



KfK 4711  
Mai 1990

# **Untersuchung zur Abformung von galvanisierbaren Mikrostrukturen mit großer Strukturhöhe aus elektrisch isolierenden und leitfähigen Kunststoffen**

M. Harmening, W. Ehrfeld  
Institut für Mikrostrukturtechnik

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Mikrostrukturtechnik

KfK 4711

**Untersuchung zur Abformung von galvanisierbaren Mikrostrukturen  
mit großer Strukturhöhe aus elektrisch isolierenden und leitfähigen  
Kunststoffen**

M. Harmening\*), W. Ehrfeld \*\*)

\*) von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe  
genehmigte Dissertation

\*\*\*) STEAG Aktiengesellschaft, Unternehmensbereich Mikrotechnik

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen eines vom Kernforschungszentrum Karlsruhe gewährten Doktorandenstipendiums und wurde am Institut für Mikrostrukturtechnik der Universität und des Kernforschungszentrums Karlsruhe durchgeführt.

Herrn Prof. E.W. Becker und Herrn Prof. W. Menz danken wir für wertvolle Diskussionen und die stete Förderung dieser Arbeit.

Herrn H. Biedermann sind wir für die ausgedehnte Unterstützung bei der Durchführung der Versuche sehr zu Dank verpflichtet. Unser Dank gilt auch den Herren Dr. W. Bacher, W. Bösen, Dr. E. van Hülsen, Dr. J. Mohr und G. Schüler und allen weiteren Kolleginnen und Kollegen des Instituts für Mikrostrukturtechnik für ihre freundliche Unterstützung.

## Untersuchungen zur Abformung von galvanisierbaren Mikrostrukturen mit großer Strukturhöhe aus elektrisch leitfähigen und isolierenden Kunststoffen

### Zusammenfassung

Innerhalb des LIGA-Verfahrens ist die Kunststoffabformung die Schlüsseltechnologie für eine kostengünstige Massenfertigung von Mikrostrukturen ohne permanente Nutzung einer Synchrotronstrahlungsquelle. Im Abformprozeß werden hierzu Formeinsätze aus Nickel eingesetzt, die aus röntgenlithographisch erzeugten Mikrostrukturen durch Galvanoformung gefertigt werden. Zur Reproduktion beliebig gestalteter metallischer Mikrostrukturen werden mit diesen Formeinsätzen in einem zweistufigen Reaktionsgießprozeß elektrisch isolierende Strukturen auf der Oberfläche von elektrisch leitfähigen Kunststoffsubstraten abgeformt. Die mikrostrukturierten Formteile werden anschließend durch galvanische Abscheidung von Nickel, Gold oder Kupfer zu komplementären Metallstrukturen weiterverarbeitet. Die Qualität der Metallstrukturen wird in diesem Prozeß maßgeblich durch die Galvanisierbarkeit, der elektrisch leitfähigen Kunststoffsubstrate und durch die genaue Lage des Überganges vom leitfähigen zum isolierenden Kunststoff am Strukturgrund bestimmt. Die Ausbeute an fehlerfreien Strukturen hängt hierbei ab von den thermischen und mechanischen Eigenschaften der Kunststoffe und der haftfesten Verbindung der Kunststoffstrukturen zum Substrat. Die makroskopische Maßhaltigkeit der Strukturen wird darüberhinaus durch die Dimensionsstabilität der Formteile bestimmt.

Als Kunststoffe wurden in den Versuchen Reaktionsharzmassen auf Methacrylat-Basis eingesetzt, die ein internes Trennmittel enthalten haben, das die Haftung des Formstoffes gegenüber dem Metall des Formeinsatzes herabsetzt. Als galvanisierbare Substratwerkstoffe wurden Verbundwerkstoffe in Form von silber- und rußgefüllten Polymethacrylaten entwickelt. Zur Charakterisierung der Verbundwerkstoffe wurde der spezifische Durchgangswiderstand, der Abstand des Galvanikstartpunktes auf der Oberläche, der thermische Ausdehnungskoeffizient sowie der Speichermodul in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt untersucht. Eine haftfeste Verbundbildung der Mikrostrukturen mit den Verbundwerkstoffen konnte durch schichtweises Aufpolymerisieren oder Aufschweißen erzielt werden. Bei der Verbundbildung durch Polymerisation war eine exakte Schichtfolge ohne Quellzone in der Grenzfläche möglich, wenn auf Polymethylmethacrylate Isopropylmethacrylat-Reaktionsharzmassen aufpolymerisiert wurden. Eine hohe Dimensionsstabilität der Formteile wurde erreicht, wenn die elektisch leitfähigen Kunststoffsubstrate formschlüssig mit einer Formteilträgerplatte aus Metall verbunden waren, die die starke thermische Längenänderung der Kunststoffe teilweise ausgleicht.

Mit den verschiedenen Fertigungsvarianten, die zu dem Prozeß untersucht wurden konnten metallische Netzstrukturen gefertigt werden, die sich auf einer Fläche von ca. 500 mm<sup>2</sup> aus insgesamt 74400 wabenförmigen Einzelstrukturen zusammensetzen, mit einem Innendurchmesser von 80 µm bei einer Wandstärke von 8 µm und einer Strukturhöhe von bis zu 180 µm.

## **Molding of Electroplatable Microstructures of Extreme Structural Heights Using Electrically Conductive and Insulating Plastics**

### Abstract

Plastic molding as part of the LIGA process is considered the key technology for the mass production at reasonable costs of microstructures without permanent use of a synchrotron radiation source. The mold inserts of nickel used for molding are fabricated by deep-etch X-ray lithography and electroplating. In a two-step reaction injection molding process, these mold inserts are employed for molding of electrically insulating microstructures on the surface of electrically conductive plastic substrates. By electrodeposition of metal between the microstructures on the base of the molded parts, complementary metal structures of any shape can be formed. The quality of the metal structures is influenced considerably by the capability of electroplating of the electrically conductive plastic substrates and the exact location of the boundary between the conductive plastic to the insulating plastic at the bottom of the structure. The yield of perfect structures depends on the thermal and mechanical properties of the plastics and the adhesion of the microstructures to the substrate. Furthermore, macroscopic accuracy to size of the structures is determined by the dimensional stability of the molded parts.

In the experiments, methacrylate base casting resins were used to which an internal mold release agent had been added in order to reduce the adhesion of the molded part to the metal of the mold insert. Composite materials in the form of silver- and carbon black-filled polymethacrylates were developed to serve as electroplatable substrate materials. To characterize these composites, the volume resistivity, the spacing of the starting points of electroplating on the surface, the glass transition and distortion temperatures, the thermal expansion coefficient and the storage modulus were investigated as a function of the filler content. Adhesion of the microstructures to these composite materials could be achieved by means of polymerization or heat-sealing in layers. During composite formation by polymerization, an exact order of superposition was obtained without a swelling zone in the boundary layer by curing isopropyl methacrylate casting resins onto polymethyl methacrylates. High dimensional stability of the molded parts was achieved as a result of the form-locking connection between the electrically conductive plastic substrates and a metal support plate, which partly compensates the considerable thermal expansion of the plastics.

By use of the various production methods, which were investigated for this process, reticular microstructures of nickel, gold and copper, respectively, were fabricated. On an area of about 500 mm<sup>2</sup>, these structures consist of 74,400 individual honeycomb structures. Each honeycomb has an internal diameter of 80 μm, a wall thickness of 8 μm and a structural height up to 180 μm.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b> .....	1
<b>2. Grundlagen für die Abformung galvanisierbarer Formteile aus Kunststoff</b> ..	8
2.1. Elektrisch leitfähige Verbundwerkstoffe .....	11
2.1.1. Einfluß der Füllstoffe auf die Leitfähigkeit .....	11
2.1.2. Galvanisierbarkeit leitfähiger Verbundwerkstoffe .....	13
2.1.3. Verarbeitung leitfähiger Verbundwerkstoffe .....	14
2.2. Verbindung von Mikrostrukturen und Trägerplatte .....	16
2.2.1. Verbundbildung im Verlauf einer Polymerisation .....	16
2.2.2. Verbundbildung im Verlauf einer Wärmebehandlung .....	18
2.3. Problemstellungen bei der Abformung mit unterschiedlichen Kunststoffen .....	19
2.3.1. Verdrängen überschüssiger Reaktionsharzmasse .....	19
2.3.2. Einfluß des Reaktionsschwundes auf das Befüllen von Formnestern	21
2.3.3. Einfluß von Quellvorgängen .....	21
2.3.4. Thermische Spannungen in Formteilen aus Kunststoff .....	22
<b>3. Versuchsanordnung und Durchführung</b> .....	24
3.1. Laboranlagen zur Mikrostrukturabformung .....	24
3.1.1. Formeinsätze zur Abformung von Wabenprismenstrukturen .....	24
3.1.2. Abformungsapparatur und Werkzeuge .....	29
3.1.3. Fertigung separater Trägerplatten .....	35
3.2. Abformmassen für galvanisierbare Mikrostrukturen .....	36
3.2.1. Reaktionsharzmassen für elektrisch isolierende Mikrostrukturen ..	36
3.2.2. Elektrisch leitfähige Reaktionsharzmassen und Formmassen .....	39
3.3. Thermoanalytische Charakterisierung von Abformmassen .....	42
3.3.1. Messung der Reaktionswärme .....	42
3.3.2. Mechanische Thermoanalyse .....	43
3.4. Untersuchung der elektrischen Eigenschaften von Füllstoffen und Verbundwerkstoffen .....	45
3.4.1. Widerstandsmessung an Füllstoffen und Verbundwerkstoffen ...	46
3.4.2. Untersuchung der Galvanisierbarkeit von Verbundwerkstoffen ..	47



3.5. Untersuchung zur Verbundbildung von Polymethylmethacrylaten	48
3.5.1. Untersuchung der Auflösengeschwindigkeit von Formstoffen	49
3.5.2. Untersuchung der Zugfestigkeit von Schweißverbindungen	50
<b>4. Experimentelle Untersuchungen zu galvanisierbaren Abformmassen</b>	<b>52</b>
4.1. Auswahl von leitfähigen Füllstoffen	52
4.1.1. Kupferpulver	52
4.1.2. Silberpulver	55
4.1.3. Leitfähigkeitsruße	56
4.2. Formulierung leitfähiger Reaktionsharzmassen	58
4.2.1. Auswahl des Initiatorsystems	58
4.2.2. Auswahl der Gießharzmassen	60
4.3. Thermoplastisch verarbeitbare Formmassen	62
4.4. Leitfähigkeit und Galvanisierbarkeit von Verbundwerkstoffen	63
4.4.1. Galvanikstartpunkt Abstand bei unterschiedlichen Füllstoffen	63
4.4.2. Leitfähigkeit und Galvanisierbarkeit von silbergefülltem PMMA	64
4.4.3. Leitfähigkeit und Galvanisierbarkeit von rußgefülltem PMMA	67
4.5. Mechanische und thermische Eigenschaften der Verbundwerkstoffe	69
<b>5. Experimentelle Untersuchungen zur Verbundbildung von PMMA</b>	<b>72</b>
5.1. Verbundbildung im Verlauf einer Polymerisation	72
5.1.1. Quellvorgänge bei der Verbundbildung	72
5.1.2. Einfluß der Formstoffe auf den Diffusionsvorgang	74
5.1.3. Einfluß der Reaktionsharzmassen auf den Diffusionsvorgang	78
5.2. Verbundbildung im Verlauf einer Wärmebehandlung	79
5.2.1. Einfluß der Fügetemperatur	80
5.2.2. Einfluß der Fügepressung	81
5.2.3. Einfluß des Füllstoffgehaltes	83

<b>6. Experimentelle Untersuchungen zur Abformung galvanisierbarer Strukturen</b>	<b>83</b>
6.1. Abformen von Wabenprismen aus reinem Polymethylmethacrylat . . .	83
6.1.1. Kunststoff - Formteile . . . . .	83
6.1.2. Kunststoff - Formteile mit metallischer Formteilträgerplatte . . . . .	86
6.2. Erprobung der Fertigungsvariante I . . . . .	88
6.2.1. Silbergefüllte Trägerplatten . . . . .	89
6.2.2. Rußgefüllte Trägerplatten . . . . .	90
6.3. Erprobung der Fertigungsvariante II . . . . .	90
6.3.1. Befüllen von Wabenformnestern mit Reaktionsformstoff . . . . .	91
6.3.2. Aufschweißen silbergefüllter Trägerplatten . . . . .	95
6.3.3. Aufschweißen rußgefüllter Trägerplatten . . . . .	97
6.4. Erprobung der Fertigungsvariante III . . . . .	98
6.4.1. Quellzonen bei unterschiedlichen Reaktionsformstoffen . . . . .	99
6.4.2. Quellzonen bei unterschiedlichen Reaktionsharzmassen . . . . .	101
<b>7. Diskussion</b> . . . . .	<b>102</b>
<b>Anhang A: Galvanische Metallabscheidung auf der Oberfläche von elektrisch leitfähigen Verbundwerkstoffen</b> . . . . .	<b>107</b>
<b>Literaturverzeichnis</b> . . . . .	<b>109</b>

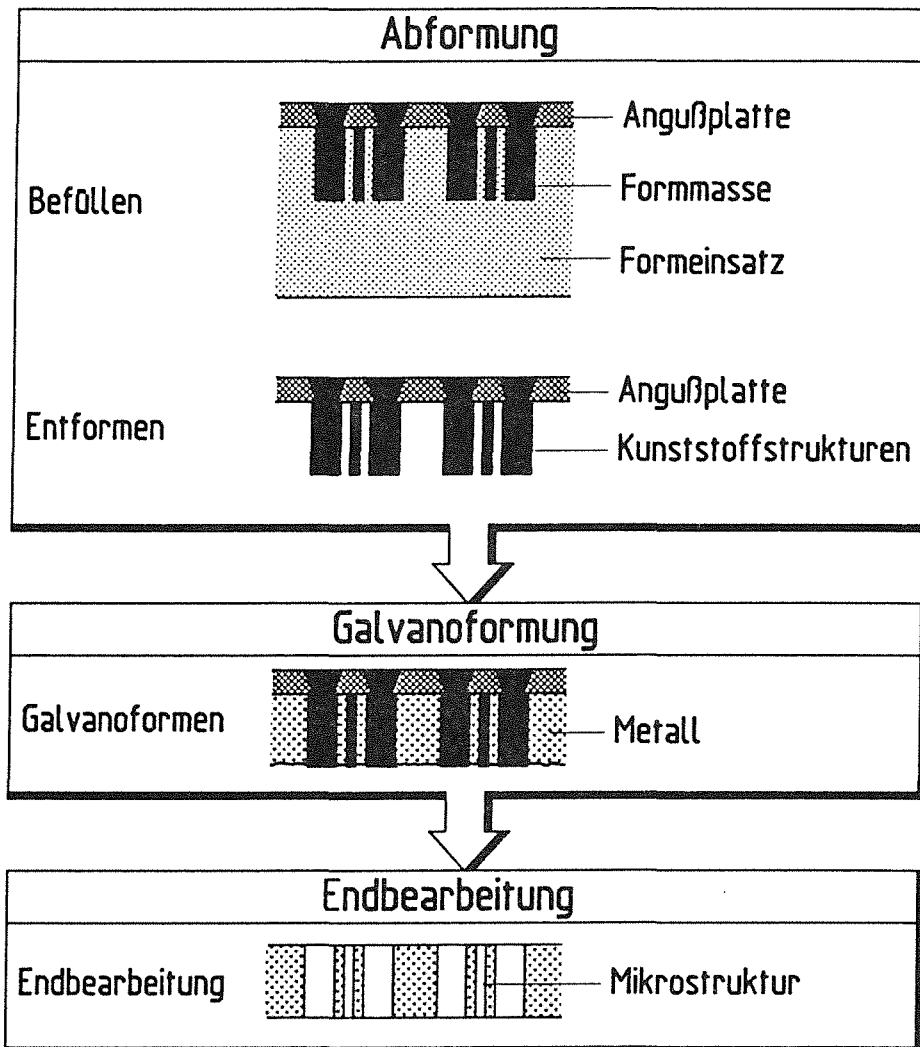
## 1. Einleitung

Für die Herstellung von Mikrostrukturen mit extremer Strukturhöhe und großem Aspektverhältnis wird am Kernforschungszentrum Karlsruhe eine neue Basistechnologie der Mikrofertigung entwickelt [1]. Mit dieser Technologie sind Mikrostrukturen realisierbar, deren minimale laterale Abmessungen im Mikrometerbereich liegen bei maximalen Strukturhöhen von mehreren hundert Mikrometern. Hierbei werden als wesentliche Strukturierungsmethoden die Lithographie mit Synchrotronstrahlung [2-4], die Galvanoformung [5-7] und die Abformung mit Kunststoffen [8,9] genutzt (LIGA-Verfahren).

Ursprünglich wurde die LIGA-Technologie konzipiert für die Fertigung von mikroskopischen Trenndüsenstrukturen zur Urananreicherung [10]. Inzwischen zeichnen sich zahlreiche weitere Anwendungsmöglichkeiten für das LIGA-Verfahren ab, u.a. im Bereich der Mikromechanik, Sensorik, Mikrooptik, Fasertechnik, Verfahrenstechnik sowie Medizin- und Biotechnik [11-16]. An den Entwicklungsarbeiten zum LIGA-Verfahren beteiligt sich seit April 1986 die Steag AG, Essen, die seit Mai 1989 alleiniger Lizenznehmer des Verfahrens ist.

Der erste Fertigungsschritt des LIGA-Verfahrens ist die Strukturierung von Resist-schichten auf elektrisch leitfähigen Substratplatten durch Röntgentiefenlithographie mit Synchrotronstrahlung. Die so erzeugten primären Kunststoffmikrostrukturen werden galvanotechnisch in die komplementären primären Metallstrukturen überführt. Die präzise Herstellung röntgenlithographischer Resiststrukturen mit großer Strukturhöhe erfordert bei den gegenwärtigen Röntgenresistsystemen eine minimale Bestrahlungsdosis von ca. 1000 J/cm<sup>3</sup>. Bedingt durch die langsame Wärmeabfuhr aus den Resist-schichten und durch die begrenzte thermische Belastbarkeit der Röntgenmasken ergeben sich verhältnismäßig lange Bestrahlungszeiten. Für eine kostengünstige Massenfertigung von Trenndüsenstrukturen wurde daher ein Reproduktionsverfahren entwickelt, das auf Kunststoffabformung im Vakuum-Reaktionsguß und Galvanoformung der abgeformten Strukturen beruht. Die primären Metallstrukturen werden dabei als formgebende Schablonen (Formeinsätze) in der Kunststoffabformung eingesetzt [8].

Abbildung 1.1 zeigt schematisch die einzelnen Fertigungsschritte des bisherigen Reproduktionsverfahrens. Der durch Röntgentiefenlithographie und Galvanoformung gefertigte Formeinsatz wird im Abformwerkzeug einer Vakuumreaktionsgießanlage mit einer Angußplatte abgedichtet, evakuiert und anschließend über Angußbohrungen mit einer geeigneten Reaktionsharzmasse



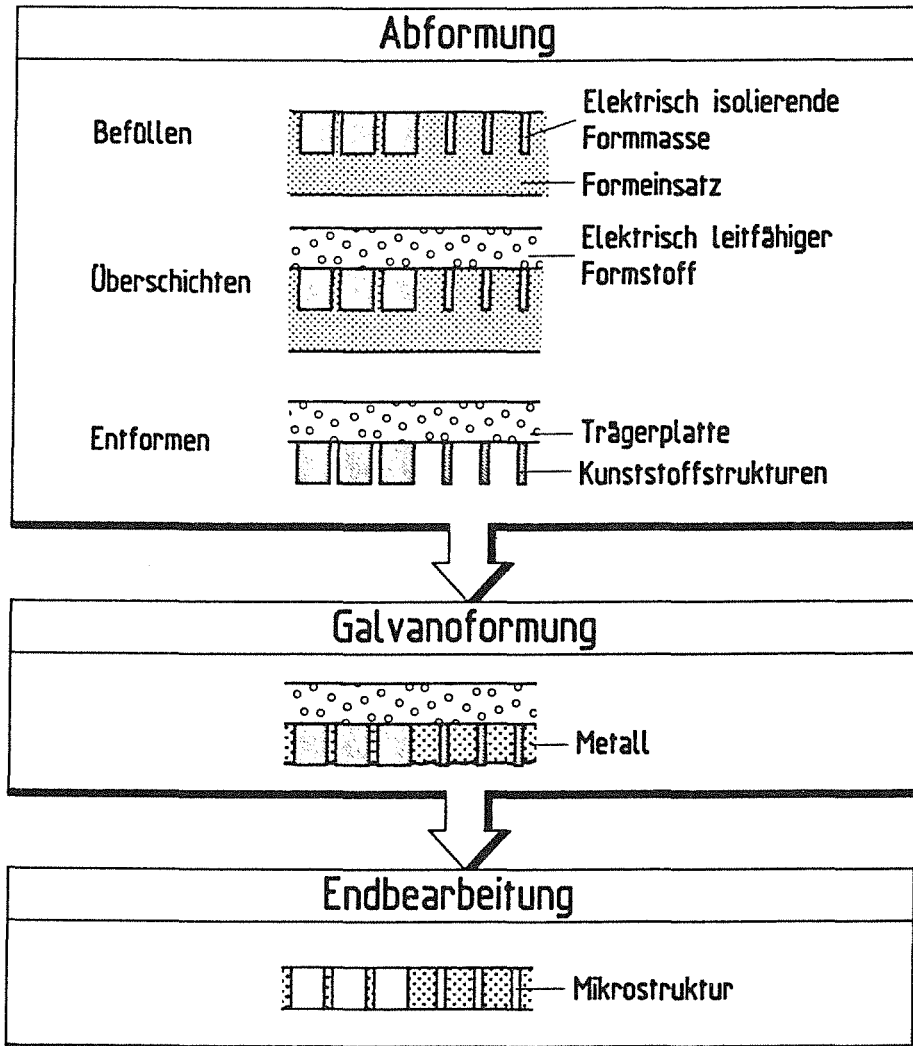
**Abb. 1.1:** Fertigung von Mikrostrukturen aus Metall durch die Abformung von elektrisch isolierenden Mikrostrukturen auf der Oberfläche von metallischen Angußplatten und Galvanoformung der Formteile

unter Druck befüllt. Durch eine Temperierung des Abformwerkzeuges wird der Aushärtungsvorgang der Reaktionsharzmasse zu Reaktionsharzformstoff gesteuert. Nach dem Verfestigen des Formstoffes sind die Kunststoffstrukturen formschlüssig über die Angußbohrungen mit der Angußplatte verbunden. Durch eine Trennbewegung von Angußplatte und Formeinsatz werden die Kunststoffstrukturen entformt. Zwischen den abgeformten sekundären Kunststoffstrukturen wird anschließend, beginnend auf der Oberfläche der Angußplatte in einem Galvanoformungsprozeß eine sekundäre Metallstruktur aufgebaut, die nach einer Endbearbeitung durch das Auflösen der Kunststoffstrukturen freigelegt wird.

