.	Titel	Seite
1-1	Grundprinzip der Bauteil-Positionierung mittels Dielektrophorese und akustischen Feldfallen	4
1-2	Experimentaltechnische Umsetzung berührungsloser Bauteilpositionierung in Trägerflüssigkeiten	4
1-3	Prinzipielles Schema der galvanischen Erzeugung Ein- und Mehrmetall-Drähtchen.	6
1-4	Genutzte Mikrofluidik-US-Chip	7
1-5	Geometrien erprobter Piezo-Wedges	7
1-6	Impedanzmessung an eingesetzten Piezo-Aktoren	8
1-7	Modellierung des Auftretens von Schwingungsknoten im Querschnitt des Fluidik-Systems	8
1-8	Selbstorganisation von Gold Submikro-Drähtchen (12 µm lang, 600 nm Durchmesser) aus einer Dispersion in wässrigem Medium	9
1-9	In freier Lösung aus einer Nanowire-Dispersion präformierte Wire-Aggregate assemblieren unter pDEP-Bedingungen zu Überstrukturen	10
1-10	Magnetische Assemblierung von Einzeldrähtchen (Ni, 6 µm lang, 600 nm Durchmesser) zu Kabel- ähnlichen Strängen	10
1-11	Nanopartikel ordnen sich in definierten Zwischenräumen eines dielektrophoretisch assemblierten Nanowire-Netzwerks geordnet an	11
1-12	Nanowires ordnen sich unter Bedingungen der positiven Dielektrophorese perpendikular zu den Signalführenden Leiterzügen an	11
1-13	Impedanz-Charakteristik individueller Gold-Nanowires im Elektrodenspalt	12
1-14	Impedanz-Charakteristik individueller Gold-Nanowires nach Oberflächenmodifikation mit 1- Propan-Thiol	12
1-15	Impedanz-Charakteristik individueller Gold-Nanowires nach Oberflächenmodifikation mit PNIPAM	13
1-16	Grundprinzipien der Elektroden-Ansteuerung zur Manipulation von Gold-Nanowires und Polymerpartikeln für den Modell-Fall symmetrischer Vierpol-Anordnungen	13
1-17	Ausgewählte prinzipielle USW-Muster	14
1-18	Zunahme der Zahl nutzbarer stehender Wellen durch Steigerung der Resonanzfrequenz f [MHz] bei unveränderter Kanalgeometrie	14
1-19	Ausbildung von Partikelaggregaten aus homogener Partikeldispersion an Knotenpunkten stehender Wellen in unterschiedlichen untersuchten Kanalstrukturen	14
1-20	A- Ausbildung von laminaren Partikelströmungen; B – Rotation und Aggregatbildung mit Gold- Nanodrähtchen im Falle der Einwirkung hochfrequenter akustischer Signale in wss. Trägermedium auf Gold-Drähtchen	15
1-21	Versuchsaufbau Si – Kubus im offenen Feldkäfig	16
1-22	Rotation eines Si-Modellbauteils (250x200x200 µm <sup>3</sup> ) im offenen Feld-Käfig	16
1-23	Platzierung eines Si-Chiplets mittels HF-Wechselfeld	17
1-24	Zwei Ansichten der Platzierung eines Modell-Bauteils mit dielektrophoretischer Pinzette	17
1-25	Beschaltungszustände der die dielektrophoretische Pinzette bildenden Elektrodenpaare	17
1-26	Aufbau eine Assemblierungs- und Montage-Strecke von Nanokomponenten auf Folienträgern (R2R).	20
1-27	Vergleich von Prinzipien der berührungslosen bzw. kontaktfreien Bauteil-Manipulation	21
1-28	Einfluss der Erreger-Frequenz auf die Form der im Inneren eines Flüssigkeitstropfend sich selbst assemblierenden Partikel-Aggregate (Schwingungsknoten)	21
1-29	Verwendung von örtlich hochauflösenden Rasterkraft-Techniken für molekulares "cut and paste"	22
1-30	Modell der Energie-Einkopplung von Quantenpunkten (QD) in benachbarte elektrisch leitfähige Drähtchen	22
1-31	Schematischer Aufbau von Kanälen für das Vermischen von akustisch induzierten Partikelbanden bei hydrodynamischer Strömung	22

# 1.6 Tabellenverzeichnis

Tabelle Nr.	Titel	Seite
1-1	Physikalische Kräfte die zur berührungslosen Bauteil-Manipualtion zur Verfügung stehen	3

### 1.7 Veröffentlichungen / Literatur

- Fiedler S, Mueller T, Zwanzig M, Jaeger MS, Böttcher M, Csaki A, Fritzsche W, Howitz S, Schmitt D, Hampp N, Scheel W, Fuhr GR, Reichl H (2008) Touch Less Component Handling – Towards Converging Assembly Strategies . "mst|news" No. 3 - June: 25-28; www.mstonline.de/mikrosystemtechnik/mst\_converging\_assembly\_technologies\_mai\_2008.pdf
- Becker K-F, Fiedler S, Bauer J, Mollath G, Schreck G, Kolesnik I, Jung E, Reichl H (2008) Berührungslose Bestückverfahren – Neue Ansätze für die AVT von Mikrosystemen, PLUS 10: 384-390
- Fiedler S, Zwanzig M, Boettcher M, Jaeger MS, Fuhr GR, and Reichl H (2008) Contact-less handling of metal sub-micron and nanowires for microelectronic packaging applications. NanoTech 2008, Boston, USA Micro to Nano – Scaling Packaging Technologies for Future Microsystems, June 1 – 5, Boston, MA, USA
- Jaeger MS, Boettcher M, Fiedler S, Zwanzig M, Duschl C (2008) Single-particle control by electric fields: from living cells to viruses and nanowires.USWNet2008 "Fluid and particle manipulation with physical force fields for medical micro-system applications" (6th USWNet (Development of ultrasonic standing waves systems for life science applications) Zurich, November 13th-14th 2008 Switzerland http://www.ucl.ac.uk/medicine/hepatology-rf/research/usw-net/
- Fiedler, S. Zwanzig, M.; Schmidt, R. and Scheel, W. (2008) Nanowires in Electronics Packaging. In: Morris, J.E., Mallik, D. (Hrsg.) Nanopackaging. Nanotechnologies and Electronics Packaging. Springer 2008, ISBN: 978-0-387-47325-3





Fraunhofer Institut Zuverlässigkeit und Mikrointegration Fraunhofer Institut Produktionsanlagen und Konstruktionstechnik

# Anlage B

# Abschlussbericht zum

## Förderprojekt BELOMINA

### Förderkennzeichen: 16SV3535

# Teilprojekt NanoMag

# "Skalierbare berührungslose Komponenten-Montage durch Einsatz magnetischer Wirkprinzipien"

Berichtszeitraum: 01.04.2007 - 30.06.2008

Berlin, 04.12.2008

Ausführende Stellen: Fraunhofer IZM Gustav Meyer Allee 25, D-13355 Berlin

Fraunhofer IPK Pascalstraße 8-9, D-10587 Berlin

Projektleitung: Dr. Jörg Bauer (Fraunhofer IZM) Fon: ++49-30-46403 631 Fax: ++49-30-46403 254

#### Inhaltsverzeichnis

1	Einle	itung	. 3
	1.1 F	rojektverlauf	3
2	Ergel	onisse	. 5
	2.1 A	AP 1: Erweiterte Spezifikation (IPK)	5
	2.2 A	AP 2: Magnetisch funktionale Druckpasten (IZM)	7
	2.2.1	Materialien	7
	2.2.2	Charakterisierung	12
	2.3 A	AP 3: Komponentenmarkierung (IZM)	15
	2.3.1	Schablonendruck	16
	2.3.2	Maskenbelichtung	21
	2.3.3	Jetten	22
	2.4 A	AP 4: Prozessführung (IPK)	25
	2.4.1	Grundprinzipien	25
	2.4.2	Positionierung	29
	2.5 A	AP 5: Prozessintegration (IZM & IPK)	32
	2.5.1	Markierung	32
	2.5.2	Positionierung	33
	2.6 A	P 6: Anwendungsszenarien (IZM)	38
3	Zusai	nmenfassung und Ausblick	40
4	Verö <sup>.</sup>	ffentlichungen	42
5	Verze	eichnis der Abbildungen	42
6	Verze	eichnis der Tabellen	44

### 1 Einleitung

Die Fraunhofer Institute IZM und IPK entwickeln in diesem Vorlaufforschungsprojekt gemeinsam die Grundlagen eines Technologieansatzes zur berührungslosen Komponenten-Montage durch Einsatz magnetischer Wirkprinzipien.

Dieser technologische Ansatz besteht darin, die Bauteile mit magnetischen Mikro- und Nanopartikeln zu markieren und ihnen somit Eigenschaften einzuverleiben, die eine gezielte berührungslose Positionierung durch Magnetfelder ermöglicht. Das Grundprinzip der magnetischen Positionierung basiert auf der Einwirkung von Magnetfeldern auf magnetisch reaktive Werkstoffe. Die hierdurch erzielbaren Kräfte und Momente zur definierten Bewegung von Bauteilen werden durch das Zusammenspiel der Magnetfeldcharakteristik und der (geometrisch-)magnetischen Bauteileigenschaften festgelegt.





Die Zielsetzung der Arbeiten des Fraunhofer IZM besteht darin, ein neues Material zur skalierbaren magnetischen Markierung unterschiedlichster Komponenten mit zugehörigen Applizierungstechniken zu untersuchen und zu erproben.

Die Zielsetzung der Forschungsarbeiten des Fraunhofer IPK besteht darin, skalierbare Magnetfeldmuster und verschiedene Konzepte der Magnetfelderzeugung und Prozessführung zur Komponentenmontage zu entwickeln und zu bewerten.

#### 1.1 Projektverlauf

Die Zusammenarbeit der beiden Projektpartner IZM und IPK erfolgte in Form regelmäßiger Beratungen aller Projektbearbeiter sowie diverser Arbeitstreffen und kann als erfolgreich, konstruktiv und problemlos eingeschätzt werden. Die erzielten Ergebnisse wurden auf der BMBF-Abschluss-Veranstaltung "Mikro-Nano-Integration für die Mikrosystemtechnik - Der Zugang zur Nanowelt" präsentiert.

Vom IZM wurden wie geplant Arbeiten zur Entwicklung von magnetisch wechselwirkenden Druckpasten (AP 2), von Technologien zur Komponentenmarkierung (AP 3), zur Prozessintegration (AP 5) sowie zu Anwendungsszenarien für die entwickelten Materialien und Prozesse (AP 6) durchgeführt.

Vom IPK wurden Arbeiten zur erweiterten Spezifikation der magnetisch geführten Positionierung (AP 1), zur Entwicklung der Platzierungsprozesse (AP 4), zur Prozessintegration (AP 5) sowie zu Anwendungsszenarien für die entwickelten Materialien und Prozesse (AP 6) durchgeführt.

Im folgenden werden die Untersuchungen von IZM und IPK zu den jeweiligen Arbeitspaketen näher erläutert.
# 2 Ergebnisse

## 2.1 AP 1: Erweiterte Spezifikation (IPK)

Die Kosten für die Herstellung von MST-Produkten und –Komponenten wird in erheblichen Umfang durch die Aufwendungen bestimmt werden, die für den Aufbau und Verbindungstechnik entstehen. Insbesondere die Platzierung von ICs mit Kantenlängen von 250 µm und Kontaktmittenabständen von 100 µm sowie geringen Dicken von 50 µm stellt erhebliche Anforderungen an die Einrichtungen zur Platzierung. In den nächsten Jahren werden sich diese Werte noch weiter reduzieren, so dass dringend geboten ist, neuartige Fertigungstechnologien zu entwickeln, mit denen solche kleinen und dünnen Komponenten zuverlässig, präzise und kostengünstig platziert und verbunden werden können.

Heute verfügbare Montagetechniken zur Platzierung derartig kleiner Bauelemente sind außerordentlich aufwändig und stellen einen erheblichen Kostenfaktor dar.

In dem Vorhaben wurde der Ansatz der magnetfeldgeführten Selbstpositionierung untersucht, dessen prinzipielle Eignung bereits im Projekt reaKon (Förderkennzeichen 16SV2289) nachgewiesen wurde. Durch eine geschickte Gestaltung der Bauteile werden diese in die Lage versetzt, eigenständig ihre Position auf einem Target zu finden. Die Gestaltung der Bauelemente erfolgte dabei in der Weise, dass sie magnetische Markierungen aufweisen. Folgende Spezifikationen müssen diese magnetischen Markierungen aufweisen:

- Das Aufbringen der magnetischen Markierungen soll noch vor der Vereinzelung der Bauteile erfolgen, also noch zu dem Zeitpunkt, an dem sie Bestandteil eines Wafers sind.
- Die Markierungen sollen keine Eigenmagnetisierung aufweisen. Eine Magnetisierung würde nach der Trennung aus dem Wafer-Verbund zu Agglomerationen führen.
- Die magnetische Markierung darf die elektrische Funktionsfähigkeit des Bauteils nicht beeinträchtigen.
- Die Struktur der magnetischen Markierung muss herstellbar sein.

In bereits zuvor durchgeführten Untersuchungen konnte gezeigt werden, welche Eigenschaften eine Markierung haben muss, damit sich ein Bauteil in einem magnetischen Feld eigenständig ausrichtet. Für eine magnetisch geführte, sehr präzise Positionierung sehr kleiner Bauteile konnten die Grenzen der Positioniergenauigkeit gezeigt werden. Sie bestehen darin, dass der gesamte Positioniervorgang, beginnend mit der Bereitstellung des Bauteils bis zur endgültigen Position berührungslos erfolgen sollte. Dazu wurden magnetische Felder eingesetzt, die durch eine zylindrische / konische Spule, die von einem elektrischen Strom durchflossen wird, erzeugt wird. Die auf das Bauteil wirkenden Kräfte werden

- von der örtlichen Verteilung der magnetischen Flussdichte,
- dem Grad der magnetischen Leitfähigkeit der Markierung und
- der Masse des zu bewegenden Bauteils bestimmt.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass in dieser Kombination sich sehr kleine Bauteile nur unzureichende positionieren lassen. Die Dynamik, mit der sich mechanisch nicht gebundene Bauteile (keine Bedämpfung durch Reibung), führt zu unkontrollierbaren Bewegungen, bei denen in Grenzfällen, wenn der Startpunkt, von dem ein Bauteil in den Arbeitsraum eintaucht, es so stark beschleunigt wird, dass es diesen verlassen kann.

Die Spezifikationen zur Selbstpositionierung sehr kleiner Bauteile musste daher wie folgt erweitert / modifiziert werden:

- Der magnetische Leitwert von Markierungen, die zum Beispiel als Druckpaste aufgebracht werden kann, unterliegt deutlichen Grenzen. Relative Permeabilitäten im Bereich von 100 sind machbar (im Vergleich: Eisen erreicht einen Wert von über 1000). Der Leitwert steht in einem direkten Zusammenhang mit der Schichtdicke und dem Füllgrad mit magnetisierbarer Substanzen.
- Es muss davon ausgegangen werden, dass der Leitwert der magnetischen Substanz klein und noch dazu schwankend ist. Um eine reproduzierbare Positionierung sicherzustellen, sind Magnetfelder mit hohen Flussdichten erforderlich.
- Da die Positionierwirkung n\u00e4herungsweise proportional zu dem Produkt aus der Feldst\u00e4rke und dem magnetischen Leitwerk ist, ergeben ich bei unterschiedlichen Leitwerten auch unterschiedlich hohe Kr\u00e4fte. Der Positioniervorgang darf durch diese Schwankungen der Kr\u00e4fte nicht beeintr\u00e4chtigt werden.
- Der örtlichen Verlauf der Flussdichten muss Schwankungen der Zielposition berücksichtigen können.

# 2.2 AP 2: Magnetisch funktionale Druckpasten (IZM)

Gegenstand dieses Arbeitspakets ist die Entwicklung von Druckpasten, mit denen eine magnetisch ansprechbare Markierung der zu platzierenden Bauteile möglich ist. Das zu erreichende Eigenschaftsprofil dieser Pasten resultiert dabei zum einen aus Anforderungen des Markierungsprozesses, wie

- Druckbarkeit von Strukturen mit Abmessungen bis ca. 50 µm (entsprechend der Resultate von AP 1) auf wafer-level,
- Prozesskonforme Trocknung/Härtung der Pasten auf wafer-level,
- Beständigkeit der gedruckten Markierungsmuster in nachfolgenden Prozessschritten, insbesondere der Vereinzelung der Chips.

Zum anderen müssen die mit den Pasten auf die Chips gedruckten und anschließend gehärteten Strukturen die Anforderungen des Platzierungsprozess erfüllen. Dazu müssen solche Füllgrade der Pasten mit magnetisierbaren Partikeln erreicht werden, mit denen bei geringen Schichtdicken von wenigen Mikrometern der Markierungsstrukturen eine hinreichende Magnetisierbarkeit zur magnetischen Kraftübertragung auf die zu platzierende Komponente erreicht wird. Als mögliche Strukturierungsverfahren wurden Schablonendruck, Maskenbelichtung und Jetten untersucht.

## 2.2.1 Materialien

Entsprechend der unterschiedlichen Anforderungen der verschiedenen Verfahren wurden Pasten auf Basis verschiedener Reaktivharzsysteme mit variierten Verarbeitungseigenschaften hergestellt und untersucht. Die eingesetzten Systeme sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Es wurden sowohl lösungsmittelfreie als auch lösungsmittelhaltige Harz/Härter-Systeme untersucht, die wie in Tabelle 1 aufgelistet für die drei Strukturierungsverfahren geeignet sind. Als Härtungsmechanismen wurden thermische Härtung oberhalb 100 °C und UV- bzw. kombinierte UV/thermische Härtung betrachtet. Die thermische Härtung erfolgte im Falle des Epoxysystems mittels Anhydrid, für das Acrylatsystem wurde ein thermisch zerfallender Peroxid-Initiator verwendet. Die UV-Härtung wurde für die Epoxysysteme mit mit einem kationischen Arylsulfoniumkomplex, für das Acrylatsystem mit Benzildimethylketal initiiert.

System	Harztyp	Strukturierung	Zusatzstoffe	
lösungsmittelfrei thermische Härtung	Epoxy/Anhydrid	Schablonendruck Jetten	50-88 wt% Magnetpartikel Thixotropierungs-	
lösungsmittelfrei UV-Härtung	Epoxy/kat.lnit.	Schablonendruck Jetten	zusatz Oberflächenmodi- fikator	
lösungsmittelhaltig UV-Härtung	Epoxy/kat.Init.	Schablonendruck Maskenbelich- tung	50-88 wt% Magnetpartikel Oberflächenmodi-	
lösungsmittelhaltig thermische Härtung UV-Härtung	Acrylat/rad.Init.	Schablonendruck Maskenbelich- tung	Entschäumer	

Tabelle 1:	Harzsysteme	der	Pasten	für	verschiedene	Strukturierungs-
	verfahren.					

Als magnetisch wechselwirkende Füllstoffe kamen zum einen organisch modifizierte Magnetit-Nanopartikel als auch mikroskalige sphärische Carbonyleisenteilchen zum Einsatz.

Um die Magnetitteilchen  $Fe_3O_4$  in der organischen Harzmatrix kolloidal suspendieren zu können, werden in einem ersten Schritt Magnetit-Nanopartikel hergestellt, die mit organisch-tensidischen Hüllen versehen werden, um ein unkontrolliertes Agglomerieren zu verhindern. Auf diese Weise können die bekannten Ferrofluide erhalten werden.

Für hohe magnetische Wechselwirkungen werden Magnetit-Suspensionen hoher Konzentration benötigt. Um die Magnetitteilchen auf die beschriebene Weise auch in den erforderlichen hohen Konzentrationen mit den in Tabelle 1 aufgeführten Reaktivharzsystemen kombinieren zu können, wurden von der Firma MagneticFluids Versuche zur Umhüllung von Magnetit-Nanopartikeln durchgeführt. Die prinzipielle Struktur solcher Teilchen ist in Abbildung 2 dargestellt.





Es wurden magnetische Flüssigkeiten mit unterschiedlich modifizierten Oberflächen bzw. pulvrige, lösungsmittelfreie Magnetitteilchen hergestellt und ihre Verträglichkeit mit den Reaktivharzen getestet. In Tabelle 2 sind die untersuchten Magnetit-Nanopartikel und die eingesetzten organischen Hüllen zusammengestellt.

Einsatzform der Teilchen	Organische Hülle	Verarbeitbarkeit
Magnetflüssigkeit auf Petroleumbasis	Fettsäuregemisch	stark unverträglich thixotropiert druckbar
Trockene Magnetit- Nanopartikel	Fettsäuregemisch	stark unverträglich
Trockene Magnetit- Nanopartikel	Rizinolsäure	unverträglich
Trockene Magnetit- Nanopartikel	Laurinsäure	stark unverträglich
Trockene Magnetit- Nanopartikel	Citronensäure	stark unverträglich
Trockene Magnetit- Nanopartikel	Glykolsäure	leicht unverträgllich

Tabelle 2: Untersuchte modifizierte Magnetit-Nanopartikel.

Trockene Magnetit- Nanopartikel	Abietinsäure	Unverträglich
Trockene Magnetit- Nanopartikel	Oleoylsarkosin °	Unverträglich

Mit allen modifizierten Magnetitpartikeln konnten stabile Dispersionen im unteren Konzentrationsbereich von 2-10 vol.-% in Wasser bzw. hydrophoben Lösungsmitteln wie Hexan oder Petroleum hergestellt werden; ein Beispiel ist in Abbildung 3 dargestellt.





Abbildung 3: Dispersion modifizierter Magnetit-Nanopartikel in Petroleum mit TEM-Aufnahme.

Auch in den wenig polaren Reaktivharzgemischen konnten nur solch geringe Anteile modifizierter Magnetitpartikel dispergiert werden. Mit den für eine ausreichend große magnetische Wechselwirkung erforderlichen Anteilen > 50 vol.-% entstanden jedoch ausschließlich nicht fließfähige, grobkörnige aggregierte Gemische, die für eine Verarbeitung ungeeignet sind.

Man kann davon ausgehen, dass es aufwendig sein wird, eine geeignete Hüllzusammensetzung für die Magnetit-Teilchen zu finden, so dass auch hochkonzentrierte stabile Mischungen erhalten werden können. Die organische Hülle sollte dabei eine Carboxylgruppe zur chemischen Anbindung an die Oberfläche der magnetischen Teilchen haben, während die restliche Zusammensetzung ähnlich der des Dispersionsmediums sein sollte, also möglichst kettenförmige Ester oder Ether, deren Salze für den Herstellungsprozess wasserlöslich sein sollten. Fraglich bleibt, ob auch bei Lösung diese Verträglichkeitsproblems die magnetische Wechselwirkung organisch umhüllter Magnetite für eine hinreichend grosse Kraftübertragung ausreichend ist.

Als zweite magnetisch wechselwirkende Füllstoffgruppe wurden Carbonyleisenpulver eingesetzt. Diese werden in verschiedener Form und Größe kommerziell angeboten. Um eine gute Verarbeitbarkeit auch hochgefüllter Pasten zu erreichen, wurden ausschließlich sphärische Partikel eingesetzt (vgl. Abbildung 4).



REM-Aufnahmen der verwendeten Carbonyleisen-Partikel.

Abbildung 4:

Alle untersuchten Füllstoffe konnten ohne Oberflächenmodifizierung in hohen Konzentrationen mit den in Tabelle 1 gelisteten Reaktivharzen gemischt werden.

### 2.2.2 Charakterisierung

Die zum Aufbringen der Markierungsstrukturen eingesetzten Strukturierungsverfahren Schablonendruck, Maskenbelichtung und Jetten erfordern jeweils spezifische Bedingungen hinsichtlich der Rheologie der zu applizierenden Pasten. In Tabelle 1 erfolgte bereits eine Einteilung der verschiedenen polymeren Bindemittel bezüglich ihrer Eignung für die drei Prozesse entsprechend ihrer Basischarakteristika lösungsmittelhaltig/lösungsmittelfrei und UV/thermisch härtend. Ergebnisse der rheologischen Charakterisierung einer charakteristischen Auswahl der untersuchten Pasten sind in Abbildung 5 dargestellt.



Abbildung 5: Scherratenabhängigkeit der Viskosität für verschiedene Reaktivharz/Carbonyleisen-Mischungen, ● - Epoxy/Anhydrid lösungsmittelfrei thixotropiert, ● - Epoxy/UV lösungsmittelfrei thixotropiert, ● - Epoxy/Anhydrid lösungsmittelfrei, ○ - Epoxy/UV lösungsmittelhaltig, ▲ - Acrylat lösungsmittelfrei thixotropiert, ▲ - Acrylat lösungsmittelfrei thixotropiert, △ - Acrylat/UV lösungsmittelhaltig. Durch Zusatz eines Thixotropierungsmittels konnten Pasten mit starker Scherraten-Abhängigkeit der Viskosität erhalten werden, wie sie für den Schablonendruck und den Jetprozess erforderlich sind. Dabei sind die Pasten leicht bei hohen Scherraten (Rakelbewegung, Jetten) applizierbar und sind nach Beenden des Dosiervorgangs (Scherrate  $\approx$  0) formstabil. Lösungsmittelhaltige Mischungen für die ganzflächige Auftragung zum Maskenbelichten erfordern dieses spezielle Verhalten nicht und wurden daher nicht zusätzlich thixotropiert. Ihr spezielles Verhalten resultiert ausschliesslich aus der Wechselwirkung der großen Menge sphärischer Füllstoffpartikel untereinander und mit der Harzmatrix.

Die dynamische rheologische Messung (Abbildung 6) zeigt außerdem, dass die besonders für den Schablonendruck geeigneten Pasten bei geringen Deformationen Gelcharakter aufweisen (G' > G"), während Lacke für den großflächigen Auftrag als Belichtungsgrundlage für eine Maskenbelichtung im gesamten untersuchten Deformationsbereich Fließverhalten zeigen sollten, um eine gleichmäßige Oberfläche ausbilden zu können.



Abbildung 6: Abhängigkeit der Moduli G' (○) und G" (□) von der Auslenkung bei Oszillation 1 Hz; •■ - Mischung optimiert für Schablonendruck und Jetten, •■ - Mischung optimiert für Maskenbelichtung.

Neben dem Fließverhalten wurde die Härtungscharakteristik der entwickelten Pasten untersucht. Die in Abbildung 7 exemplarisch dargestellten DSC-Messungen je einer thermisch härtenden Epoxy-basierten und Acrylatbasierten Carbonyleisen-Mischung belegen zum einen die lange Lagerstabilität der Pasten bei Raumtemperatur und zum anderen die Möglichkeit der Härtung bei Temperaturen bis 150 °C. Die UV-härtbaren Mischen weisen ebenfalls eine hohe Lagerstabiltät auf und erfordern nach der UV-Belichtung noch eine thermische Nachbehandlung bis zu ca. 130 °C, um vollständige Härtung zu erzielen.



Abbildung 7: DSC-Kurven (Heizrate 10 K/min) von Reaktivharz/Carbonyleisen-Mischungen, — Epoxy basiert, — Acrylat basiert.

Das Gefüge einer gehärteten Epoxydharz-basierten Paste mit 89 wt.-% (55 vol.-%) Carbonyleisen ist auf der in Abbildung 8 dargestellten REM-Aufnahme dargestellt.



Abbildung 8: REM-Aufnahme der Bruchfläche einer gehärteten Paste Epoxy mit 89 wt.-% (55 vol.-%) Carbonyleisen nach Plasmaätzung.

Es ist zu erkennen, dass die sphärischen Eisenpartikel dicht in der Matrix gepackt sind, wobei die eingesetzten 89 wt.-% die obere Grenze des Eisengehalts darstellen, mit dem noch eine gleichmäßige Verarbeitung möglich ist.

Die spezifische Kraftwirkung eines Magnetfeldes auf mit solchen Pasten markierte Si-Chips wurde mit einer Apparatur, die im Projekt reaKon (Förderkennzeichen 16SV2289) konzipiert und aufgebaut wurde, gemessen. Abbildung 9 zeigt ein Foto der am IPK aufgebauten Apparatur sowie die gemessene Abhängigkeit der spezifischen Kraftwirkung vom Eisengehalt der Markierungspaste.







 Messung der magnetischen Kraftübertragung auf markierte Bauteile; links – Messaufbau, rechts – gemessene Abhängigkeit der spezifischen Kraftwirkung vom Eisengehalt der Markierungspaste.

#### 2.3 AP 3: Komponentenmarkierung (IZM)

Im Rahmen dieses Arbeitspaketes wird zum einen die Druckbarkeit der in AP 2 entwickelten Pasten mittels Schablonendruck untersucht und es werden zum anderen die für die Entwicklung des Platzierungsprozesses benötigten markierten Musterteile hergestellt.

# 2.3.1 Schablonendruck

Zur Durchführung der Druckbarkeitstests wurde eine Schablone entwickelt, auf der mit Hilfe von Strichmustern, die in Breite und Abstand variieren, die Grenzen der Auflösung der verschiedenen Druckpasten untersucht wurden. Strichmuster wurden deshalb gewählt, da die durchgeführten Berechnungen zeigten, dass mit solchen Strichmustern magnetisch wechselwirkender Schichten Kräfte zur Bewegung der markierten Bauteile übertragen werden können (vgl. Kap. 2.1). Im Schablonendesign (Abbildung 10) wurden Strichstärken von 400  $\mu$ m, 200  $\mu$ m, 100  $\mu$ m und 50  $\mu$ m mit verschiedenen Abständen im Bereich von 800  $\mu$ m bis 50  $\mu$ m berücksichtigt. Abbildung 10 zeigt weiterhin beispielhaft ein mit einer 50  $\mu$ m dicken Schablone gedrucktes Strichmuster nach der thermischen Härtung der Paste.



Abbildung 10: Design der Druckschablonen (oben) und beipielhafter Druck einer Paste nach Härtung der Schicht (unten).

Die Druckversuche erfolgten mit einem manuell zu bedienenden Rakelsystem und geben die Möglichkeit der Einschätzung der Druckbarkeit der Pasten sowie der Grenzen der Auflösung.

Erste Versuche zur Eignung Magnetit-Nanopartikel-gefüllter Pasten wurden bereits im Rahmen des Förderprojekts reaKon (16SV2289) durchgeführt. Hier gelang es, die bereitgestellte Magnetflüssigkeit zu thixotropieren und mittels Schablonendruck zu verarbeiten.





Abbildung 11: Schablonendruck thixotropierter Magnetflüssigkeiten; links – Bild unmittelbar nach Druck, rechts - Mikroskopaufnahme nach Trocknung der Schicht.

Abbildung 11 zeigt, dass mit den so aufbereiteten Magnetflüssigkeiten ein Feindruck möglich ist, jedoch die Nanostrukturen der Dispersionen (vgl. Abbildung 3) in den dünnen Schichten nach Entfernen des Dispergiermittels erhaltenen zusammenbrechen und so keine stabilen Strukturen mit hinreichend großer magnetischer Wechselwirkung erhalten werden. Desweiteren konnten, wie bereits in Kap. 2.2.1 erläutert, mit lösungsmittelfreien, härtbaren Harzen keine hinreichend homogenen und druckbaren Pasten erhalten werden, so dass keine weiteren Versuche mit den Magnetit-Nanoteilchen durchgeführt wurden.

Wie bereits in Kap. 2.2 dargestellt, konnten mit Hilfe sphärischer Eisenpartikel eine Vielzahl von Pasten mit unterschiedlichem Eigenschaftsprofil hergestellt und untersucht werden. Im Rahmen des Optimierungsprozesses hinsichtlich:

- Fe-Füllgrad,
- Thixotropie (Zusatz pyrogener Kieselsäure) sowie
- Oberflächenspannung (Zusatz spezieller Tenside)

wurden die jeweiligen Pasten mit den Strichmuster-Schablonen auf Glassubstraten gedruckt und die Bindemittel gehärtet. Beispielhaft sind typische Strukturen von Entwicklungsmustern in Abbildung 12 dargestellt. BELOMINA





Es wurde gefunden, dass Pasten mit hoher Viskosität und/oder hoher Oberflächenspannung zu Kantenverschmierungen verbunden mit ungenügender Haftung neigen (Abbildung 12A), während bei niederviskosen Systemen geringer Thixotropie ein "Ausbluten" des Bindemittels im Randbereich beobachtet wurde (Abbildung 12B,C).

Im Rahmen des Optimierungsprozesses konnten mit allen in Tabelle 1 aufgeführten Harzsystemen geeignete Druckpasten mit guter Abbildungstreue und Kantensteilheit (Abbildung 12D) entwickelt werden. Dabei wurden sowohl für Epoxid- als auch Acrylatharze thermische und/oder UV-Mechanismen zur Härtung eingesetzt. Mit den thermostabilen aromatischen Systeme (vgl. Tabelle 1) wurden verarbeitungsfähige Pasten unter Einsatz eines Lösungsmittels erhalten, so dass vor dem Härten ein Trocknungsschritt erforderlich ist. Andererseits haben solche lösungsmittelhaltigen Systeme den Vorteil, gute Verarbeitungseigenschaften mit hohen Feststoffanteilen auch für thermostabile Harze zu kombinieren. Weiterhin wurde gefunden, dass Mischungen mit rein thermischer Härtung (Epoxy/Anhydrid, Acrylat/Peroxid) mehr zur Entmischung von Harz und Füllstoff neigen als UV-härtende Systeme (Abbildung 12B,C). Die besten Resultate wurden mit kombinierten Härtungsmechanismen erhalten, bei denen die gedruckten Strukturen (nach Trocknung falls erforderlich) durch UV-Bestrahlung fixiert und anschließend thermisch in den Endzustand überführt werden können. Beispiele solcher gedruckten Linienmuster, die mit einer Epoxidharz/Carbonyleisen-Mischung mit kombinierter UV/thermischer Härtung erhalten wurden, zeigen Abbildung 13 und Abbildung 14.



Abbildung 13: Vergleich der Oberflächenstruktur UV-gehärteter Epoxidharz/Carbonyleisen-Mischungen; oben - Mikroskopaufnahmen, unten - Höhenprofil (Hommel-Tester T8000).





Abbildung 13 und Abbildung 14 zeigen, dass nach der Härtung sowohl mit den lösungsmittelfreien als auch den lösungsmittelhaltigen Pasten Strukturen mit ca. 40 µm Höhe erhalten wurden. Kantensteilheit und und Auflösung sind ebenfalls vergleichbar gut, lediglich die Oberflächenrauheit ist bei den lösungsmittelfreien Systemen höher. Insgesamt konnten mit den entwickelten Mischungen folgende Strukturgrößen in guter Qualität realisiert werden:

Strukturhöhe	15 µm bis 1	80 µm
Strukturbreite	150 µm bis	9 mm
minimaler pitch	30 µm	

Da diese Werte aus Experimenten mit einem manuellen Schablonendrucker gewonnen wurden, sollten bei Verwendung entsprechender produktionstauglicher Anlagen noch bessere Werte möglich sein.

# 2.3.2 Maskenbelichtung

Die Erzeugung von Strichmustern durch UV-Strukturierung erfolgte mit lösungsmittelhaltigen Mischungen in folgenden Prozessschritten:

- flächiger Auftrag einer Schicht auf ein Substrat mit Ziehlineal,
- Trocknung der Schicht,
- UV-Belichtung durch Schablone (Abbildung 10),
- Vorhärtung und Nassentwicklung der Strukturen,
- thermische Härtung.

Lösungsmittelhaltige Epoxy- bzw. Acrylat-Harze als Bindemittel wurden gewählt, um nach dem Trocknen der aufgetragenen Schicht eine klebfreie Oberfläche zum problemlosen Auflegen der Belichtungsmaske zu erzeugen. Es wurde gefunden, dass mit den Fe-gefüllten Schichten eine UV-Strukturierung bis zu einer Schichthöhe von ca. 40 µm möglich ist. Für grössere Schichtdicken konnte keine duchgängige Belichtung bis zum Substrat erhalten werden, so dass sich die Schichten während der Nassentwicklung vom Substrat ablösten. Ein Beispiel einer qualitativ guten Strukturierung ist in Abbildung 15 dargestellt.



gehärteter Epoxidharz/Carbonyleisen-Mischung; A - Mikroskopaufnahme, B,C - Höhenprofil (Hommel-Tester T8000). Insgesamt konnten mit den entwickelten Mischungen folgende Strukturgrö-Ben in guter Qualität realisiert werden:

Strukturhöhe	10 µm bis 40 µm
Strukturbreite	150 µm bis 10 mm
minimaler pitch	80 µm

# 2.3.3 Jetten

Für die Dosierung von Materialkomponenten auf Chip bzw. Substrat in Grö-Ben von ca. 150-500 µm Depotdurchmesser kann auch der Jetprozess eingesetzt werden, für den am IZM ein Jetventil der Firma Vermes zur Verfügung steht. Im Rahmen des Förderprojekts reaKon (16SV2289) wurde das Jetventil in einen 3D-Dosierautomaten mit Kamerasystem integriert (Abbildung 16). Mit diesem Laborsystem können sowohl Linien als auch Punktmuster automatisiert maskenfrei gejettet werden.





Abbildung 16:

16: Jet-Ventil von Vermes; links – Schnittdarstellung, rechts -Ventil auf Dispensautomaten mit Einrichtung zur Winkeljustage des Jetventils.

Mit den für den Schablonendruck optimierten thixotropierter Pasten wurden eine Reihe von Jetversuchen durchgeführt, wobei die Jetparameter (Ventilsteuerung, Düsendurchmesser) systematisch variiert wurden, um optimale Verarbeitungsbedingungen zu ermiiteln. Es wurde gunden, dass die Materialien sehr gut jetbar sind, wobei minimale Dotgrößen von ca. 500 µm erreicht wurden (Abbildung 17).





Düsen mit Durchmessern kleiner als 50 µm konnten nicht verwendet werden, da hier bereits nach wenigen Jetpulsen Verklumpungen der Pasten und damit Verstopfungen der Düsen erhalten wurden. Abbildung 17 zeigt weiterhin die durch die Stauchung beim Auftreffen des Jetstrahls erzeugte strukturierte Oberfläche, die auch beim Aufschmelzen in der Anfangsphase des Härtens nicht verschwindet. Noch ausgeprägter sind diese zerklüfteten Oberflächen beim Erzeugen von Linienmustern, wie sie in Abbildung 18 dargestellt sind.



Abbildung 18: Gejettetes Linienmuster mit UV/thermisch-gehärteter Epoxidharz/Carbonyleisen-Mischung; Konturen und Höhenprofile (Hommel-Tester T8000).

Wie zu erkennen ist, können mit dem Jetprozess Strukturen mit hohem Aspektverhältnis hergestellt werden, die jedoch auf Grund der hohen Thixotropie der Pasten stark strukturierte Oberflächen aufweisen. Insgesamt konnten durch den Jetprozess mit den entwickelten Mischungen folgende Strukturgrößen realisiert werden:

Strukturhöhe80 μm bis 250 μmDotgröße/Linienbreite500 μm

Damit sind durch Schablonendruck bzw. Maskenbelichtung deutlich feinere Strukturen als durch Jetten, mit letzterem jedoch größere Höhen bzw. Aspektverhältnisse erzeugbar.

# 2.4 AP 4: Prozessführung (IPK)

## 2.4.1 Grundprinzipien

Das zur magnetisch geführten Portionierung eingesetzte Verfahren beruht auf dem Reluktanz-Effekt. Danach wird von einem magnetischen System auf ein beweglichen magnetisch leitenden Körper solange eine Kraft ausgeübt, bis die im System enthaltenden magnetische Energie ein Maximum gefunden hat.



Abbildung 19: Experiment zur magnetischen Kraftwirkung.

Bei dem in Abbildung 19 dargestellten Verhältnissen, bei dem der vom Magneten ausgehende Fluss versucht, sich durch den an einem Pendel hängenden magnetisch leitenden Körper zu schließen, wird deutlich, dass eine Kraftwirkung erfolgt, die das Pendel in die Mitte der Pole des Hufeisenmagnetes zieht. Dieser Vorgang, den Körper in die Mitte des Magnetes zu ziehen, wird allerdings bei Annäherung an die Pole dadurch gestört, dass nach dem Zufallsprinzip der Körper sich an einen der beiden Pole anlegt.

Das im Vorhaben eingesetzte Konzept zur Selbstpositionierung besteht darin, den räumlichen Verlauf eines von einem Permanentmagneten erzeugten Feldes durch magnetische Leiter in einem Fangbereich so zu gestalten, dass in einem möglichst weit ausgedehnten Bereich eine stabile Selbstpositionierung erfolgt.



Abbildung 20: Verschiedene Zustände der Stabilität als Funktion des Abstandes eines magnetisch leitenden Körpers zu einer Magnetquelle im und außerhalb eines Fangebereiches.



Abbildung 21: Magnetische Markierung des Zielgebietes; örtlicher Verlauf der magnetischen Flussdichte.

Hierzu wird der Verlauf der magnetischen Flusslinien, die von einem äußeren Magnetfeld ausgehen, durch Polschuhe moduliert, wobei die Polschuhe das Ziel markieren. Sie können zum Beispiel Bestandteil einer Leiterplatte (Target) sein. Sie sind so angeordnet, dass sich die Position und Orientierung eines magnetisch markierten Bauteils selbstständig beim Absenken auf den Verlauf der magnetischen Flusslinien, der durch die Anordnung der Polschuhe geformt wird, ausrichtet. Der vertikale Abstand der Polschuhe zur Auflagefläche, auf der das Bauteil positioniert werden soll sowie der Abstand der Polschuhe bestimmen den Fangbereich, in dem eine Selbstpositionierung sicher erfolgt.

Der Zusammenhang zwischen Magnetisierung **M** (magnetische Flussdichte), magnetischer Feldstärke **H** und Permeabilität  $\mu$  zu den mechanischen Kräften und Momenten ist durch

force density = 
$$\mu_0 (M \bullet \nabla) H_0$$
  
torque density =  $\mu_0 M \times H_0$  (1)

gegeben <sup>1</sup>. Der Betrag der Magnetisierung M, die ein Bauteil durchfließt, ist abhängig vom magnetischen Widerstand und der magnetischen Feldstärke. Durch die Einführung magnetisierbarer Streifen kann der magnetische Leitwert verändert werden, wie in Abbildung 22 für drei Streifen schematisch illustriert ist.



<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> R. E. Rosensweig; "Ferrohydrodynamics", Dover Publications, 1997.



Die Berechnung zeigt, dass der Leitwert durch die Einführung von drei magnetisierbaren Streifen um den Faktor  $\frac{2+3\mu_r}{5}$  gegenüber dem Leitwert in Luft vergrößert ist.

Mit den in Abbildung 22 dargestellten Beziehungen kann nun folgende Betrachtung zur magnetischen Markierung eines Bauteils mit drei Streifen angestellt werden:

$$\frac{R_x}{R_y} = \frac{xl}{5\mu_0 A_x} \left(2 + \frac{3}{\mu_r}\right) \mu_0 \frac{A_y}{5yl} \left(2 + 3\mu_r\right) = \frac{xl}{yl} \frac{A_y}{A_x} \frac{13 + 6\mu_r + \frac{6}{\mu_r}}{25}$$
(2)

Mit der Schichtdicke h und den Beziehungen  $A_x = h \cdot xI$  und  $A_y = h \cdot yI$  ergibt sich daraus für  $\mu_r >> 1$ :

$$\frac{R_x}{R_y} = \frac{xl^2}{yl^2} \frac{13 + 6\mu_r}{25}$$
(3)

Daraus folgt, dass für quadratische Anordnungen mit xl = yl der Widerstand  $R_x$  quer zu den Streifen um den Faktor (13 + 6  $\mu_r$ )/25 größer ist als der Widerstand  $R_y$  längs zu den Streifen:

$$R_x = \frac{13 + 6\mu_r}{25}R_y \tag{4}$$

Aus Gleichung (4) folgt also, dass für Werte von  $\mu_r > 2$  bedingt durch die unterschiedlichen magnetischen Widerstände in x- und y-Richtung, eine Positionierung im Magnetfeld auch durch eine Drehbewegung erfolgt.

### 2.4.2 Positionierung

Nachfolgend ist der Positioniervorgang in Schritten von der Aufnahme des Bauteils bis zur Ablage und Fixierung auf einer Leiterplatte dargestellt.

### <u>Schritt 1</u>

Die Bereitstellung der sehr kleinen Bauteile an einem festen Ort erfolgt mit einer Toleranz, die in der Größenordnung der Bauteil-Haupt-Dimensionen liegt. Das Bauteil wird an einem Transporteur kraftschlüssig fixiert. Der Kraftschluss wird durch ein adhäsives Medium hergestellt, das seine Bindung zu Gunsten einer Fixierung auf der gegenüberliegenden Seite wieder freigibt.



Abbildung 23: Schritt 1 - Aufnehmen eines Bauteils durch einen Transporteur.

#### <u>Schritt 2</u>

Der Transporteur mit dem Bauteil wird zum Zielgebiet bewegt. Der Ort der Ablage (Zielposition) ist wiederum mit Toleranzen behaftet, die in der Grö-Benordnung der Bauteildimension liegen.



Abbildung 24: Schritt 2 - Transport des Bauteils über das Zielgebiet (Target).

Das Zielgebiet ist durch die modulierende Wirkung der Polschuhe magnetisch eindeutig markiert (Abbildung 25).



Abbildung 25: Das im Zielgebiet bestehende Magnetfeld übt auf die magnetisch leitende Markierung auf dem Bauteil Kräfte und Momente aus.

## <u>Schritt 3</u>

Durch die Freigabe der Nachgiebigkeit, mit der der Transporteur geführt wird, ändert sich die Position und die Drehlage des Bauteils entsprechend der magnetischen Verhältnisse im Zielgebiet.



Abbildung 26: Schritt 3 - Änderung von Position und Drehlage des Bauteils entsprechend der magnetischen Verhältnisse im Zielgebiet.

Das Bauteil wird in dem magnetisch markierten Fangbereich über dem Zielgebiet positioniert. Beim Absenken wird die Nachgiebigkeit, mit der der Transporteur vom Transportsystem geführt wird, schrittweise vergrößert. Die magnetischen Kräfte bewirken dann bei der vertikalen Annäherung an die Zielposition eine **Selbstpositionierung**.

## Schritt 4

Das Bauteil wird auf dem Target fixiert, die mechanische Bindung zum Transporteur wird freigegeben.



Abbildung 27: Schritt 4 – Fixierung des Bauteils auf dem Target.

Die Kräfte zur Fixierung müssen größer als die Haltekräfte sein. Hierfür sind verschiedene Mechanismen geeignet, die im Rahmen diese Vorhabens jedoch noch nicht näher betrachtet worden sind. Eine Methodik kann darin bestehen, einen Lötprozess einzuleiten. Für diese Vorgänge müssen Magnetfelder mit hohen Flussdichten und einstellbaren örtlichen Verteilungen eingesetzt werden. Derartige Felder lassen sich mit technisch vertretbaren Aufwand nicht mit von einem elektrischen Strom durchflossenen Spulen erzeugen. Der Einsatz supraleitfähiger elektrische Leiter würde neben den Kosten auch eine thermische Isolation benötigen, die der Gestaltung von magnetischen Feldern in kleinen Dimensionen behindern würde. Anstelle elektrisch erzeugter Magnetfelder sind daher durch Permanentmagnete erzeugt Felder einzusetzen.

#### 2.5 AP 5: Prozessintegration (IZM & IPK)

Aus den Ergebnissen der experimentellen Arbeiten der Arbeitspakete 1-4 werden Möglichkeiten, Grenzen und Anforderungen für eine Integration der untersuchten und entwickelten Prozesse und Materialien in Fertigungsprozesse abgeleitet. Dieser Arbeitspunkt gibt den Rahmen für weiterführende Entwicklungen in Anschlussprojekten unter Mitarbeit industrieller Partner vor.

#### 2.5.1 Markierung

Zum Nachweis der Eignung des Schablonendrucks und des entwickelten Materials für eine Integration des Markierungsprozesses in den Fertigungsprozess der Chipherstellung wurde eine Markierung von Chips auf wafer-level untersucht. Dazu wurde eine Schablone mit Strichmuster-Teststrukturen variabler Breite und Abstände für einen 5"-wafer hergestellt und damit Si-Monitorwafer maschinell bedruckt. Zum Einsatz kam hierbei das beste der im Rahmen der Prozessentwicklung entwickelte Material, mit dem reproduzierbar eine hohe Auflösung erreicht wurde:

- UV/thermisch-härtbares Epoxidharz 88 m% Carbonyleisen.

Die erhaltenen Resultate sind beispielhaft in Abbildung 28 dukumentiert.



С





Es wurde gefunden, dass die Erzeugung von Strichmuster-Strukturen variabler Abmessungen auf wafer-level möglich ist. Damit können die aus den Anforderungen der magnetfeldgeführten Positionierung resultierenden optimalen Geometrien realisiert werden.

Es wurden gleiche Ergebnisse für Größe und Auflösung der reproduzierbar herstellbaren Strukturen erhalten wie im Rahmen der Prozess- und Materialentwicklung (vgl. Kap. 2.3.1).

Die Härtung der gedruckten Epoxidharz-basierten Pasten erfolgte ebenfalls auf wafer-level:

UV-Härtung:	30 s, 30 mW/cm <sup>2</sup>
thermische Härtung:	1h 150 °C im Wärmeschrank

Die gehärteten Strukturen erwiesen sich beim anschließenden Sägen des wafers auf einer wafer-Säge (Wasserkühlung) als stabil.