Durch den Einsatz einer mechanisch gefertigten Angußplatte eignet sich der Abformungsprozeß bisher nur für die Reproduktion solcher Strukturen, bei denen die Mikrostrukturbereiche der Formnester mit makroskopischen Bereichen in Verbindung stehen, die in den lateralen Abmessungen etwa dem Durchmesser der Angußbohrungen entsprechen. Nachteilig bei dem Prozeß ist darüber hinaus der hohe Fertigungs- und Positionieraufwand der Angußplatte und die unerwünscht hohe mechanische Beanspruchung der metallischen Mikrostrukturen des Formeinsatzes beim Abdichten der Formnester mit der Metallangußplatte.

Für eine Weiterentwicklung des Reproduktionsverfahrens soll daher ein neues, kostengünstiges Abformungsverfahren entwickelt werden, mit dem beliebig gestaltete Kunststoffmikrostrukturen festhaftend auf der Oberfläche von leitfähigen, dimensionsstabilen Trägerplatten abgeformt werden können. Entsprechend dem bisherigen Fertigungsablauf sollen sich die Formteile zu metallischen Mikrostrukturen weiterverarbeiten lassen. Da die bei der Mikrostrukturabformung eingesetzten Reaktionsharzmassen interne Trennmittelzusätze enthalten, die die Haftung der Formstoffe gegenüber Metalloberflächen stark herabsetzen, ist es bisher nicht möglich, die Mikrostrukturen direkt auf einer Metallträgerplatte abzuformen. Der interne Trennmittelzusatz beeinflußt jedoch eine stoffschlüssige Verbindung zwischen zwei gleichartigen Kunststoffen nicht, so daß es prinzipiell möglich ist, die Mikrostrukturen festhaftend auf der Oberfläche einer Kunststoffträgerplatte abzuformen.

Auf der Grundlage dieser Überlegung wurde ein Konzept für einen zweistufigen Abformungsprozeß mit insgesamt drei Fertigungsvarianten entwickelt, der die Abformung elektrisch isolierender Mikrostrukturen aus Kunststoff auf der Oberfläche von elektrisch leitfähigen Kunststoffträgerplatten vorsieht. In Abbildung 1.2 sind die wesentlichen Fertigungsschritte dieses Verfahrens dargestellt. In der ersten Abformungsstufe werden dabei die Formnester der verwendeten Formeinsätze unter Vakuum in einer Reaktionsgießanlage mit Reaktionsharzmasse befüllt. In der zweiten Abformungsstufe wird, je nach Fertigungsvariante, der befüllte Formeinsatz mit einer elektrisch leitfähigen Reaktionsharzmasse oder einer Trägerplatte aus elektrisch leitfähigem Formstoff überschichtet. Im Verlauf des Überschichtungsvorganges soll sich hierbei eine stoffschlüssige Verbindung zwischen dem Formstoff der Mikrostrukturen und dem Formstoff der Trägerplatte ausbilden. Nach dem Verfestigen der Formstoffe wird das Formteil, bestehend aus den isolierenden Mikrostrukturen und der leitfähigen Trägerplatte, entformt. Entsprechend dem bisherigen Konzept werden die



**Abb. 1.2:** Fertigung metallischer Mikrostrukturen durch Abformung elektrisch isolierender Kunststoffstrukturen auf der Oberfläche von elektrisch leitfähigen Kunststoffträgerplatten und Galvanoformung

abgeformten Mikrostrukturen anschließend zu komplementären Metallstrukturen weiterverarbeitet.

Aufbauend auf den bisherigen Erfahrungen bei der Abformung von Kunststoffmikrostrukturen werden in der ersten Abformungsstufe Reaktionsharzmassen auf Polymethymethacrylat (PMMA) - Basis eingesetzt, die sich durch ihre guten Verarbeitungseigenschaften, ihr gutes Formfüllvermögen und ihre hohe Festigkeit im ausgehärteten Zustand auszeichnen. Die Probleme des weiteren Fertigungsablaufes lassen sich im wesentlichen in werkstofftechnische und verfahrenstechnische Aufgabenstellungen untergliedern.

Von der werkstofftechnischen Seite her müssen elektrisch leitfähige Abformmassen entwickelt werden, die in der zweiten Abformungsstufe als Träger-

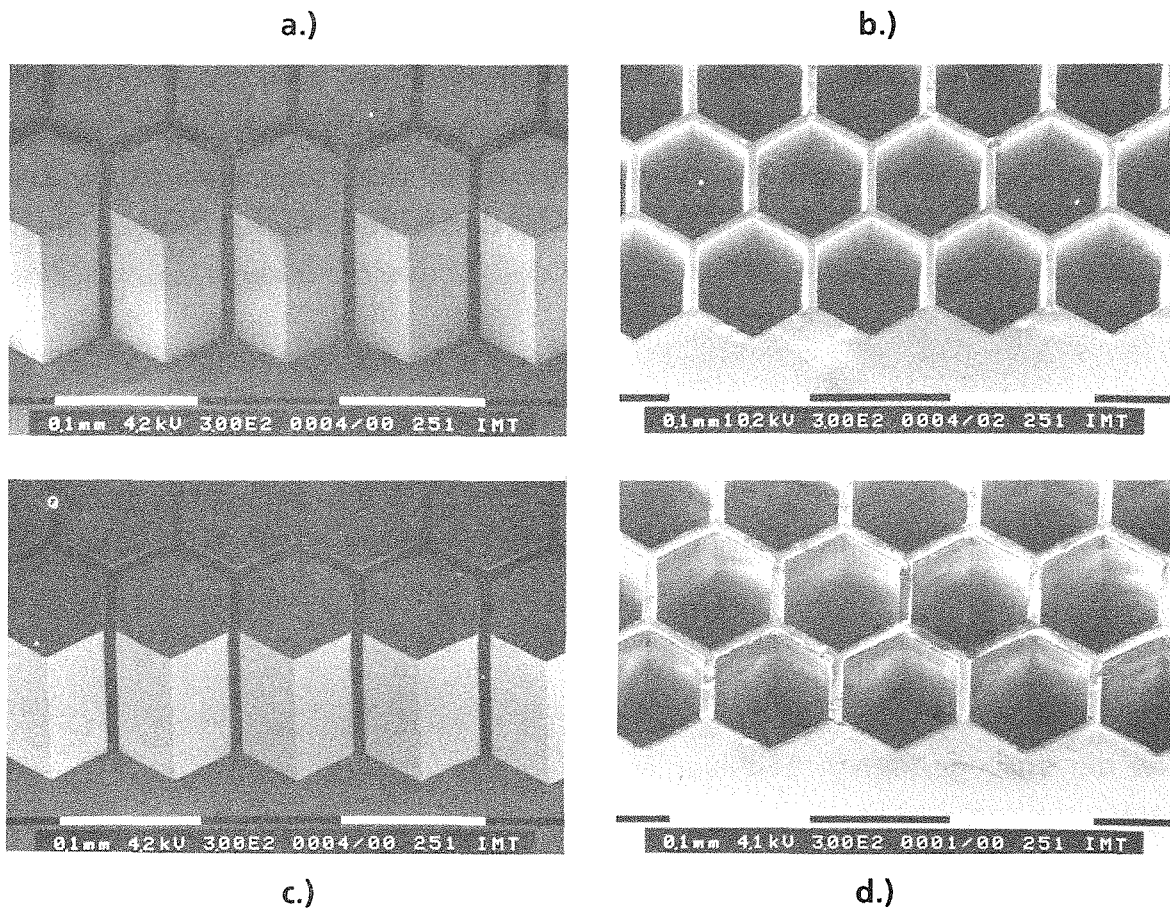
plattenmaterial eingesetzt werden können. Die leitfähigen Abformmassen müssen im ausgehärteten Zustand gegenüber den Formeinsätzen ein günstiges Trennverhalten zeigen, mit dem PMMA-Formstoff der Mikrostrukturen eine stoffschlüssige bzw. haftfeste Verbindung eingehen und mechanisch stabil sein. Darüber hinaus muß der Trägerplattenformstoff für den Galvanoformungsprozeß über eine gleichmäßige elektrische Leitfähigkeit verfügen, um eine homogene Metallabscheidung auf der Oberfläche der Trägerplatte zu gewährleisten. Zusätzlich muß sich der Formstoff in der Endbearbeitung rückstandsfrei gegenüber dem im Galvanoformungsprozeß abgeschiedenen Metall auflösen lassen.

Von der verfahrenstechnischen Seite her müssen Prozesse entwickelt werden, mit denen eine hohe Ausbeute an reproduzierten Strukturen erreicht werden kann, wobei der Übergang vom isolierenden Formstoff der Mikrostrukturen zum leitfähigen Formstoff der Trägerplatte exakt am Strukturgrund verlaufen muß. Nur so ist eine fehlerfreie Galvanoformung der Formteile sichergestellt. Dabei soll gleichzeitig eine hohe Maßhaltigkeit und Strukturtreue der gefertigten Strukturen erzielt werden.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, einen Fertigungsprozeß zur Abformung galvanisierbarer Mikrostrukturen aus Kunststoff zu realisieren, mit dem eine kostengünstige Massenfertigung von beliebig gestalteten Mikrostrukturprodukten nach dem LIGA-Verfahren möglich ist. Im Rahmen der Arbeit sollten zusätzlich die dafür erforderlichen neuen Abformmassen entwickelt und die Einflüsse der Verarbeitungsparameter auf den Abformungsprozeß untersucht werden.

Als Grundlage für den Abformungsprozeß wurden dazu auf der Basis von mit Metall- oder Rußpulver gefüllten Polymethylmethacrylaten elektrisch leitfähige Abformmassen entwickelt, an denen die Prozeßparameter für eine stoffschlüssige Verbindung zum Formstoff der Mikrostrukturen untersucht wurden. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden die drei möglichen Varianten des Fertigungskonzeptes bei der Herstellung von metallischen, mikrostrukturierten Wabennetzen erprobt. Für den Abformungsprozeß wurden dazu aus röntgenlithographisch erzeugten Kunststoffprismen (vgl. Abb. 1.3. a.) durch Galvanoformung Formeinsätze mit wabenförmigen Formnestern gefertigt (vgl. Abb. 1.3. b.), die zur Abformung von Wabenprismenstrukturen eingesetzt wurden. An den abgeformten Wabenprismenstrukturen (vgl. Abb. 1.3. c.) wurde die Maßhaltigkeit der Formteile und ihre Galvanisierbarkeit untersucht, indem

die Formteile durch Galvanoformung zu metallischen Wabennetzen (vgl. Abb. 1.3. d.) weiterverarbeitet wurden.



**Abb. 1.3:** Unterschiedliche Fertigungsstufen bei der Reproduktion metallischer Wabennetzstrukturen:

- a.) Röntgenlithographisch erzeugte Wabenprismen aus PMMA
- b.) Durch Galvanoformung gefertigter Wabenformeinsetzung aus Nickel
- c.) Abgeformte Wabenprismenstrukturen aus PMMA
- d.) Durch Abformung und Galvanoformung gefertigte Wabennetzstruktur aus Nickel

Aus den Untersuchungen geht hervor, daß aus silbergefüllten Reaktionsharzmassen und rußgefüllten, thermoplastisch verarbeiteten Formmassen elektrisch leitfähige, galvanisierbare Verbundwerkstoffe formuliert werden können. Silbergefüllte Reaktionsformstoffe zeichnen sich bei einem Füllstoffgehalt von 75 Gew% durch einen spezifischen Durchgangswiderstand von weniger als  $10^{-3} \Omega\text{cm}$  aus. Der mittlere Abstand der Galvanikstartpunkte auf der Oberfläche der Formstoffe beträgt hierbei weniger als  $2 \mu\text{m}$ . Die mit Ruß gefüllten, thermoplastisch verarbeiteten Formstoffe auf der Basis von Spritzgußgranulat, zeigen bei einem Füllstoffgehalt von 12,5 Gew% einen vergleichsweise hohen spezifischen Durchgangswiderstand von ca.  $10 \Omega\text{cm}$ . Sie besitzen aber aufgrund



der geringen Größe der Füllstoffteile jedoch einen Galvanikstartpunkt Abstand auf der Oberfläche der Formstoffe von weniger als 1  $\mu\text{m}$ .

Allgemein verbessert sich die Dimensionsstabilität der silber- und rußgefüllten Verbundwerkstoffe gegenüber den reinen Polymeren derart, daß der thermische Ausdehnungskoeffizient kleiner wird und der Speichermodul ansteigt. Die charakteristischen Übergangstemperaturen des Erweichungsbereiches sind hierbei nahezu unabhängig vom Füllstoffgehalt und werden von der Zusammensetzung des Matrixpolymeren der Verbundwerkstoffe bestimmt.

Bei der Verbundbildung zwischen PMMA-Reaktionsharzmassen und Formstoffen wurde in der Grenzfläche zwischen den beiden Formstoffen nach dem Aushärten eine Quellzone beobachtet, die den Übergang vom leitfähigen zum isolierenden Formstoff unkontrolliert verschiebt. Die hierzu durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß eine Quellzone beim Überschichten von Polymethylmethacrylaten vermieden werden kann, wenn die Reaktionsharzmassen an Stelle von Methylmethacrylat einen anderen Methacrylsäureester enthalten. Die besten Ergebnisse wurden hierbei mit Isopropylmethacrylat erzielt.

Bei den Untersuchungen zur Verbindung von Polymethylmethacrylaten im Verlauf einer Wärmebehandlung konnte gezeigt werden, daß bei Fügetemperaturen von mehr als 15 K oberhalb der Glasübergangstemperatur der eingesetzten Polymethylmethacrylate bei Fügepressungen zwischen 1 und 10  $\text{N/mm}^2$  und Fügezeiten von 30 Minuten die Zugfestigkeit der Verbindung der Formstoffe oberhalb von 20  $\text{N/mm}^2$  liegt. Wie die Abformungsversuche zeigen, reicht diese Verbundfestigkeit für eine fehlerfreie Abformung von Wabenprismenstrukturen aus.

Die Erprobung des Fertigungskonzeptes hat ergeben, daß sich mit allen drei Fertigungsvarianten Wabenprismenstrukturen auf der Oberfläche von elektrisch leitfähigen Verbundwerkstoffen abformen lassen. Die Formteile lassen sich fehlerfrei zu metallischen Wabennetzen weiterverarbeiten. Eine hohe Oberflächenrauigkeit der Formeinsetzstirnfläche ist hierbei von Vorteil, um beim Überschichten isolierende Formstoffschichten am Strukturgrund vermeiden zu können.

## 2. Grundlagen für die Abformung galvanisierbarer Formteile aus Kunststoff

Für die Abformung galvanisierbarer Kunststoffmikrostrukturen entsprechend dem in der Einleitung beschriebenen Fertigungskonzept wurde ein zweistufiger Abformungsprozeß ausgearbeitet, in dem elektrisch isolierende Kunststoffmikrostrukturen auf der Oberfläche von elektrisch leitfähigen Kunststoffträgerplatten abgeformt werden. In der ersten Abformungsstufe werden dabei die Formnester der verwendeten Formeinsätze im Vakuum-Reaktionsguß mit elektrisch isolierender Reaktionsharzmasse befüllt. Anschließend werden in der zweiten Abformungsstufe die Formeinsätze vor oder nach dem Aushärten der Reaktionsharzmasse zu Reaktionsformstoff mit einer elektrisch leitfähigen Reaktionsharzmasse oder einem elektrisch leitfähigen Formstoff überschichtet.

Um einen definierten Übergang zwischen dem leitfähigen und dem isolierenden Formstoff zu erzielen, muß in der zweiten Abformungsstufe, bei dem Überschichten, mindestens eine der Abformmassen bereits in fester Form, d.h. als Formstoff vorliegen. Auf der Grundlage von isolierenden und leitfähigen Reaktionsharzmassen und Formstoffen ergeben sich daraus für das Abformkonzept drei mögliche Fertigungsabläufe, die im folgenden als Fertigungsvarianten bezeichnet werden und die in Abbildung 2.1 zusammenfassend dargestellt sind.

In der Fertigungsvariante I wird hierbei der Formeinsatz in der **ersten Abformungsstufe** mit Reaktionsharzmasse befüllt und in der **zweiten Abformungsstufe** mit einer separat gefertigten Trägerplatte aus elektrisch leitfähigem Formstoff überschichtet. Überschüssige Reaktionsharzmasse wird dabei von der Stirnseite der Formeinsätze durch das Aufpressen der Trägerplatte verdrängt. Die Reaktionsharzmasse in den Formnestern wird im Anschluß daran zu Formstoff ausgehärtet.

In der Fertigungsvariante II und III werden in der **ersten Abformungsstufe** die Formnester mit Formstoff befüllt. Dazu wird der Formeinsatz zuerst ganzflächig mit Reaktionsharzmasse befüllt. Die überschüssige Reaktionsharzmasse wird anschließend durch das Aufpressen einer flexiblen Abdeckvorrichtung weitestgehend von der Stirnfläche der Formeinsätze verdrängt. Die Reaktionsharzmasse in den Formnestern wird dann zu Formstoff ausgehärtet, wobei die Abdeckung weiterhin aufgepreßt bleibt.