# 2.5.2 Positionierung

Für das im AP 4 entwickelte Verfahren wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

- 1. Es wurden unterschiedliche Polschuhgeometrien und Anordnungen der Polschuhe sowohl experimentell wie auch durch Simulationsrechnungen in ihrer Wirkungsweise betrachtet.
- 2. Es wurde untersucht, ob und unter welchen Bedingungen sich dieses Verfahren auch für Bauteile mit Kantenlängen unter einem Millimeter eignet.
- 3. Es wurde untersucht, welche magnetischen Eigenschaften die Markierung der Bauteile aufweisen muss.

Für Bauteile mit einer Kantenlänge von 10 mm wurden sowohl theoretische als auch praktische Versuche durchgeführt, in denen die Selbstpositionierung für Bauteile, die innerhalb eines Fangebereichs liegen, gezeigt wurde.

Zum Nachweis, dass sich eine magnetisch geführte Selbstpositionierung auch für Bauteile mit Kantenlängen unter einem Millimeter eignet, wurden Betrachtungen hinsichtlich der Skalierbarkeit von groß auf klein angestellt.

In diesem Zusammenhang wurden aus den experimentell und durch Simulationsrechnungen gewonnenen Ergebnissen der Arbeitspakete 1-4 eine Machbarkeit abgeleitet.

Hierzu wurde ein Skalierungsbereich 4 : 1 betrachtet. Es konnte gezeigt werden, dass sich bei einer Veränderung der magnetischen Feldstärke im Skalierungsmaßstab jeweils die Zeit, die zur Selbstpositionierung erforderlich ist, nicht verändert. Hierbei wurde angenommen, dass sich die zu bewegende Masse wie auch die Ausdehnung der magnetischen Markierung mit der dritten Potenz der Skalierung verändert.



Abbildung 29: Zeitdauer zur Positionierung eines magnetisch markierten Bauteils (relative Permeabilität  $\mu_r = 10 \dots 1000$ ).

Bemerkenswert ist es, dass magnetische Markierungen mit einer geringen Permeabilität für eine Selbstpositionierung ausreichen, wenn die magnetischen Feldstärken im Fangbereich ausreichend hoch sind. Derartige Feldstärken lassen sich mit handelsüblichen Permanentmagneten erzeugen. Die hier berechneten Zeiten ergeben sich aus dem Zusammenhang zwischen Kraft, Bauteilbeschleunigung und zurückzulegendem Weg. Der zurückzulegende Weg entspricht dabei dem Skalierungsfaktor. Das Ergebnis der Betrachtungen ist, dass sich unabhängig von der Skalierung eine Positionierung in einer bestimmten Zeit einstellt. Für die Beschaffenheit und Anordnung der magnetischen Markierung des Bauteils hat sich herausgestellt, dass magnetische Markierungen mit drei Streifen ausreichend sind, wenn die Selbstpositionierung auch eine Orientierung (Drehbewegung) ermöglichen soll. Der Widerstandswert in Längs- und Querrichtung weist dabei ausreichend deutliche Unterschiede auf (vgl. Kap. 2.4.1, Gleichungen (3) und (4)).

Die vertikale Anordnung der Polschuhe muss so erfolgen, dass sich in der Mitte ein deutliches Maximum einstellt. Abbildung 30 zeigt dazu den berechneten Verlauf des magnetischen Feldes bei Polschuhen, die dicht unterhalb der Oberkante einer Leiterplatte liegen. Deutlich ist der signifikante Einbruch des Verlaufs der Flussdichte in der Mitte der Polschuhe zu sehen.

Demgegenüber zeigt Abbildung 31, wie eine stabile Gleichgewichtssituation bei einem größeren Abstand der Polschuhe zur Oberkante der Leiterplatte erreicht wird.







Abbildung 31: Verlauf der magnetischen Flussdichte in x-Richtung bei einem größeren Abstand der Polschuhe zur Oberkante der Leiterplatte: Stabile Gleichgewichtssituation. Als positives Fazit dieser Berechnungen kann abgeleitet werden, dass die erforderliche Dicke einer Leiterplatte, in der Polschuhe zur Selbstpositionierung untergebracht sind, nur ein Bruchteil der Kantenlänge des zu positionierenden Bauteils betragen muss.

Der Fangbereich sowie die erzielbare Genauigkeit der Positionierung bei unterschiedlichen Anordnungen und Beschaffenheiten der Polschuhe wurde ebenfalls untersucht. Hierzu wurde eine Einspeisung des Magnetfeldes au-Berhalb der Mitte der Polschuhe angenommen. Nachfolgend ist in Abbildung 32 exemplarisch der Verlauf des magnetischen Flusses in x-Richtung bei unterschiedlichen Anordnungen und Beschaffenheiten der Polschuhe dargestellt.



Abbildung 32: Verlauf der magnetischen Flussdichte in x-Richtung bei einer Verschiebung der Polschuhe in x-Richtung.

Es ist zu erkennen, dass der hier betrachtete Versatz keinen Einfluss auf die Positionierung hat. Der Bereich, in dem ein Bauteil in x-Richtung noch in die Mitte der Polschuhe bewegt wird, liegt hier bei einer Verschiebung von  $\pm$  30 Einheiten.

Der Einfluss einer Verschiebung in y-Richtung ist nicht vollständig kompensierbar, liegt aber weit unterhalb der Kantenlänge des Bauteils. Es konnte ein Optimum bestimmt werden, bei dem eine Verschiebung in y-Richtung der Polschuhe gegenüber der Einspeisung zu einem minimalen Versatz führen (Abbildung 33). Eine Untersuchung von Bauteileigenschaften hinsichtlich ihrer Verträglichkeit auf starke und sich ändernde magnetische Felder wurde nicht durchgeführt. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass die aufgebrachten Markierungen die Bauteilfunktion nicht beeinträchtigen werden. Die induzierten elektrischen Spannungen während der Positionierung können in der Weise kontrolliert werden, dass die Feldstärke des äußeren Magnetfeldes gesenkt wird.



Abbildung 33: Optimum für minimalen Versatz in y-Richtung.

### 2.6 AP 6: Anwendungsszenarien (IZM)

Ziel des Projektes war die Entwicklung von Verfahren zur berührungsarmen Platzierung kleiner Bauteile mittels magnetischer Felder. Die im Projekt bearbeiteten Schwerpunkte waren, abgeleitet aus der übergeordneten Aufgabenstellung, die magnetische Markierung von Komponenten und die Feinjustage so markierter Komponenten durch Führung des Magnetfeldes.

Das im Projekt ausgewählte Anwendungsszenario beinhaltet die rückseitige Markierung von Silizium-ICs mittels Pastendruck, das Sägen und Vereinzeln der Chips und die konventionelle Platzierung auf einer speziell vorbereiteten Leiterplatte mittels konventionellem Pick & Place Prozess. Die Leiterplatte besitzt im Bereich der gewünschten Justageposition einen Polschuh, der mit der geforderten Positioniergenauigkeit der Komponente justiert und gefertigt sein muss. Hier liegt einer der Schwerpunkte der Weiterentwicklung der Technologie: Die Integration von Verfahren zur präzisen und kostengünstigen Herstellung von Polschuhen aus ferromagnetischen Materialien. Die endgültige Platzierung der Komponente erfolgt durch das Reluktanzprinzip bei Anlegen eines statischen B-Feldes.

Von diesem Applikationsszenario lassen sich unterschiedliche alternative Szenarien im Bereich der Mikrosystemtechnik ableiten, die im Folgenden kurz beschrieben sind:

- Die magnetische Markierung von Komponenten kann auch im Bestückprozess genutzt werden, um die markierten Komponenten mit Hilfe eines B-Feldes zu greifen und nach Platzierung durch Abschalten des B-Feldes die Komponente vom Bestückkopf zu lösen.
- Magnetische Markierung von Komponenten, z. B. durch flächigen Druck magnetisierbarer Paste und Einprägen von magnetisch lesbaren Informationen in diese Magnetlage. So können optisch nicht lesbare Informationen durch einen preiswerten Beschichtungsprozess einzelnen Komponenten zugeordnet werden, eine Eigenschaft möglicherweise interessant bei sicherheitskritischen Applikationen.
- Magnetische Markierung von Membranen und resultierende Pumpwirkung durch das mechanische Bewegen eines B-Feldes, z.B. durch die Integration eines Magneten auf einer Welle, kann potentiell für den Aufbau von einfachen Pumpen, evtl. in Leiterplattentechnik (vgl. Projekt NanoSave) eingesetzt werden<sup>2</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> M. Tabib-Azar, Microactuators, Kluwer Academic Publishers, 1998

- Magnetische Markierung von Sensor-Komponenten, bei denen die Notwendigkeit einer raumwinkelgenauen Justage besteht. Dies trifft z.B. auf optische Sensoren (Spiegel, Prismen, LEDs, ...) und auf magnetische Sensoren zu. Eine räumliche Ausrichtung der Komponenten kann dann durch das Anlegen eines ausreichend starken B-Feldes erreicht werden, die Fixierung der Komponente erfolgt dann z.B. durch Jet-Dosieren von UV-Kleber und nachfolgende Aushärtung.
- Magnetische Markierung von Komponenten und Präzisionsbestückung auf einen Zwischenträger mit eingebrachten Polschuhen. Dieser Zwischenträger wird von einem Präzisionsbestücker als Bestückkopf verwendet, mit dessen Hilfe sich eine größere Anzahl von Komponenten simultan bestücken lässt. Als Anwendungsfeld kommt hier die Massenbestückung von kleinen ICs in Betracht, ein Beispiel sind RFID-Tags.

# 3 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Vorlaufforschungsprojekt entwickelten die Fraunhofer Institute IZM und IPK gemeinsam die Grundlagen eines Technologieansatzes zur berührungslosen Komponenten-Montage durch Einsatz magnetischer Wirkprinzipien.

Im Bearbeitungszeitraum wurden die Grundlagen zur Generierung ausreichend starker magnetischer Felder mit einer Auflösung im Submillimeterbereich erarbeitet sowie auf die Feldgeometrie abgestimmte Muster/Strukturen zur magnetischen Bauteilmarkierung entwickelt.

Des weiteren erfolgte die Entwicklung von Materialien und Verfahren zur Markierung von Bauteilen mit magnetisch funktionalen Strukturen in der erforderlichen Auflösung und der Möglichkeit der Integration in den Fertigungsprozess der Chipherstellung.

Vom IZM wurden die Arbeiten zur Entwicklung von magnetisch wechselwirkenden Druckpasten (AP 2), von Technologien zur Komponentenmarkierung (AP 3), zur Prozessintegration (AP 5) sowie zu Anwendungsszenarien für die entwickelten Materialien und Prozesse (AP 6) durchgeführt.

Vom IPK wurden die Arbeiten zur erweiterten Spezifikation der magnetisch geführten Positionierung (AP 1), zur Entwicklung der Platzierungsprozesse (AP 4), zur Prozessintegration (AP 5) sowie zu Anwendungsszenarien für die entwickelten Materialien und Prozesse (AP 6) durchgeführt.

Der entwickelte Technologieansatz wurde so konzipiert, dass eine nahtlose Integration in etablierte Prozesse der Leiterplatten- und Chipfertigung ermöglicht wird. Das entwickelte Konzept zur Platzierung bietet die Voraussetzung zur kommerziellen Umsetzung im Rahmen weiterführender Projekte mit industriellen Partnern.

Von Fraunhofer IZM und IPK sind in einem gemeinsamen Patent zum Verfahren der magnetfeldgeführten Justage von Komponenten die wesentlichen Projektergebnisse als Schutzrecht angemeldet worden.

Forschungsbedarf zur Umsetzung der Ergebnisse besteht noch in den folgenden Bereichen:

• Markierung:

Im Rahmen des Projektes wurden bereits verschiedene Harz/Partikel-Pasten entwickelt, mit denen eine magnetisch wechselwirkende Markierung von Bauteilen prozesskonform möglich ist. Diese Pasten sollten hinsichtlich Verarbeitbarkeit, Verkürzung der Härtungszyklen sowie erreichbarer minimaler Strukturbreite und Kantensteilheit optimiert werden. Des weiteren ist zu prüfen, ob magnetische Markierungen durch Eisen- oder Nickelschichten auf Basis galvanischer Pro-
zesse eine Alternative zu den polymergebundenen Markierungen darstellen.

• Leiterplattenherstellung

Zur Realisierung von Polschuh-Strukturen in beliebige Schaltungsträger sind geeignete Abscheide- und Strukturierungsprozesse für magnetische Materialien zu entwickeln. Möglich ist hier z.B. die Integration von Fe-Galvanik-Prozessen in bestehende Leiterplattenfertigung. Zu berücksichtigen sind hier Fragen der Materialkompatibilität und der erreichbaren Präzision, evtl. müssen zur Erreichung der technologischen Ziele auch Frontend-nahe Verfahren wie z.B. Laserbelichtung/-direktstrukturierung adaptiert werden.

• B-Feldführung

Es müssen weitere simulatorische und experimentelle Arbeiten zur optimalen Gestaltung des B-Feldes durchgeführt werden. Dies betrifft sowohl die Generierung ausreichend starker magnetischer Felder als auch die Bestimmung optimaler Polschuhgeometrien. Des Weiteren sind intensive Untersuchungen zur erreichbaren Positioniergenauigkeit bei Parameterschwankungen sowohl der Bauteilgeometrien als auch der äußeren Magnetfelder notwendig.

Maschinenmodifikation und Integration in eine Prozesskette: Zur Integration des vorgeschlagenen technologischen Ansatzes in die Fertigung von mikroelektronischen Aufbauten sind bestehende Maschinen an die Nutzung von B-Feldern zur Justage anzupassen, d.h. der Einfluss von elektrischen und magnetischen Störfeldern aus der Maschine muss messtechnisch erfasst, bewertet und ggf. optimiert werden, die an die Prozessanforderungen angepasste Integration von statischen Magnetfeldern in einen Bestückautomaten ist ebenfalls zu integrieren und zu optimieren. Beide Schwerpunkte beinhalten auch die simulatorische Begleitung des Platzierprozesses und bauen auf den Arbeiten zur B-Feld-führung (s.o.) auf. Für die Umsetzung der beschriebenen Prozesse in eine Fertigung von mikroelektronischen Modulen ist sicherzustellen, dass das Handling von magnetisch-markierten und unmarkierten Komponenten kompatibel ist, und dass in keinem der vor- bzw. nachgelagerten Prozesse eine negative Beeinflussung erfolgt.

## 4 Veröffentlichungen

Becker, K.-F., Fiedler, S., Bauer, J., Mollath, G., Schreck, G., Kolesnik, I., Reichl, H.; Contact-free Component Assembly - New Approaches in Microsystem Packaging, Proc. MikroSystemTechnik-Kongress, 15.-17.10.2008, Dresden, Germany, pp. 373-377

Becker, K.-F., Fiedler, S., Bauer, J., Mollath, G., Schreck, G., Kolesnik, I., Jung, E., Reichl, H.; Berührungslose Bestückverfahren – Neue Ansätze für die AVT von Mikrosystemen, PLUS 2008, 10, 384-390

Becker, K.-F., Braun, T., Koch, M., Bauer, J., Mollath, G., Schreck, G., Jung, E., Reichl, H., Lienemann, J., Kauzlarić, D., Korvink, J.; Contactless Device Handling – New Assembly Approaches for the Micro-Nano-Integration, Smart System Integration, 9.-10.4.2008, Barcelona, Spain

Braun, T., Becker, K.-F., Bauer, J., Hausel, F., Pahl, B., Wittler, O., Mrossko, R., Jung, E., Ostmann, A., Koch, M., Bader, V., Minge, C., Aschenbrenner, R., Reichl, H.; Micro to Nano – Scaling Packaging Technologies for Future Microsystems; Proc. NanoTech 2008, Boston, USA.

## 5 Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 1:	Grundprinzip der berührungslosen Positionierung magnetisch wechsel- wirkender Bauelemente im Magnetfeld.	3
Abbildung 2:	Design eines Nano-Magnetitteilchens aus magnetischem Kern und nicht- magnetischer organischer Hülle	9
Abbildung 3:	Dispersion modifizierter Magnetit-Nanopartikel in Petroleum mit TEM- Aufnahme	10
Abbildung 4:	REM-Aufnahmen der verwendeten Carbonyleisen-Partikel.	11
Abbildung 5:	Scherratenabhängigkeit der Viskosität für verschiedene Reaktivharz/Carbonyl- eisen-Mischungen, • - Epoxy/Anhydrid lösungsmittelfrei thixotropiert, • - Epoxy/UV lösungsmittelfrei thixotropiert, • - Epoxy/Anhydrid lösungsmittel- frei, • - Epoxy/UV lösungsmittelhaltig, • - Acrylat lösungsmittelfrei thixo- tropiert, • - Acrylat lösungsmittelfrei thixotropiert, • - Acrylat/UV lösungs- mittelhaltig.	. 12
Abbildung 6:	Abhängigkeit der Moduli G' (○) und G" (□) von der Auslenkung bei Oszillation 1 Hz; ●■ - Mischung optimiert für Schablonendruck und Jetten, ●■ - Mischung optimiert für Maskenbelichtung	13

Abbildung 7:	DSC-Kurven (Heizrate 10 K/min) von Reaktivharz/Carbonyleisen-Mischungen, — Epoxy basiert, — Acrylat basiert
Abbildung 8:	REM-Aufnahme der Bruchfläche einer gehärteten Paste Epoxy mit 89 wt% (55 vol%) Carbonyleisen nach Plasmaätzung
Abbildung 9:	Messung der magnetischen Kraftübertragung auf markierte Bauteile; links – Messaufbau, rechts – gemessene Abhängigkeit der spezifischen Kraft- wirkung vom Eisengehalt der Markierungspaste
Abbildung 10:	Design der Druckschablonen (oben) und beipielhafter Druck einer Paste nach Härtung der Schicht (unten)
Abbildung 11:	Schablonendruck thixotropierter Magnetflüssigkeiten; links – Bild unmittelbar nach Druck, rechts - Mikroskopaufnahme nach Trocknung der Schicht
Abbildung 12:	Mikroskopaufnahmen von Druckmustern verschiedener gehärteter Reaktivharz/Carbonyleisen-Mischungen; A – Kantenverschmieren, B, C – Entmischung Harz/Füllstoff im Randbereich, D – steile Druckkante
Abbildung 13:	Vergleich der Oberflächenstruktur UV-gehärteter Epoxidharz/Carbonyleisen- Mischungen; oben - Mikroskopaufnahmen, unten - Höhenprofil (Hommel- Tester T8000)
Abbildung 14:	Gedruckte Strichmuster mit UV/thermisch-gehärteter Epoxidharz/Carbonyl- eisen-Mischung; A - Mikroskopaufnahme, B,C - Höhenprofil (Hommel- Tester T8000)
Abbildung 15:	Maskenstrukturiertes Strichmuster mit UV/thermisch-gehärteter Epoxidharz/- Carbonyleisen-Mischung; A - Mikroskopaufnahme, B,C - Höhenprofil (Hommel-Tester T8000)
Abbildung 16:	Jet-Ventil von Vermes; links – Schnittdarstellung, rechts - Ventil auf Dispens- automaten mit Einrichtung zur Winkeljustage des Jetventils
Abbildung 17:	Gejettetes Punktmuster mit UV/thermisch-gehärteter Epoxidharz/Carbonyl- eisen-Mischung; Mikroskopaufnahme und Höhenprofile (Hommel-Tester T8000)
Abbildung 18:	Gejettetes Linienmuster mit UV/thermisch-gehärteter Epoxidharz/Carbonyl- eisen-Mischung; Konturen und Höhenprofile (Hommel-Tester T8000)
Abbildung 19:	Experiment zur magnetischen Kraftwirkung
Abbildung 20:	Verschiedene Zustände der Stabilität als Funktion des Abstandes eines magnetisch leitenden Körpers zu einer Magnetquelle im und außerhalb eines Fangebereiches
Abbildung 21:	Magnetische Markierung des Zielgebietes; örtlicher Verlauf der magnetischen Flussdichte

Abbildung 22:	Änderung des magnetischen Leitwerts gegenüber Luft (Vakuum) durch Einfügen von Streifen	28
Abbildung 23:	Schritt 1 - Aufnehmen eines Bauteils durch einen Transporteur.	29
Abbildung 24:	Schritt 2 - Transport des Bauteils über das Zielgebiet (Target)	30
Abbildung 25:	Das im Zielgebiet bestehende Magnetfeld übt auf die magnetisch leitende Markierung auf dem Bauteil Kräfte und Momente aus.	30
Abbildung 26:	Schritt 3 - Änderung von Position und Drehlage des Bauteils entsprechend der magnetischen Verhältnisse im Zielgebiet	31
Abbildung 27:	Schritt 4 – Fixierung des Bauteils auf dem Target.	31
Abbildung 28:	Gedruckte Strichmuster mit UV/thermisch-gehärteter Epoxidharz/Carbonyl- eisen-Mischung; A - Fotografie, B,C - Höhenprofil (Hommel-Tester T8000)	33
Abbildung 29:	Zeitdauer zur Positionierung eines magnetisch markierten Bauteils (relative Permeabilität $\mu_r = 10 \dots 1000$ ).	34
Abbildung 30:	Verlauf des magnetischen Feldes für dicht unterhalb der Oberkante einer Leiterplatte liegende Polschuhe.	35
Abbildung 31:	Verlauf der magnetischen Flussdichte in x-Richtung bei einem größeren Abstand der Polschuhe zur Oberkante der Leiterplatte: Stabile Gleich- gewichtssituation.	35
Abbildung 32:	Verlauf der magnetischen Flussdichte in x-Richtung bei einer Verschiebung der Polschuhe in x-Richtung.	36
Abbildung 33:	Optimum für minimalen Versatz in y-Richtung	37

# 6 Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1:	Harzsysteme der Pasten für verschiedene Strukturierungsverfahren	3
Tabelle 2:	Untersuchte modifizierte Magnetit-Nanopartikel.	)



Fraunhofer <sub>Institut</sub> Zuverlässigkeit und Mikrointegration

# Anlage C

# Abschlussbericht zum

Förderprojekt BELOMINA

## Förderkennzeichen: 16SV3535

# Teilprojekt NanoMoist:

"Nanopartikel gefüllte Polymere mit verbesserten Diffusionsbarrieren für die Aufbau- und Verbindungstechnik"

Berichtszeitraum: 01.04.2007 - 30.06.2008

Berlin, 10.10.2008

Ausführende Stellen: Fraunhofer IZM Gustav Meyer Allee 25, D-13355 Berlin

Projektleitung: Tanja Braun (Fraunhofer IZM) Fon: ++49-30-46403 244 Fax: ++49-30-46403 254

## Inhaltsverzeichnis

1		Ein	leitu	ng	3
2		Erg	ebni	sse	. 5
	2.	1	Gru	ndprinzipien	5
	2.	2	Aus	wahl, Aufbereitung und Modifikation von Bentonit-Partikeln (AP 1)	7
		2.2.	1	Ausgangsmaterialien	8
		2.2.	2	Modifizierung von Bentoniten	10
		2.2.	3	Charakterisierung von Bentoniten	10
	2.	3	Ent	wicklung füllstoffhaltiger Epoxidharzformulierungen (AP 2 & 3)	16
		2.3.	1	Epoxidharzsystem und Füllstoffe	17
		2.3.	2	Einbringen der Bentonite in die Epoxidharzmatrix	19
		2.3.	3	Charakterisierung ungehärteter Epoxidharz-Bentonit-Mischungen	21
	2.	4	Proz	zessierbarkeit für mikroelektronische Anwendungen (AP 4)	29
		2.4.	1	Dispensen	30
		2.4.	2	Jetten	31
	2.	5	Zuv	erlässigkeitsanalyse von verkapselten Aufbauten (AP 5)	33
		2.5.	1	MSL Jedec Level 3	34
		2.5.	2	Feuchtelagerung, 85 °C / 85 % r. F	35
		2.5.	3	Temperaturwechseltest -55 °C / 125 °C	37
	2.	6	Ana	lyse und Charakterisierung der Formulierungen (AP 6)	39
		2.6.	1	Strukturausbildung	39
		2.6.	2	Thermische und Thermo-Mechanische Eigenschaften	46
		2.6.	3	Feuchteabsorption und -diffusion	53
	2.	7	Sim	ulation von nanoskalig gefüllten Polymerwerkstoffen (AP7)	65
		2.7.	1	Modellbeschreibung (Mikro-Struktur-Modell)	65
		2.7.	2	Beschreibung des Sensorverhaltens	67
		2.7.	3	Fallstudie zu Oberflächeneigenschaften	68
		2.7.	4	Vergleich von Simulation und Experiment	69
	2.	8	Anv	vendungsszenarien (AP 8)	71
3		Zus	amm	ienfassung	72
4		Ver	öffei	ntlichungen	74
5		Ver	zeich	nnis der Abbildungen	75
6		Ver	zeich	nnis der Tabellen	79
A	nh	ang			80
	6.	1	Rön	tgenuntersuchungen	80
	6.	2	Part	ikelgrößenbestimmung	82
	6.	3	The	rmische Untersuchungen	85
	6.	4	Date	enblatt der Firma Nanocor	86

## 1 Einleitung

Gegenwärtige Plastic Packages und polymerbasierte Mikrosysteme bieten einen guten Schutz gegen wechselnde Temperatur- und Feuchtebelastungen aus der Umgebung. Generell nehmen jedoch alle Polymere Feuchtigkeit/Wasser/Wasserdampf auf, so auch die in der Mikroelektronik eingesetzten polymeren Materialien wie Die-Attach-Kleber, Molding Compound, Glob Top, Underfiller, Schutzlack oder Leiterplatte. Damit bieten polymerbasierte Anwendungen zwar je nach Materialien und Schichtdicken einen gewissen Feuchteschutz, es sind jedoch nie hermetisch abgeschlossene Systeme. Die durch Polymere aufgenommene Feuchtigkeit kann zum einen zum Quellen des Polymers führen und damit Spannungen in das Package einbringen, die zu Rissen und Delaminationen führen können. Zum anderen können auch Haftfestigkeitsverluste/Delaminationen durch Hydrolyse an den Grenzschichten entstehen. Diese Delaminationen können zu höheren mechanischen Spannungen auf die elektrischen Kontakte und somit zum Ausfall führen. Des Weiteren kann Feuchtigkeit an metallischen Kontakten zu Kurzschlüssen, zu Korrosion und damit zum Defekt führen.

Fordert die Anwendung ein hermetisches oder nahezu hermetisches Packaging, so können aktuell nur aufwändige/teure Lösungen zum Einsatz kommen wie z.B. keramische Packages mit gelöteten oder geschweißten Metallkappen, gesputterte Metalllagen oder Glaspassivierungen als Barriereschichten. Neben den hohen Kosten sind diese Gehäusungsverfahren, bedingt durch hohe Prozesstemperaturen, oft nicht kompatibel zu kostengünstigen Standardtechnologien.

Um die Kostenvorteile und die moderaten Temperaturbelastungen durch den Einsatz von Polymermaterialien nutzen zu können, ist es notwendig, Polymere mit verbesserter Barrierewirkung gegenüber Feuchte zu entwickeln. Dies gilt insbesondere vor dem Hindergrund der beständig fortschreitenden Miniaturisierung und der damit immer weiter reduzierten Schichtdicken der Polymerlagen.

Das Einbringen von Nanopartikeln in Verkapselungsmaterialien für mikroelektronische Anwendungen kann dabei eine Möglichkeit sein, kostengünstig einen verbesserten Feuchteschutz zu realisieren. Um dieses Potential zu evaluieren, wurden unterschiedliche Nanopartikel in einem in der Mikroelektronik verwendeten Epoxidharz evaluiert: nanoskaliges sphärisches SiO<sub>2</sub> sowie modifizierte Bentonite. Das Wirkprinzip der Partikel reicht hier vom Einfluss der extrem großen Oberfläche im Verhältnis zum Volumen der Partikel, Diffusionswegverlängerung über Ausbildung von geschichteten Füllstofflagen bis hin zur Einbringung von molekularen Wasserfängern. Für die genannten Partikeltypen wurden mit unterschiedlichen Konzentrationen und Modifikationen neben der Barrierewirkung auch der Einfluss auf Reaktionskinetik, Rheologie sowie thermomechanischen Eigenschaften untersucht. Im Hinblick auf einen späteren Einsatz in Verkapselungsmaterialien wurde zusätzlich auch eine Kombination aus Mikro- und Nanopartikeln betrachtet. Die experimentellen Arbeiten wurden dabei durch Simulationen unterstützt, um ein tieferes Verständnis für die Wirkungsweise der Nanopartikel in Abhängigkeit von Partikeltyp, Größe, Form und Oberflächeneigenschaft zu erhalten.

## 2 Ergebnisse

#### 2.1 Grundprinzipien

Der Mechanismus der Wasserdiffusion in Polymeren wird bereits seit langer Zeit intensiv untersucht <sup>1, 2, 3</sup>. Es wurde gefunden, dass die Struktur der Polymerketten, die Polymer-Wasser-Wechselwirkungen, die räumliche Konformation des Polymers sowie die konstante thermische Bewegung der polymeren Strukturelemente das freie Volumen bestimmen und damit die Diffusion kleiner Moleküle beeinflussen. Abhängig von der Größe dieser Freiräume in der Polymermatrix und der Polarität der chemischen Strukturen verharren die Wassermoleküle ungebunden in den Hohlräumen ("dual sorption mode theory") oder bilden Wasserstoffbrücken mit den polaren Gruppen des Polymers (z.B. Hydroxylgruppen -OH). Eine Diffusion der Wassermoleküle wird über einen Hopping-Mechanismus erreicht: das Wassermolekül vibriert im Hohlraum und bei einer durch die thermischen Bewegungen erzeugten Öffnung eines Verbindungstunnels zwischen zwei Hohlräumen kann es die Energiebarriere überwinden und damit in den nächsten Hohlraum wandern. Intensive Studien der Moleküldynamik durch Simulationsrechnungen werden in Zukunft neue Einsichten in diesen Prozess ermöglichen<sup>4</sup>.

Im Rahmen dieses Projekts wurden Bentonite hinsichtlich ihrer Eignung als Wasser-Diffusionsbarriere in Epoxid-basierten Verkapselungsmaterialien für die Mikroelektronik untersucht. Bentonite sind Schichtsilikate, deren Einzelschichten Durchmesser im Bereich von 200 – 300 nm mit Dicken um 1 nm aufweisen. Grundidee ihres Einsatzes als Diffusionsbarriere in Epoxidharzen ist eine signifikante Verlängerung des Diffusionspfades der Wassermoleküle in der Polymermatrix durch die immense neugebildete Oberfläche der nanoskaligen Schichten sowie die Veränderung der Wechselwirkung des Wassers mit der Partikeloberfläche <sup>5, 6, 7, 8</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> C. L Soles; "A discussion of the molecular mechanisms of moisture transport in epoxy resins", J. Polymer Sci.-Part B, 2000, 38, 792-802.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> C. L. Soles; "Contributions of the nanovoid structure to the moisture absorption properties of epoxy resins", J. Polymer Sci.-Part B, 1998, 36, 3035-3048.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> M. Liu; "Contribution of side groups to the water diffusion in cured epoxy resins. 2 - Study on physical aging", J. Polymer Sci.-Part B, 2003, 41, 1135-1142.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> E. Dermitzaki, J. Bauer, H. Walter, B. Wunderle, B. Michel, H. Reichl; "A Molecular Dynamics Simulation for the Diffusion of Water in Amorphous Polymers at Different Temperatures", EuroSimE, London 2007.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> O. Becker, G. P. Simon; "Epoxy Layered Silicate Nanocomposites", Adv. Polymer Sci. 2005, 179, 29-82.



Abbildung 1: Schema der Verlängerung des Diffusionspfades von Wassermolekülen durch Bentonit-Schichtpartikel in einer Polymermatrix.

Zur Erzeugung eines Polymer/Bentonit-nano-Kompositmaterials sind starke Wechselwirkungen zwischen Polymermatrix und Füllstoff erforderlich, wobei die Moleküle des Harz/Härter-Systems zwischen die Schichten des Silikats diffundieren und diese zum Aufquellen bringen müssen, so dass die Vielzahl der Einzelschichten in Nanometergröße den gewünschten Effekt hervorrufen können (vgl. Abbildung 1).

Da die stark polaren unmodifizierten anorganischen Bentonite jedoch nahezu unverträglich mit den wenig polaren Epoxidharzen sind, müssen die Schichtstrukturen auf molekularem Niveau modifiziert werden, um die gewünschte Verträglichkeit mit der Polymermatrix zu erzielen. Dies kann durch Austausch der anorganischen Kationen in den Zwischenschichten durch ein signifikant hydrophoberes organisches Kation mit Kopf-Schwanz-Struktur, wie z.B. Alkylammonium, erreicht werden (vgl. Abbildung 2).

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> A. Sorrentitino, M. Tortora, V. Vittoria; "Diffusion Behavior in Polymer-Clay Nanocomposites", J. Polymer Sci.: Part B: Polymer Physics, 2006, 44, 265 – 274.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> H. T. Rana, R. K. Gupta, H. V. S. GangaRao, L. N. Sridhar; "Measurement of Moisture Diffusivity through Layered-Silicate Nanocomposites", Materials, Interfaces, and Electrochemical Phenomena, 2005, 51.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> O. Becker, R. J. Varley, G. P. Simon; "Thermal stability and water uptake of high performance epoxy layered silicate nanocomposites"; Eur. Polymer J. 2004, 40, 187 – 195.



Abbildung 2: Modifizierung von Bentoniten durch Kationenaustausch zur Schichtaufweitung (Interkalation).

Es zeigte sich, dass solch eine Interkalation der natürlichen anorganischen Bentonite eine notwendige aber nicht hinreichende Voraussetzung zur Erzeugung eines optimalen Modifizierungseffekts der Duromermatrix ist. Die höchste Wirksamkeit wird erzielt, wenn die einzelnen Schichten separiert ("exfoliert") vorliegen und gleichmäßig ("randomly") in der Polymermatrix verteilt sind (Abbildung 3).



Abbildung 3: Einbringen modifizierter Bentonite in Epoxidharze und Schichttrennung (Exfoliation)

#### 2.2

# Auswahl, Aufbereitung und Modifikation von Bentonit-Partikeln (AP 1)

Im Arbeitspaket 1 wurden kommerziell erhältliche unmodifizierte und modifizierte Bentonite in einer Marktübersicht gegenübergestellt sowie ausgewählte Materialien charakterisiert. Zusätzlich wurden unmodifizierte Bentonite für eine Anwendung mit Epoxidharzen modifiziert und vergleichend zu kommerziellen Materialien analysiert. Diese Arbeiten wurden schwerpunktmäßig als Unterauftrag an der BTU Cottbus durchgeführt.

#### 2.2.1 Ausgangsmaterialien

#### Serie 1

Es wurden Bentonite der Firmen Südchemie AG, Moosburg und S & B Industrial Minerals GmbH verwendet, deren Bezeichnung nachfolgend aufgelistet ist:

Südflock P61 Ca-Bentonit säureaktiviert

Südflock P62 Ca-Bentonit

Südflock P63 Ca-Bentonit Alkalisch aktiviert

Ikomont CA-D

Zur Anreicherung des Montmorillonitanteiles wurden Kornfraktionierungen in wässriger Suspenssion durchgeführt:

Südflock P62 Ca-Bentonit < 2  $\mu$ m

Südflock P63 Ca-Bentonit alkalisch aktiviert < 2 µm

lkomont CA-D <2  $\mu$ m

#### Serie 2

In Serie 2 wurden unmodifizierte und modifizierte Proben der Firmen Nanocor, USA (Tabelle 1) und Südchemie AG (Tabelle 2) sowie mit eigenen Prozessen modifizierte Bentonite (vgl. Kapitel 2.2.2) verwendet.

	Modifizierung
Nanocor PVG	Unmodifiziert
Nanomer I.30E	Octadecylamin
Nanomer I.28E	Trimethyl stearyl ammonium
Nanomer I.24ZL	Aminododecan Säure
Nanomer I.31PS	Octadecylamin, gamma-Aminopropyltriethoxysilan
Nanomer I.44P	Dialkyl (C14-C18) I dimethylammonium chlorid 3-Triethoxysilyl propylamin

Tabelle 1:Bentonite der Firma Nanocor

	Modifizierung
Nanofil R 116	Unmodifiziert
Nanofil R 2	Dimethyl stearyl benzyl ammonium chlorid
Nanofil R 9	keine Angaben
Nanofil R 5	Dimethyl distearyl ammonium chlorid
Nanofil SE 3010	Dimethyl stearyl ammonium chlorid

Tabelle 2: Bentonite der Firma Südchemie AG

Tabelle 3:An der BTU modifizierte Bentonite

Probe	Ausgangsbentonit (unmodifiziert)	Modifizierungsagens
Nano 1	Nanofil 116	ODBA
Nano 2	Südflock P63	ODBA
Nano 3	Nanofil 116	ODBA / MXDA
Nano 4	Südflock P63	ODBA / MXDA
Nano 8	Nanocor PVG	ODBA
Nano 9	Nanocor PVG	ODBA / MXDA
Nano 10	Nanocor PVG	ODBA
Nano 11	Nanocor PVG	ODBA / MXDA
Nano 14	Nanocor PVG	ODBA

Nach intensiver Diskussion aller Projektpartner wurden von der BTU folgende Modifizierungsagenzien eingesetzt:

ODBA (Octadecyl dimethyl benzyl ammonium chlorid)



MXDA (m-Xylendiammin; 1,3-Bis-(aminomethyl)-benzen)

ODBA und MXDA wurden von der Firma Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen, bezogen.

#### 2.2.2 Modifizierung von Bentoniten

Den Bentonit-Ausgangsmaterialien wurden zur Modifizierung folgende Reagenzien zugesetzt:

ODBA

Nano 1-4, 8 und 9 :	im 3-fachen Überschuss,
Nano 10, 11 und 14 :	ODBA Menge entsprach 100 % einer angenom- menen Kationenaustauschkapazität (KAK) von 80 meq / 100g Montmorillonit.

#### MXDA

Zusätzlich in gleichen Verhältnissen wie ODBA zu Nano 3, 4, 9 und 11.

Die Modifizierung erfolgte in der Weise, dass die zu modifizierenden Proben suspendiert, 4 h bei ca. 80 °C im Becherglas gerührt, danach gewaschen und zentrifugiert wurden. Anschließend erfolgte eine Trocknung im Trockenschrank bei 110 °C und Mahlung in der Kugelmühle.

#### 2.2.3 Charakterisierung von Bentoniten

Folgende Untersuchungsmethoden wurden eingesetzt:

<u>Röntgenbeugung</u> zur Mineralanalyse und zum Nachweis der Schichtaufweitung mit (Röntgendiffraktometer D8 Advance der Firma BRUKER AXS GmbH, mit CuK<sub> $\alpha$ </sub> Strahlung bei 40 kV und 40 mA).

<u>Partikelgrößenanalysen</u> (Laser Mastersizer X 03 SM, Malvern Instruments GmbH); Suspendierung in Propanol mit Sonopuls- Ultraschall Homogenisator HD 200, Bandelin electronic GmbH & Co. KG.

<u>Thermische Analysen</u> bis 1000 °C (Simultan-Thermoanalyse STA 409, Netzsch Gerätebau GmbH, Selb) in synthetischer Luft bei einer Aufheizrate von 10 K/min.

IR-Untersuchungen mit dem FTS 165, Firma BioRad, KBr-Presstechnik.

<u>TEM</u> Transmissionselektronenmikroskop PHILIPS CM 30 T/STEM an zwei ausgewählten Proben

EDS, Oxford ISIS Link 30

Feuchtebestimmung gravimetrisch nach Trocknung bei 110 °C / 12 h

#### 2.2.3.1 Mineralanalyse, Feuchtegehalt

In der folgenden Tabelle 4 sind die Ergebnisse der Mineraluntersuchungen zusammengestellt.

unmodifizierte Bentonite	Montmorillonit		weitere Bestandteile
	Gehalt [%]	d <sub>001</sub> [nm]	
Südflock P61 Ca- Bentonit säureaktiviert		1.650	Quarz, Illit, Kaolinit
Südflock P62 Ca- Bentonit	68	1.465	22 % Quarz, 7 % Illit, 3 % Kaolinit
Südflock P62 Ca- Bentonit < 2 µm	99	1.465	Quarz
Südflock P63, Ca- Bentonit Alkalisch akti- viert		1.267	Quarz, Illit, Kaolinit
Südflock P63, Ca- Bentonit Alkalisch akti- viert <2 µm	99	1.395	Quarz, CaCO <sub>3</sub>
Ikomont CA-D	95	1.522	Quarz, Illit, Kaolinit
lkomont CA-D < 2 μm	99	1.57	Quarz, Kaolinit

 Tabelle 4:
 Ergebnisse Mineralanalyse Serie 1

Alle Proben der Serie 1 enthielten ca. 10 - 12 % Feuchtigkeit.

 Tabelle 5:
 Ergebnisse Mineralanalyse und Feuchtegehalt Serie 2

modifizierte Bentonite und Vergleichsproben	Montmorillonit			
	Gehalt [%]	Schichtaufwei- tung d <sub>001</sub> [nm]	Feuchte [%]	
Nanocor PVG	98.5	1.26	10.3	
Nanomer I.30 E	98.5	2.1	2.2	
Nanomer I.28 E	98.5	2.44	2.5	
Nanomer I.24 TL	98.5	1.65	3.1	
Nanomer I.31 PS	98.5	2.14	3.2	

Nanomer I.44 P	98.5	2.52	2.2
Nanofil 116	100	1.28	13.0
Nanofil R2	100	1.96	2.9
Nanofil R5	100	2.98	1.9
Nanofil R9	100	2.01	1.9
Nanofil SE 3010	100	3.71	1.5
Nano 1	100	3.65	n.b.
Nano 2	ca. 70	3.73	n.b.
Nano 3	100	3.58	n.b.
Nano 4	ca. 70	3.85	n.b.
Nano 8	98.5	3.49	2.0
Nano 9	98.5	4.02	2.0
Nano 10	98.5	1.83	2.3
Nano 11	98.5	1.86	n.b.
Nano 14	98.5	3.96	n.b.

Im Gegensatz zu den unmodifizierten Proben zeigen die modifizierten Proben deutlich verringerte Feuchtegehalte. Aus den d001-Werten in Tabelle 5 ist ersichtlich, dass durch die verschiedenen Modifizierungen sehr unterschiedliche Werte für die Schichtaufweitung erhalten werden. Mengen im Gramm-Bereich der in Tabelle 5 aufgeführten Proben wurden dem Projektpartner IZM für weitere Untersuchungen zur Verfügung gestellt.

Beispiele für die Röntgenbeugungsuntersuchungen mit dazugehöriger Angabe des Schichtabstandes sind in Abbildung 4 dargestellt.



Abbildung 4: Röntgenbeugungsdiagramme der Nanofil-Proben.

Die d001-Werte nach Schichtaufweitung durch Modifizierung, z.B. der Peak bei 0.405 nm bei den Proben der Nanofil-Serie und Nanomer I 44 P, könnten als Hinweis auf eine gestreckte parallele Anordnung der aliphatischen C<sub>18</sub>-Ketten der Modifizierungsreagenzien interpretiert werden, die außerdem von der Montmorillonit-Schicht wegweisend orientiert ist:



Abbildung 5: Strukturmodell Bentonit/ODBA, Kettenlänge ~25 Å

Weitere Ergebnisse der Röntgenbeugungmessungen sind im Anhang zusammengestellt.

#### 2.2.3.2 Partikelgrößenbestimmung

Die Ergebnisse der Partikelgrößenbestimmung mittels Laser sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Proben wurden in Isopropanol suspendiert und die Partikelgrößenbestimmung nach Ultraschallbehandlung von jeweils 1 Minute, 2 Minuten und 5 Minuten durchgeführt.

Probe	Ultraschallbehandlung		
	1 min d(0,5) [µm]	2 min d(0,5) [µm]	5 min d(0,5) [µm]
Nanocor PVG	51.43	29.15	459.68
Nanomer I.30 E	15.29	13.93	9.91
Nanomer I.28 E	10.7	6.51	1.93
Nanomer I.24 TL	14.58	14.69	15.55
Nanomer I.31 PS	13.98	12.85	11.11
Nanomer I.44 P	13.87	8.64	3.28
Nanofil 116	17.49	16.27	14.77
Nanofil 116 in Aceton gemahlen	4.49	2.94	1.83
Nanofil R2	8.28	8.26	7.9

 Tabelle 6:
 Partikelgrößen von Bentoniten nach Ultraschallbehandlung

Nanofil R5	8.32	8.14	4.1
Nanofil R9	9.01	8.96	8.39
Nanofil SE 3010	12.9	11.24	6.67
Nano 8	4.87	3.55	17.05
Nano 9	6.37	5.29	4.48
Nano 10	4.71	n. b.	n. b.
Nano 11	7.65	6.57	4.4
Nano 14	4.71	3.49	5.8

Die Proben Nanomer I.28 E, Nanomer I.44 P, Nanofil R5 und Nanofil SE 3010 ließen sich mittels Ultraschall gut deagglomerieren. Einige Proben agglomerierten nach längerer Ultraschallbehandlung (Nano 8, Nanocor PVG). Die anderen Proben veränderten sich nur unwesentlich. Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass Aceton sehr gut als Dispergierungsmittel geeignet ist.

Weitere Ergebnisse der Partikelgrößenbestimmung sind im Anhang zusammengestellt.

#### 2.2.3.3 IR Spektroskopie

In der folgenden Abbildung 6 sind die Ergebnisse der IR-Messungen der Nanofil-Proben dargestellt.



Abbildung 6: IR-Spektren der Nanofil-Proben

Strukturrelevante Schwingungsbanden der untersuchten modifizierten Bentonite sind:

#### <u>3620 cm<sup>-1</sup></u>

OH Stretching-Schwingungen in der Struktur

#### <u>3430 cm<sup>-1</sup></u>

Breite Schwingungsbande von Wasser; bei den organisch modifizierten Bentonit-Proben wird die Intensität dieser Bande reduziert, da die für die Hydratation der Zwischenschichten verantwortlichen Kationen (teilweise) ausgetauscht wurden. Das nicht vollständige Verschwinden dieser Bande deutet auf noch vorhandenes, adsorbiertes Wasser durch nicht vollständig ausgetauschte, anorganische Kationen hin. Diese Untersuchungen korrelieren mit den in den EDX-Untersuchungen gefundenen Na-Gehalten.

#### 2920 cm<sup>-1</sup> , 2852 cm<sup>-1</sup>

C-H-Stretching-Schwingungen von Alkylammoniumkationen; die unmodifizierte Probe Nanofil 116 zeigt wegen einer Oberflächenbehandlung (durch den Zulieferer) die Andeutung dieser Bande. Die Ursache dieser C-H Stretching-Schwingungen bei der nicht modifizierten Probe konnte nicht geklärt werden.

#### 2.2.3.4 Thermische Untersuchungen

In den folgenden Abbildungen sind die DTA- und TGA-Kurven eines unmodifizierten Bentonits Nanofil 116 und die eines modifizierten Bentonits Nanomer I.28 E dargestellt.



Abbildung 7: DTA-Kurven des unmodifizierten Bentonits Nanofil 116 und des modifizierten Bentonits Nanomer I 28 E.

Die Thermoanalyse des unmodifizierten Bentonits zeigt drei endotherme Peaks, die folgenden Prozessen zugeordnet werden können:

- ca. 120 °C: Abgabe des Zwischenschichtwassers, Masseverlust ca.12%,
- ca. 625 °C: Abspaltung der OH-Gruppen der Oktaederschicht, Masseverlust ca. 5%,
- ca. 896 °C: Zusammenbruch des Montmorillonitschichtgitters.

Charakteristisch für den modifizierten Bentonit Nanocor I.28E ist die starke exotherme Reaktion bei 387 °C. Je nach Art der Modifizierung liegt die Temperatur der kommerziell erhältlichen Nanofil- und Nanocorproben und der selbst modifizierten Bentonite zwischen 367 °C und 394 °C. Die TGA-Kurve, Abbildung 8, zeigt bei ca. 100 °C einen Gewichtsverlust von ca. 2,5 %; dieser Wert entspricht dem Feuchtegehalt der Probe. Von 200 °C bis 850 °C ist eine Gewichtsabnahme von 35 % zu verzeichnen, die im Wesentlichen dem Anteil des Modifizierungsagens entspricht. Je nach Art und Menge der Modifizierung wurden Werte zwischen 24 % und 53 % ermittelt.



Abbildung 8: TGA-Kurven des unmodifizierten Bentonits Nanofil 116 und des modifizierten Bentonits Nanomer I 28E.

#### 2.3 Entwicklung füllstoffhaltiger Epoxidharzformulierungen (AP 2 & 3)

In den Arbeitspaketen 2 und 3, die inhaltlich eine Einheit bilden und deren Resultate daher in diesem Kapitel gemeinsam dargestellt werden, wurden Formulierungen der im Arbeitspaket 1 untersuchten Bentonite mit Epoxidharzen entwickelt und charakterisiert. Im Einzelnen wurden dabei folgende Teilaufgaben gelöst: Entwicklung eines geeigneten Harz-Härter-Systems, welches für Anwendungen in der Mikroelektronik und die Einbringung von Nano-Bentonit-Partikeln sowie Standardfüllstoffpartikeln geeignet ist;

Entwicklung von Methoden zur Einbringung von Bentonit-Partikeln und Standardfüllstoffpartikeln in die Harzmatrix sowie Vergleich der resultierenden Verarbeitungseigenschaften;

Charakterisierung der Härtungskinetik der Formulierungen sowie der thermomechanischen Eigenschaften und der Haftfestigkeit der resultierenden Compounds.