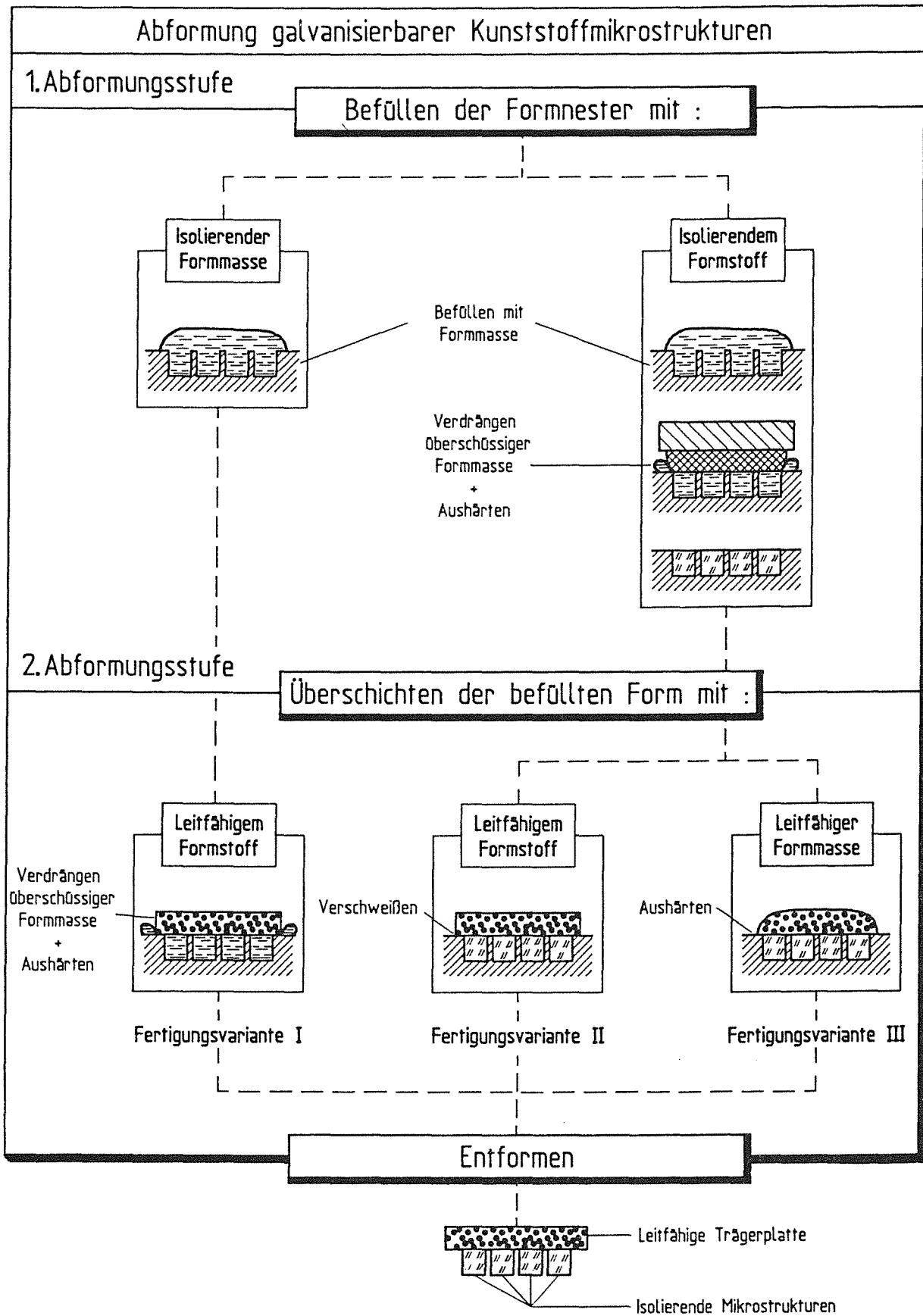


Abb. 2.1: Konzept für einen zweistufigen Abformungsprozeß von galvanisierbaren Kunststoffmikrostrukturen. Durch die Kombination von elektrisch isolierenden und leitfähigen Reaktionsharzmassen und Formstoffen ergeben sich drei mögliche Fertigungsverfahren.

In der Fertigungsvariante II wird in der **zweiten Abformungsstufe** auf den mit Formstoff befüllten Formeinsatz eine separat gefertigte Trägerplatte aus elektrisch leitfähigem Formstoff aufgeschweißt.

Bei der Fertigungsvariante III wird in der **zweiten Abformungsstufe** im Reaktionsguß eine flüssige, elektrisch leitfähige Reaktionsharzmasse aufgetragen, die zur elektrisch leitfähigen Trägerplatte ausgehärtet wird.

Die im Abformungsprozeß eingesetzten Formstoffe müssen mechanisch stabil sein, eine geringe Haftung zum Formeinsatz aufweisen, eine gute Beständigkeit gegenüber dem Galvanikelektrolyten besitzen und chemisch löslich sein. Die in früheren Untersuchungen [8] formulierten, elektrisch isolierenden Abformmassen auf Polymethylmethacrylat (PMMA)-Basis erfüllen diese Anforderungen und werden daher als Reaktionsharzmassen zur Abformung der isolierenden Mikrostrukturen eingesetzt. Die im Abformungsprozeß weiterhin vorgesehenen elektrisch leitfähigen Reaktionsharzmassen bzw. Formstoffe, die außer den oben angeführten Anforderungen zusätzlich eine haftfeste Verbindung mit dem PMMA der Mikrostrukturen ermöglichen sollen, sind neu zu entwickeln.

Ausgehend von den geforderten elektrischen Eigenschaften sind als leitfähige Trägerplattenwerkstoffe intrinsisch leitfähige Polymere und elektrisch leitfähige Verbundwerkstoffe denkbar. Da sich die intrinsisch leitfähigen Polymere allerdings bis heute weder im Spritzguß noch im Reaktionsguß verarbeiten lassen, da sie in der Regel nicht schmelzbar und nur begrenzt chemisch löslich sind, können sie als Trägerplattenwerkstoff nicht eingesetzt werden. Für den Abformungsprozeß kommen daher nur elektrisch leitfähige Verbundwerkstoffe in Frage, deren physikalische und chemische Eigenschaften durch das verwendete Matrixpolymer, die Füllstoffart und den Füllstoffgehalt bestimmt werden. Auf Grund der Erfahrungen aus früheren Versuchen, daß sich Polymethacrylate untereinander stoffschlüssig verbinden lassen, sollen gezielt elektrisch leitfähige Verbundwerkstoffe mit PMMA als Matrixpolymer untersucht werden.

In den folgenden Abschnitten werden die Grundlagen für elektrisch leitfähige Verbundwerkstoffe, ihre haftfeste Verbindung mit dem Formstoff der Mikrostrukturen und die Detailprobleme bei dem oben beschriebenen zweistufigen Abformungsprozeß behandelt.

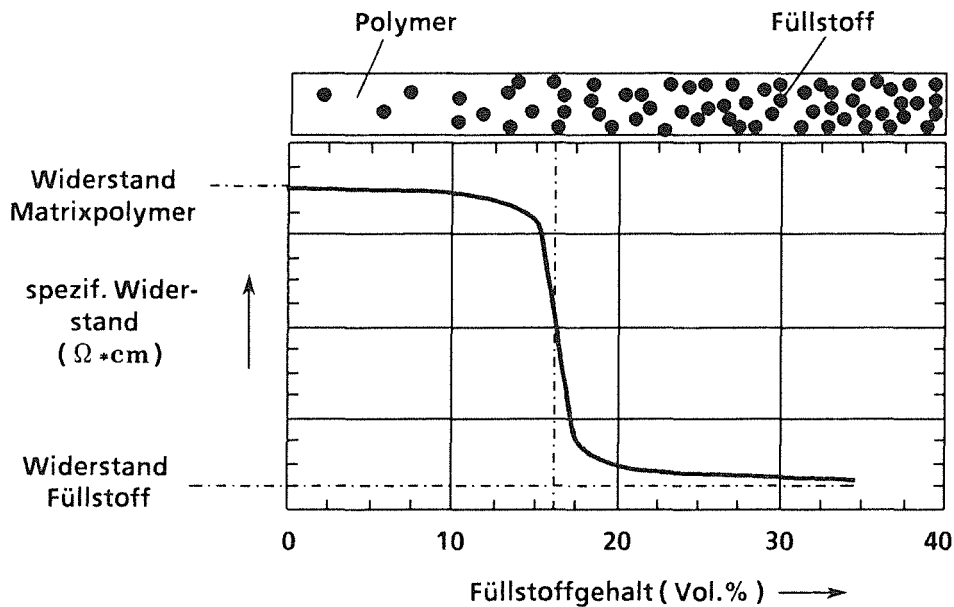
## 2.1. Elektrisch leitfähige Verbundwerkstoffe

Der spezifische Widerstand von Verbundwerkstoffen kann bei geeigneter Füllstoffwahl gezielt von antistatisch wirkender Leitfähigkeit bis hin zu metallischer Leitfähigkeit verändert werden. Als leitfähige Füllstoffe werden üblicherweise Metallpulver oder -fasern sowie Leitfähigkeitsruße und Graphitpulver eingesetzt. Die Füllstoffauswahl und der eingesetzte Füllstoffgehalt bestimmen hierbei die elektrischen, mechanischen und verarbeitungstechnischen Eigenschaften der Verbundwerkstoffe. Wird eine hohe Leitfähigkeit angestrebt, werden hohe Füllstoffkonzentrationen eingesetzt, die eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften zur Folge haben. Werden gute mechanische Eigenschaften gefordert, wird die Füllstoffkonzentration gering gehalten, was wiederum die elektrischen Eigenschaften beeinflusst. Die Zusammensetzung des Trägerplattenformstoffes in bezug auf den verwendeten Füllstoff und den jeweiligen Füllstoffgehalt muß daher hinsichtlich der Leitfähigkeit, der Galvanisierbarkeit, der Verarbeitbarkeit und der mechanischen Stabilität der Trägerplatte optimiert werden.

### 2.1.1. Einfluß der Füllstoffe auf die Leitfähigkeit

Abbildung 2.2 zeigt den typischen Verlauf des spezifischen Widerstandes eines Verbundwerkstoffes in Abhängigkeit vom Gehalt an leitfähigen Füllstoffen. Der spezifische Widerstand bleibt zunächst bis zu einem charakteristischen Füllstoffgehalt konstant und nimmt dann schnell um mehrere Größenordnungen ab. Bei weiterer Füllstoffzugabe sinkt der Widerstand nur noch geringfügig.

Anschaulich läßt sich dieses Verhalten durch das Perkulationsmodell erklären, das den Kontakt der Füllstoffpartikel untereinander beschreibt [17,18]. Wird nur wenig Füllstoff in den Kunststoff eingearbeitet, liegen die Füllstoffpartikel bei einer homogenen Verteilung im Werkstoff einzeln isoliert in der Trägermatrix vor. Der spezifische Widerstand des Verbundwerkstoffes ändert sich dadurch praktisch nicht. Mit steigender Füllstoffkonzentration wächst auch die Wahrscheinlichkeit, daß ein Füllstoffpartikel mit einem benachbarten Teilchen in Kontakt tritt. Stehen die Füllstoffpartikel durchschnittlich mit zwei oder mehreren benachbarten Partikeln in Kontakt, können sich im Werkstoff zusammenhängende Strompfade ausbilden. Der spezifische Widerstand des Verbundwerkstoffes sinkt dann in der Regel stark ab. Die entsprechende Füllstoffkonzentration wird allgemein als Perkulationsschwelle bezeichnet.



Perkolationschwelle von Verbundwerkstoffen mit leitfähigen Füllstoffen:	
Kugelschüttung (ideal)	: 16 Vol% ( leitfähige Kugeln )
Metallpulver in der Praxis	: 60-80 Gew.%
Rußpulver in der Praxis	: 5-20 Gew.%

**Abb. 2.2:** Perkolationskurve von leitfähigen Verbundwerkstoffen. Der spezifische Widerstand sinkt ab einem charakteristischen Füllstoffgehalt vom Widerstand der Polymermatrix auf den Widerstand des Füllstoffwerkstoffes ab.

Im Bereich der Perkolationschwelle und darüber hinaus hängt der spezifische Widerstand des Verbundwerkstoffes vom Elektronentransport entlang der Strompfade ab. Der Elektronentransport zwischen den einzelnen leitfähigen Partikeln wird dabei durch den Abstand der Füllstoffpartikel untereinander bestimmt. Berühren sich die Füllstoffpartikel, so liegt eine rein ohmsche Strom / Spannungscharakteristik vor, die neben dem spezifischen Widerstand des Füllstoffwerkstoffes auch durch den Übergangswiderstand zwischen den Partikeln bestimmt wird. Hierbei spielen Oberflächenschichten wie Oxidhäute oder andere Passivierungsschichten eine entscheidende Rolle. Haben die Füllstoffpartikel einen Abstand von weniger als ca. 10 nm, kann der Elektronentransport durch quantenmechanische Tunnelprozesse beschrieben werden [19,20]. Ist der Abstand der Füllstoffpartikel größer als 10 nm, wird der spezifische Widerstand des Verbundwerkstoffes durch den Widerstand der Polymerschicht zwischen den einzelnen Füllstoffpartikeln bestimmt. Bei einer statistischen Verteilung der Füllstoffpartikel im Verbundwerkstoff ergibt sich auch eine statistische Verteilung der Abstände der Füllstoffpartikel untereinander. Dadurch kommt es in der Regel zu einer Überlagerung der unterschiedlichen Transport-

mechanismen. Bei Verbundwerkstoffen mit hohem Füllstoffgehalt überwiegt das rein ohmsche Widerstandsverhalten durch den Kontakt der Füllstoffpartikel untereinander [21].

Die Perkolationsschwelle bei einer Kugelschüttung aus leitfähigen und isolierenden Kugeln liegt, unabhängig von der Packungsdichte, bei ca. 16 Vol.% (Volumen der leitfähigen Kugeln, bezogen auf das gesamte Volumen der Schüttung) [41]. In der Praxis werden bei Verbundwerkstoffen jedoch häufig geringere Perkolationsschwellen beobachtet, was auf eine nichtstatistische Verteilung der Füllstoffe oder auf ein Abweichen der Partikelform von der Kugelgestalt zurückgeführt werden kann. Bei faserförmigen Füllstoffen kann die Perkolationsschwelle je nach Verhältnis von Faserdurchmesser zu Faserlänge unter 1 Vol. % sinken [22-24].

Der Füllstoffgehalt bei mit Metallpulver gefüllten Verbundwerkstoffen liegt üblicherweise zwischen 50 und 80 Gew. %, bei mit Ruß gefüllten Verbundwerkstoffen zwischen 5 und 30 Gew. %. Da die Lage der Perkolationsschwelle zusätzlich von der Kombination Füllstoffwerkstoff / Matrixpolymer sowie der Verarbeitung beeinflußt wird, muß die Perkolationsschwelle für jede Werkstoffpaarung im Versuch bestimmt werden.

Um eine homogene, reproduzierbare Leitfähigkeit der Trägerplatte zu erzielen, sollte die eingesetzte Füllstoffkonzentration oberhalb der Perkolationsschwelle liegen, d.h. in dem Bereich der Perkulationskurve, bei dem eine Schwankung in der Füllstoffkonzentration nur einen geringen Einfluß auf die elektrischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffes hat.

### 2.1.2. Galvanisierbarkeit leitfähiger Verbundwerkstoffe

Bei einer außenstromgeführten galvanischen Metallabscheidung auf der Oberfläche von leitfähigen Verbundwerkstoffen startet, mikroskopisch betrachtet, die Metallabscheidung an den elektrisch leitfähigen Füllstoffpartikeln, die an der Oberfläche des Verbundwerkstoffes freiliegen und die gleichzeitig über einen zusammenhängenden Strompfad mit dem Elektrodenkontakt verbunden sind. Die Zahl der Galvanikstartpunkte wächst oberhalb der Perkolationsschwelle mit zunehmendem Füllstoffgehalt so lange an, bis an der Oberfläche die Füllstoffpartikel in einer dichten Packung nebeneinander angeordnet sind. Der dabei erreichbare Galvanikstartpunktabstand fällt bei annähernd runden Füllstoffpartikeln linear mit dem Partikeldurchmesser.

Bei schuppen- oder faserförmigen Füllstoffen kann es im Verlauf der Verarbeitung durch Schergefälle in der Formmasse zu einer Orientierung der Füllstoffe in Fließrichtung kommen, was zu einer Abnahme der Leitfähigkeit und der Galvanikstartpunktdichte senkrecht zur Fließrichtung an der Formstoffoberfläche führt. Für eine homogene Verteilung der Galvanikstartpunkte bei einem möglichst geringen Abstand der Startpunkte werden daher vorzugsweise Füllstoffe mit annähernd runden Primärteilen mit kleinem Durchmesser eingesetzt, bei einer hohen Konzentration der Füllstoffe.

Für eine fehlerfreie Galvanoformung von Mikrostrukturen sollte der mittlere Galvanikstartpunktabstand auf der Oberfläche der Trägerplatte, d.h. der Abscheideelektrode, geringer sein als die kleinsten lateralen Abmessungen der zu galvanisierenden Metallstruktur. Für die Reproduktion einer Metallstruktur, deren kleinste Abmessungen ca. 8 Mikrometer betragen, wird ein mittlerer Galvanikstartpunktabstand von weniger als 5 Mikrometer angestrebt.

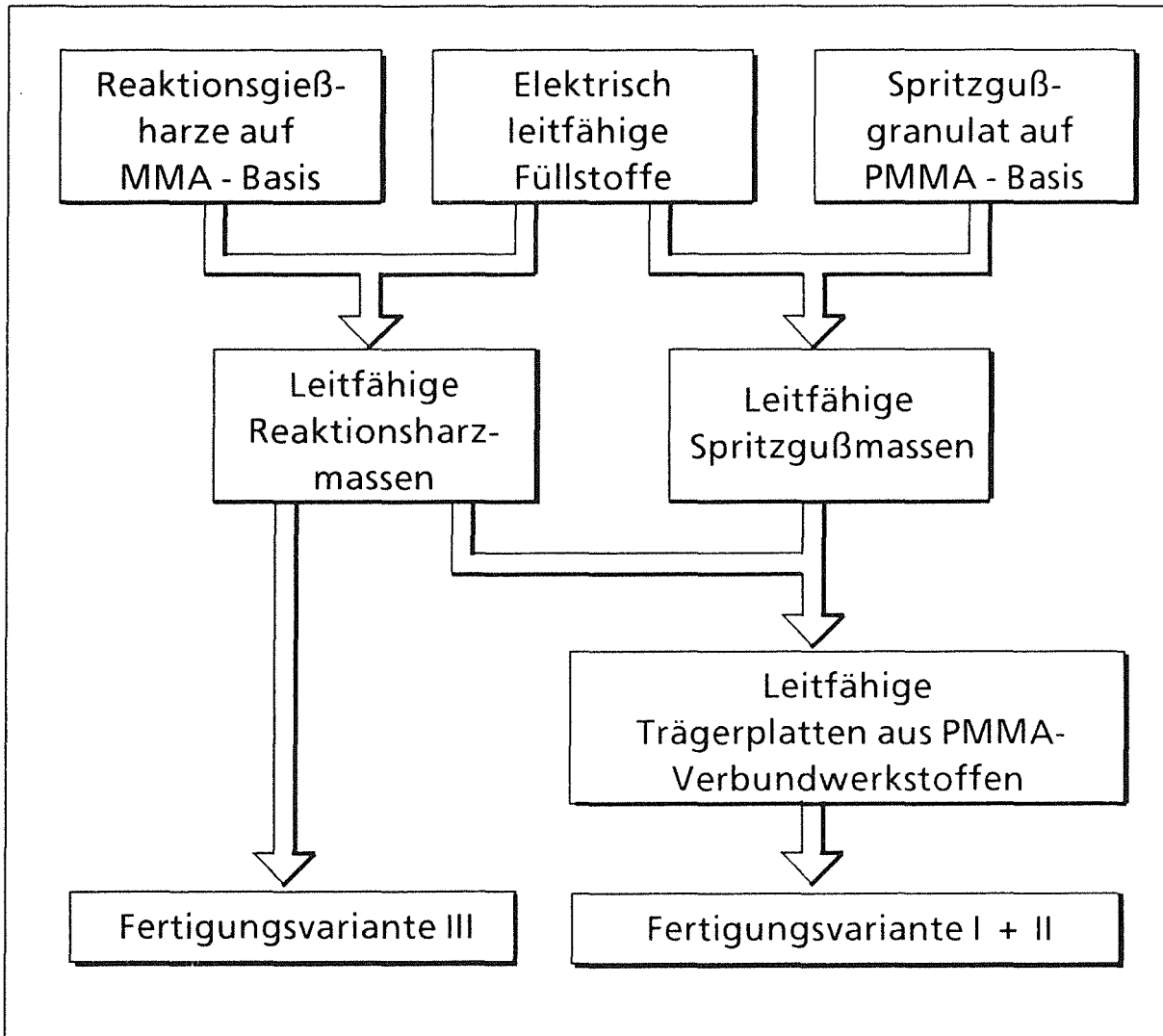
Die Stromdichten, mit denen bei der Galvanoformung von Mikrostrukturen aus Nickel, Gold oder Kupfer im LIGA-Verfahren üblicherweise gearbeitet wird, liegen zwischen 1 und 10 A/dm<sup>2</sup>. Der Strom fließt dabei durch den Trägerplattenwerkstoff, d.h. den Verbundwerkstoff, und führt je nach Durchgangswiderstand zu einer Erwärmung der Trägerplatte. Um einen Strukturverzug der Trägerplatte im Verlauf der Galvanoformung möglichst gering zu halten, wird angestrebt, die Verlustleistung im Verbundwerkstoff geringer als 0,1 W/cm<sup>3</sup> zu halten [25]. Der spezifische Widerstand der Verbundwerkstoffe sollte daher, je nach Stromdichte, kleiner als 10-1000 Ωcm sein.

### 2.1.3. Verarbeitung leitfähiger Verbundwerkstoffe

In dem Fertigungskonzept werden sowohl leitfähige Reaktionsharzmassen als auch separat gefertigte Trägerplatten aus leitfähigen Verbundwerkstoffen auf der Basis von PMMA eingesetzt. Ausgehend von MMA-Gießharzen und Spritzgußformmassen aus PMMA, zusammen mit elektrisch leitfähigen Füllstoffen, ergeben sich für die Formulierung von Harzmassen und für die Fertigung von Trägerplatten die in Abbildung 2.3 aufgezeigten Möglichkeiten.

Aus den Reaktionsgießharzen und den Füllstoffen können elektrisch leitfähige Reaktionsharzmassen formuliert werden, die entweder direkt in der Fertigungsvariante III eingesetzt werden oder die zur Fertigung von separaten





**Abb. 2.3:** Verarbeitungswege von leitfähigen Verbundwerkstoffen aus Reaktionsharzmassen und separat gefertigten Trägerplatten im Rahmen des Fertigungskonzeptes

Trägerplatten für die Fertigungsvariante I + II eingesetzt werden. Einen zweiten Weg bieten PMMA-Spritzgußformmassen, in die auf thermoplastischem Weg Füllstoffe eingearbeitet werden und die wiederum zu separaten Trägerplatten weiterverarbeitet werden können.

Bei Reaktionsharzmassen, die mit Leitfähigkeitsruß oder Metallpulver gefüllt sind, wird eine Beeinflussung der Aushärtungsreaktion durch den Füllstoff beobachtet. Da eine unvollständige Aushärtung eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der Verbundwerkstoffe zur Folge hat, muß bei den Reaktionsharzmassen die Zusammensetzung daher hinsichtlich hoher Reaktionsumsätze optimiert werden.

Um zu homogen leitfähigen Werkstoffen zu gelangen, müssen Verbundwerkstoffe mit hohen Füllstoffkonzentrationen formuliert werden. Dazu müssen

für die einzelnen Füllstoffe, Reaktionsharzmassen und Formmassen die jeweiligen Grenzkonzentrationen an Füllstoff ermittelt werden, die sich in Verbundwerkstoffe einarbeiten lassen, ohne daß sich die mechanischen und thermischen Eigenschaften der Verbundwerkstoffe soweit verschlechtern, daß sie nicht mehr für den Reproduktionsprozeß geeignet sind. Zur Beurteilung der Verbundwerkstoffe müssen daher, außer den elektrischen Eigenschaften, auch die charakteristischen thermischen und mechanischen Eigenschaften bestimmt werden.

## **2.2. Verbindung von Mikrostrukturen und Trägerplatte**

Bei der Kunststoffabformung mit MMA - Reaktionsgießharzen werden interne Formtrennmittel eingesetzt, die die Haftung des ausgehärteten Reaktionsformstoffes gegenüber der metallischen Formeinsatzoberfläche soweit herabsetzen, daß die Kunststoffmikrostrukturen ohne Beschädigung aus dem Formnest entformt werden können. Um die dabei auftretenden Entformungskräfte von der Trägerplatte auf die Mikrostrukturen übertragen zu können, müssen die elektrisch isolierenden Mikrostrukturen haftfest mit der elektrisch leitfähigen Kunststoffträgerplatte verbunden sein. Um zwischen dem Polymer der Mikrostrukturen und dem Polymer der Trägerplatte eine haftfeste, stoffschlüssige Verbindung aufbauen zu können, muß es im molekularen Bereich zur Ausbildung von Nebervalenz-Wechselwirkungen der Kettensegmente untereinander und gegebenenfalls zu mechanisch wirkenden Verschlaufungen, sogenannten "Entanglements" zwischen den Polymerketten der beiden Formstoffe kommen.

### **2.2.1. Verbundbildung im Verlauf einer Polymerisation**

Bei der Verbundbildung zwischen PMMA-Reaktionsharzen und PMMA-Formstoffen im Verlauf einer Polymerisation handelt es sich um einen Reaktionsklebprozeß in Verbindung mit einem Diffusionsprozeß.

Das Reaktionsharz bildet vor der Polymerisation eine Lösung aus Polymethylmethacrylat in Methylmethacrylat. Beim Kontakt des Reaktionsharzes mit dem Formstoff kommt es zur Diffusion freier Methylmethacrylatmoleküle aus dem Reaktionsharz in die Oberfläche des Polymeren. Die Moleküle lagern sich dabei an die Polymerketten an und führen je nach Molekulargewicht des Polymeren zu einem Anquellen oder Auflösen (Solvatation) der Oberfläche.

Untersuchungen an anderen Kunststoff / Lösungsmittelsystemen zeigen, daß der Auflöseprozeß von der festen zur flüssigen Phase über eine Quellzone verläuft [26]. Die Dicke der Quellzone wird durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Lösemittels in die Polymeroberfläche und durch die Auflösegeschwindigkeit des Polymeren an der Grenzfläche der Quellzone zum Lösungsmittel hin bestimmt.

Bei dem Reaktionsklebprozeß werden im Verlauf der Aushärtung aus dem Monomer neue Polymerketten aufgebaut, wodurch die Konzentration an freien Monomermolekülen abnimmt. Der Auflösevorgang in der Grenzfläche des zu verklebenden Formstoffes verlangsamt sich dadurch mit zunehmendem Reaktionsumsatz und endet, wenn die Aushärtung abgeschlossen ist. Nach dem Aushärten des Reaktionsharzes sind die beiden Formstoffe stoffschlüssig über die gemeinsame Quellzone miteinander verbunden.

Der Quellvorgang verhindert die Ausbildung einer deutlichen Grenze zwischen dem zu verklebenden Reaktionsformstoff und dem neu gebildeten Formstoff. Um einen definierten Übergang vom leitfähigen Formstoff der Trägerplatte zum isolierenden Formstoff der Mikrostrukturen zu erreichen, muß die Ausdehnung der Quellzone im Verlauf des Reaktionsklebprozesses möglichst gering gehalten werden. Beim Einsatz von MMA - Reaktionsharzmassen in Verbindung mit PMMA kann dies durch eine Verbesserung der Lösungsmittelbeständigkeit des Polymeren gegenüber dem Monomeren, z.B. durch die Verringerung des "Freien Volumens" des Formstoffes durch Tempern [27] oder durch die Variation der Trennmittelzusätze im PMMA, erreicht werden. Darüber hinaus kann der Quellvorgang durch eine Veränderung der Reaktionsharzmassen beeinflusst werden, indem als Monomer für die Reaktionsharzmassen Methacrylsäureester eingesetzt werden, die gegenüber den jeweiligen Formstoffen nur schwache Wechselwirkungen zeigen.

### 2.2.2. Verbundbildung im Verlauf einer Wärmebehandlung

Bei der Verbundbildung zwischen zwei unvernetzten Polymethylmethacrylat-Formstoffen oberhalb der Glasübergangstemperatur der Formstoffe handelt es sich um einen Schweißvorgang, wobei die Haftfestigkeit der Verschweißung im wesentlichen abhängt von der Fügetemperatur, dem Fügedruck und der Fügezeit [27]. Die Haftung wird hierbei auf eine Autoadhäsion der Polymere und eine Diffusion der Polymerketten in der Grenzfläche der Formstoffe zurückgeführt, in Verbindung mit einem Schmelzefluß in der Schweißnaht [28].

Ein ausgeprägter Schmelzefluß wird bei unvernetztem PMMA bei Schweißtemperaturen von mehr als 60 K oberhalb der Glasübergangstemperatur beobachtet. Der Schmelzefluß führt zu einer Schweißnahtfestigkeit, die im Bereich der Kohäsionsfestigkeit der Polymere liegt. Bei Schweißtemperaturen von ca. 15 K oberhalb der Glasübergangstemperatur wird kein ausgeprägter Schmelzefluß beobachtet, die Kurzzeitfestigkeiten liegen jedoch auch hier im Bereich der Kohäsionsfestigkeit, wie Untersuchungen zur Reißausbreitung zeigen [29]. Die Bindefestigkeit wird hier auf die Diffusion von Polymerketten in der Grenzfläche zwischen den Polymeren zurückgeführt, wobei die erzielbare Festigkeit von der Eindringtiefe der Ketten in die Polymeroberfläche abhängt. Die Eindringtiefe wird dabei bestimmt durch den Diffusionskoeffizienten der Makromoleküle und die zur Verfügung stehende Diffusionszeit. Der Diffusionskoeffizient hängt wiederum im wesentlichen von der Fügetemperatur ab. Da der Diffusionsprozeß unabhängig vom Druck verläuft, bei vielen Polymeren jedoch im Bereich niedriger Fügetemperaturen eine Abhängigkeit der Schweißnahtfestigkeit vom Fügedruck beobachtet wird, wird ein Teil der Schweißnahtfestigkeit auf die spontane Ausbildung von Nebervalenzkräften zwischen den Makromolekülen (Autoadhäsion) zurückgeführt [30]. Die Untersuchungen zeigen außerdem, daß nach Fügezeiten von ca. 30 min. keine wesentliche Verbesserung der Schweißnahtfestigkeit erzielt wird.

Beim Verschweißen der Mikrostrukturen mit der Trägerplatte soll ein vollständiger Kontakt der Formstoffe am Strukturgrund erzielt werden, wobei der Übergang zwischen dem isolierenden und dem leitfähigen Formstoff nicht ungleichmäßig verschoben werden darf. Für den Verbundbildungsprozeß eignen sich daher Fügetemperaturen von ca. 10 K bis 40 K oberhalb der Glasübergangstemperatur, bei denen der PMMA-Formstoff im viskoelastischen Zustand vorliegt, aber noch keinen ausgeprägten Schmelzefluß zeigt. Für eine möglichst geringe

Beanspruchung der Mikrostrukturbereiche der Formeinsätze werden hierbei kleine Fügepressungen angestrebt.

### 2.3. Problemstellungen bei der Abformung mit unterschiedlichen Kunststoffen

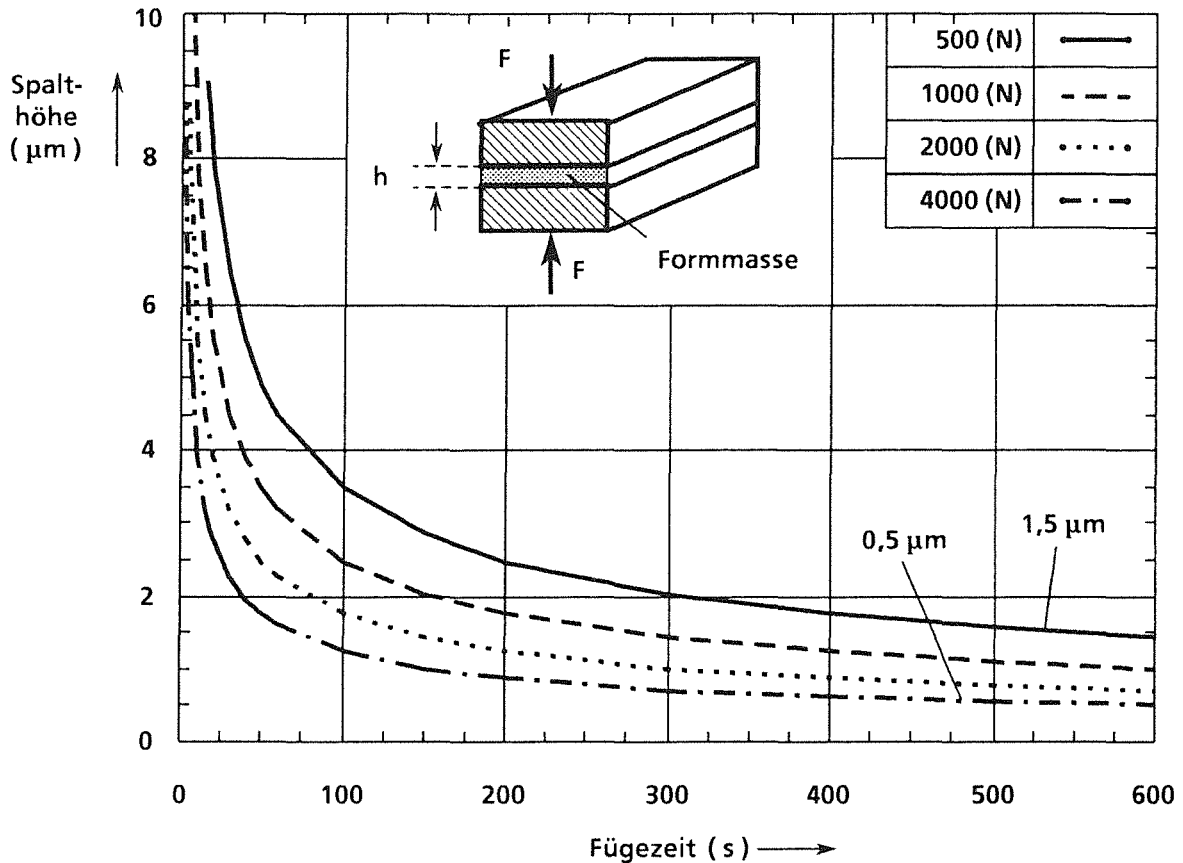
Für die Fertigung von Mikrostrukturen aus Metall durch Abformung und Galvanoformung müssen im Abformungsprozeß elektrisch isolierende Kunststoffstrukturen auf der Oberfläche von elektrisch leitfähigen Kunststoffträgerplatten maßhaltig abgeformt werden. Für eine fehlerfreie Galvanoformung müssen die Strukturen an den Seitenflächen bis zum Strukturgrund elektrisch isolierend und an der Oberfläche der Trägerplatte frei von isolierenden Formstoffrückständen sein. Der exakte Schichtaufbau der Formteile hängt vom Fließverhalten der Reaktionsharzmassen beim Befüllen und Verdrängen, vom Reaktionsschwund der Harzmasse beim Aushärten und von Quell- bzw. Fließvorgängen beim Überschichten ab. Die Maßhaltigkeit und Strukturtreue der Metallstrukturen im Vergleich zur Formnestgeometrie wird dabei im wesentlichen von der Dimensionsstabilität des Formteilaufbaues bestimmt. Im folgenden werden diese Probleme allgemein und am Beispiel der Abformung von Wabenprismenstrukturen erörtert, die zur Reproduktion von metallischen Wabennetzstrukturen abgeformt werden sollen.

#### 2.3.1 Verdrängen überschüssiger Reaktionsharzmasse

Um überschüssige Formmasse von der Stirnseite eines Formeinsatzes zu verdrängen, wird in den drei Fertigungsverfahren entweder eine Abdeckvorrichtung oder direkt die Trägerplatte aus leitfähigem Formstoff auf den mit Reaktionsharzmasse befüllten Formeinsatz aufgepreßt (vgl. Abb. 2.1). Zwischen der Abdeckung und der Formeinsatzstirnfläche stellt sich beim Verdrängen in der Formmasse eine ebene Spaltströmung ein. Vor dem Aushärten der Reaktionsharzmasse zu Formstoff kann die Spalthöhe mit dem Modell eines Flüssigkeitsfilmes zwischen zwei ebenen Platten beschrieben werden. Unter der Voraussetzung einer konstanten Viskosität ( $\eta$ ) der Reaktionsharzmassen läßt sich die Spalthöhe ( $h$ ,  $h_0$  = Ausgangsspalthöhe) als Funktion der Fügezeit ( $t$ ) und Fügekraft ( $F$ ) mit der Formel

$$h = \left( \frac{1}{\frac{2 F t}{3 \eta l^3 b} + \frac{1}{h_0^2}} \right)^{0.5}$$

berechnen [31]. Für eine Plattenfläche ( $l$  = Länge,  $b$  = Breite) von ca.  $64 \times 14 \text{ mm}^2$  (= Formeinsatzstirnfläche) und eine Formmassenviskosität von  $3 \text{ Pas}$  (= Methacrylatgießharz mit  $30 \text{ Gew. \%}$  Polymer,  $M_w$   $110.000$  bei  $20^\circ\text{C}$ ) ist in Abbildung 2.4 die berechnete Spalthöhe für vier Fügekräfte über der Fügezeit aufgetragen.



**Abb. 2.4:** Berechneter Abstand (Spalthöhe) zwischen der Formeinsatzstirnfläche und einer ebenen Abdeckvorrichtung im Verlauf eines Fügevorganges als Funktion der Fügezeit bei konstanter Formmassenviskosität für vier unterschiedliche Fügekräfte  $F$

Wie der Darstellung zu entnehmen ist, nimmt die Spalthöhe zu Beginn des Fügevorganges rasch ab, nach einer Fügezeit von ca. 300 Sekunden wird bereits eine Spalthöhe von weniger als  $2 \mu\text{m}$  erreicht. Mit zunehmender Fügezeit verringert sich die Spalthöhe nur noch geringfügig. Für lange Fügezeiten hängt die Spalthöhe in erster Linie von der Fügekraft ab. Bei einer Fügezeit von 600 Sekunden wird bei einer Fügekraft von  $500 \text{ N}$  eine Spalthöhe von ca.  $1,4 \mu\text{m}$ , bei  $4000 \text{ N}$  eine Spalthöhe von ca.  $0,5 \mu\text{m}$  erreicht.

Bei einer Rauhtiefe ( $R_t$ ) der Formeinsatzstirnflächen zwischen  $0,07$  und  $7 \mu\text{m}$ , je nach Herstellungsverfahren des Formeinsatzes, kann bei hohen Fügekräften und

großer Oberflächenrauhtiefe ein Kontakt zwischen der Abdeckung und der Formeinsatzstirnfläche über die Unebenheiten der Oberfläche erreicht werden. Bei kleinen Rauhtiefen oder niedriger Fügekraft bleibt auf der Formeinsatzstirnfläche ein geschlossener Film aus Formmasse zurück, der nach dem Aushärten zu einer isolierenden Formstoffschicht am Strukturgrund auf der Oberfläche der leitfähigen Trägerplatte führen kann.

Für die Entwicklung eines reproduzierbaren Prozesses zum Verdrängen überschüssiger Reaktionsharzmasse sollte daher bei langen Fügezeiten die Fügekraft variiert werden, vorzugsweise bei Formeinsätzen mit hoher Oberflächenrauhtiefe der Stirnfläche.

### 2.3.2. Einfluß des Reaktionsschwundes auf das Befüllen von Formnestern

Die zur Abformung der Mikrostrukturen verwendeten MMA - Gießharze zeigen im Verlauf der Polymerisation des reinen Methylmethacrylates einen Reaktionsschwund von 21 Vol. %. Je nach Polymergehalt des Gießharzsystems verringert sich der Reaktionsschwund. Durch den Reaktionsschwund der Harzmasse in den Formnestern kann im Verlauf der Aushärtung Reaktionsharzmasse aus dem Restfilm, der nach dem Verdrängen überschüssiger Harzmasse auf der Stirnfläche der Form zurückbleibt (vgl. Abschnitt 2.3.1.), in die Formnester nachgedrückt werden. Ist das Volumen des Restfilmes kleiner als das Schwundvolumen der Reaktionsharzmasse in den Formnestern und im Restfilm, besteht prinzipiell die Möglichkeit, die Reaktionsharzmasse vollständig von der Stirnfläche des Formeinsatzes in die Formnester zu verdrängen. Der Befüllzustand der Formnester nach dem Aushärten der Formmasse wird dann von der Flexibilität der verwendeten Abdeckplatte bestimmt. Ist die Abdeckplatte zu steif, um in die Formnester nachzufließen, werden die Formnester verschlossen, sobald die Abdeckplatte auf der Stirnseite der Form aufliegt. Der restliche Reaktionsschwund führt anschließend zu Schwundblasen in den Formnestern. Ist die Abdeckplatte jedoch nachgiebig genug, um sich unter dem Anpressdruck zu verformen, kann sie zum Teil in die Formnester nachfließen und so die Entstehung von Schwundblasen vermeiden. Die Formstoffoberfläche liegt danach tiefer als die Oberfläche des Formeinsatzes.

### 2.3.3. Einfluß von Quellungsvorgängen

In der Fertigungsvariante I wird eine Trägerplatte aus elektrisch leitfähigem PMMA-Verbundwerkstoff direkt auf den mit MMA-Reaktionsharzmasse

befüllten Formeinsatz aufgepresst. Wie bereits in Abschnitt 2.2.1 beschrieben, kann es beim Kontakt des PMMA-Formstoffes mit dem Monomer der Reaktionsharzmasse zu einem Anquellen der Trägerplattenoberfläche kommen. Die mit dem Quellvorgang verbundene Volumenzunahme in der Grenzschicht hat bei Verbundwerkstoffen zur Folge, daß der Abstand zwischen den Füllstoffpartikeln in der Quellschicht zunimmt. Dadurch können die elektrischen Eigenschaften der Trägerplatte so weit verschlechtert werden, daß nach dem Aushärten der Reaktionsharzmasse die Oberfläche der Verbundwerkstoffe nicht mehr galvanisierbar ist, da die Perkolationsschwelle an der Oberfläche unterschritten wurde.

Im Gegensatz zur Fertigungsvariante I wird in der Fertigungsvariante III auf die mit PMMA-Formstoff befüllten Formnester eine elektrisch leitfähige MMA -Reaktionsharzmasse aufgetragen, die zu leitfähigen Trägerplatten ausgehärtet wird. Hierbei kann es ebenfalls zu Quellerscheinungen kommen, in der Gestalt, daß der Formstoff aus den Mikrostrukturbereichen herausquillt und die leitfähige Reaktionsharzmasse von der Stirnseite der Form zurückdrängt. Für die beiden Fertigungsvarianten I + III müssen daher Formstoff / Reaktionsharzmasse - Kombinationen eingesetzt werden, die möglichst keine Quellerscheinungen in der Grenzfläche hervorrufen.