#### 2.3.1 Epoxidharzsystem und Füllstoffe

Aus der Vielzahl verfügbarer Epoxidharze und Härter wurde ein in der mikroelektronischen Aufbau- und Verbindungstechnik breit eingesetztes Harz/Härter-System auf Basis der kommerziell verfügbaren Komponenten 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat (ERL-4221, Dow Chemicals) und 4-Methylcyclohexan-1,2-dicarbonsäureanhydrid (MCHAH, Sigma Aldrich) sowie des Reaktionsbeschleunigers N,N-Dimethylbenzylamin (DMBA, Sigma Aldrich) ausgewählt.



Abbildung 9: Eingesetzte Monomere ERL-4221 (Harz), MCHAH (Härter) und DMBA (Beschleuniger).

Bedingt durch die geringe Viskosität der Harz/Härter–Mischung (130 mPas) wird diese Kombination mit unterschiedlichen Gehalten verschiedener Füllstoffe zur Formulierung von Underfillern, Klebstoffen, Vergussmassen u.v.m. eingesetzt. Die Grundstoffe sind außerdem in hoher Reinheit verfügbar, so dass von stofflicher Seite ein hoher Grad an Reproduzierbarkeit garantiert werden kann. Harz und Härter wurden im stöchiometrischen Verhältnis der funktionellen Gruppen 1 Mol Epoxy : 1 Mol Anhydrid eingesetzt; der Mischung wurden anschließend 1 m% DMBA als Reaktionsbeschleuniger zugegeben.

Entsprechend der Ergebnisse von Arbeitspaket 1 wurde Nanomer I.28E (Nanocor, hydrophob mit Trimethyl stearyl ammonium modifiziert) als Standard Bentonit Füllstoff im Rahmen dieses Projekts ausgewählt. Die REM-Aufnahmen des Bentonit-Pulvers I.28E (Abbildung 10) lassen bereits die Schichtstruktur des Materials erkennen, zeigen aber andererseits die Clusterung vor der Exfoliation.



Abbildung 10: REM-Aufnahmen des Bentonit-Rohmaterials I.28E

Im Rahmen dieses Projekts wurde ein weiterer nano-skaliger Füllstoff eingesetzt, um einen Vergleich zu den Bentonit-spezifischen Eigenschaften zu erhalten. Es wurde untersucht, ob Eigenschaftsänderungen nur auf das Vorhandensein eines nano-skaligen Füllstoffs mit seiner immens großen Oberfläche zurückzuführen sind, oder ob die Bentonite bedingt durch ihre spezielle Schichtstruktur innerhalb dieser Füllstoffklasse, einen besonderen Einfluss auf die Barriereeigenschaften bei der Feuchtediffusion haben.

Mit dem nano-skaligen AEROSIL<sup>®</sup> R 805 (Degussa/Evonik, Abbildung 11) wurde ein mit Octylsilan hydrophob modifiziertes SiO<sub>2</sub> gewählt, das u.a. als Thixotropierungsmittel im industriellen Maßstab eingesetzt wird. Der mittlere Durchmesser der Primärpartikel beträgt 12 nm und die spezifische Oberfläche (BET) entspricht 150 m<sup>2</sup>/g.



Abbildung 11: REM-Aufnahme des nano-skaligen SiO<sub>2</sub> R805

Als µm-skaliger Standard-Füllstoff in Verkapselungsmaterialien der Mikrosystemtechnik wurden SPHERIGLASS<sup>®</sup> Vollglaskugeln von Potters Industries, Inc.; Typ 3000 (SpG3) mit einem mittleren Durchmesser von ca. 26 µm und einer breiten Größenverteilung verwendet. Um eine gute Verträglichkeit mit der Epoxidharzmatrix zu gewährleisten, wurden die  $\mu$ -SiO<sub>2</sub>-Kugeln mit Epoxysilan oberflächenbehandelt.



Abbildung 12: REM Aufnahmen der µ-SiO2-Kugeln Spheriglass 3000

#### 2.3.2 Einbringen der Bentonite in die Epoxidharzmatrix

Vorversuche mit unmodifizierten Bentoniten (BTU)

Unmodifiziertes rein anorganisches Nanocor PVG wurde in Aceton gemahlen, Harz zugesetzt und erneut gemahlen. Anschließend wurde das Aceton im Vakuumrotationsverdampfer entfernt. In der röntgenografischen Untersuchung konnte kein Montmorillonit nachgewiesen werden, woraus gefolgert werden kann, dass die Bentonitpartikel in kleinen, röntgenografisch nahezu amorphen Aggregaten in der Harzmatrix vorliegen. Die TEM-Aufnahmen zeigen jedoch auch hier Schichtpakete mit 32 - 160 Bentonit-Einzelschichten. Dieser Effekt wurde auch von Sun et al. <sup>9</sup> beschrieben, wobei ebenfalls die Einbringung der Bentonite über Lösungsmittel bevorzugt wurde. Verfahren zur restlosen Entfernung des Acetons aus den Mischungen müssen jedoch noch erarbeitet werden, da flüchtige Bestandteile das Verarbeitungs- und Gebrauchsverhalten beeinflussen können.

#### Vorversuche mit modifizierten Bentoniten (BTU)

Es wurden Suspensionsversuche mit Nanomer I.28E, Nano 10 und Nano 14 im Epoxidharz durchgeführt, wobei je 5 m% des modifizierten Bentonits

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> L. Sun, W. J. Boo, J. Liu, C.-W. Tien, H.-J. Sue, M. J. Marks, H. Pham; "Preparation of intercalating agent-free epoxy/clay nanocomposites", Polym. Eng. Sci. 2007, 47, 1708-1714.

eingesetzt wurden. Die Einbringung der Bentonite erfolgte mittels Hochgeschwindigkeitsrührwerk (Ultra Turrax Rührer) und Kugelmühle (BTU) sowie Ultraschallprozessor, wobei die Behandlungszeiten variiert und die Methoden kombiniert wurden. Es zeigte sich, dass in allen Proben Montmorillonit röntgenografisch nachweisbar war, was bedeutet, dass keine vollständige Exfolierung stattgefunden hat. Alle Proben zeigten jedoch eine Schichtaufweitung von 2.35 nm im modifizierten Pulver auf 3.8 nm in der Harz-Suspension (Abbildung 13). Daher kann angenommen werden, dass eine weitere Exfolierung erst bei der anschließenden Zugabe von Härter und Katalysator sowie Temperaturbehandlung stattfindet.



Abbildung 13: Röntgenografische Untersuchung von Suspensionen modifizierter Bentonite in Epoxidharz; Ultra Turrax (UT), Kugelmühle (KM)

#### Bevorzugte Einbringungungmethode

Als erfolgreich und reproduzierbar erwies sich die Suspendierung der Bentonitpartikel im Epoxidharz mittels Ultraschallprozessor UP200S (200 W, 24 kHz, Hielscher Ultrasonics). Harz und Härter wurden gemischt, vakuumentgast und die separat getrockneten Füllstoffe (mindestens 4 h bei 105 °C) unter leichtem Rühren eingebracht. Agglomerate des Füllstoffs werden im Zuge des Deagglomerationsprozesses mit dem Ultraschallprozessor aufgeschlossen. Der Grad der Exfoliation in Abhängigkeit von der Zeit der Ultraschallbearbeitung ist durch eine starke Erhöhung der Viskosität und die Ausprägung thixotropen Verhaltens der Mischung rheologisch messbar (vgl. Kap. 2.3.3.1).

Da der starke Energieeintrag in die Mischung durch den Ultraschallprozessor zu einer Temperaturerhöhung bis auf ca. 90 °C führen und dabei ein Start der Härtungsreaktion nicht ausgeschlossen werden kann, wurde die Probe während der Ultraschallbehandlung in Eiswasser gekühlt. Auf diese Weise wurden Prozesstemperaturen von 50 – 60 °C errreicht, bei denen Härtungsreaktionen nahezu ausgeschlossen werden können (vgl. Abbildung 20). Andererseits wird durch die niedrige Viskosität das Eindiffundieren der Harzmoleküle zwischen die Schichten und damit die Exfoliation erleichtert. Nach diesem Prozessschritt wurde die Mischung auf Raumtemperatur gekühlt, der Beschleuniger zugegeben und die Mischung erneut entgast.

#### 2.3.3 Charakterisierung ungehärteter Epoxidharz-Bentonit-Mischungen

#### 2.3.3.1 Rheologie

Wie bereits in Kapitel 2.1 erläutert, wird ein maximaler Modifizierungseffekt der Eigenschaften von Duromeren durch die Füllung mit Schichtsilikaten erreicht, wenn die Schichten einzeln gleichmäßig in der Polymermatrix verteilt sind <sup>10</sup>. Diese Exfoliation der Füllstoffe beeinflusst aber nicht nur die Gebrauchseigenschaften der gehärteten Duromere, sondern auch entscheidend das Verarbeitungsverhalten der Harz/Füllstoff-Mischungen. Im Prozess der Exfoliation werden die hydrophoben Alkylketten, die im Ausgangszustand in den Schichten zwischen den Schichten voneinander frei zugänglich. Sie sind dabei weiterhin mit ihrem Ammonium-Kopfende an eine einzelne Silikatschicht gebunden, die damit im exfolierten Zustand eine polyfunktionelle Verknüpfung hydrophober Ketten bildet (vgl. Abbildung 3).

Die Alkylketten ihrerseits sind in der flüssigen Epoxidharz-Matrix gequollen und interagieren untereinander über Dispersionskräfte, wobei auf Grund der Polyfunktionalität der Einzelschichten eine Gelstruktur ausgebildet werden kann <sup>11</sup>. Dieser Effekt kann durch rheologische Messungen (Rheometer AR-G2, TA Instruments) eindrucksvoll bestätigt werden. Die in Abbildung 14 dargestellten Abhängigkeiten von Speicher- (G') und Verlustmodul (G") von der Deformation belegen, dass sich die Harz/Füllstoff-Mischung unmittelbar nach dem Einbringen des Bentonits in das Epoxidharz wie eine reine Flüssigkeit verhält (G" > G'). Andererseits zeigt die Mischung nach hinreichend langer Ultraschallbehandlung den vorhergesagten Gelcharakter mit G' > G" für kleine Deformationen. Da der Zusammenhalt dieses Gels nicht über star-

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> K. Dean, J. Krstina, W. Tian, R. J. Varley; "Effect of ultrasonic dispersion methods on thermal and mechanical properties of organoclay epoxy nanocomposites", Macromol. Mater. Eng. 2007, 292, 415-427.

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> P. J. Flory; "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1953.

ke kovalente Bindungen, sondern über deutlich schwächere Dispersionskräfte erfolgt, kann das Gel jedoch durch größere Scherkräfte reversibel zerstört werden, so dass eine Fließgrenze gefunden wird.

Die Dauer der Ultraschallbehandlung und damit der Grad der Exfoliation hat auch starke Auswirkungen auf das Viskositätsverhalten der Mischungen. Abbildung 15 zeigt die Abhängigkeit der Viskosität im Rotationsversuch von der Scherrate eines mit 5 m% I.28E modifizierten Epoxidharzes nach verschiedenen Zeiten der Ultraschallbehandlung. Unmittelbar nach Einbringen der Partikel in das Harz durch Rühren bis hin zu kurzen Ultraschall-Einwirkungszeiten wird nur eine geringe Scherratenabhängigkeit gemessen, die einem reinen Flüssigcharakter entspricht. Diese Mischungen zeigen auch eine Sedimentation eines Großteils der Bentonitpartikel nach eintägiger Lagerung bei Raumtemperatur. Alle Befunde deuten auf eine unzureichende Mischung von Harz und Füllstoff auf Nanometer-Größenskalen, d.h. nur geringe Exfoliation.



Abbildung 14: Deformationsabhängigkeit der Moduli G' und G" (Oszillation,1 Hz) eines Epoxidharzes mit 5 m% Bentonit I.28E ohne und nach 2 min Ultraschallbehandlung.



Abbildung 15: Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate (Rotation) eines Epoxidharzes mit 5 m% Bentonit I.28E nach verschiedenen Zeiten der Ultraschallbehandlung.

Andererseits ist deutlich zu erkennen, dass mit zunehmender Ultraschall-Prozessdauer sowohl die Viskosität bei einer fixierten Scherrate als auch die Neigung der log $\eta$  - log $\dot{\gamma}$  - Kurve stark ansteigen. Dieser Befund deutet ebenfalls auf einen mit der Prozessdauer steigenden Grad an exfolierten Bentonitschichten, da die frei zugänglichen Alkylketten zunehmend untereinander und mit den Molekülen von Harz und Härter interagieren. Somit sind die einfach durchzuführenden rheologischen Messungen ein geeignetes Hilfsmittel zur Optimierung der Mischungsprozedur.

Die Menge des zugesetzten Bentonit-Füllstoffs hat nicht nur Einfluss auf die Gebrauchseigenschaften des gehärteten Duromers, sondern auch auf die Prozessierbarkeit der Mischungen. Abbildung 16 zeigt die Viskositäten von Mischungen mit unterschiedlichen Anteilen des Bentonits I.28E.



Abbildung 16: Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate (Rotation) eines Epoxidharzes mit verschiedenen Anteilen Bentonit I.28E.

Es ist zu sehen, dass geringe Anteile < 1 m% der Bentonite nur einen geringen Einfluss auf das Viskositätsverhalten ausüben. Zumischungen zwischen 2.5 m% und 5 m% zeigen das erwartete thixotrope Verhalten und sind auch prozessierbar (vgl. Kap. 2.4), während Mischungen mit ca. 10 m% I.28E sehr schwierig zu entgasen und zu applizieren sind.

#### 2.3.3.2 Härtungskinetik

Die Reaktion von Epoxiden mit Anhydriden organischer Carboxylgruppen katalysiert durch tertiäre Amine ist seit langem bekannt und intensiv untersucht worden <sup>12</sup>:

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> W. R. Ashcroft; "Curing agents for epoxy resins", in: "Chemistry and technology of epoxy resins", Chapman & Hall, London 1992, 37-71.



Abbildung 17: Reaktion von Anhydriden mit Epoxiden katalysiert durch tertiärere Amine.

In dem in Abbildung 17 dargestellten Schema der dominanten Reaktion ist zu erkennen, dass nach Initiierung eines Anhydridmoleküls durch ein tertiäres Amin Epoxid- und Härtermoleküle alternierend addiert werden und so eine wachsende Polymerkette erzeugen. Da im Regelfall di- und polyfunktionelle Epoxidmonomere eingesetzt werden, können pro Molekül mehrere Ketten wachsen und damit ein Polymernetzwerk (Duromer) ausbilden.

Es muss weiterhin berücksichtigt werden, dass im exfolierten Zustand die ionischen Strukturen der Schichten für die Epoxidmonomere zugänglich sind und eine kationische ringöffnende Polymerisation der Epoxidgruppen initiieren können.



Abbildung 18: Kationische Ringöffnungspolymerisation von Epoxiden.

Wie in Abbildung 18 zu sehen ist, polymerisieren über diesen zusätzlichen Mechanismus die Epoxide allein ohne zusätzlichen Härter, wobei auf Grund der Polyfunktionalität der Epoxidmonomere ebenfalls Netzwerkstrukturen erhalten werden.

Die in Abbildung 19 dargestellten DSC-Kurven der Reaktion des Epoxid-Monomers mit verschiedenen Mengen zugesetzten Bentonits I.28E belegen die Hypothese, dass auch ohne Zusatz des anhydridischen Härters Reaktionen stattfinden.



Abbildung 19: DSC-Messungen (Heizrate 10 K/min) des Epoxidharzes mit verschiedenen Anteilen Bentonit I.28E.

Es ist außerdem zu erkennen, dass diese Reaktionen erst bei relativ hohen Temperaturen im Bereich um 140 °C signifikant starten und der Reaktionspeak mit zunehmendem Anteil des Bentonits zu etwas niedrigeren Temperaturen verschoben wird.

Das konkurrierende Reaktionsverhalten bei Anwesenheit von anhydridischem Härter und kationischen Bentonit-Initiatoren ist in Abbildung 20 vergleichend dargestellt.



Abbildung 20: DSC-Messungen (Heizrate 10 K/min) des Epoxidharzes mit verschiedenen Härterzugaben.

Es wurde gefunden, dass neben den Epoxy/Anhydrid-Reaktionen mit ihrem Hauptpeak bei 156 °C zusätzliche Reaktionen bei höheren Temperaturen ablaufen, wenn im nichtisothermen Härtungsregime (Heizrate 10 K/min) gearbeitet wird. Diese Reaktionen sollten der vorgeschlagenen kationischen Polymerisation der Epoxidgruppen zuzuordnen sein (vgl. Abbildung 19). Andererseits wurden alle für die weiteren Untersuchungen hergestellten Proben isotherm bei maximal 160 °C gehärtet (vgl. Abbildung 21). Dabei ist, wie aus Abbildung 20 ersichtlich ist, nur ein geringer Anteil von Strukturen, die aus der zusätzlichen Härtungsreaktion resultieren, zu erwarten.

#### 2.3.3.3 Reaktionsschrumpf

Der durch die Härtungsreaktion hervorgerufene Volumenschrumpf wurde mittels Volumendilametrie (Innomat GmbH, Teltow <sup>13</sup>) unter den auch für die Herstellung der Probekörper verwendeten Reaktionsbedingungen gemessen (Abbildung 21); Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup> J. Müller, R. Motzkus, C. Uhlig, M. Bauer, C. Sommer, A. Bauer; "Development of an automatic and easy-to-use volume dilatometer", in "IZM Annual Report 2001/2002", 104-105.

Füllstoff	Dichte [g/cm³]	Volumenschrumpf [%]
Ohne	1.174	1.72
2.5 m% l.28E	1.187	1.09
2.5 m% n-SiO <sub>2</sub>	1.192	1.57
2.5 m% l.28E + 50 m% µ-SiO <sub>2</sub>	1.570	0.34

Tabelle 7:Volumenschrumpf ungefüllter und gefüllter Epoxidharze.

Aus dem Verlauf der Änderung des spezifischen Volumens während der Härtung ist zu erkennen, dass der größte Teil des Volumenschrumpfes bereits während der ersten Phase der Reaktion bei 90 °C erhalten wird. Des Weiteren wurde gefunden, dass der Volumenschrumpf von ca. 1.7 % des ungefüllten Epoxidharzes sowohl durch Zugabe von 2.5 m% nanoskaligem SiO<sub>2</sub> (R805) als auch der gleichen Menge Bentonit I.28E vermindert werden kann, wobei das Schichtsilikat deutlich wirksamer ist. Durch zusätzlichen Einsatz einer großen Menge  $\mu$ -SiO<sub>2</sub> Glaskugeln (50 m% entsprechen  $\approx$  33 vol%) sinkt der Volumenschrumpf wie erwartet deutlich, wobei der Effekt im Beisein des Bentonits höher ausfällt als 0.75 %, wie durch den reinen "Verdünnungseffekt" des alleine schrumpfenden Harzes zu erwarten ist. Grund für diesen Zusatzeffekt könnte die spezielle Morphologie der Schichtsilikate sein, jedoch bedarf die Klärung weiterer Untersuchungen.



Abbildung 21: Veränderung des spezifischen Volumens und Temperaturverlauf während der Härtungsreaktion des ungefüllten und mit 2.5 m% I.28E gefüllten Epoxidharzes.

#### 2.4 Prozessierbarkeit für mikroelektronische Anwendungen (AP 4)

Arbeitspaket 4 dient der Evaluierung der Prozessierbarkeit der entwickelten Mischungen mit unterschiedlichen Applikationsverfahren für Anwendungen in der Mikroelektronik. Viskositätsbereiche und minimal dosierbare Mengen verschiedener Verfahren, die zum Dosieren kleiner Mengen geeignet sind, sind in Abbildung 22 vergleichend gegenüber gestellt.

Aus den Ergebnissen der rheologischen Charakterisierung der entwickelten Mischungen (vgl. Kap. 2.3.3.1) kann abgeleitet werden, dass auf Grund der hohen Viskosität und des thixotropen Verhaltens der gefüllten Harze nur Dispensen und Jetten für die Dosierung geeignet sind. Der flächige Auftrag dünner Schichten durch Filmcoating erfordert eine deutliche Viskositätsverminderung der Mischungen mit Hilfe von Lösungsmitteln, dies wurde im Rahmen dieses Projekts nicht untersucht.





Die Untersuchungen zum Dispens- und Jetverhalten wurden auf Bentonitgefüllte Materialien beschränkt:

Mat 1 : Standard-Epoxymischung + 2.5 m% I.28E

Mat 2 : Standard-Epoxymischung + 2.5 m% I.28E + 50 m%  $\mu$ -SiO<sub>2</sub>.

Als Bewertungskriterien der Verarbeitungseigenschaften wurden die jeweils kleinsten realisierbaren Strukturen – Dot/Dotgrid und Linie/Linienraster – herangezogen.

### 2.4.1 Dispensen

Die Versuche zur Untersuchung des Dispensverhaltens der Materialien wurden auf einem Dispensautomaten M 620 der Fa. Asymtek durchgeführt, wobei die Materialien im verwendeten Dispense-Ventil mittels Luftdruck sowie Schraubenextruder aus einer Kartusche dispenst werden (vgl. Abbildung 23).





Abbildung 23: Asymtek-Dispenser; links – Schnittdarstellung des Ventils, rechts - Ventil auf Dispensautomaten.

In Abbildung 24 sind charakteristische Muster, die durch Dispensen der beiden untersuchten Materialien auf die Kupfer-beschichtete Seite einer FR4-Leiteplatte erhalten wurden, dargestellt.



Abbildung 24: Mikroskopaufnahmen charakteristischer Dispensmuster; oben – Mat 1, unten – Mat 2.

Beide Materialien ließen sich problemlos dispensen, die geringe Oberflächenspannung des Basisharzes und auch der beiden Mischungen zeigte sich zum einen in einer guten Benetzung des Substrats, führte aber zum anderen zu einem starken Verlaufen des dispensten kleinen Tropfens. Daher konnten nur die in Tabelle 8 zusammengestellten Strukturgrößen erreicht werden.

	Mat 1 2.5 m% l.28E	Mat 2 2.5 m% l.28E + 50 m% μ-SiO₂
Kleinster Dot Ø [µm]	550	600
Kleinstes DotGrid [µm]	1000	900
Kleinste Linienbreite [µm]	500	360
Kleinstes Linienraster [µm]	1000	500

Tabelle 8:Minimale dispensbare Strukturgrößen Materialien 1 und 2.

#### 2.4.2 Jetten

Für die Dosierung von Materialkomponenten auf Chip bzw. Substrat in Größen von ca. 150-500 µm Depotdurchmesser kann auch der Jetprozess eingesetzt werden, für den am IZM ein Jetventil der Firma Vermes zur Verfügung steht. Im Rahmen des Förderprojekts reaKon (16SV2289) wurde das Jetventil in einen 3D-Dosierautomaten mit Kamerasystem integriert (Abbildung 25). Mit diesem Laborsystem können sowohl Linien als auch Punktmuster automatisiert maskenfrei gejettet werden.



Abbildung 25: Jet-Ventil von Vermes; links – Schnittdarstellung, rechts -Ventil auf Dispensautomaten mit Einrichtung zur Winkeljustage des Jetventils.

Beide untersuchten Materialien ließen sich problemlos jetten; charakteristische Muster, die durch Jetten auf die Kupfer-beschichtete Seite einer FR4-Leiteplatte erhalten wurden, sind in Abbildung 26 dargestellt. Wie beim Dispensen führte die geringe Oberflächenspannung der beiden Mischungen und die dadurch bedingte gute Benetzung des Substrats zu einem starken Verlaufen der gejetteten kleinen Mengen. Daher konnten nur die in Tabelle 9 zusammengestellten Strukturgrößen, die etwa den durch Dispensen erzielbaren Größen entsprechen, erreicht werden.



Abbildung 26: Mikroskopaufnahmen charakteristischer gejetteter Muster; oben – Mat 1, unten – Mat 2.

	Mat 1 2.5 m% l.28E	Mat 2 2.5 m% I.28E + 50 m% μ-SiO₂
Kleinster Dot Ø [µm]	400	690
Kleinstes DotGrid [µm]	500	800
Kleinste Linienbreite [µm]	350	750
Kleinstes Linienraster [µm]	500	1000

Tabelle 9:Minimale dispensbare Strukturgrößen Materialien 1 und 2.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass sich geringe Mengen beider Materialien sowohl durch Dispensen als auch Jetten applizieren lassen. Um deutlich feinere Strukturbreiten im Bereich kleiner als 200 µm zu erhalten, sind jedoch weitere Modifizierungen notwendig, wobei eine Erhöhung der
Basisviskosität des reinen Harzes (z.B. Verwendung vorkondensierter Bisphenol A Harze) sowie eine Erhöhung des Thixotropieindex (z.B. durch Zusatz von AEROSIL<sup>®</sup> R 805) bereits zu deutlichen Verbesserungen führen sollten.