#### 2.3.4. Thermische Spannungen in Formteilen aus Kunststoff

Im dem neuen Abformkonzept werden in allen drei Varianten in der zweiten Abformungsstufe die Trägerplattenmaterialien oberhalb der Glasübergangstemperatur ( $T_G$ ) ausgehärtet oder verschweißt, wobei die Formstoffe im viskoelastischen Zustand vorliegen. Im Verlauf des Abkühlvorganges werden, um eine Verfestigung der Formstoffe zu erreichen, die Glasübergangstemperatur und die Erweichungstemperatur ( $T_B$ ) unterschritten, wobei die Polymere in den Glaszustand übergehen. Beim weiteren Abkühlen kommt es zwischen der Erweichungstemperatur bzw. Verfestigungstemperatur und der Entformungstemperatur zum Aufbau von thermischen Spannungen in der Kunststoffträgerplatte, da die thermische Längenausdehnung der Trägerplatte über die formschlüssige Verbindung der Mikrostrukturen zum Formeinsatz behindert wird. Die thermischen Spannungen in der Trägerplatte verursachen so ein Aufschwinden des Formteiles auf das Formnest. Beim Entformen wird diesem Spannungszustand zusätzlich die Zugbeanspruchung in Entformungsrichtung überlagert, wobei die erforderliche Entformungskraft wiederum vom Aufschwinden des Formteiles auf



das Formnest abhängt. Beim Entformen werden die thermischen Spannungen freigesetzt, was eine Kontraktion des Formteiles zur Folge hat.

Um die Größenordnungen der thermischen Spannungen abzuschätzen, kann man im Vergleich dazu die thermische Spannung in einem stabförmigen Bauteil, bei dem die Wärmeausdehnung verhindert wird, wie folgt berechnen:

$$\sigma_{th} = E_{(T_E, T_B)} \cdot \alpha_{(T_E, T_B)} \cdot (T_B - T_E)$$

$T_B$  = Temperatur zu Beginn des Erweichungsbereiches

$T_E$  = Entformungstemperatur

$\alpha_{(T_E, T_B)}$  = Thermischer Längenausdehnungskoeffizient zwischen  $T_B$ ,  $T_E$

$E_{(T_E, T_B)}$  = Elastizitätsmodul zwischen  $T_B$ ,  $T_E$

Für die Berechnung müssen der Elastizitätsmodul und der Ausdehnungskoeffizient in dem Temperaturbereich zwischen der Erweichungstemperatur und der Entformungstemperatur bestimmt werden. Die damit berechenbare thermische Spannung erlaubt einen Vergleich der Spannungszustände in Formteilen aus unterschiedlichen Verbundwerkstoffen, die unter gleichbleibenden Prozessbedingungen hergestellt worden sind.

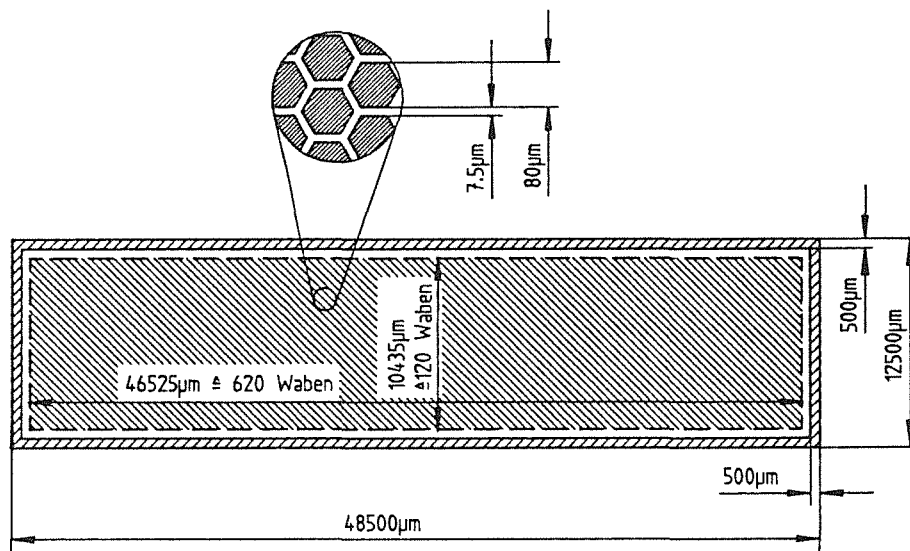
Um niedrige Entformungskräfte und kleine Maßabweichungen infolge der Kontraktion der Formteile zu erreichen, sollte der thermische Ausdehnungskoeffizient der Trägerplatte daher möglichst gering sein, oder der Aufschumpfprozeß muß durch einen geeigneten Formteilaufbau kompensiert werden.

### 3. Versuchsanordnung und Durchführung

#### 3.1. Laboranlagen zur Mikrostrukturabformung

##### 3.1.1. Formeinsätze zur Abformung von Wabenprismenstrukturen

Als formgebende Werkzeuge für den Abformungsprozeß wurden aus drei primären, röntgenlithographisch erzeugten Wabenprismenstrukturen durch Galvanoformung drei Formeinsätze aus Nickel gefertigt (vgl. [8,33]). Der strukturierte Bereich der Formeinsätze setzt sich aus insgesamt 74400 wabenförmigen Formnestern zusammen, die ein rechteckiges Metallnetz bilden, das von einem 500 µm breiten Rand umschlossen wird. Abbildung 3.1. zeigt den



**Abb. 3.1:** CAD-Entwurf der Wabenstrukturen der Formeinsätze. Der mikrostrukturierte Bereich des Wabenfeldes umfaßt 74400 Einzelstrukturen mit einem Innendurchmesser von 80 µm und einem Abstand der Strukturen von 7,5 µm.

CAD-Entwurf der Strukturen. Die schraffiert gezeichneten Flächen stellen die tiefer liegenden Bereiche der Formnester dar. Die Wabenstrukturen zeichnen sich durch einen Innendurchmesser von 80 µm aus, wobei der Abstand zwischen den einzelnen Strukturen 7,5 µm beträgt.

Die Formeinsätze unterscheiden sich in der Tiefe und damit im Aspektverhältnis der Formnester sowie in der Größe der Formnestoberflächen. Darüber hinaus wurden die Primärstrukturen auf unterschiedlichen Substraten hergestellt, die eine unterschiedliche Rauigkeit der Stirnflächen der Formeinsätze ermöglichen. In Tabelle 3.1. sind die charakteristischen Kenngrößen der Formeinsätze zusammenfassend dargestellt.

Formeinsatz *):	A	B	C
Formnesttiefe (µm)	100	125	180
Aspektverhältnis (Formnesttiefe/Stegbreite)	12,5	15,6	22,5
Formnestoberfläche (mm <sup>2</sup> )	2521	3031	4125
Stirnflächenrautiefe Mittenrauhwert R <sub>a</sub> (µm):	0,19	1,35	0,01
Max. Rautiefe R <sub>t</sub> (µm):	0,9	7,2	0,07
Länge Formnest (µm): Soll-Wert : 46.525 µm	46.510 (-15)	46.498 (-27)	46.482 (-43)
Breite Formnest (µm): Soll-Wert : 10.435 µm	10.428 (-7)	10.430 (-5)	10.434 (-1)

\*) Laborbezeichnung: A = Nr. 32, B = Nr. 391, C = Nr. 251

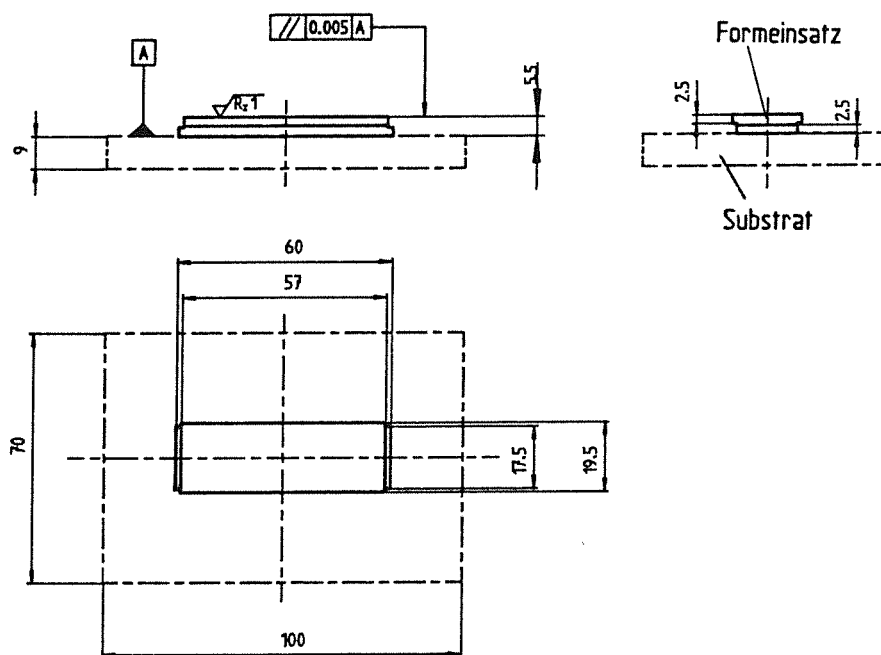
**Tab. 3.1:** Charakteristische Kenngrößen der Wabenformeinsätze, die zur Abformung von Wabenprismenstrukturen angefertigt wurden.

Die durch Röntgentiefenlithographie gefertigten Primärstrukturen der Formeinsätze **A** und **B** wurden auf einem Kupfersubstrat hergestellt, dessen Oberfläche geläppt wurde, um eine gute Haftung der Resiststrukturen zu erzielen. Die Primärstrukturen des Formeinsatzes **C** wurden im Gegensatz dazu auf einem poliergefrästen Kupfersubstrat, mit einer Titanoxid-Haftschiicht, aufgebaut [4].

Bei der Galvanofornung der Formeinsätze wurden die Proben verschalt, wobei die Substratoberfläche mit einem 6 mm hohen Rahmen, um die Primärstrukturen herum, auf eine Fläche von 60x20mm<sup>2</sup> begrenzt wurde. Innerhalb des Rahmens wurde bei den Formeinsätzen **A** und **B** direkt auf der Oberfläche des geläppten Kupfersubstrates Nickel als Formeinsatzwerkstoff aufgalvanisiert. Bei dem Formeinsatz **C** wurde am Strukturgrund zuerst eine 4 µm dicke Zwischenschicht aus Kupfer abgeschieden, die in der Endbearbeitung selektiv, d.h. ohne Angriff des Nickels, durch Ätzen entfernt werden kann, um Rückstände der

Titanoxidhaftschrift auf der Stirnfläche des Formeinsatzes zu verhindern und um mögliche Unterplattierungen zu beseitigen. Um ein gleichmäßiges Aufwachsen der Kupferschicht zu erreichen, wurde direkt auf die oxidierte Titanschicht zuerst eine  $0,5 \mu\text{m}$  dicke Nickelschicht abgeschieden, die wiederum mit einer  $0,5 \mu\text{m}$  dicken Goldschicht versiegelt wurde, um eine unkontrollierte autokatalytische Abscheidung von Kupfer auf der Nickelschicht zu verhindern. Auf dem Zwischenschichtaufbau wurde anschließend Nickel als Formeinsatzwerkstoff abgeschieden.

Bei allen drei Formeinsätzen wurde innerhalb des Rahmens ein massiver, ca. 6mm hoher Nickelblock aufgalvanisiert. Die Abscheidezeit im Nickelsulfamat-elektrolyten betrug jeweils ca. 500h, bei einer Stromdichte von  $1 \text{ A/dm}^2$ .



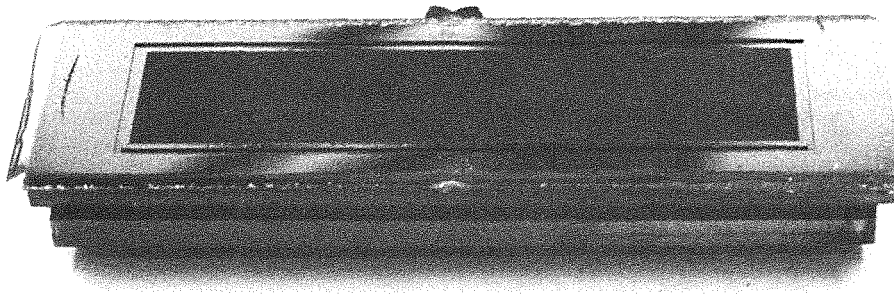
**Abb. 3.2. :** Außenabmessungen der Formeinsätze. Nach der Galvanoformung werden die Außenkontur durch Drahterodieren und Feinschleifen aus dem Nickelblock gearbeitet. Der Formeinsatz wird dabei auf der Substratplatte bearbeitet.

Nach der Galvanoformung wurden die in Abbildung 3.2. dargestellten Außenabmessungen der Formeinsätze durch Drahterodieren hergestellt. Nach dem Drahterodieren wurden die Oberflächen, d.h. die Rückseiten der Formeinsätze, durch Feinschleifen parallel zur Substratoberfläche ausgerichtet.

In der Endbearbeitung wurden die Formeinsätze **A** und **B** durch das selektive Ätzen der Kupfersubstratplatte freigelegt. Der Formeinsatz **C** wurde mechanisch von der Substratplatte abgehoben, wobei der Trennvorgang sowohl zwischen

der Titanoxid/Nickelschicht als auch zwischen der Nickel/Goldschicht stattgefunden hat. Die nach dem Trennvorgang zurückgebliebenen Schichten wurden durch das selektive Ätzen der Kupferzwischenschicht von der Stirnfläche der Form entfernt.

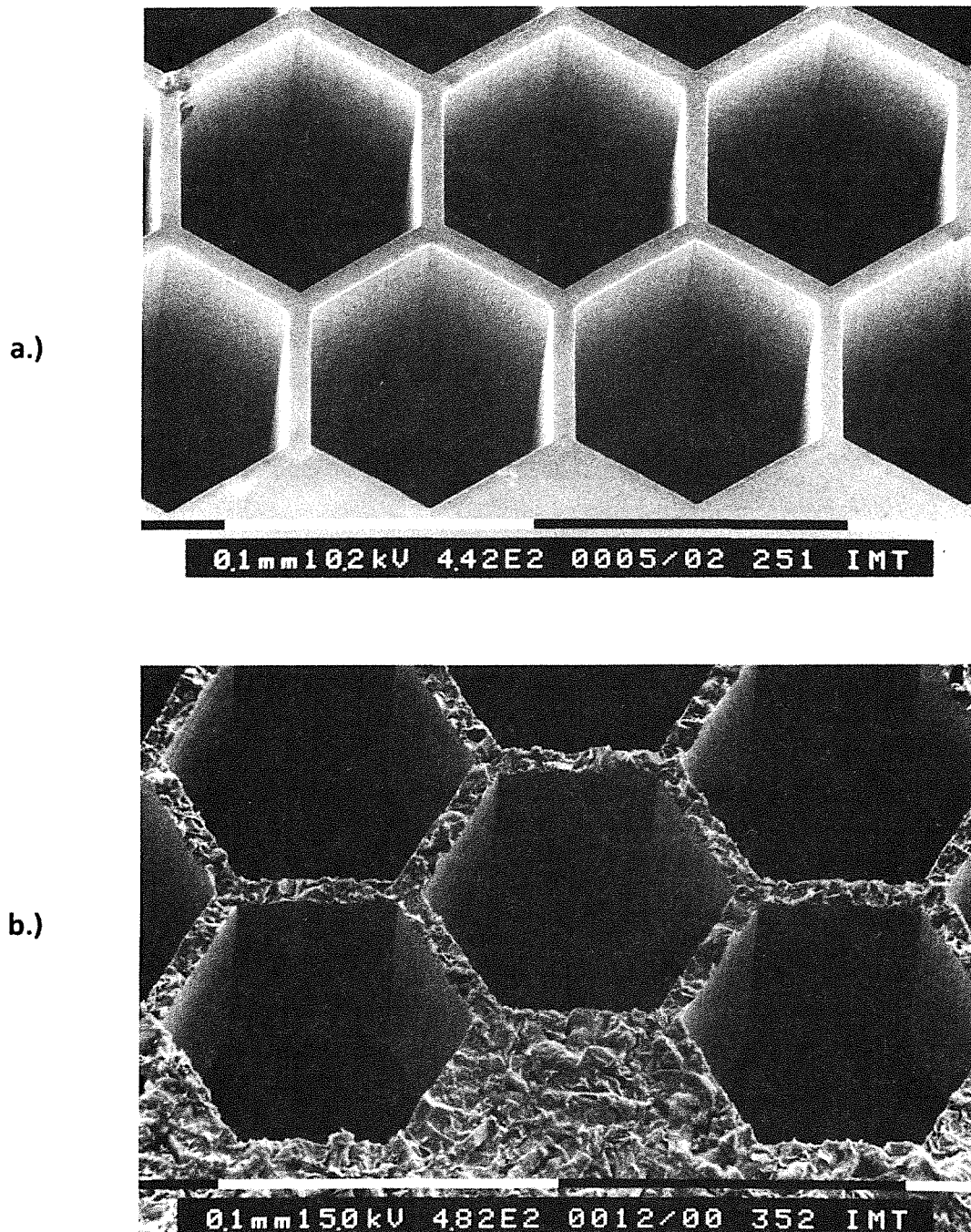
Abbildung 3.3. zeigt den Formeinsatz C nach der Endbearbeitung und dem Entfernen der Resiststrukturen. Der mikrostrukturierte Bereich des Formnestes in der Mitte der Stirnfläche ( dunkler Bereich ) liegt vertieft und wird von einem ca. 3,5 mm breiten Dichtrand umgeben. Abbildung 3.4.a.) und b.) zeigen jeweils eine



**Abb. 3.3:** Fotografie des Nickelformeinsatzes C nach der Endbearbeitung. Das Formnest liegt vertieft in der Stirnfläche des Formeinsatzes. Der ca. 3,5 mm breite, umlaufende Rand dient als Dichtfläche.

rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Randbereiche von Formeinsatz B und C. In Bild a.) ist die Schmalseite des Wabenfeldes zu sehen und in Bild b.) die Längsseite. Auf den Bildern sind deutlich die unterschiedlichen Rauhtiefen der Stirnflächen der Formeinsätze zu erkennen, die von den unterschiedlichen Substraten der Primärstrukturen herrühren. Die Formeinsätze A und B, die auf einem geläppten Substrat aufgebaut wurden, haben eine maximale Oberflächenrauhtiefe  $R_t$  von 0,9 bzw. 7,2  $\mu\text{m}$ . Der Formeinsatz C, der auf einem poliergefrästen Substrat mit Titanoxidhaftschiicht aufgebaut wurde, hat dagegen nur eine Rauhtiefe  $R_t$  von 0,07 $\mu\text{m}$ .

Im Verlauf des gesamten Fertigungsprozesses zur Herstellung der Formeinsätze beobachtet man eine Maßabweichung zwischen Formnestgeometrie (Länge,Breite) und CAD-Entwurf von weniger als 0,9 ‰, bei einer mittleren Stegbreite der Wabenstrukturen von  $8,1 \pm 0,2 \mu\text{m}$  im Gegensatz zu ursprünglich 7,5  $\mu\text{m}$  im Entwurf (vgl. Tabelle 3.1).



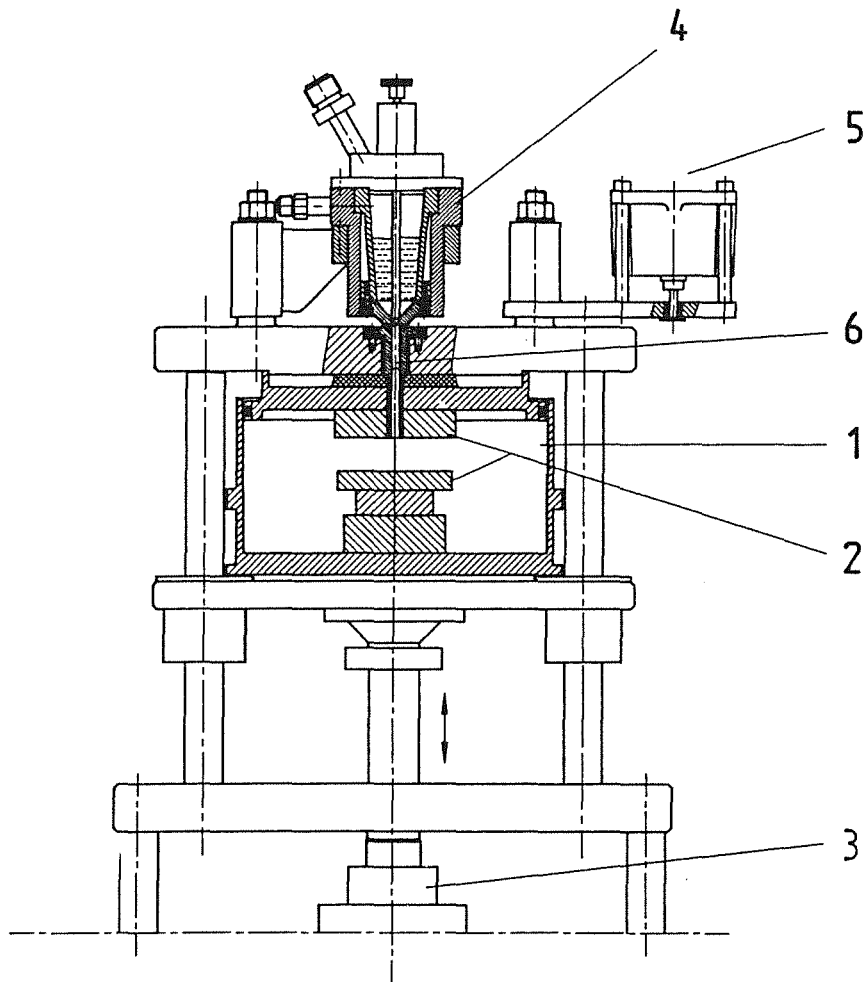
**Abb. 3.4:** REM-Aufnahme der Randbereiche der Wabenstrukturen von Formeinsatz B + C. Die Formnester haben einen Innenkreisdurchmesser von ca.  $80\ \mu\text{m}$  und eine Stegbreite von ca.  $8\ \mu\text{m}$ .

a.) Aufnahme von der Schmalseite des Formeinsatzes C. Die maximale Rauhtiefe der Oberfläche beträgt  $0,07\ \mu\text{m}$ .

b.) Aufnahme von der Längsseite des Formeinsatzes B. Die maximale Rauhtiefe der auf dem geläpften Substrat aufgewachsenen Oberfläche beträgt  $7,2\ \mu\text{m}$ .

### 3.1.2. Abformungsapparatur und Werkzeuge

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Abformungsversuche wurden an einer Vakuum-Reaktionsgießanlage durchgeführt, deren Aufbau in Abbildung 3.5 schematisch dargestellt ist [8]. Die Anlage umfaßt im wesentlichen eine



**Abb. 3.5:** Aufbau der Reaktionsgießanlage zur Abformung von Kunststoffmikrostrukturen

Vakuumkammer (1); einen oberen und unteren Werkzeugkörper (2); eine Schließeinheit (3), mit der Vakuumkammer und Werkzeug geschlossen werden können; sowie ein Befüllsystem, bestehend aus einem Arbeitsbehälter (4) für Reaktionsharzmassen, einem Nachdruckzylinder (5) und einem Anzugskanalsystem (6).

Zum Werkzeugwechsel wird die Vakuumkammer durch Zurückfahren der Schließeinheit vollständig geöffnet. In Abbildung 3.5. ist die Abformungsapparatur mit bereits geschlossener Vakuumkammer, aber noch geöffnetem

Werkzeug dargestellt. In dieser Position können das Werkzeug und das Angußkanalsystem evakuiert werden. Durch weiteres Zufahren der Vakuunkammer wird der Werkzeugkörper geschlossen. Im Arbeitsbehälter befindliche Reaktionsharzmasse kann in dieser Stellung über das Angußkanalsystem in das Werkzeug eingespritzt werden. Durch eine Druckbeaufschlagung der Reaktionsharzmasse im Arbeitsbehälter mit Stickstoff können dabei Drücke bis zu 3 MPa erzielt werden. Sollen höhere Nachdrücke realisiert werden, wird der Nachdruckzylinder eingesetzt, der anstelle des Arbeitsbehälters über den Angießkanal geschwenkt werden kann. Mit dem Nachdruckzylinder werden durch Einpressen eines Zylinderstiftes in den Angußkanal Nachdrücke bis zu 30 MPa erzielt.

Zum Aushärten oder Verschweißen von Reaktionsharzmassen oder Formstoffen kann der Werkzeugkörper über ein Ölbad thermostatisiert werden. Durch eine unterschiedliche Strömungsführung in dem Kanalsystem des Werkzeuges können innerhalb des Werkzeugkörpers unterschiedliche Temperaturgradienten realisiert werden. Die Werkzeugschließkräfte können im Abformversuch über die hydraulische Schließeinheit von 0 bis zu 50 kN variiert werden.

Zum Entformen wird die Vakuunkammer mit 0,3 MPa Überdruck beaufschlagt, was einer maximalen Formöffnungskraft von 7500 N entspricht. Durch das Zurückfahren der Schließeinheit gegen den Kammerdruck kann der Werkzeugkörper so ruckfrei geöffnet werden.

Im Verlauf des Abformversuches werden die Werkzeugschließkraft, der Formmassedruck, die Werkzeugtemperaturen, die Formöffnungsbewegung sowie die Entformkraft zeitsynchron über einen Schreiber mit 8 Kanälen aufgezeichnet.

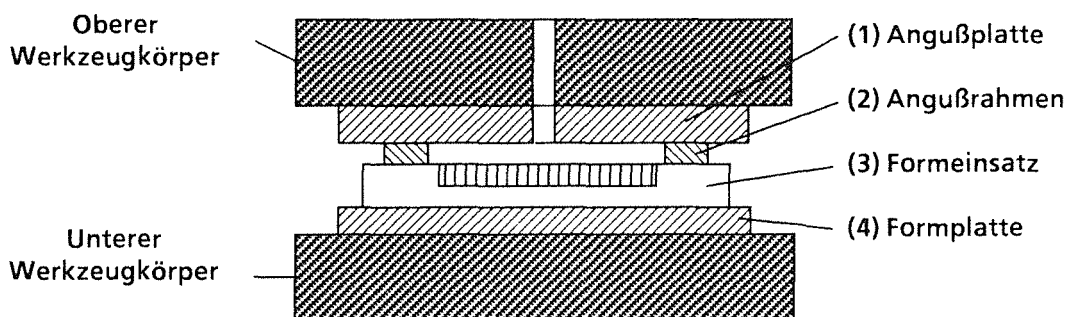
In der Abformungsapparatur können die einzelnen Fertigungsschritte der drei Fertigungsvarianten im wesentlichen mit fünf unterschiedlichen Werkzeugen durchgeführt werden. Zum Befüllen der Formnester der Formeinsätze mit Reaktionsharzmasse wird bei allen Fertigungsvarianten in der ersten Abformungsstufe das Werkzeug **W1** eingesetzt. Um in der Fertigungsvariante I auf einen befüllten Formeinsatz eine leitfähige PMMA-Trägerplatte aufzupressen, wird das Werkzeug **W2** eingesetzt. Mit dem Werkzeug **W3** wird in den Fertigungsvarianten II + III in der ersten Abformungsstufe überschüssige Reaktionsharzmasse von der Stirnfläche der Formeinsätze verdrängt und die Harzmasse in den Formnestern zu Formstoff ausgehärtet. Zum Aufschweißen einer separaten Trägerplatte auf einen mit Formstoff befüllten Formeinsatz, bei der Fertigungsvariante II, dient das Werkzeug **W4**. Mit dem Werkzeug **W5** kann in der Fertigungsvariante III eine leitfähige Reaktionsformmasse auf einen mit



Formstoff befüllten Formeinsatz aufgetragen und ausgehärtet werden. Im folgenden wird der Aufbau der fünf Werkzeuge zusammen mit den jeweiligen Prozeßbedingungen näher erläutert.

### Werkzeug "W1"

Das Werkzeug "W1" setzt sich aus einer Angußplatte (1), einem Angußrahmen (2), dem zu befüllenden Formeinsatz (3) und einer Formplatte (4) zusammen (vgl. Abbildung 3.6 ). Der zu befüllende Formeinsatz wird auf der Formplatte

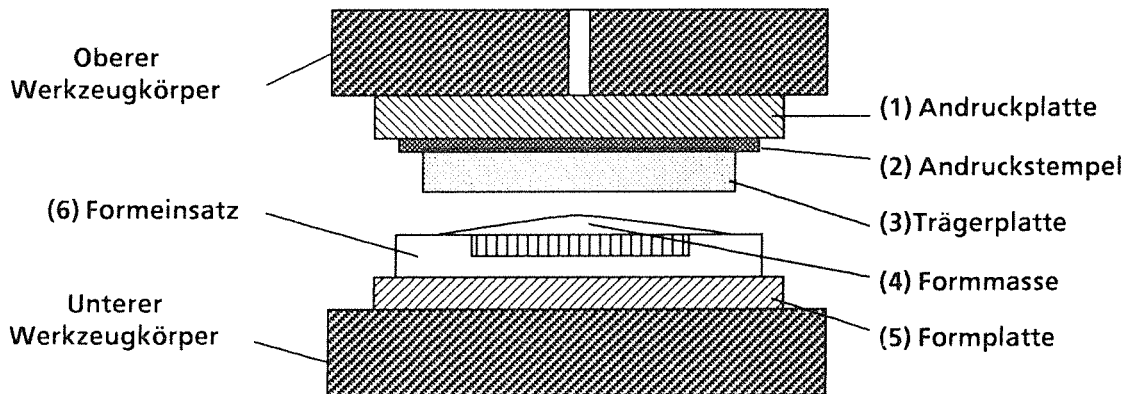


**Abb. 3.6:** Schematischer Aufbau des Werkzeuges "W1" zum Befüllen eines Formeinsatzes mit Reaktionsharzmasse

montiert, die auf dem unteren Werkzeugkörper befestigt ist. Auf den Formeinsatz wird der Angußrahmen aufgelegt, der aus einem verformbaren Material (PTFE) besteht, das gegenüber Methylmethacrylatharzen beständig ist und bereits bei geringen Schließkräften eine ausreichende Dichtwirkung entfaltet. Die Angußplatte, die auf den Angußrahmen gepresst wird, wird an dem oberen Werkzeugkörper montiert. Nach dem Schließen der Vakuumkammer wird der Angußkanal zusammen mit dem noch geöffneten Werkzeug auf 1 hPa evakuiert. Anschließend wird das Werkzeug geschlossen, wobei eine Flächenpressung am Angußrahmen von 2-3 MPa aufgebaut wird. Durch Öffnen des Nadelventiles im Arbeitsbehälter wird die Reaktionsharzmasse mit einem Befülldruck von 200 hPa über das Angußsystem in das Formnest eingespritzt. Nach dem Befüllen der Formnester wird der Druck der Reaktionsharzmasse dem Umgebungsdruck angeglichen und die Vakuumkammer belüftet. Der mit flüssiger Reaktionsharzmasse befüllte Formeinsatz kann dann aus dem Werkzeug ausgebaut werden.

### Werkzeug "W2"

Das Werkzeug "W2" wird aus einer Andruckplatte (1), einem Andruckstempel (2), einer Trägerplatte aus leitfähigem Formstoff (3), dem mit Reaktionsharzmasse befüllten Formeinsatz (6) und der Formplatte (5) gebildet, vgl. Abbildung 3.7. Im



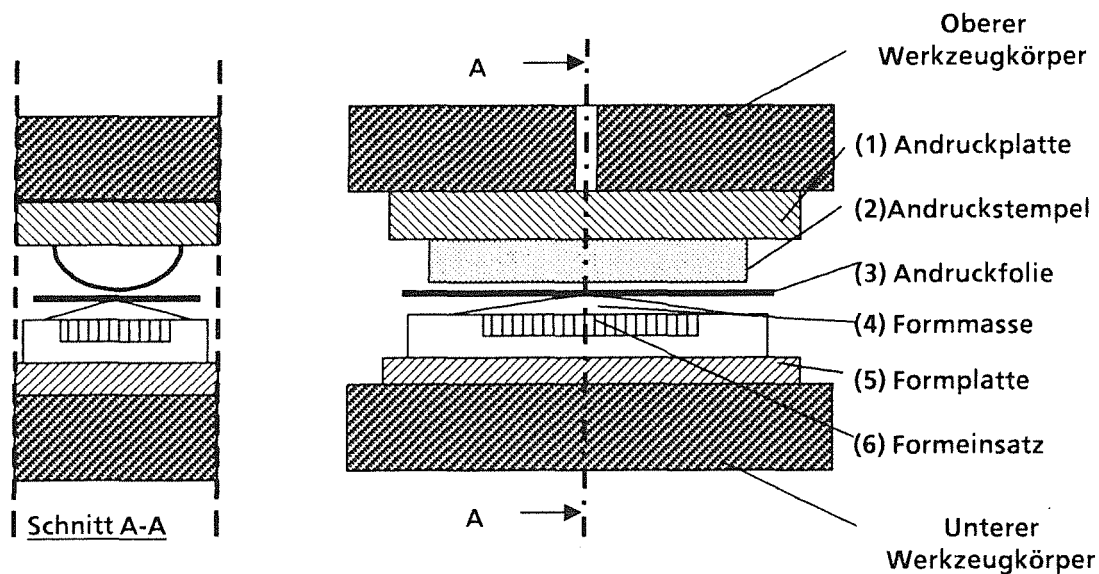
**Abb. 3.7:** Schematischer Aufbau des Werkzeuges "W2" zum Verdrängen überschüssiger Reaktionsharzmasse von der Stirnfläche eines Formeinsatzes mit einer separat gefertigten Trägerplatte

ersten Arbeitsgang wird der befüllte Formeinsatz zusammen mit der Formplatte auf dem unteren Werkzeugkörper befestigt. Die Trägerplatte wird schwimmend auf die Stirnseite des Formeinsatzes aufgelegt. Am oberen Werkzeugkörper wird die Andruckplatte montiert, auf der der lastverteilende Andruckstempel aus einer flexiblen PTFE-Flachdichtung ( Firma, W.L. Gore & Co. GmbH) befestigt ist.

Beim Schließen des Werkzeuges wird die Schließkraft über den Andruckstempel gleichmäßig auf die Trägerplatte übertragen. Die Fügepressung beträgt dabei bis zu 2 MPa bei einer Fügedauer von ca. 30 Minuten. Die bei diesem Verfahren verwendeten kalthärtenden Reaktionsharzmassen härten im Verlauf des Fügevorgangs bei einer Werkzeugtemperatur von 40°C aus.

### Werkzeug "W3"

Der Werkzeugaufbau des Werkzeuges "W3" ist schematisch in Abbildung 3.8 dargestellt. Zum Verdrängen überschüssiger Reaktionsharzmasse wird die mit Formmasse befüllte Form (6) auf der Formplatte (5) montiert, die am unteren Werkzeugkörper befestigt ist. Auf den Formeinsatz wird eine Andruckfolien-schicht (3) aufgelegt, die aus einer PTFE-Folie (50µm), einer Aluminiumfolie (100µm) und einer Polyimidfolie (75µm) aufgebaut ist.



**Abb. 3.8:** Schematischer Aufbau des Werkzeuges "W3" zum Verdrängen überschüssiger Reaktionsharzmasse von der Stirnfläche eines Formeinsatzes

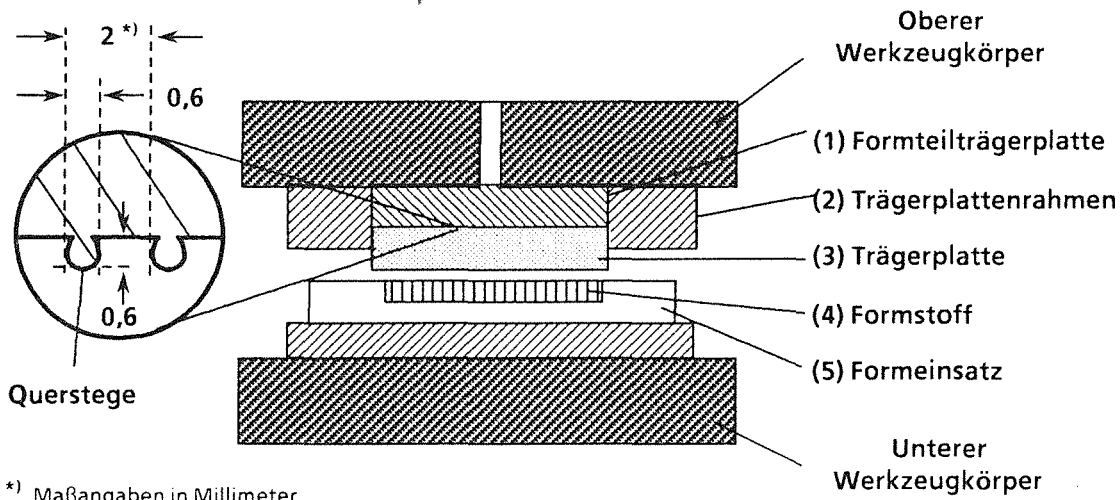
Die vergleichsweise flexible PTFE - Folie kann unter der Einwirkung des Anpressdruckes verformt werden und dringt dabei teilweise in die Formnester ein. Das PTFE - Material verbindet sich nicht mit dem Reaktionsformstoff und läßt sich nach dem Aushärten der Reaktionsharzmasse von der Form abziehen. Die gasundurchlässige Aluminiumfolie als zweite Schicht verhindert ein Ausdampfen von Methacrylat-Monomer im Verlauf der Warmhärtung. Um ein Zerreißen der Aluminiumfolie zu verhindern, wird auf die Aluminiumfolie eine 75µm dicke Polyimidfolie als dritte Schicht aufgelegt, die die Zugkräfte parallel zur Stirnfläche der Form abfängt.

Am oberen Werkzeugkörper wird eine Andruckplatte (1) befestigt, die einen flexiblen Andruckstempel (2) aus PTFE (Faser-Flachdichtung , Firma W.L. Gore & Co. ) trägt, der in Längsrichtung zylindrisch vorgeformt ist (Radius 20 mm ). Zum Verdrängen der Reaktionsharzmasse wird der Werkzeugkörper bei Umgebungsdruck mit einer definierten Geschwindigkeit zugefahren. Die Schließgeschwindigkeit beträgt dabei ca. 250 Mikrometer pro Minute. Der zylindrische Nachdruckstempel verdrängt die überschüssige Harzmasse von der Stirnfläche der Form gleichmäßig von der Mitte her nach außen. Nach einem Schließweg von ca. 2 mm bedeckt der Stempel die gesamte Formnestfläche, bei einer Flächenpressung von ca. 1,4 MPa. Durch weiteres Zufahren der Schließeinheit kann der Anpreßdruck auf ca. 6 MPa erhöht werden. Nach dem

Verdrängen der überschüssigen Reaktionsharzmasse wird die Harzmasse in den Formnestern durch die Temperierung des Werkzeugkörpers ausgehärtet.

### Werkzeug "W4"

In Abbildung 3.9 ist schematisch der Aufbau des Werkzeuges W4 aufgezeigt. Die



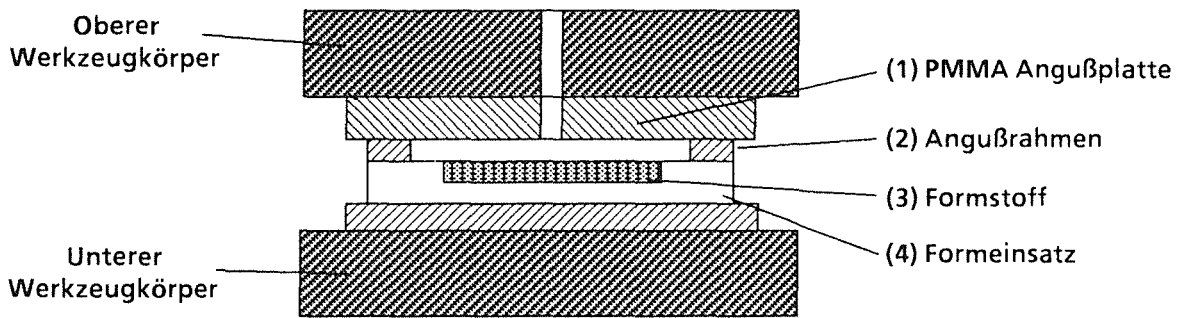
**Abb. 3.9:** Schematischer Aufbau des Werkzeuges "W4" zum Aufschießen einer separat gefertigten Trägerplatte auf einen mit Formstoff befüllten Formeinsatz

mit Formstoff befüllte Form (5) wird auf der Formplatte am unteren Werkzeugkörper befestigt. Die vorgefertigte Trägerplatte (3) ist in den Trägerplattenrahmen (2) eingepaßt, der zusätzlich die Formteilträgerplatte umschließt. Die Trägerplatte liegt bündig an der Unterseite der Formteilträgerplatte (1) an. Die Formteilträgerplatte besitzt auf dieser Seite Querstege, die beim Verschweißen mit der Trägerplatte zu einer formschlüssigen Verbindung führen (vgl. Kap. 6.).

Zum Verschweißen von Trägerplatte und Mikrostrukturen wird die Vakuumkammer geschlossen und bei noch geöffnetem Werkzeug evakuiert. Das Werkzeug wird anschließend aufgeheizt und bei der Schweißtemperatur geschlossen. Die zum Verschweißen erforderliche Fügepressung wird durch die Werkzeugschließkraft aufgebracht.