## 2.5 Zuverlässigkeitsanalyse von verkapselten Aufbauten (AP 5)

Da sich die Bentonit-modifizierten Materialien auf Grund ihrer relativ hohen Viskosität nicht als Schutzlack ohne Zusatz von Lösungsmitteln eignen, wurden die Zuverlässigkeitsuntersuchungen nur für Die Attach Klebungen durchgeführt. Die Aufbauten für die Diffusionsmessungen mittels Glob Top Aufbauten (vgl. 2.6.3.2) zeigen jedoch eine grundsätzlich Eignung der Materialien für die Verkapselung von mikroelektronischen Aufbauten.

Die Zuverlässigkeitstests erfolgten an geklebten 10 x 10 mm<sup>2</sup> Testchips auf FR4 Substraten. Die Aufbauten wurden akustomikroskopisch auf ihre Haftfestigkeit dokumentiert, es erfolgte kein elektrischer Test. Eine Testgruppe bestand aus jeweils sechs Chips je Material. In den folgenden Kapiteln sind jeweils beispielhaft Bilder aus den einzelnen Tests zusammengefasst.

Die folgenden Materialkombinationen

- ungefülltes Harz (+ 2,5 % μ SiO<sub>2</sub> als Abstandshalter)
- Harz mit 2,5 % Bentonit (I28E)
- Harz mit 2,5 % nano SiO<sub>2</sub> (R805)
- Harz mit 50 % μ SiO<sub>2</sub>
- Harz mit 2,5 % Bentonit (I28E) + 50 % μ SiO<sub>2</sub>

wurden in der Zuverlässigkeit:

- MSL Jedec Level 3
- Feuchtelagerung, 85 °C / 85 % r. F. für 500 h
- Temperaturwechseltest -55 °C / 125 °C für 500 TW

untersucht.

Zusammengefasst zeigen die Aufbauten mit dem ungefüllten und dem nano  $SiO_2$  modifizierten Harz eine gut Haftfestigkeit während der Tests. Bei den Bentonit- und  $\mu$  SiO<sub>2</sub> modifizierten Harzen ist eine leichte Verschlechterung der Haftfestigkeit zu beobachten. Auffällig ist jedoch die starke Abnahme der Haftfestigkeit für die Kombination aus Bentonit und  $\mu$  SiO<sub>2</sub>. Diese ist

nicht einfach zu erklären und benötigt weiter- und tiefergehende Untersuchungen.

# 2.5.1 MSL Jedec Level 3

Für die Aufbauten mit dem ungefüllten und dem mit dem nano SiO<sub>2</sub> modifizierten Harz ist eine sehr gute Haftfestigkeit zu erkennen und es treten keine Delaminationen während des Tests auf. Die Bentonit und  $\mu$  SiO<sub>2</sub> modifizierten Materialien zeigen nach dem dreifachen Reflow beginnende Delaminationen. Starke Delaminationen zeigen sich für die Kombination aus Bentoniten und  $\mu$  SiO<sub>2</sub>.

Material	initial	1 Woche @ 30°C, 60 % r. F.	3 x Reflow
ungefülltes Harz (+ 2,5 % µ SiO <sub>2</sub> als Abstandshal- ter)	And the second and th		kain Vaiding
	keine Delaminationen	keine Delaminationen	keine Delaminationen
2,5 % Bentonit (I28E)	leichtes Voiding, keine Delaminationen	leichtes Voiding, keine Delaminationen	leichtes Voiding, beginnende Delamina- tionen
2,5 % nano SiO <sub>2</sub> (R805)	kein Voiding, keine Delaminationen	kein Voiding, keine Delaminationen	kein Voiding, keine Delaminationen

 Tabelle 10:
 akustomikroskopische Aufnahmen MSL Jedec Level 3

Material	initial	1 Woche @ 30°C, 60 % r. F.	3 x Reflow
50 % μ SiO <sub>2</sub>		П. П	
	Voiding, keine Delaminationen	Voiding, keine Delaminationen	Voiding, beginnende Delamina- tionen
2,5 % Bentonit + 50 % μ SiO <sub>2</sub> (I28E)			
	kein Voiding, keine Delaminationen	kein Voiding, beginnende Delamina- tionen	kein Voiding, starke Delaminationen

# 2.5.2 Feuchtelagerung, 85 °C / 85 % r. F.

Für die Aufbauten mit dem ungefüllten und dem mit dem nano SiO<sub>2</sub> modifizierten Harz ist eine gute Haftfestigkeit zu erkennen, es treten nach 500 h Feuchtelagerung beginnende Delaminationen auf. Die Bentonit und  $\mu$  SiO<sub>2</sub> modifizierten Materialien zeigen nach 100 h bereits beginnende Delaminationen und nach 500 h Auslagerung starke Delaminationen. Starke Delaminationen zeigen sich für die Kombination aus Bentoniten und  $\mu$  SiO<sub>2</sub> sogar schon nach 100 h Feuchtelagerung.

85 °C / 85 % r. F.				
Material	initial	100 h @ 85 °C / 85 % r. F.	500 h @ 85 °C / 85 % r. F.	
ungefülltes Harz (+ 2,5 % µ SiO2 als Abstandshal- ter)				
	leichtes Voiding, keine Delaminationen	leichtes Voiding, keine Delaminationen	leichtes Voiding, beginnende Delamina- tionen	
2,5 % Bentonit (I28E)				
	leichtes Voiding, keine Delaminationen	leichtes Voiding, beginnende Delamina- tionen	leichtes Voiding, starke Delaminationen	
2,5 % nano SiO <sub>2</sub> (R805)				
	kein Voiding, keine Delaminationen	kein Voiding, keine Delaminationen	kein Voiding, beginnende Delamina- tionen	
50 % µ SiO₂				
	leichtes Voiding, keine Delaminationen	leichtes Voiding, beginnende Delamina- tionen	leichtes Voiding, starke Delaminationen	

Material	initial	100 h @ 85 °C / 85 % r. F.	500 h @ 85 °C / 85 % r. F.
2,5 % Bentonit + 50 % µ SiO <sub>2</sub> (I28E)	kein Voiding, keine Delaminationen	kein Voiding, starke Delaminationen	

# 2.5.3 Temperaturwechseltest -55 °C / 125 °C

Für die Aufbauten mit dem ungefüllten, dem Bentonit, dem mit dem nano und  $\mu$  SiO<sub>2</sub> modifizierten Harz ist eine sehr gute Haftfestigkeit zu erkennen und es treten keine Delaminationen während des Tests auf. Starke Delaminationen zeigen sich für die Kombination aus Bentoniten und  $\mu$  SiO<sub>2</sub> bereits nach 100 Temperaturwechseln.

Tabelle 12:	akustomikroskopische Aufnahmen Temperaturwechseltest
	-55 °C / 125 °C

Material	initial	250 TW -55 °C / 125 °C	500 TW -55 °C / 125 °C
ungefülltes Harz (+ 2,5 % µ SiO2 als Abstandshal- ter)			
	leichtes Voiding, keine Delaminationen	leichtes Voiding, keine Delaminationen	leichtes Voiding, keine Delaminationen
2,5 % Bentonit (I28E)			
	leichtes Voiding, keine Delaminationen	leichtes Voiding, keine Delaminationen	leichtes Voiding, keine Delaminationen

2,5 % nano SiO <sub>2</sub> (R805)	kein Voiding	kein Voiding,	kein Voiding,
	keine Delaminationen	keine Delaminationen	keine Delaminationen
50 % μ SiO <sub>2</sub>	leichtes Voiding,	leichtes Voiding,	leichtes Voiding,
2 E 0/ Dentenit	Keine Delaminationen		
(128E) $\frac{12}{5}$ % Bentonit + 50 % µ SiO <sub>2</sub>			
	kein Voiding, keine Delaminationen	kein Voiding, starke Delaminationen	

## 2.6 Analyse und Charakterisierung der Formulierungen (AP 6)

Gegenstand von Arbeitspaket 6 ist die Charakterisierung der durch die Modifizierung der Epoxidharze mit den eingesetzten Füllstoffen erhaltenen Duromer-Komposite. Dabei wurde zum einen die Struktur der in die Polymermatrix eingebrachten Bentonite mittels abbildender Verfahren (REM, FIB, TEM) sowie röntgenografisch charakterisiert. Zum anderen wurden die thermischen und thermo-mechanischen Eigenschaften der Komposite mittels TGA, DMA, TMA sowie im Scherversuch bestimmt. Im Mittelpunkt der Untersuchungen stand die Untersuchung und der Vergleich der Eigenschaften von Feuchtediffusion und -aufnahme der verschieden Materialien. Dabei wurden neben der gravimetrischen Bestimmung der Feuchteabsorption, die Wasserdiffusion durch ein Glob- Top-Testvehikel, der Mocon-Permeationstest sowie der Calciumspiegel-Test durchgeführt.

## 2.6.1 Strukturausbildung

### 2.6.1.1 Röntgenbeugung XRD (BTU)

Gehärtete Epoxid-Komposite mit verschiedenen Füllstoff-Beimengungen wurden röntgenografisch untersucht:

Nanomer I.28E:	0.5 m%, 1 m%, 2 m%, 2.5 m%, 5 m%
Nanofil 116:	1 m%
Nano 9:	2.5 m%
Nano 12:	2.5 m%
Nanomer I.30E:	2.5 m%
Nanomer I.31PS:	2.5 m%
Nanomer I.44P:	2.5 m%

In Abbildung 27 ist beispielhaft das Röntgenbeugungsdiagramm eines Epoxid-Komposits mit 5 m% I.28E dargestellt. Der für das Montmorillonit charakteristische Schichtabstand von 3.55 nm konnte auch im gehärteten Duromer nachgewiesen werden.



Abbildung 27: Röntgenbeugungsdiagramm eines Epoxid-Komposits mit 5 m% I.28E.

### 2.6.1.2 TEM-Voruntersuchung (BTU)

Für die Untersuchung der Proben wurde ein analytisches Transmissionselektronenmikroskop Philips CM 30 T/STEM benutzt <sup>14</sup>. Die Hellfeldaufnahmen wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV erhalten.

An ausgewählten Partikeln zweier Proben:

Probe 1:	5 m% l.28E
Probe 2:	5 m% unmodifiziertes Nano PVG

wurde eine energiedispersive Röntgen-Analyse (EDS, Oxford ISIS Link 30) durchgeführt. Die vermessenen Partikel wurden über den Raster-TEM (STEM) Modus dokumentiert. In den EDS-Spektren wurden die Bereiche für die Signallagen von Aluminium und Silicium definiert. Damit wurde über bildgebende Verfahren eine Bereichsanalyse (element mapping) im STEM Modus durchgeführt.

Mittels element mapping wurde die chemische Zusammensetzung der in die Polymermatrix eingebrachten Partikel untersucht: Hauptbestandteile sind wie erwartet Silicium, Aluminium und Sauerstoff die Bestandteile der Bentonit-Komponente (Abbildung 28).

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup> Probenvorbereitung: aus den Proben wurden kleine Stücke herausgetrennt, nach Trimmen wurden Dünnschnitte mit einer Dicke von 100 nm mit einem Ultramikrotom angefertigt, diese mit beschichteten Kupfer-Netzchen (Cu-grids,  $\emptyset = 3.05$  mm) aufgefischt, geglättet und an Luft getrocknet.



Abbildung 28: TEM-Hellfeldabbildung eines anorganischen Partikels und zugehörige element-mapping-Darstellung von Si, Al und O; (Probe 1).



Abbildung 29: Hellfeldaufnahmen der Probe 1 in unterschiedlichen Vergrößerungen.

In weiteren Untersuchungen wurden die Proben 1 und 2 miteinander verglichen. Bei Probe 1 handelt es sich um eine Probe mit einer Schichtaufweitung von 23.5 Å, entsprechend  $d_{001} = 35.5$  Å. Probe 2 wurde hingegen ohne vorherige Modifizierung der Schichtabstände in Aceton prozessiert und in die Harzmatrix eingebracht.

Aus den Hellfeld-Abbildungen (Abbildung 29) wird ersichtlich, dass sich die Schichtdicke der Partikel über einen relativ großen Bereich, beginnend von etwa 35 nm bis hin zu etwa 100 nm bzw. 400 nm erstreckt. Das entspricht einer Schichtpaketanzahl von 10 bis 100 modifizierten Bentonit-Einzelschichten. Die aufgeweiteten Schichten sind in Abbildung 29 rechts unten gut zu erkennen, die ermittelten Werte stimmen gut mit den Ergebnissen der Röntgendiffraktometrie überein.

Hellfeldaufnahmen der Probe 2 sind in Abbildung 30 dargestellt. Die Partikel weisen eine ebenso breite Schichtdickenverteilung auf wie die der Probe 1. Die  $d_{001}$ -Ebenen sind auf Grund des geringeren Schichtabstandes jedoch nur ansatzweise zu erkennen (rechte Abbildung, rechts unten). Aus röntgenographischen Untersuchungen wurde ein  $d_{001}$ -Wert von 12.6 Å ermittelt, was dem Wert des Na-Bentonits entspricht.



Abbildung 30: Hellfeldaufnahmen der Probe 2 in unterschiedlichen Vergrö-Berungen.

Ein Teilziel, die Einbringung von schichtaufgeweiteten Bentoniten mit nur wenigen Schichtpaketen, konnte in diesen Proben ansatzweise erreicht werden. Aus den Abbildungen ist weiterhin ersichtlich, dass die Anzahl der die Partikel aufbauenden Schichten in weiten Grenzen variiert. Ursachen hierfür können sowohl die Struktur der Bentonite (heterogene Verteilung der austauschbaren Kationen, Kationen-Austauschgrad kleiner 1) als auch der bei der Herstellung der Proben noch nicht optimierte Prozess der Exfoliation sein.

# 2.6.1.3 TEM Analyse

Systematische TEM–Untersuchungen wurden mit einem Philips CM200 (Beschleunigungsspannung von 120 kV) durchgeführt <sup>15</sup>.

## 2.5 m% Aerosil R805

Abbildung 31 zeigt, dass in der Probe sowohl größere Agglomerate (dunkle Bereiche) als auch lockere Ansammlungen der nanoskaligen SiO<sub>2</sub>-Partikel vorliegen. Diese Ansammlungen sind ungleichmäßig im Probenvolumen verteilt, deuten jedoch die weitmaschige Netzwerkstruktur an, auf denen ihre thixotropierende Wirkung beruht.





Abbildung 31: TEM-Aufnahmen eines Epoxid-Komposits mit 2.5 m% R805 in unterschiedlichen Vergrößerungen.

2.5 m% Bentonit Nanocor I.28E

Eine deutlich andere Morphologie weist das Kompositmaterial mit Bentonit-Füllstoffen auf (Abbildung 32).

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup> Probenpräparation: Ultradünnschnitte (Dicke 60...80 nm) mit Mikrotom (Leica S) bei ca. -100 °C.



Abbildung 32: TEM-Aufnahmen eines Epoxid-Komposits mit 2.5 m% I.28E in unterschiedlichen Vergrößerungen.

Bedingt durch die Schichtstruktur der Bentonite, zeigen die Partikel eher plättchenartige Gestalt, die bei Parallelanordnung in Schnittebene flächige Abbildungen ergeben, während bei Querschnitt durch die Plättchen längliche Abbildungen mit großem Aspektverhältnis erhalten werden. Neben gut exfolierten Partikeln werden auch größere Agglomerate gefunden.

### 2.5 m% modifiziertes Nano 9 (vgl. Tabelle 3)

Mit dem an der BTU modifizierten Schichtsilikat Nano 9 wurden ähnliche Morphologien wie mit I.28E erhalten (Abbildung 33).



Abbildung 33: TEM-Aufnahmen eines Epoxid-Komposits mit 2.5 m% Nano 9 in unterschiedlichen Vergrößerungen.

## 2.6.1.4 REM Analyse

Die Morphologie der sowohl mit Bentonit als auch mit µ-SiO2 modifizierten Epoxidharze wurde mittels REM-Analyse charakterisiert (Abbildung 34).

2.5 m% Bentonit I.28E und 50 m% µ-SiO<sub>2</sub> SpG3

Die Mikroskopaufbahmen <sup>16</sup> belegen die sehr gute Exfoliation der einzelnen Bentonit-Schichten, wobei die lamellenartigen Schichten eine Art "Flächengewebe" ausbilden, in das die großen  $\mu$ -SiO<sub>2</sub>-Kugeln eingebettet sind. Die dadurch erzeugte sehr große innere Oberfläche des Kompositmaterials sollte wie beabsichtigt Einfluß auf Feuchtediffusion haben; die Resultate dazu sind in Kap. 2.6.3 zusammengestellt.

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup> Probenpräparation: Plasmabehandlung der Bruchflächen, um das organische Bindemittel (Epoxy) zu entfernen



Abbildung 34: REM-Aufnahmen eines Epoxid-Komposits mit 2.5 m% I.28E und 50 m% SpG3 in unterschiedlichen Vergrößerungen.

# 2.6.2 Thermische und Thermo-Mechanische Eigenschaften

## 2.6.2.1 Thermische Analyse TGA

Das thermische Verhalten der reinen Bentonite wurde in AP 1 untersucht und ist in Abbildung 7 und Abbildung 8 dargestellt. Aus diesen Resultaten folgt, dass die Stabilität der vorwiegend anorganischen Schichtsilikat-Struktur deutlich über der des organischen Epoxidharzes liegen sollte. Dies belegen die Ergebnisse der thermischen Analyse zweier gehärteter Mischungen, des reinen Harzsystems und einer Mischung mit 2 m% I.28E, die mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 K/min von RT bis 600 °C in synthetischer Luft durchgeführt wurden. Beide Proben sind bis 260 °C stabil, wobei die Zugabe des modifizierten Bentonits keine Veränderungen des thermischen Zersetzungsverhaltens bewirkte: der Onset der Masseabnahme lag bei beiden Proben bei 338 °C, der Hauptabbau-Peak bei 358 °C und das Ende des thermischen Abbaus wurde bei einer Temperatur von 380 °C verzeichnet.

### 2.6.2.2 Dynamisch Mechanische Analyse (DMA)

Das thermo-mechanische Verhalten der Kompositmaterialien wurde im Torsionsmodus <sup>17</sup> mit einem Rheometer AR-G2, (TA Instruments) untersucht; eine Zusammenstellung der Ergebnisse geben Abbildung 35 und Abbildung 36 sowie Tabelle 13.



Abbildung 35: Temperaturabhängigkeit von Speichermodul G' und tan δ eines Epoxidharzes mit verschiedenen Anteilen Bentonit I.28E.

Abbildung 35 zeigt, dass die Glastemperatur Tg (Maximum der tanδ-Kurve) mit zunehmendem Gehalt des Bentonit-Füllstoffs I.28E in geringem Maße (7 K bei 6 m%) abfällt, was auch für andere Epoxidharze und Bentonit-Modifikationen gefunden wurde <sup>18</sup>. Auch für die Torsionsmoduli G' sowohl im Glas- als auch im gummielastischen Zustand wurden nur geringe Verän-

 <sup>&</sup>lt;sup>17</sup> Frequenz: 1 Hz, Heizrate: 2 K/min, Deformation: 0.1 %, Probendimensionen: 40 mm x 6 mm x 2 mm
 <sup>18</sup> Kornmann, X., Thomann, R., Mühlhaupt, R., Finter, J., Berglund, L.A.; "High Performance Epoxy-Layered Silicate Nanocomposites", Polym. Eng. Sci. 2002, 42, 1815-1826.

derungen durch den Bentonit-Zusatz erhalten. Signifikant ist lediglich die deutlichere Ausprägung und Verbreiterung des β-Relaxationsgebiets, die auf höhere Reibungsverluste durch Vergrößerung der inneren Oberfläche zurückzuführen sein sollte.

Tabelle 13:Glastemperatur Tg und Speichermodul im glasartigen ( $G'_{25^{\circ}C}$ )und im gummielastischen ( $G'_{250^{\circ}C}$ )Zustand aus DMA-Messungen eines Epoxidharzes mit verschiedenen Füllstoffen.

Füllstoff	Tg [°C]	G′ <sub>25°C</sub> [MPa]	G′ <sub>250°C</sub> [MPa]
ohne	212	1140	9
0.5 m% l.28E	213	1210	7
2.5 m% l.28E	207	1370	9
6.0 m% l.28E	205	1340	10
2.5 m% n-SiO <sub>2</sub>	204	1220	8
50 m% μ-SiO <sub>2</sub> + 2.5 m% l.28E	221	2480	29



Abbildung 36: Temperaturabhängigkeit von Speichermodul G' und tan  $\delta$  eines Epoxidharzes mit verschiedenen Füllstoffen.

Ähnliche Veränderungen der thermo-mechanischen Eigenschaften wurden durch Zugabe von 2.5 m% des nanoskaligen SiO<sub>2</sub> (R805) erhalten: geringe Abnahme der Glastemperatur um 8 K, keine Veränderung der Torsionsmoduli und eine geringe Erhöhung des β-Relaxationsgebiets. Die Zugabe einer relativ großen Menge der mikroskaligen SiO<sub>2</sub>-Kugeln führt dagegen zu einer deutlichen Erhöhung der Torsionsmoduli des Materials auf den doppelten Wert im Glaszustand und den ca. dreifachen Wert oberhalb der Glastemperatur. Weiterhin sind Hauptrelaxationsgebiet und damit der Glasübergang zu höheren Temperaturen verschoben. Ursache hierfür könnte eine Erhöhung der Vernetzungsdichte der Epoxidmatrix durch wenige aber dafür hochfunktionalisierte und damit mechanisch effektive zusätzliche Vernetzungen durch die oberflächenmodifizierten Partikel sein.

#### 2.6.2.3 Thermisch Mechanische Analyse (TMA)

Das thermische Ausdehnungsverhalten der Kompositmaterialien wurde mit einer TMA 7 (Perkin Elmer) untersucht <sup>19</sup>; eine Zusammenstellung der Ergebnisse geben Abbildung 37 und Tabelle 14.



Abbildung 37: Thermomechanische Analyse (Heizrate 5 K/min) eines Epoxidharzes mit verschiedenen Füllstoffen.

<sup>&</sup>lt;sup>19</sup> Heizrate: 5 K/min, Auflagekraft: 10 mN; Probendimensionen: Ø 5 mm, Höhe 5 mm

Tabelle 14:Glastemperatur Tg und thermische Ausdehnungskoeffizien-<br/>ten im glasartigen (CTE<sub>glass</sub>) und im gummielastischen<br/>(CTE<sub>rubber</sub>) Zustand aus TMA-Messungen (Heizrate 5 K/min)<br/>eines Epoxidharzes mit verschiedenen Füllstoffen.

Füllstoff	Tg [°C]	CTE <sub>glass</sub> [ppm/K]	CTE <sub>rubber</sub> [ppm/K]
ohne	189	70	184
1 m% I.28E	184	71	185
2.5 m% l.28E	190	73	206
5 m% l.28E	190	69	199
10 m% I.28E	185	70	189
2.5 m% n-SiO <sub>2</sub>	187	70	184
50 m% µ-SiO <sub>2</sub>	183	37	116
50 m% μ-SiO₂ + 2.5 m% l.28E	185	43	136

Die Zugabe geringer Mengen der nanoskaligen Füllstoffe hat nahezu keine Auswirkungen auf die thermischen Ausdehnungskoeffizienten im Glaszustand, während eine geringe, jedoch nicht systematische Zunahme der thermischen Ausdehnungskoeffizienten im gummielastischen Zustand registriert wurde.

Einen Vergleich der ermittelten Glastemperaturen aus TMA (Schnittpunkt der CTE-Regressionsgraden im Glas- und Gummibereich) und DMA (Maximum von tan  $\delta$  zeigt Abbildung 38.



Abbildung 38: Vergleich der Glastemperaturen eines Epoxidharzes mit verschiedenen Füllstoffen gemessen mit DMA und TMA.

Generell werden mit der statischen Methode (TMA) um ca. 20 K niedrigere Glastemperaturen als mit der dynamischen Methode (DMA) bestimmt. Der Trend zur geringen Erniedrigung der Glastempereratur bei Zumischung der nanoskaligen Füllstoffe wird durch beide Experimente widergegeben. Die unerwartet große Differenz für die Mischung mit I.28E und µ-SiO<sub>2</sub>-Partikeln resultiert wahrscheinlich aus unterschiedlichen Härtungszuständen beider Proben; daher ist ein direkter Methodenvergleich nicht sinnvoll.

## 2.6.2.4 Haftfestigkeit

Die Klebefähigkeit der Epoxidharzmischungen wurde mit typischen Materialien für mikroelektronische Aufbauten untersucht: Klebung von 2x2 mm<sup>2</sup> Siliziumchips auf FR4-Leiterplattenmaterial (Abbildung 39) <sup>20</sup>.