### Werkzeug "W5"

Der Aufbau dieses Werkzeuges ist in Abbildung 3.10 dargestellt. Der mit Formstoff befüllte Formeinsatz (4) wird wie bei den anderen Werkzeugen auf der Formplatte am unteren Werkzeugkörper montiert. Auf den Formeinsatz wird ein Angußrahmen (2) aus PTFE aufgelegt, der über eine Angußplatte (1) aus PMMA



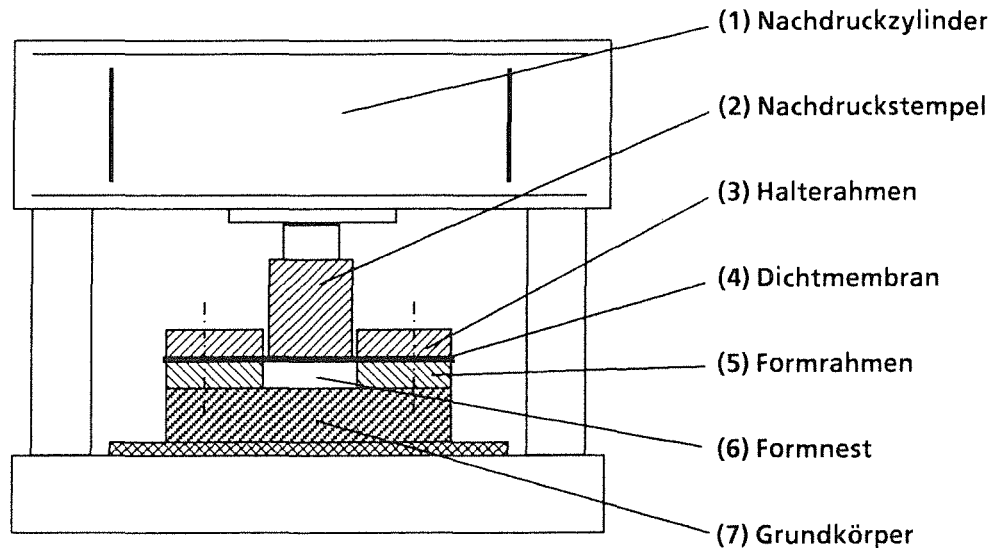
**Abb. 3.10:** Schematischer Aufbau des Werkzeuges "W5" zum Überschichten eines mit Formstoff befüllten Formeinsatzes mit einer leitfähigen Reaktionsharzmasse

auf die Stirnfläche des Formeinsatzes aufgedrückt wird. Die Angußplatte ist am oberen Werkzeugkörper befestigt. Die leitfähige Reaktionsformmasse wird bei geöffnetem Werkzeug unter Umgebungsdruck auf den mit Formstoff befüllten Formeinsatz aufgegossen. Zum Aushärten der leitfähigen Reaktionsharzmasse zur Trägerplatte wird das Werkzeug geschlossen und über den Werkzeugkörper temperiert. Über den Angußkanal wird, im Verlauf der Aushärtung, ein Nachdruck von bis zu 1 MPa aufgebracht.

### 3.1.3. Fertigung separater Trägerplatten

In den Fertigungsvarianten I und II werden separat vorgefertigte Trägerplatten eingesetzt, die aus elektrisch leitfähigen PMMA-Halbzeugen hergestellt werden. Wie bereits in Abschnitt 2.1.3 dargestellt wurde, können die Halbzeuge entweder durch Reaktionsguß aus leitfähigen Reaktionsharzmassen oder durch thermoplastische Verarbeitung von leitfähigen Spritzguß-Formmassen gefertigt werden.

Die reaktionsgegossenen Halbzeuge werden in einer Gießvorrichtung gefertigt, die in Abbildung 3.11 dargestellt ist. Die Gießvorrichtung besteht im wesentlichen aus einem Grundkörper (7), einem Formrahmen (5), einer Dichtmembrane (4), einem Halterahmen (3) und einem Nachdruckstempel (2) mit einem Nachdruckzylinder (1). Grundkörper, Formrahmen und Dichtmembran bilden das Formnest (6) und sind aus Aluminium. Zur Herstellung gegossener Halbzeuge wird der Formrahmen auf den Grundkörper montiert. In das nach oben geöffnete Formnest wird die Reaktionsharzmasse gegossen und mit der Dichtmembrane (Polyimid + Aluminium-Folie) abgedeckt, die ihrerseits durch den Halterahmen aufgespannt und abgedichtet wird. Durch das Aufpressen des Nachdruckstempels wird die Reaktionsharzmasse mit einem Nachdruck von ca.



**Abb. 3.11:** Gießvorrichtung zur Herstellung von reaktionsgegossenen Halbzeugen für die Fertigung separater Trägerplatten

0,5 MPa beaufschlagt. Zum Aushärten der Reaktionsharzmasse wird der Grundkörper über eine integrierte elektrische Heizung auf die Polymerisationstemperatur aufgeheizt. Die reaktionsgegossenen Trägerplattenrohlinge werden anschließend durch Polierfräsen der Oberflächen nachbearbeitet.

Die thermoplastisch verarbeiteten Halbzeuge werden durch Heißpressen von leitfähigen Formmassen zu Platten verarbeitet. Aus dem Plattenmaterial werden Trägerplattenrohlinge ausgesägt, deren Oberflächen beidseitig durch Polierfräsen nachgearbeitet werden.

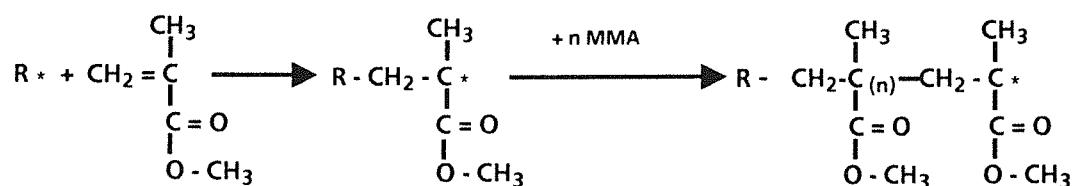
## 3.2. Abformmassen für galvanisierbare Mikrostrukturen

### 3.2.1. Reaktionsharzmassen für elektrisch isolierende Mikrostrukturen

Aufbauend auf den bisherigen Erfahrungen bei der Abformung von Mikrostrukturen aus Kunststoff werden in der ersten Abformungsstufe zum Aufbau der elektrisch isolierenden Mikrostrukturen MMA - Reaktionsharzmassen eingesetzt, die im Vakuum-Reaktionsguß verarbeitet werden [8]. Diese Reaktionsharzmassen setzen sich im wesentlichen aus einem Gießharzanteil, einem Härtersystem und einem internen Trennmittel zusammen und zeichnen sich durch ihr gutes Formfüllvermögen aus. Sie besitzen im ausgehärteten Zustand eine hohe Formstabilität und eine gute Beständigkeit gegenüber den in der Galvanoformung verwendeten Elektrolyten.

Bei den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Abformungsversuchen wurde als Gießharz Plexit M60 (Fa. Röhm, Darmstadt) eingesetzt, das im wesentlichen

als Grundbestandteil 70 Gew.% MMA enthält, worin 30 Gew.% PMMA mit einem mittleren Molekulargewicht ( $M_w$ ) von ca. 110.000 gelöst sind [34]. Das MMA - Monomer kann durch eine radikalische Polymerisation nach dem Schema :



zu PMMA polymerisiert werden.

Als Initiator bzw. Radikalbildner wird dazu in erster Linie Benzoylperoxid (BPO) eingesetzt, das thermisch oder chemisch aktiviert werden kann. Die zur thermischen Aktivierung erforderliche Energie wird in Form von Wärme zugeführt, wobei das Molekül zunächst in zwei Benzoyloxy-Radikale zerfällt,



was zum Start der Polymerisation führt. Die  $\text{CO}_2$  Abspaltung und Phenyl-Radikalbildung im weiteren Zerfall spielt dabei eine untergeordnete Rolle und erfolgt hauptsächlich in Abwesenheit des Monomeren. Die Polymerisationstemperatur beim Abformprozeß beträgt üblicherweise  $115^\circ\text{C}$ , bei einer Polymerisationsdauer von ca. 30 min. (Polymerisationsdauer ca. drei bis sechsfache Halbwertszeit, vgl. [36] )

Zur chemischen Aktivierung des Initiators BPO wird N,N - Dimethylanilin (DMA) eingesetzt, bei Polymerisationstemperaturen von  $40^\circ\text{C}$ . Die chemische Aktivierung wird im Vergleich zur thermischen Aktivierung als Kalthärtung bezeichnet, wobei es zu einem höheren Restmonomergehalt an MMA im Reaktionsformstoff kommt als bei der thermischen Aktivierung. Der Grund dafür liegt im auftretenden "Glas-Effekt", der die Reaktion beim Erreichen der Glas-temperatur des polymerisierenden Monomer-Polymer-Gemisches einfrieren läßt [37]. Da ein hoher Restmonomergehalt die Haftung des Formstoffes im Formnest erhöht, werden die kaltgehärteten Reaktionsformstoffe zusätzlich 30 min. bei  $115^\circ\text{C}$  warm nachpolymerisiert.

In beiden Fällen ist der Reaktionsformstoff unvernetzt und bildet einen Thermoplast, der schmelzbar bzw. schweißbar ist und in einer Vielzahl von Lösungsmitteln ( z.B. Ethylacetat, Dichlormethan, Tetrahydrofuran) aufgelöst werden kann.

Um die Haftung des ausgehärteten Reaktionsformstoffes gegenüber den Metalloberflächen des Formnestes herabzusetzen, enthalten die Reaktionsharzmassen PAT 665 ( Fa. Würz, Bingen) als internen Trennmittelzusatz.

Die für den Abformungsprozeß wichtigen Eigenschaften der Reaktionsharzmassen und der entsprechenden Reaktionsharzformstoffe sind in Tabelle 3.2. zusammengestellt.

Kenngrößen	Thermisch aktivierte Formmassen	Chemisch aktivierte Formmassen
<b><u>Reaktionsharzmasse</u></b>		
Zusammensetzung:	PMMA MMA BPO DMA PAT 665	30 T <sup>6)</sup> 70 T <sup>6)</sup> 4 T <sup>6)</sup> 2 T <sup>6)</sup> 4 T <sup>6)</sup>
Viskosität <sup>1)</sup> Gießharz: ( Temperatur :23°C )	2700-2900 mPa s	2700-2900 mPa s
<b><u>Formstoffeigenschaften</u></b>		
Molekulargewicht <sup>2)</sup> (M <sub>w</sub> ) :	ca. 200.000 g/mol	ca. 130.000 g/mol
Restmonomergehalt <sup>3)</sup> :	0,7 Gew%	3,5-3,6 Gew% (kaltgehärtet)  0,6-0,7 Gew% (warm nachgehärtet)
Speichermodul <sup>4)</sup> E' :	1,48*10 <sup>9</sup> Pa	1,45*10 <sup>9</sup> Pa
Glasübergangstemperatur <sup>4)</sup> T <sub>G</sub> :	107°C	98°C
Beginn des Glasüberganges <sup>4)</sup> T <sub>B</sub> :	74°C	67°C
Thermischer Ausdehnungs- koeffizient α <sup>5)</sup> ( zwischen 40°C und T <sub>B</sub> )	120*10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	130*10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>

1) Brookfield, Spindel III/12UpM

3) Gaschromatograph, Fa. HP Modell 5840

5) TMA, Fa. Netzsch, Modell 402

2) Size-Exclusion Chromatograph, Fa. Water

4) DMTA, Fa. Polymer Laboratories

6) Angaben in Gew. Teilen

**Tab. 3.2 :** Eigenschaften der Reaktionsharzmassen und Formstoffe aus Polymethylmethacrylat, die für die Abformung der elektrisch isolierenden Mikrostrukturen eingesetzt werden



### 3.2.2. Elektrisch leitfähige Reaktionsharzmassen und Formmassen

Wie in Abschnitt 2.1.3. dargestellt, sieht das Fertigungskonzept in der zweiten Abformungsstufe den Einsatz von leitfähigen Reaktionsharzmassen oder von leitfähigen, thermoplastisch verarbeiteten Formmassen auf MMA - Basis vor. Dabei setzen sich die leitfähigen Reaktionsharzmassen im wesentlichen aus einem Gießharzanteil, einem Härtersystem, einem internen Trennmittelanteil und einem leitfähigen Füllstoff zusammen. Die leitfähigen, thermoplastischen Formmassen hingegen bestehen nur aus einem Matrixpolymer in Verbindung mit einem leitfähigen Füllstoff.

Als leitfähige Füllstoffe wurden die in Tabelle 3.3 aufgeführten Kupfer-, Silber-, und Rußpulver untersucht. Die angegebenen Füllstoffe wurden ausgewählt, da sie als reine Werkstoffe gute elektrische Eigenschaften besitzen und die Pulver im Vergleich zu anderen, im Handel erhältlichen Füllstoffen, eine geringe Teilchengröße aufweisen.

Als Gießharzmassen wurden in erster Linie MMA - Harzmassen mit unterschiedlichen Mengenanteilen von MMA und darin gelöstem PMMA eingesetzt. Über das Verhältnis Monomer zu Polymer wurde die Viskosität der Gießharzmassen eingestellt, wobei die Gießharze durch Verdünnen von Plexit M 60 mit reinem MMA (Fa. Merck, Darmstadt) hergestellt wurden. Die Bezeichnungen der unterschiedlichen Gießharzsysteme, ihre Zusammensetzung und ihre Viskosität sind in Tabelle 3.4 zusammengestellt.

Da aus früheren Untersuchungen bekannt ist, daß der Füllstoffwerkstoff die Polymerisation der Gießharzmassen negativ beeinflussen kann, wurden für die radikalische Polymerisation der Reaktionsharzmassen unterschiedliche Initiatoren eingesetzt. Für eine thermische Aktivierung der Gießharze bei 115°C wurden dazu BPO, Dilauroylperoxid (LPO) und Azo-bis-isobutyronitril (AIBN) untersucht, für eine chemische Aktivierung bei 40°C BPO und LPO in Verbindung mit DMA. Die chemisch aktivierten Harzmassen wurden zusätzlich bei 115°C warm nachgehärtet, um eine Senkung des Restmonomergehaltes der Formstoffe zu erzielen.

Um Quellerscheinungen, wie sie bereits in Abschnitt 2.2.1 und 2.3.3 beschrieben wurden, im Verlauf der Polymerisation einer Methylmethacrylatharzmasse in der Grenzfläche zu PMMA vermeiden bzw. kontrollieren zu können, wurden außer den Reaktionsharzmassen auf MMA - Basis auch Reaktionsharzmassen auf der Basis anderer Methacrylsäureester eingesetzt. Die Methacrylsäureester wurden nach den Löslichkeitsparametern ihres Monomeren sowie hinsichtlich der

Füllstoffbezeichnung	Teilchengröße (laut Hersteller)	Teilchenform
<u>Kupferpulver</u>		
- Merck Kupfer reinst, feingepulvert	< 63 µm	dendritisch
- Eckart CH L11	< 37 µm	dendritisch
- Heraeus 000-06	10% < 3,6 µm 50% < 7,7 µm 90% < 14,0 µm	sphärisch
- Heraeus 000-03	10% < 1,5 µm 50% < 3,2 µm 90% < 7,2 µm	sphärisch
<u>Silberpulver</u>		
- Heraeus 300 -02	0,7 ÷ 1,2 µm	dendritisch
- Demetron 6331-2000	< 5 µm (95Gew%)	mikrokristallin
- Demetron 6331-8000	16% ≦ 1,6 µm 50% ≦ 3,5 µm 84% ≦ 6,5 µm	mikrokristallin
- Demetron 6331-5001	16% ≦ 2 µm 50% ≦ 4 µm 84% ≦ 8 µm	plättchenförmig
<u>Leitfähigkeitsruß</u>		
- Degussa, Corax L	< 18nm	" keine Angaben "
- Degussa, Corax L6	< 35nm	
- Degussa, Printex XE2	< 28nm	

Tab. 3.3: Übersicht der elektrisch leitfähigen Füllstoffe, die im Rahmen der Untersuchungen zur Entwicklung elektrisch leitfähiger Verbundwerkstoffe auf PMMA-Basis eingesetzt wurden

Glasübergangstemperatur und der Zugfestigkeit ihres Polymerisates ausgewählt, vgl. Tabelle 3.5 Darüber hinaus zeigen Methacrylsäureester mit größer werdender Esterseitenkette vorteilhafterweise einen geringeren Polymerisationsschwund.

Die leitfähigen, thermoplastisch verarbeiteten Formmassen auf PMMA - Basis setzen sich aus einem Matrixpolymeranteil und einem Füllstoffanteil zusammen. Als Matrixpolymer wurden sowohl Degalan G6 als auch Degalan G7E (Fa. Degussa, Hanau) Spritzgußgranulate eingesetzt, die sich in erster Linie durch ihr

Bezeichnung	GH-30	GH-20	GH-10	GH-0
<b>PMMA Gehalt</b> ( Gew. Teile) ( $M_w = 140.000$ )	30 T	20 T	10 T	0 T
<b>MMA Gehalt</b> ( Gew. Teile)	70 T	80 T	90 T	100 T
<b>Viskosität <math>\eta</math> (23°C)</b> ( mPa s )	2800-3000	110-115	9-10	0,6-0,7

**Tab. 3.4.:** Zusammensetzung und Viskosität der Gießharzmassen auf Methylmethacrylat-Basis, die zur Formulierung leitfähiger Reaktionsharzmassen eingesetzt wurden

Methacrylsäureester	Molekulargewicht ( g/mol )	Löslichkeitsparameter $\delta$ (Monomer) ( $\text{cal/cm}^3$ ) <sup>1/2</sup>	Glasübergangstemperatur	Polymerisationschwund ( Vol % )	Zugfestigkeit ( N/mm <sup>2</sup> )
Methylmethacrylat	100	8,8	105°C	21,1 %	62
Ethylmethacrylat	104	8,3	65°C	18,7 %	34
Iso-Propylmethacrylat	129	8,2	81 °C	14,3 %	-
Tertiär-Butylmethacrylat	142	8,2	107°C	13,8 %	6,9

**Tab. 3.5 :** Eigenschaften von Methacrylsäureestern und ihrer Polymerisate, die sich prinzipiell zur Formulierung von Abformmassen eignen

Molekulargewicht und damit auch in ihrem Schmelzflußindex MFI unterscheiden, vgl. Tabelle 3.6.

Als leitfähige Füllstoffe für die Spritzgußgranulate wurden die in Tabelle 3.3 aufgeführten Leitfähigkeitsruße Corax L, Corax L6 und Printex XE2 eingesetzt.

Bezeichnung	Schmelzflußindex ( MFI <sub>230/3,8</sub> )	Molekulargewicht ( $M_w$ )
Degalan G6	10 g/min	90.000 g/mol
Degalan G7E	1,3 g/min	140.00 g/mol

**Tab. 3.6 :** Matrixpolymere der eingesetzten leitfähig gefüllten, thermoplastisch verarbeiteten Formmassen

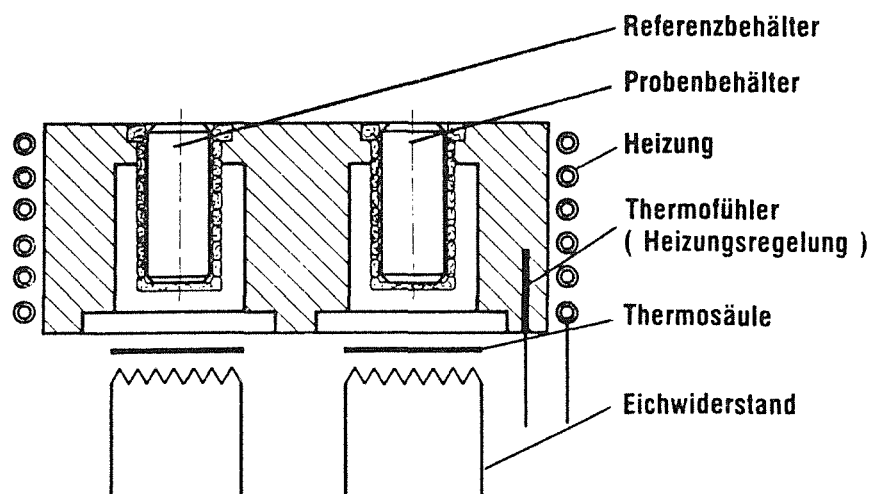
### 3.3. Thermoanalytische Charakterisierung von Abformmassen

Für die Entwicklung leitfähiger PMMA-Verbundwerkstoffe und die Optimierung des Abformungsprozesses mit diesen Werkstoffen ist es erforderlich, die thermischen und mechanischen Eigenschaften der Verbundwerkstoffe in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung und Temperatur zu kennen (vgl. Kapitel 2.1.3. und 2.3.4.). Zur Charakterisierung von leitfähigen, gefüllten Reaktionsharzmassen wurde daher der Reaktionsumsatz beim Aushärten durch die Messung der frei werdenden Reaktionswärme bestimmt. Anschließend wurde zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von reaktionsgegossenen und thermoplastisch verarbeiteten Formstoffen der Speichermodul  $E'$  und der mechanische Verlustfaktor  $\tan\delta$  der Verbundwerkstoffe ermittelt. Als thermische Kenngrößen der Verbundwerkstoffe wurden darüber hinaus der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient der Formstoffe im Glaszustand und die charakteristischen Temperaturen des Erweichungsbereiches beim Übergang in den viskoelastischen Zustand bestimmt.