Abbildung 39: Scherproben 2x2 mm<sup>2</sup> Si-Chips auf FR4 vor und nach Scherung; A – ungefüllt, B – 2.5 m% I.28E, C – 5 m% I.28E, D – 50 m% SpG, E – 2.5 m% I.28E + 50 m% SpG.

Scherversuche wurden mit einem Dage Multifunktionstester Series 4000, der mit einem Heiztisch ausgerüstet war, bei 25 °C und 150 °C durchgeführt (Abbildung 40), wobei für jede Mischung 10 Chips pro Temperatur geschert wurden.

<sup>&</sup>lt;sup>20</sup> Probenpräparation: Säuberung des Substrats, Dispensen des Klebstoffs, Platzierung der Chips mit Fineplacer, Härtung 1 h 90 °C, 1h 160 °C im Wärmeschrank.



Abbildung 40: Messaufbau zur Bestimmung der Haftfestigkeit im Schermodus; links - Dage Multifunktionstester Series 4000 mit Heiztisch, rechts – Probenaufbau und Prinzip des Schertests.

Es wurde gefunden, dass nahezu alle Klebungen bei Raumtemperatur zwischen Silizium und Klebstoff versagen; lediglich der mit 50 m% SiO<sub>2</sub> gefüllte Klebstoff versagte teilweise auch am Interface zum FR4-Substrat. Bei erhöhter Temperatur (150 °C) ergab sich ein differenzierteres Bild, wobei wiederum der mit 50 m% SiO<sub>2</sub> gefüllte Klebstoff verschiedene Bruchstellen aufwies, während alle anderen entweder immer zum Silizium oder zum FR4-Substrat versagten (vgl. Abbildung 41).



Abbildung 41: Scherfestigkeit der Klebungen von 2x2 mm<sup>2</sup> Si-Chips auf FR4 mit verschieden gefüllten Epoxidharzen; 1 – Bruch Klebstoff-Si, 2 - Bruch Klebstoff-FR4.

Generell wurde gefunden, dass die Mischungen insbesondere bei erhöhter Temperatur geringere Scherfestigkeiten aufweisen als das ungefüllte Epoxidharz. Bei Raumtemperatur zeigte die Mischung mit 2.5 m% Bentonit und 50 m% SiO<sub>2</sub> eine leichte Erhöhung der Scherfestigkeit bei gleichen Versagensstellen wie im ungefüllten Harz. Unverständlich ist bisher die starke Verminderung der Scherfestigkeit bei alleinigem Zusatz des Bentonits I.28E, insbesondere da mit 5 m% Zusatz deutlich höhere Scherwerte bei Raumtemperatur erzielt wurden als mit nur 2.5 m%. Bei 150 °C werden dann mit beiden Mischungen deutlich schlechtere Werte als mit allen anderen Klebstoffen erhalten. Da sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 150 °C die Versagensbrüche stets am Interface Klebstoff-Silizium auftraten, kann hypothetisch eine Erhöhung der Unverträglichkeit Klebstoff/Silizium durch den Zusatz des Bentonits angenommen werden. Zur Klärung dieses Phänomens sind weitere Untersuchungen notwendig.

## 2.6.3 Feuchteabsorption und -diffusion

### 2.6.3.1 Absorption

Zur Messung der Feuchteabsorption wurden Proben der verschiedenen gehärteten Epoxidharz-Komposite konstanten Umgebungsbedingungen von 85 °C und 85 % relativer Feuchte ausgesetzt und die Massezunahme in regelmäßigen Zeitintervallen durch Präzisionsmessung bestimmt.



Abbildung 42: Probe für Feuchte-Absorptionsmessung<sup>21</sup>.

Der einfachste Fall einer Diffusion in einem isotropen, homogenen Material kann durch das 2. Fick'sche Gesetz beschrieben werden:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$
(1)

wobei mit c die Wasserkonzentration zur Zeit t am Ort x in der Probe und mit D der Diffusionskoeffizient bezeichnet sind. Für die hier verwendete Probengeometrie einer Platte mit der Dicke I findet man die eindimensionale Lösung von Gleichung (1)<sup>22</sup>:

<sup>&</sup>lt;sup>21</sup> Probenpräparation: Sägen von 20x20x2 mm<sup>3</sup> Platten aus 50x100x2 mm<sup>3</sup> Rohlingen, Trocknung 8 h bei 110 °C im Wärmeschrank

<sup>&</sup>lt;sup>22</sup> J. Crank; "The mathematics of diffusion", 2nd ed., Oxford University Press, 1975.

$$\frac{c(t)}{c_{sat}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \exp\left(-\frac{D(2m+1)^2 \pi^2}{l^2} t\right)$$
(2)

Mit c<sub>sat</sub> wurde die Sättigungskonzentration der Probe bezeichnet, die für solche Fick'schen Diffusionsprozesse erreicht wird. Der so berechnete Verlauf der Diffusionskurven nach Gleichung (2) ist in Abbildung 43 für verschiedene Diffusionskoeffizienten dargestellt.



Abbildung 43: Berechnete Diffusionskurven nach Gleichung (2) für eine Probe der Länge I = 2 mm.

In Abbildung 44 sind beispielhaft die gemessenen zeitabhängigen Werte der Wasseraufnahme für verschiedene Proben aufgetragen. Als Abszisse wurde hier die Skala  $\sqrt{t}$  gewählt, da als Approximation für das Anfangsstadium der Absorption die bekannte Beziehung:

$$\frac{c(t)}{c_{sat}} = \frac{4}{l} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$
(3)

abgeleitet werden kann <sup>22</sup>. Aus Gleichung (3) resultiert auch die Möglichkeit der Berechnung des Diffusionskoeffizienten durch lineare Regression der Werte von c/c<sub>sat</sub> über  $\sqrt{t}$ .

Die gemessenen Werte zeigen für größere Zeiten jedoch ein anderes als durch eine reine Fick'sche Diffusion vorgegebenes Verhalten (vgl. Abbildung 43 und Abbildung 44): die Werte konvergieren im Beobachtungszeitraum nicht gegen einen konstanten Wert von  $c_{sat}$ , sondern steigen nach einer Übergangsphase kontinuierlich nahezu linear mit  $\sqrt{t}$ . Ähnliche Effekte wurden auch für andere Epoxidharzsysteme beschrieben <sup>23, 24</sup>.





Als Ursachen dieses Verhaltens werden vor allem Veränderungen der polaren Wechselwirkungen in der Polymermatrix durch das eindringende Wasser, Veränderung des freien Volumens, Mehrphasenstrukturen sowie die Ausbildung von Mikrorissen diskutiert (weitergehende Diskussionen in <sup>25, 26</sup>).

Eine Möglichkeit der Erweiterung der Fick'schen Diffusion zur quantitativen Beschreibung dieses Verhaltens wurde von Crank<sup>22</sup> und Vieth<sup>27</sup> vorgeschlagen. Für den eindimensionalen Fall wird:

$$\frac{c(t)}{c_{sat}} = \frac{8D}{l^2} \sum_{m=0}^{\infty} \left( \frac{kt(k+\nu) - \nu \exp(-t(k+\nu)) + \nu}{(k+\nu)^2} \right) \quad \text{mit } \nu = \frac{D(2m+1)^2 \pi^2}{l^2}$$
(4)

als Lösung erhalten, wobei mit k die Bindungsgeschwindigkeit des Wassers in der Polymermatrix bezeichnet ist.

<sup>&</sup>lt;sup>23</sup> M. R. Vanlandingham, R. F. Eduljee, J. W. Gillespie; "Moisture Diffusion in Epoxy Systems"; J. Appl. Polym. Sci. 1999, 71, 787-798.

<sup>&</sup>lt;sup>24</sup> C. Maggana, P. Pissis; "Water sorption and diffusion studies in an epoxy resin system"; J. Polymer Sci.: Part B: Polym. Phys. 1999, 37, 1165-1182.

<sup>&</sup>lt;sup>25</sup> I. Rau; "Bewertung und Zuverlässigkeitsanalyse von Underfillmaterialien für die Flip-Chip-Technik", Dissertation, TU Berlin, 2002.

<sup>&</sup>lt;sup>26</sup> R. Mroßko; "Simulation der Feuchtediffusion zur Ermittlung von Werkstoffkennwerten und Optimierung von Versuchsaufbauten", Diplomarbeit, FHTW Berlin, 2006.

<sup>&</sup>lt;sup>27</sup> W. R. Vieth; "Diffusion in and through Polymers", Carl Hanser Verlag, München, 1991.

In Abbildung 45 ist beispielhaft die quantitative Auswertung der Absorptions-Messdaten nach den Gleichungen (2) - (4) dargestellt.



Abbildung 45: Quantitative Auswertung der Zeitabhängigkeit der Wasseraufnahme einer ungefüllten Epoxidharzprobe nach verschiedenen Verfahren.

Es ist gut zu erkennen, dass für kleine Zeiten der Diffusionskoeffizient gut aus der Näherungslösung (3) durch lineare Regression berechnet werden kann. Damit wird dann nach Gleichung (2) der rein Fick'sche Anteil der Diffusion erhalten. Mit der Erweiterung nach Crank (4) läßt sich der erste Teil der Abweichung vom Fick'schen Verhalten gut beschreiben, jedoch wird das Langzeitverhalten nicht richtig wiedergegeben.

Eine Analyse der Messdaten aller Proben ergab, dass das Verhalten im Beobachtungszeitraum für Zeiten größer als ca. 100 Stunden gut durch einen linearen Anstieg:

$$\frac{c(t)}{c_{sat}} = a + k' \sqrt{t}$$
(5)

mit der Absorptionsrate k' beschrieben werden kann.

Der Wert von k' wird durch lineare Regression des Langzeitteils der Absorptionskurve ermittelt. Durch Differenzbildung:

$$\left[\frac{c(t)}{c_{sat}}\right]^{2} = \frac{c(t)}{c_{sat}} - a - k'\sqrt{t}$$
(6)

wird dann der rein Fick'sche Anteil der Absorption erhalten, der gut durch Gleichung (2) beschrieben werden kann (Abbildung 46).



Abbildung 46: Quantitative Auswertung der Zeitabhängigkeit der Wasseraufnahme einer ungefüllten Epoxidharzprobe nach Fick mit zusätzlicher Langzeitabsorption; O Originalmesswerte, O Korrektur nach Gleichung (6).

Die nach dieser Methodik ermittelten charakteristischen Werte des Diffusionskoeffizienten D, des Sättigungswertes des Fick'schen Anteils  $c_{sat}$  sowie der Langzeit-Absorptionsrate k' sind in Tabelle 15 aufgelistet und in Abbildung 47 bis Abbildung 49 vergleichend dargestellt.

Füllstoff	D [10 <sup>-11</sup> m²/s]	c <sub>sat</sub> [m%]	k′ [10 <sup>-3</sup> /s <sup>0.5</sup> ]
ohne	1.01	1.93	1.01
1 m% I.28E	1.02	2.50	0.67
2.5 m% l.28E	0.75	2.80	0.74
5 m% l.28E	1.31	2.55	0.77
10 m% I.28E	1.02	2.85	0.80
2.5 m% l.30E	0.94	2.55	0.70
2.5 m% I.31PS	0.88	2.60	0.67
2.5 m% SN200	0.97	2.30	0.69
2.5 m% SN9200	1.08	2.25	0.67
2.5 m% PVG	0.87	2.45	0.71
2.5 m% Nano9	1.42	2.10	0.96

Tabelle 15:Charakteristische Werte der Feuchteabsorption für unge-<br/>füllte und gefüllte Epoxidharzproben.

2.5 m% Nano14	1.16	2.20	0.77
2.5 m% R805	1.03	2.50	0.67
50 m% SpG	0.87	1.08	1.73
50 m% SpG 2.5 m% l.28E	0.68	1.25	1.72
50 m% SpG 2.5 m% R805	0.67	1.25	1.82



Abbildung 47: Diffusionskoeffizienten für ungefüllte und gefüllte Epoxidharzproben.



Abbildung 48: Sättigungswerte des Fick'schen Anteils für ungefüllte und gefüllte Epoxidharzproben.



Abbildung 49: Langzeit-Absorptionsraten für ungefüllte und gefüllte Epoxidharzproben.

Die erhaltenen Ergebnisse können wie folgt zusammengefasst werden:

- Der Diffusionskoeffizient wird durch Zusatz der meisten Füllstoffe wenig (< 10 %) beeinflusst; die Signifikanz der Abweichungen nach oben (30 % für 5 m% I.28E und 40 % für 2.5 m% Nano9) bzw. nach unten (26 % für 2.5 m% I.28E und 33 % für 50 m% mikro-SiO<sub>2</sub> + 2.5 m% Nanopartikel) muss durch Wiederholungsmessungen überprüft werden.
- Durch Zusatz von Nanopartikeln erhöht sich der Sättigungswert des Fick'schen Anteils der Diffusion signifikant um durchschnittlich 29 %. Andererseits erniedrigt sich dieser Wert bei Zugabe von 50 m% Mikropartikel bedingt durch die höhere Dichte des SiO<sub>2</sub> um durchschnittlich 38 %.
- Die Langzeit-Absorptionsraten werden durch Zusatz der Nanopartikel um durchschnittlich 30 % erniedrigt (Ausnahme Bentonit Nano9 mit nur 4 %). Andererseits steigt die Langzeit-Absorptionsrate bei Zusatz des mikro-SiO<sub>2</sub> signifikant um 70-80 %. Ursache hierfür könnte eine deutliche Erhöhung der Ausbildung feinster Mikrorisse an den Grenzflächen Polymer-Füllstoff sein; zur Klärung sind weiterführende Arbeiten notwendig.

#### 2.6.3.2 Diffusion durch ein Glob Top Testvehikel

Um die Barriereeigenschaften der entwickelten Materialien möglichst nah an einer späteren Anwendung in Mikroelektronik z. B. als Vergussmasse zu charakterisieren, wurde ein Glob Top Testvehikel entwickelt (s. Abbildung 50). Dieser Aufbau besteht aus einem Feuchtesensorchip SHT 01 von Sensirion der mit den zu evaluierenden Materialien jeweils verkapselt worden ist.



Abbildung 50: Schematischer Aufbau des Glob Top Testvehikels zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten.

Für diesen Aufbau wurde eine Leiterplatte designt, die für eine Chip-on-Board (COB) Montage des Chips geeignet ist. Als Leiterplattenmaterial wurde FR4 gewählt. Um eine Feuchtediffusion durch die Leiterplatte zu verhindern, wurden die Rückseite als auch die Seitenkanten des Substrats metallisiert und besitzen daher eine Diffusionssperre. Der Feuchtesensor wurde als "bare die" mit einem Standard Die Attach Kleber auf die Leiterplatte montiert und über Drahtbonds kontaktiert. Mi einem kommerziellen Glob Top Material wurde ein Dam um den Sensor gelegt und zusätzlich die Drahtkontakte geschützt. Die dabei entstandene Kavität um den Sensor ist so ausgelegt, dass der Abstand links und rechts vom Sensor um ein vielfaches größer ist als die spätere Verkapselungsdicke über dem Chip. Daher kann bei der späteren Diffusionsbetrachtung dieser Anteil vernachlässigt werden und die Diffusion ist nur Abhängig von der Schichtdicke über dem Sensor. In die realisierte Kavität um den Sensor können nun die zu untersuchenden Materialkombinationen dispenst werden. Um homogene Schichtdicken bei den unterschiedlichen Materialien zu erreichen (450 µm über der Sensorfläche), wurde während des Aushärtens ein Abstandshalter verwendet. Die Bilder in Abbildung 51 zeigen die einzelnen Fertigungsschritte des Testvehikel sowie einen Querschliff, der eine homogene Schichtdicke über dem Sensor ohne Lufteinschlüsse, Delaminationen oder Risse zeigt.



Substrat mit gejetteten Die Attach Kleber



Drahtbonden des Sensors



Realisierte Kavität für modifizierte Harze





Abstandshalter während des Vollständiger Messaufbau Aushärtens



Homogene Schichtdicke über dem Sensor

Abbildung 51: Aufbau Glob Top Testvehikel.

Mit diesem Aufbau kann die zeitliche Änderung der Feuchtekonzentration im Werkstoff auf der Sensoroberfläche gemessen werden. Die Geometrie und die Art des Aufbaus sorgen für einen Diffusionspfad, hauptsächlich von der Oberfläche in Richtung Sensor. Diffusionspfade von der Rückseite der LP wurden durch geschlossene Goldmetallisierungen unterdrückt. Das Auslesen der Sensoren während der Messung erfolgte mit Hilfe eines Multiplexers und einer mit Lab-View programmierten Software. Aufgrund der Sensorarchitektur sind Messfehler durch die Verdrahtung ausgeschlossen. Die Feuchtemessung erfolgte mit Hilfe eines auf dem Sensorchip integrierten  $\mu$ C, welcher wiederum das Ergebnis über einen seriellen Datenstrom an den Mess-PC übertrug.

Für die Messungen wurden die Aufbauten für 8h bei 105°C getrocknet und anschließend in der Klimakammer bei 85°C und 85 % r. F. gelagert. Die Messwerterfassung erfolgte vollautomatisch durch den PC. Das Auslesen der Werte geschah in einem Intervall von ca. 20 Sekunden.

Die Bewertung des Diffusionskoeffizienten der Materialien erfolgt hier qualitativ über die Laufzeit der Feuchtigkeit. Gemessen wird also das Einsetzen des Anstiegs der Feuchtekonzentration am Sensor. Der Auswertung erfolgte in Abhängigkeit von der Schichtdicke und der jeweiligen Laufzeit. Die experimentellen Arbeiten wurden dabei durch die Simulation begleitet. Die Arbeiten dafür sind in Kapitel 2.7 näher beschrieben.

In Abbildung 52 und Abbildung 53 sind Ergebnisse der Diffusionsmessung mit dem Glob Top Testvehikel für ein ungefülltes, ein mit 2,5 % I28E und ein mit 2,5 % I28E + 50 %  $\mu$ SiO<sub>2</sub> modifiziertes Harz dargestellt. In Abbildung 52 sind dabei die auf die Sättigung normierten Messkurven des Sensors abgebildet. Aus diesen Kurven lässt sich über den verzögerten Anstieg der Kurven direkt die Barrierewirkung der einzelnen Materialien ablesen. Die benötigte Zeit bis an der Sensoroberfläche 5 % r. F. erreicht sind, ist in Abbildung 53 dargestellt. Am schnellsten erreicht die Feuchte den Sensor beim unmodifizierten Harz. Für das mit 2,5 % I28E modifizierte Material ist eine verbesserte Barrierewirkung von ca. 30 % zu beobachten. Für die Kombination aus Bentonit und  $\mu$ SiO<sub>2</sub> ist eine weitere Verzögerung von über 30 % zu gegenüber der Harz-Bentonit-Mischung zu detektieren.



Abbildung 52: Ergebnisse Diffusionsmessung Glob Top Testvehikel



Abbildung 53: Auswertung Diffusionsmessung Glob Top Testvehikel für 5 % Feuchtegehalt an der Sensoroberfläche.

Zusammenfassend zeigen diese Ergebnisse tendenziell eine Verbesserung der Barrierewirkung der Bentonit-modifizierten Materialien. Jedoch sollten diese Messungen durch weitere systematische Untersuchungen an unterschiedlichen Harzsystemen, Bentonitkonzentrationen und -modifikationen, Schichtdicken, etc. weitergeführt werden.

Mit dem im Projekt entwickelten Meßaufbau lassen sich sowohl neuartige als auch kommerzielle Materialien anwendungsnah bezüglich ihrer Barriereund Diffusionseigenschaften charakterisieren.

### 2.6.3.3 Mocon-Test

Die Permeationsraten von Wasserdampf WVTR (water vapour transmission rate) durch die verschiedenen im Projekt untersuchten Materialien wurde mit einem von der Firma Mocon<sup>28</sup> entwickelten Testaufbau nach ASTM F-1249 durchgeführt; das Messprinzip ist in Abbildung 54 dargestellt:



Abbildung 54: Schema des Aufbaus der Messkammer zur Bestimmung der WVTR nach Mocon<sup>28</sup>.

Die Messungen erfolgten an runden Proben ( $\emptyset$  2.5 cm) der Dicke 100 µm, die aus gegossenen und gehärteten Platten der Dicke 1 mm durch Schleifen hergestellt wurden. Vor der Messung wurden die Proben ca. eine Woche in einem Eksikkator vorzukonditioniert, wobei die Feuchtebedingungen während der Messung durch eine gesättigte Salzlösung simuliert wurden.

In der Messkammer des Mocon-WVTR-Messgerätes wurden die Proben vor dem ersten Messwert standardmäßig vorkonditioniert (ca. 0.5 h, bei

<sup>28</sup> http://www.mocon.com/

23.5 °C). In Abbildung 55 ist der zeitliche Verlauf der Messwerte für die verschiedenen Materialien dargestellt.



Abbildung 55: Zeitlicher Verlauf der gemessenen Wasserdampf-Permeationsraten im Mocon-Test bei 23.5 °C für ungefüllte und gefüllte Epoxidharzproben; Fehlerschlauch entspricht Standardabweichung für verschiedene Proben.





Der in Abbildung 56 dargestellte Vergleich der gemessenen Permeationsraten belegt, dass durch den Zusatz der Schichtsilikate eine signifikante Verringerung um ca. 20 % erreicht werden konnte. Damit ist die in den Versuchen mit dem Glob Top Testvehikel gefundene Verlängerung der Diffusionszeiten durch Zusatz von Bentoniten (vgl. Kap. 2.6.3.2) durch einen unabhängigen Versuchsaufbau bestätigt worden.

# 2.7 Simulation von nanoskalig gefüllten Polymerwerkstoffen (AP7)

Ziel dieses Arbeitspakets ist die Ermittlung von Beziehungen zwischen Materialstrukturen und dem Feuchte-Diffusionsverhalten auf Basis von Simulationsrechnungen, wobei insbesondere die sogenannte "Homogenisierungsmethode" <sup>29, 30, 31</sup> zum Einsatz kommt. Unter Berücksichtigung der Mikrostruktur können damit effektive makroskopische Werkstoffdaten abgeleitet und deren Korrelation zur Mikrostruktur ermittelt werden.

## 2.7.1 Modellbeschreibung (Mikro-Struktur-Modell)

Die Verlängerung des Diffusionsweges, die durch das Einbringen von Füllstoffen in eine Polymermatrix verursacht wird, kann näherungsweise durch das Fick'sche Diffusionsgesetz beschrieben werden. Dabei werden unterschiedliche Materialbereiche durch verschiedene Diffusionskoeffizienten D und Sättigungskonzentrationen c<sub>sat</sub> dargestellt (Abbildung 57).



- <sup>29</sup> H. R. Lusti, P. J. Hine, A. A. Gusev; "Direct numerical predictions for the elastic and thermoelastic properties of short fibre composites", Composites Science and Technology 2002, 62, 1927-1934.
- <sup>30</sup> A. A. Gusev; "Numerical Identification of the Potential of Whisker-and Platelet-Filled Polymers", Macromolecules 2001, 34, 3081-3093.
- <sup>31</sup> A. A. Gusev, H. R. Lusti, P. J. Hine; "Stiffness and thermal expansion of short fiber composites with fully aligned fibers", Advanced Engineering Materials 2002, 4, 927-931.

Abbildung 57: Mikro-Struktur-Modell für ein repräsentatives Volumen.

Für einen Werkstoff, der mit undurchlässigen Kugeln gefüllt ist, ergibt sich als analytische Lösung <sup>32</sup>:

$$\frac{\mathsf{D}_{\mathsf{eff}}}{\mathsf{D}_{\mathsf{M}}} = \frac{1-\Phi}{1+\frac{\Phi}{2}} \tag{7}$$

Wobei mit  $D_{eff}$  der Diffusionskoeffizient des Verbundes, mit  $D_M$  der Diffusionskoeffizient der Matrix und mit  $\Phi$  der Volumenanteil der Kugeln bezeichnet sind. Wie direkt zu erkennen ist, kann durch die dargestellte Lösung kein Größeneffekt erfasst werden.

Das Diffusionsproblem kann auch numerisch durch eine Finite-Elemente Simulation gelöst werden. Ein Gleichgewicht ist erzielt, wenn die normalisierte Feuchtekonzentration  $w = c/c_{sat}$  an den Materialübergängen für beide angrenzenden Materialbereiche gleich ist <sup>33</sup>. Der effektive Diffusionskoeffizient D<sub>eff</sub>, mit dem das makroskopische Verhalten des Werkstoffverbundes beschrieben wird, ergibt sich zu:

$$F_{\text{total}} = -D_{\text{eff}} \frac{C_1 - C_2}{\Delta x}$$
(8)

wobei mit  $F_{total}$  der gesamte Partikelstrom des repräsentativen Volumens mit der Länge  $\Delta x$  und den Konzentrationen  $c_i$  an den Seitenflächen vgl. Abbildung 58 dargestellt.



Abbildung 58: Feuchteverteilung im Finite-Elemente Modell (Matrix ausgeblendet).

- <sup>32</sup> J. C. Maxwell; "Treatise on Electricity and Magnetism", Vol. I, Claredon Press, London, 1881.
- <sup>33</sup> E. H. Wong, Y. C. Teo, T. B. Lim; "Moisture diffusion and vapour pressure modeling of IC packaging", Proc. 48<sup>th</sup> ECTC, IEEE 1998, 1372-1378.

Eine Lösung des dargestellten Problems wurde mit den Programmen ANSYS und Palmyra (MatSim GmbH) gelöst. Es stellte sich heraus, dass in Palmyra sehr gut eine zufällige Verteilung der Partikel realisiert werden kann. Jedoch besteht keine Möglichkeit, die Füllpartikel mit speziellen Oberflächeneigenschaften zu versehen. Dies ist möglich in der FE-Software ANSYS. Hier können Oberflächen mit speziellen Elementen (Shell Elemente) versehen werden. Folglich wurde versucht, das in Palmyra erstellte Modell in ANSYS weiter zu bearbeiten. Dieser Versuch wurde eingestellt und ein spezielles parametrisches Modell für ANSYS erarbeitet, das eine zufällige Verteilung der Kugeln begrenzt ermöglicht.

## 2.7.2 Beschreibung des Sensorverhaltens

Um das Verhalten eines Feuchtesensors entsprechend der in Abbildung 50 schematisch dargestellten Versuchsanordnung zu beschreiben, wird die transiente Fick'sche Diffusionsgleichung (Gleichung (1)) angewendet, deren eindimensionale Lösung<sup>22</sup>

$$w = \frac{c - c_0}{c_1 - c_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(-D(2n+1)^2 \pi^2 \frac{t}{4l^2}\right)$$
(9)

exemplarisch in Abbildung 59 dargestellt ist.





Voraussetzung für das oben dargestellte Beispiel ist, dass die Sensorfläche mit einer Schicht von 450 µm bedeckt ist und auf der Außenfläche ein Sprung in der Feuchtekonzentration zum Zeitpunkt t = 0 auftritt. Das Signal

am Sensor erfolgt dann verzögert, wie in Abbildung 60 dargestellt ist. Für dieses Modell wurden auch FE-Simulationen durchgeführt (Abbildung 61).







Abbildung 61: Normierte Feuchtekonzentration am Ort des Sensors für verschiedene Füllgrade und Schichtdicken.

## 2.7.3 Fallstudie zu Oberflächeneigenschaften

Um den generellen Effekt von Oberflächeneigenschaften auf die Feuchtediffusion zu untersuchen, wurde ein hypothetischer Fall untersucht. Eine Polymermatrix wird mit 30 vol.% undurchlässigen Kugeln gefüllt (z.B. SiO<sub>2</sub>), die mit einer 100 nm dicken Oberflächenschicht versehen sind, deren Diffusionskoeffizient durch  $D_s = 2D_M$  and Sättigungskonzentration durch  $C_{sat,S} = 2C_{sat,M}$  charakterisiert sind. Es wurde die Größe der Füllstoffpartikel variiert, wie in Abbildung 62 dargestellt ist. Es zeigte sich wie erwartet, dass für Ku-
geln ohne Oberflächenschicht kein Größeneinfluss zu beobachten ist. Andererseits wird für Kugeln mit Oberflächenschicht unter einer Größe von 10 µm ein deutlicher Einfluss erhalten. Daraus kann gefolgert werden, dass bei Verkleinerung der Partikelgröße Oberflächeneffekte dominant werden.



Abbildung 62: Einfluss von Partikelgröße und Oberflächenschicht mit größerem Diffusionskoeffizienten gegenüber der Matrix.

### 2.7.4 Vergleich von Simulation und Experiment

Mit dem oben beschriebenen Modell wurden Simulationen durchgeführt und mit Messwerten verglichen. Es wurde gefunden, dass für ein Modell ohne Oberflächenschicht die analytischen und numerischen Ergebnisse gut übereinstimmen. Für die mit Nanopartikeln gefüllten Proben kann aufgrund des geringen Füllgrades in der Simulation kein signifikanter Einfluss beobachtet werden.



Abbildung 63: Diffusionskoeffizient normiert zu den Eigenschaften der Matrix D0 (Normierung für jede Methode separat).

Experimentell wurde jedoch gefunden, dass sowohl die Zugabe von 2.5 m% Bentonit als auch 2.5 m% SiO<sub>2</sub> einen Einfluss auf die Diffusionseigenschaften ausüben (vgl. Kap. 2.6.3). Um zu prüfen, ob dieses Verhalten durch eine Oberflächenschicht erklärt werden kann, wurde zunächst eine Schicht mit einer Dicke von 6 nm eingeführt. Für diese wurde ausschließlich die Sättigungskonzentration variiert. Die Ergebnisse in Abbildung 64 zeigen, dass die Unterschiede von Simulation und Experiment nicht durch eine Schicht, wie in diesem Modell spezifiziert, erklärt werden können.



Abbildung 64: Einfluss einer Oberflächenschicht (6 nm) mit variierender Sättigungskonzentration.

Weiterhin zeigen die Ergebnisse, dass eine höhere Feuchteaufnahme c<sub>sat</sub> zu einem höheren effektiven Diffusionskoeffizenten führt (vgl. Abbildung 64). Somit kann eine Füllpartikeloberfläche mit hohem c<sub>sat</sub> nicht unbedingt die Geschwindigkeit des Feuchtetransports begrenzen - der Effekt ist genau entgegengesetzt.

#### 2.8 Anwendungsszenarien (AP 8)

Im Projekt NanoMoist wurde als Ziel die Modifikation von in der Mikroelektronik üblichen Materialien mit Nanopartikeln, namentlich Bentoniten, verfolgt und die durch Beimischung auftretenden Veränderungen untersucht.

Der innovative Ansatz bei den durchgeführten Arbeiten war die Beschäftigung mit nur geringen Zugaben (0,5 bis 5 wt%) von Nanopartikeln, da das vorrangige Ziel darin bestand, eine einfach mit bestehenden Systemen kombinierbare Modifikation zu untersuchen. Bei Zugabe größerer Mengen kann durch die typischerweise auftretende starke Erhöhung der eine Verarbeitbarkeit nicht sichergestellt werden. Die im Projekt verfolgten Zielapplikationen war vorrangig die Realisierung dünner Schutzlackierung, die anhand der im Projekt verwendeten Sensormodule erfolgreich umgesetzt werden konnte.

Bei den Untersuchungen an den Testvehikeln und an Materialproben wurden als wesentliche Effekte der Zumischung von Nanopartikeln verbesserte Feuchtebarriere-Eigenschaften, deutliche Thixotropierung, Hinweise auf reduzierten Reaktionsschrumpf und eine Erhöhung von K<sub>1c</sub> festgestellt.

Ein Übertragen der erhaltenen Ergebnisse auf alternative Verkapselungsanwendungen wie z.B. Potting und GlobTop ist möglich, da auch hier lösemittelfreie, epoxidbasierende Systeme verwendet werden. Positiv für solche Anwendungen wirkt sich der gefundene Effekt aus, dass durch Zugabe von Nanopartikeln zu einer Reduktion des Reaktionsschrumpfes erreicht werden kann.

Entwicklungsaufgaben sind hier vor allem die Flexibilisierung der Polymer-Matrix, um auch bei größeren Schichtdicken eine langzeitstabile, rissfreie Verkapselung sicherzustellen und die Verbesserung der Klebefestigkeit nach Zugabe der Nanopartikel.

Mögliche weitere Anwendungsgebiete für solche Nanopartikel-modifizierten Materialien liegen im Bereich der lösemittelhaltigen epoxidbasierenden Systeme zur Verwendung als Lacke oder Dielektrika, für Anwendungen mit geringeren Anforderungen an die Temperaturstabilität ist auch der Einsatz von Acrylaten und Polyurethanen möglich, Anwendungsszenario ist hier vor allem der Einsatz als barriereoptimierte Schutzlacke, da hier auch für lösemittelbasierte Systeme Einsatzmöglichkeiten bestehen.

## 3 Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Projekts wurden Bentonite hinsichtlich ihrer Eignung als Wasser-Diffusionsbarriere in Epoxid-basierten Verkapselungsmaterialien für die Mikroelektronik untersucht. Bentonite sind Schichtsilikate, deren Einzelschichten Durchmesser im Bereich von 200 – 300 nm mit Dicken um 1 nm aufweisen. Grundidee ihres Einsatzes als Diffusionsbarriere in Epoxidharzen ist eine signifikante Verlängerung des Diffusionspfades der Wassermoleküle in der Polymermatrix durch die immense neugebildete Oberfläche der nanoskaligen Schichten sowie die Veränderung der Wechselwirkung des Wassers mit der Partikeloberfläche.

Das Einbringen von Nanopartikeln in Verkapselungsmaterialien für mikroelektronische Anwendungen kann eine Möglichkeit sein, kostengünstig einen verbesserten Feuchteschutz für mikroelektronische Aufbauten zu realisieren. Die Arbeiten im Teilprojekt NanoMoist haben gezeigt, dass durch Verwendung von kleinen Mengen (bis 5 %) von nanoskaligen Füllstoffpartikeln in Epoxidharzen die Feuchteeigenschaften (Feuchteaufnahme und/oder Feuchtediffusion) positiv beeinflusst werden können. Im Rahmen dieses Projekt wurden vorwiegend modifizierte Bentonite untersucht. Ergänzt wurden die Arbeiten durch Untersuchungen an nanoskaligen SiO2. Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeiten waren grundlegende Untersuchungen zur Verträglichkeit zwischen nanoskaligen Füllstoffen und Standardfüllstoffen in  $\mu$ m-Abmaßen (SiO<sub>2</sub>). Es hat sich dabei gezeigt, dass sich Bentonite und  $\mu$ mskaliges SiO<sub>2</sub> gut mischen und verarbeiten lassen und auch bezüglich der Feuchteeigenschaften ein positiver Effekt zu erkennen ist. Die Haftfestigkeitsuntersuchungen dieser Mischungen, speziell unter Feuchte- und Temperaturwechselbelastung, haben jedoch gezeigt, dass hier weiterreichende systematische Untersuchungen notwendig sind, die im Rahmen dieses Projektes nicht bearbeitet werden konnten.

Für die Bestimmung der Feuchteaufnahme und Diffusion wurden dabei unterschiedliche Messverfahren verwendet. Ein für die Mikroelektronikverkapselung sehr anwendungsnahe Verfahren, Messung der Diffusion in einen Glob Top Testvehikel, wurde dabei im Rahmen des Projektes entwickelt und verifiziert und steht für weitere Messung zu Verfügung.

Neben den Feuchte- und Barriereeigenschaften wurden auch weitere Materialeigenschaften, die für Verarbeitung und die eine spätere zuverlässige Anwendung nötig sind, bestimmt. Auffällig hierbei ist eine starke Abhängigkeit der Viskosität der Harze, bei nur einer geringen Einbringung von Bentoniten oder nanoskaligen SiO<sub>2</sub> ist ein starker Anstieg in der Viskosität zu beobachten. Positiv hat sich hingegen der Einfluss von Bentoniten auf den Reaktionsschrumpf gezeigt, der sich durch Zugabe verringert hat. Die experimentellen Arbeiten wurden dabei simulatorisch begleitet. Das Verhalten der untersuchten Nanopartikel gefüllten Werkstoffe, kann jedoch durch die bestehenden Modelle nicht hinreichend erklärt werden. Die bestehenden Modelle zeichnen sich dadurch aus, dass sie auf der einfachen Annahme einer Fick'schen Diffusion beruhen. Eine Bindung der Wassermoleküle (z.B. chemisch, Wasserstoffbrücken) ist dabei nicht berücksichtigt. Die durchgeführten Arbeiten konnten somit zeigen, dass Simulationen helfen können, ein Verständnis der durchgeführten Experimente zu entwickeln und mögliche Verständnislücken aufzuzeigen. Es wurde gezeigt, dass weiterführende Arbeiten folgende Punkte adressieren sollten:

- Untersuchungen zur Bindung der Feuchte und deren quantitative Beschreibung (Modellbildung)
- Oberflächeneffekte und -eigenschaften von Füllpartikeln

Zusammenfassend haben die Untersuchungen vielversprechende Ergebnisse gezeigt, die aber weitergehende systematische Untersuchungen benötigen. Offene Frage bestehen hier z. B bei.:

- Auswahl und Modifikation des Basisharzes
- Kombination von Bentoniten und µm-skaliges SiO<sub>2</sub> in Bezug auf z.B. Mischungsverhältnisse oder Oberflächenmodifikation der Partikel und der daraus resultierenden Materialeigenschaften
- Einfluss von weiteren Zuschlagstoffen (z.B. Haftvermittlern, Farbstoffen, etc.) für kommerzielle Kleberanwendungen

Die im Projekt erzielten Ergebnisse wurden auf internationalen Konferenzen veröffentlich und haben zu ersten Industrie- und auch akademischem Kontakten geführt.

## 4 Veröffentlichungen

T. Braun, F. Hausel, J. Bauer, O. Wittler, R. Mrossko, M. Bouazza, K.-F. Becker, U. Oestermann, M. Koch, V. Bader, C. Minge, R. Aschenbrenner, H. Reichl; Nano-Particle Filled Epoxy Resins with Improved Diffusion Barrier Functionality; Proc. MocroCar 2008, Micromaterials and Nanomaterials, MMCB Berlin 2008.

T. Braun, F. Hausel, J. Bauer, O. Wittler, R. Mrossko, M. Bouazza, K.-F. Becker, U. Oestermann, M. Koch, V. Bader, C. Minge, R. Aschenbrenner, H. Reichl; Nano-Particle Enhanced Encapsulants for Improved Humidity Resistance; Proc. ECTC 2008, Orlando, FL, USA.

T. Braun , K.-F. Becker, J. Bauer, F. Hausel, B. Pahl, O. Wittler, R. Mrossko, E. Jung , A. Ostmann, M. Koch, V. Bader, C. Minge, R. Aschenbrenner, H. Reichl; Micro to Nano – Scaling Packaging Technologies for Future Microsystems; Proc. NanoTech 2008, Boston, USA.

# 5 Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 1: Bentonit-Sch	Schema der Verlängerung des Diffusionspfades von Wassermolekülen durch ichtpartikel in einer Polymermatrix6
Abbildung 2: N	Aodifizierung von Bentoniten durch Kationenaustausch zur Schichtaufweitung
(Interkalation	1)7
Abbildung 3:	Einbringen modifizierter Bentonite in Epoxidharze und Schichttrennung
(Exfoliation)	7
Abbildung 4: R	öntgenbeugungsdiagramme der Nanofil-Proben12
Abbildung 5: S	trukturmodell Bentonit/ODBA, Kettenlänge ~25 Å13
Abbildung 6: If	R-Spektren der Nanofil-Proben14
Abbildung 7: D	TA-Kurven des unmodifizierten Bentonits Nanofil 116 und des modifizierten
Bentonits Na	nomer I 28 E15
Abbildung 8: T	GA-Kurven des unmodifizierten Bentonits Nanofil 116 und des modifizierten
Bentonits Na	nomer I 28E16
Abbildung 9:	Eingesetzte Monomere ERL-4221 (Harz), MCHAH (Härter) und DMBA
(Beschleunige	er)17
Abbildung 10:	REM-Aufnahmen des Bentonit-Rohmaterials I.28E18
Abbildung 11:	REM-Aufnahme des nano-skaligen SiO <sub>2</sub> R80518
Abbildung 12:	REM Aufnahmen der µ-SiO2-Kugeln Spheriglass 300019
Abbildung 13:	Röntgenografische Untersuchung von Suspensionen modifizierter Bentonite
in Epoxidharz	z; Ultra Turrax (UT), Kugelmühle (KM)20
Abbildung 14:	Deformationsabhängigkeit der Moduli G' und G'' (Oszillation,1 Hz) eines
Epoxidharzes	mit 5 m% Bentonit I.28E ohne und nach 2 min Ultraschallbehandlung22
Abbildung 15:	Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate (Rotation) eines Epoxidharzes
mit 5 m% Be	entonit I.28E nach verschiedenen Zeiten der Ultraschallbehandlung
Abbildung 16:	Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate (Rotation) eines Epoxidharzes
mit verschiec	lenen Anteilen Bentonit I.28E24
Abbildung 17:	Reaktion von Anhydriden mit Epoxiden katalysiert durch tertiärere Amine. 25
Abbildung 18:	Kationische Ringöffnungspolymerisation von Epoxiden25
Abbildung 19: Anteilen Ben	DSC-Messungen (Heizrate 10 K/min) des Epoxidharzes mit verschiedenen tonit I.28E
Abbildung 20:	DSC-Messungen (Heizrate 10 K/min) des Epoxidharzes mit verschiedenen
Härterzugabe	en

Abbildung 21:	Veränderung	des spezifisc	hen Volumen	s und	Temperatur	verlauf	während
der Härtungs	reaktion des ur	ngefüllten und	d mit 2.5 m%	1.28E	gefüllten Epo	oxidharz	es28

Vergleich verschiedener Dosierverfahren hinsichtlich Viskositätsbereich und Abbildung 22: Asymtek-Dispenser; links – Schnittdarstellung des Ventils, rechts - Ventil auf Abbildung 23: Abbildung 24: Mikroskopaufnahmen charakteristischer Dispensmuster; oben – Mat 1, Jet-Ventil von Vermes; links - Schnittdarstellung, rechts - Ventil auf Abbildung 25: Abbildung 26: Mikroskopaufnahmen charakteristischer gejetteter Muster; oben – Mat 1, unten – Mat 2 32 Röntgenbeugungsdiagramm eines Epoxid-Komposits mit 5 m% I.28E......40 Abbildung 27: TEM-Hellfeldabbildung eines anorganischen Partikels und zugehörige Abbildung 28: element-mapping-Darstellung von Si, Al und O; (Probe 1)......41 Hellfeldaufnahmen der Probe 1 in unterschiedlichen Vergrößerungen......41 Abbildung 29: Abbildung 30: Hellfeldaufnahmen der Probe 2 in unterschiedlichen Vergrößerungen......42 Abbildung 31: TEM-Aufnahmen eines Epoxid-Komposits mit 2.5 m% R805 in Abbildung 32: TEM-Aufnahmen eines **Epoxid-Komposits** mit 2.5 m% 1.28E in TEM-Aufnahmen eines Epoxid-Komposits mit 2.5 m% Nano 9 in Abbildung 33: REM-Aufnahmen eines Epoxid-Komposits mit 2.5 m% I.28E und 50 m% Abbildung 34: SpG3 in unterschiedlichen Vergrößerungen......46 Abbildung 35: Speichermodul G' Temperaturabhängigkeit von und tan  $\delta$  eines Epoxidharzes mit verschiedenen Anteilen Bentonit I.28E......47 Abbildung 36: Temperaturabhängigkeit von Speichermodul G' und tan  $\delta$  eines Thermomechanische Analyse (Heizrate 5 K/min) eines Epoxidharzes mit Abbildung 37: Abbildung 38: Vergleich der Glastemperaturen eines Epoxidharzes mit verschiedenen Füllstoffen gemessen mit DMA und TMA......50

- Abbildung 39: Scherproben 2x2 mm<sup>2</sup> Si-Chips auf FR4 vor und nach Scherung; A ungefüllt, B 2.5 m% I.28E, C 5 m% I.28E, D 50 m% SpG, E 2.5 m% I.28E + 50 m% SpG. 51
- Abbildung 40: Messaufbau zur Bestimmung der Haftfestigkeit im Schermodus; links Dage Multifunktionstester Series 4000 mit Heiztisch, rechts – Probenaufbau und Prinzip des Schertests. 52
- Abbildung 41: Scherfestigkeit der Klebungen von 2x2 mm<sup>2</sup> Si-Chips auf FR4 mit verschieden gefüllten Epoxidharzen; 1 Bruch Klebstoff-Si, 2 Bruch Klebstoff-FR4. ......52
- Abbildung 43:Berechnete Diffusionskurven nach Gleichung (2) für eine Probe der LängeI = 2 mm.54

- Abbildung 47: Diffusionskoeffizienten für ungefüllte und gefüllte Epoxidharzproben. ......58
- Abbildung 49: Langzeit-Absorptionsraten für ungefüllte und gefüllte Epoxidharzproben. .59

- Abbildung 54: Schema des Aufbaus der Messkammer zur Bestimmung der WVTR nach Mocon<sup>28</sup>.
  63

Abbildung 57:	Mikro-Struktur-Modell für ein repräsentatives Volumen
Abbildung 58:	Feuchteverteilung im Finite-Elemente Modell (Matrix ausgeblendet)66
Abbildung 59:	Normierte Feuchtekonzentration am Ort des Sensors für verschiedene
Diffusionskoe	effizienten bei einer Schichtdicke von 450 µm (vgl. Abbildung 50)67
Abbildung 60:	Prinzipielle Darstellung des Modells des Sensorverhaltens
Abbildung 61:	Normierte Feuchtekonzentration am Ort des Sensors für verschiedene
Füllgrade und	Schichtdicken
Abbildung 62:	Einfluss von Partikelgröße und Oberflächenschicht mit größerem
Diffusionskoe	effizienten gegenüber der Matrix69
Abbildung 63:	Diffusionskoeffizient normiert zu den Eigenschaften der Matrix D0
(Normierung	für jede Methode separat)69
Abbildung 64:	Einfluss einer Oberflächenschicht (6 nm) mit variierender
Sättigungsko	nzentration70
Abbildung 65:	Röntgenbeugungsdiagramm einiger Bentonit Rohstoffe
Abbildung 66:	Röntgenbeugungsdiagramm im Projekt modifizierter Bentonite
Abbildung 67:	Röntgenbeugungsdiagramm im Projekt modifizierter Bentonite
Abbildung 68:	Röntgenbeugungsdiagramm Bentonite der Firma Nanocor
Abbildung 69:	Partikelgrößenbestimmung Nanofil 116 links ungemahlen, rechts in Aceton
gemahlen	82
Abbildung 70:	Einfluss der Dauer der Ultraschallbehandlung auf die Partikelgröße,
Nanomer I 28	3 E
Abbildung 71:	Einfluss der Dauer der Ultraschallbehandlung auf die Partikelgröße, Nanofil
2	84
Abbildung 72:	Thermische Untersuchung Nano 2 (blau) und Nano 4 (grün)85

# 6 Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1:	Bentonite der Firma Nanocor
Tabelle 2:	Bentonite der Firma Südchemie AG9
Tabelle 3:	An der BTU modifizierte Bentonite9
Tabelle 4:	Ergebnisse Mineralanalyse Serie 111
Tabelle 5:	Ergebnisse Mineralanalyse und Feuchtegehalt Serie 211
Tabelle 6:	Partikelgrößen von Bentoniten nach Ultraschallbehandlung13
Tabelle 7:	Volumenschrumpf ungefüllter und gefüllter Epoxidharze
Tabelle 8:	Minimale dispensbare Strukturgrößen Materialien 1 und 231
Tabelle 9:	Minimale dispensbare Strukturgrößen Materialien 1 und 232
Tabelle 10:	akustomikroskopische Aufnahmen MSL Jedec Level 3
Tabelle 11:	akustomikroskopische Aufnahmen Feuchtelagerung, 85 °C / 85 % r. F36
Tabelle 12:	akustomikroskopische Aufnahmen Temperaturwechseltest -55 °C / 125 °C.37
Tabelle 11:	Glastemperatur Tg und Speichermodul im glasartigen (G'25°C) und im gummielastischen (G'250°C) Zustand aus DMA-Messungen eines Epoxidharzes mit verschiedenen Füllstoffen
Tabelle 12:	Glastemperatur Tg und thermische Ausdehnungskoeffizienten im glasartigen (CTEglass) und im gummielastischen (CTErubber) Zustand aus TMA- Messungen (Heizrate 5 K/min) eines Epoxidharzes mit verschiedenen Füllstoffen
Tabelle 13:	Charakteristische Werte der Feuchteabsorption für ungefüllte und gefüllte Epoxidharzproben

# Anhang

## 6.1 Röntgenuntersuchungen







Abbildung 66: Röntgenbeugungsdiagramm im Projekt modifizierter Bentonite



Abbildung 67: Röntgenbeugungsdiagramm im Projekt modifizierter Bentonite





6.2



Abbildung 69: Partikelgrößenbestimmung Nanofil 116 links ungemahlen, rechts in Aceton gemahlen



Abbildung 70: Einfluss der Dauer der Ultraschallbehandlung auf die Partikelgröße, Nanomer I 28 E



grün 5 min

Abbildung 71: Einfluss der Dauer der Ultraschallbehandlung auf die Partikelgröße, Nanofil 2



Abbildung 72: Thermische Untersuchung Nano 2 (blau) und Nano 4 (grün)





### Datenblatt der Firma Nanocor