#### 3.3.1. Messung der Reaktionswärme

Der Einfluß des Füllstoffwerkstoffes bei elektrisch leitfähigen Reaktionsharzmassen auf den Reaktionsverlauf der Polymerisation wurde mit Hilfe der dynamischen Differenz-Wärmestromkalorimetrie (DSC = Differential Scanning Calorimetry , DSC 444 Fa. Netzsch, Selb) untersucht [38].

Wie in Abbildung 3.12 dargestellt, besteht die zur DSC-Messung verwendete



**Abb. 3.12 :** Aufbau der DSC-Meßzelle zur Bestimmung der Reaktionswärme von gefüllten und ungefüllten Reaktionsharzmassen

Meßzelle im wesentlichen aus einem Ofenkörper, in dem ein Probentiegel in Zwillingsanordnung mit einem Referenztiegel aufgeheizt wird. Der Probentiegel

enthält die zu untersuchende Reaktionsharzmasse, der Referenztiegel ist leer. Bei den Untersuchungen der thermisch aktivierten Reaktionsharzmassen wurde der Ofenkörper von Raumtemperatur auf ca. 250°C mit einer Heizrate von 10 K/min. aufgeheizt. Aus dem zeitlichen Verlauf des Temperaturunterschiedes zwischen Probe- und Referenztiegel wird die bei der Polymerisation freiwerdende Reaktionswärme (Q) ermittelt. Aus der Reaktionswärme und der im Reaktionsharz enthaltenen Monomermasse ( $m_{\text{Monomer}}$ ) wurde die spezifische Reaktionswärme (q) des bei der Härtung umgesetzten Monomeren bestimmt. Der Quotient aus der spezifischen Reaktionswärme der gefüllten und der ungefüllten Reaktionsharzmasse wurde als füllstoffspezifischer Reaktionsumsatz ( $U_F$ ) definiert. Die Untersuchung wurde für unterschiedliche Reaktionsinitiatoren und Füllstoffe durchgeführt.

$$\frac{Q_F}{m_{\text{Monomer}}} = q_F \quad ; \quad \frac{q_F}{q_H} 100 = U_F(\%)$$

$Q_F$  = Reaktionswärme einer mit Füllstoff gefüllten Reaktionsharzmasse

$m_{\text{Monomer}}$  = Masse des im Reaktionsharz enthaltenen Monomeren

$q_F$  = Spezifische Reaktionswärme einer mit Füllstoff gefüllten Reaktionsharzmasse

$q_H$  = Spezifische Reaktionswärme einer Reaktionsharzmasse ohne Füllstoff

$U_F$  = Füllstoffspezifischer Reaktionsumsatz

In den Versuchen wurden zu jedem Reaktionsharzansatz drei Messungen durchgeführt, aus denen der durchschnittliche Reaktionsumsatz errechnet wurde, bei vergleichenden Messungen ergab sich eine mittlere Meßwertabweichung von weniger als  $\pm 5\%$ .

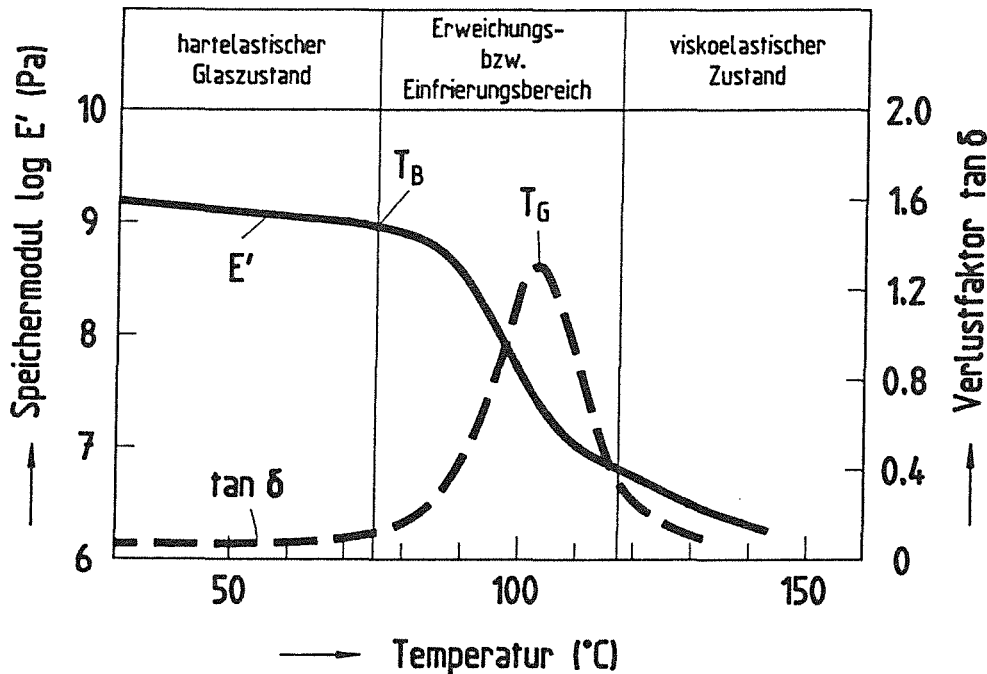
### 3.3.2. Mechanische Thermoanalyse

Der Einfluß des leitfähigen Füllstoffes und des Füllstoffgehaltes auf die mechanischen und thermischen Eigenschaften der Verbundwerkstoffe wurde mit einer dynamisch-mechanischen Thermoanalyseapparatur (DMTA, Fa. Polymer Laboratories, U.K.) und einer thermomechanischen Analyseapparatur (TMA 402, Fa. Netzsch, Selb) untersucht [39].

Mit Hilfe der dynamisch-mechanischen Analyseapparatur wurden als mechanische Kennwerte der Formstoffe der Speichermodul  $E'$  und der Verlustmodul  $E''$  bzw. deren Verhältnis, der mechanische Verlustfaktor  $\tan \delta$ , in Abhängigkeit von der Proben temperatur bestimmt. Bei der Meßanordnung wurden Proben mit Abmessungen von 40x10x1 mm<sup>3</sup> eingesetzt, die beidseitig eingespannt wurden. Eine der Einspannstellen ist dabei örtlich fest, über die zweite Einspannung wird eine Kraft in die Probe eingeleitet, um die Probe wechselnd auf Biegung zu beanspruchen. Als Meßgrößen werden hierbei die Probenauslenkung und die

Phasenverschiebung der Auslenkung gegenüber der Erregerkraft bestimmt. Unter Berücksichtigung der Probengeometrie werden so der Verlustfaktor  $\tan \delta$  und der Speichermodul  $E'$  bestimmt.

In Abbildung 3.13 sind für einen warmgehärteten Reaktionsformstoff, wie er für



**Abb. 3.13:** DMTA-Messung des Speichermoduls und Verlustfaktors eines Reaktionsformstoffes aus GH-30 mit 4 Gew.% PAT 665 und 1,5 Gew.% BPO, der bei 115°C warm ausgehärtet wurde. Der Übergang vom hartelastischen Glaszustand in den viskoelastischen Zustand ist durch die Erweichungstemperatur  $T_B$  und durch die Glasübergangstemperatur  $T_G$  gekennzeichnet.

die Abformung der isolierenden Kunststoffmikrostrukturen eingesetzt wird (vgl. Tabelle 3.2), der Speichermodul und der Verlustfaktor über der Temperatur aufgezeichnet. Der Kurvenverlauf gibt den Übergang vom sprödharten Glaszustand in den viskoelastischen Zustand wieder. Zur Charakterisierung der thermischen Eigenschaften der Abformwerkstoffe wird der Beginn der Erweichungstemperatur  $T_B$  und die Glasübergangstemperatur  $T_G$ , die über den Maximalwert des Verlustfaktors definiert ist, bestimmt.

Alle dynamisch-mechanischen Messungen wurden bei einer Erregerfrequenz von 1 Hz, in einem Temperaturbereich von 30°C bis 150°C bei einer Aufheizrate von 2 K/min durchgeführt. Die Messungen zeigen, daß die Reproduzierbarkeit des Speichermodules bei  $\pm 4\%$  liegt, die der Übergangstemperaturen bei  $\pm 2$  K.

Bei der thermomechanischen Untersuchung der Proben mit der TMA-Apparatur wurde die Bewegung eines Prüfstempels, der auf einer zu untersuchenden Probe aufliegt, in Abhängigkeit von der Probentemperatur aufgezeichnet. In den Versuchen wurden Probeplatten mit Abmessungen von 5x5x2 mm<sup>3</sup> untersucht, die in der Meßzelle des Gerätes mit einer Heizrate von 2 K/min von 20°C auf 150°C aufgeheizt wurden. Der Prüfstempel, der eine zylindrische Prüfspitze mit einem Durchmesser von 1 mm aufweist, lag mit einem Auflagegewicht von 2 g auf der Probenoberfläche auf.

Bei der Messung an den Formstoffen wurde im Glaszustand die Längenausdehnung ( $\Delta l$ ) der Probe ermittelt, aus der der thermische Längenausdehnungskoeffizient ( $\alpha_A$ ) im Temperaturbereich zwischen der Entformungstemperatur ( $T_E$  üblicherweise 40°C) und dem Beginn des Erweichungsbereiches ( $T_B$ ) wie folgt bestimmt wurde.

$$\alpha_A(T_E, T_B) = \frac{\frac{\Delta l}{l_0}(T_B) - \frac{\Delta l}{l_0}(T_E)}{T_B - T_E}$$

$\alpha_A(T_E, T_B)$  = Längenausdehnungskoeffizient  
 $\Delta l/l_0$  = Längenausdehnung, bezogen auf  $l_0$  bei 20°C  
 $T_E$  = Entformungstemperatur  
 $T_B$  = Temperatur zu Beginn des Glasüberganges

Beim Übergang vom Glaszustand in den viskoelastischen Zustand kommt es zum Einsinken des Prüfstempels in die Probe. Der Meßfehler bei der Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten liegt unter  $\pm 5\%$ , der Meßfehler der Übergangstemperaturen unter  $\pm 3$  K.

### 3.4. Untersuchung der elektrischen Eigenschaften von Füllstoffen und Verbundwerkstoffen

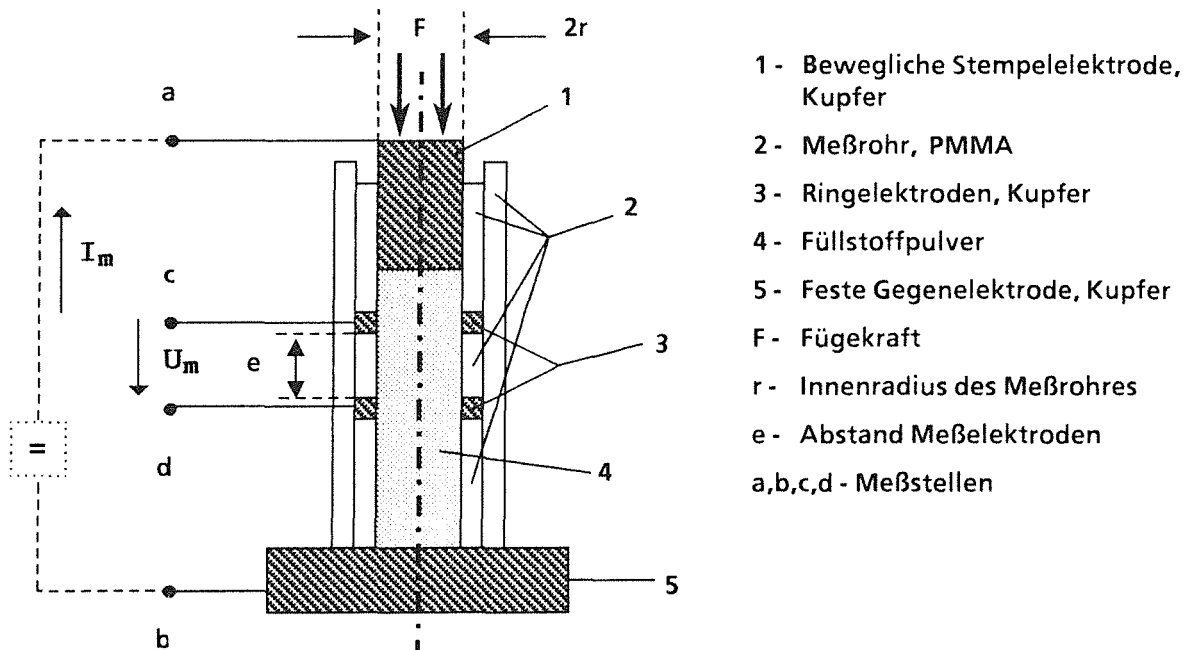
Wie bereits in Kapitel 2. dargestellt, müssen die galvanikstartsichtbildenden Verbundwerkstoffe eine gute gleichmäßige elektrische Leitfähigkeit bei einem geringen Abstand der Füllstoffpartikel an der Oberfläche der Formstoffe aufweisen. Die elektrische Leitfähigkeit der Verbundwerkstoffe hängt dabei von der Größe der Durchgangs- und Übergangswiderstände der Füllstoffe entlang der Strompfade und von der Anzahl der Strompfade im Werkstoff ab, d.h. vom Füllstoffgehalt. Zur Charakterisierung der reinen Füllstoffe in bezug auf isolierende Oberflächenschichten, Lager- und Verarbeitungsstabilität, wurde daher zunächst der elektrische Widerstand der reinen Füllstoffpulver untersucht. Um

die eigentlichen Trägerplattenwerkstoffe beurteilen zu können, wurde darüber hinaus der elektrische Widerstand und die Galvanisierbarkeit der reaktionsgegossenen und thermoplastisch verarbeiteten Verbundwerkstoffe ermittelt, wozu der Durchgangswiderstand der Verbundwerkstoffe sowie der Abstand der Galvanikstartpunkte auf der Oberfläche der Verbundwerkstoffe gemessen wurde.

### 3.4.1. Widerstandsmessung an Füllstoffen und Verbundwerkstoffen

Bei den Widerstandsmessungen an Füllstoffen und Verbundwerkstoffen wurde der Durchgangswiderstand  $R_D$  der Proben über eine Vierpunktmessung bei konstantem Gleichstrom ermittelt. Aus den gemessenen Werten wurde der spezifische Durchgangswiderstand  $\delta_D$  ( $\Omega \text{ cm}^2/\text{cm}$ ) berechnet [25]. Die Stromstärke wurde bei den Messungen so gewählt, daß die volumenspezifische Leistungsaufnahme der Proben kleiner als  $0,1 \text{ W}/\text{cm}^3$  blieb. Die Werte für den Spannungsabfall längs der Proben wurden zwei Minuten nach Beginn des Stromflusses durch die Probe gemessen.

Zur Bestimmung des spezifischen Durchgangswiderstandes von reinen Füllstoffpulvern wurde die in Abbildung 3.14 schematisch dargestellte Meßvorrichtung



**Abb. 3.14:** Meßvorrichtung zur Bestimmung des Durchgangswiderstandes von Füllstoffpulvern

eingesetzt. Der trockene Füllstoff wird hierbei in einem Meßrohr (2) zwischen einer freierschiebbaren und einer feststehenden Elektrode (1 und 5) mit einer Flächenpressung von 5 MPa verdichtet. Während der Messung fließt über diese



Elektroden ein Strom durch das verdichtete Füllstoffhaufwerk. Im Meßrohr wird der Spannungsabfall längs des Haufwerkes über zwei Ringelektroden (3) erfaßt.

Bei der Messung des spezifischen Durchgangswiderstandes von Verbundwerkstoffen wurde die in Abbildung 3.15 dargestellte Meßeinrichtung verwendet, in der eine Probe des zu untersuchenden Formstoffes (Abmessungen 70x10x3 mm<sup>3</sup>) zwischen zwei Klemmelektroden eingespannt wird, über die der Strom durch die Probe fließt. Der Spannungsabfall längs des Probenkörpers wird über zwei Schneidenelektroden (Länge 14mm, R = 0.5mm) abgegriffen, die mit einer Kraft von jeweils 2 N auf die Probenoberfläche aufgepresst werden.

In den Versuchen wurden jeweils 3 Proben untersucht, wobei die Abweichung der Meßwerte, bei spezifischen Widerständen von weniger als 10<sup>7</sup> Ωcm kleiner als ± 5% war.

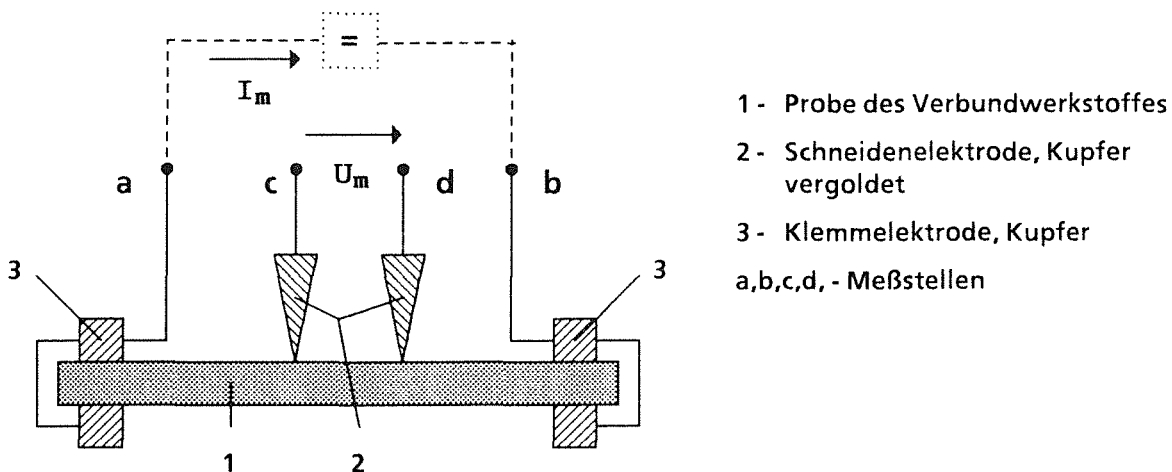


Abb. 3.15: Meßvorrichtung zur Bestimmung des Durchgangswiderstandes von Verbundwerkstoffen

### 3.4.2. Untersuchung der Galvanisierbarkeit von Verbundwerkstoffen

Zur Beurteilung der Galvanisierbarkeit von leitfähigen Formstoffen wurde die Metallverteilung nach dem Abscheiden kleiner Metallmengen auf der Oberfläche von Verbundwerkstoffen rasterelektronenmikroskopisch untersucht.

Wie die Rechnung in Anhang A zeigt, hängt die Größe eines Startpunktes von der Anzahl der Startpunkte pro Fläche, der Art des Elektrolyt, der Stromdichte und der Galvanisierungszeit ab. Um in einem Nickelsulfamatelektrolyten bei einer Stromdichte von 1A/dm<sup>2</sup> einen Startpunktabstand von weniger als 5 Mikrometer erfassen zu können, muß die Abscheidezeit so gewählt werden, daß die Startpunkte noch nicht zu einer geschlossenen Schicht zusammengewachsen sind, die Formstoffoberfläche aber möglichst lange dem Galvanisierungsprozeß

ausgesetzt ist, um auch auf Füllstoffpartikeln mit höheren Kontaktwiderständen Metall abscheiden zu können. Wie dem Anhang A zu entnehmen ist, kommt es, unter den oben angegebenen Bedingungen bei Abscheidezeiten von 2 bzw. 4 Minuten zu einem Zusammenwachsen der Metallabscheidungen auf den Startpunkten, wenn der Galvanikstartpunktabstand auf der Oberfläche der Formstoffe geringer als 1,6 bzw. 3,1  $\mu\text{m}$  ist. Da diese Auflösung ausreicht, wurden alle Proben nach einer Abscheidezeit von 4 Minuten untersucht, Proben mit ausgesprochen geringem Galvanikstartpunktabstand wurden zusätzlich bei Abscheidezeiten von 2 Minuten untersucht.

Aus den Verbundwerkstoffen wurden für die Untersuchungen Probekörper mit Abmessungen von 60x15x3 mm<sup>3</sup> angefertigt, die rundum, bis auf eine freie Probenoberfläche von 15x15 mm<sup>2</sup>, verschalt wurden. Die Proben wurden anschließend über eine Steckverbindung an dem Probenende kontaktiert, das der freien Fläche gegenüberliegt. Um eine vollständige Benetzung der freiliegenden Probenoberfläche in dem Nickelsulfamatelektrolyten zu erzielen, wurden die Proben fünf Minuten ohne Strom in das Galvanikbad eingetaucht. Anschließend wurden die Proben 4 bzw. 2 Minuten bei einem Strom von 22,5 mA galvanisiert.

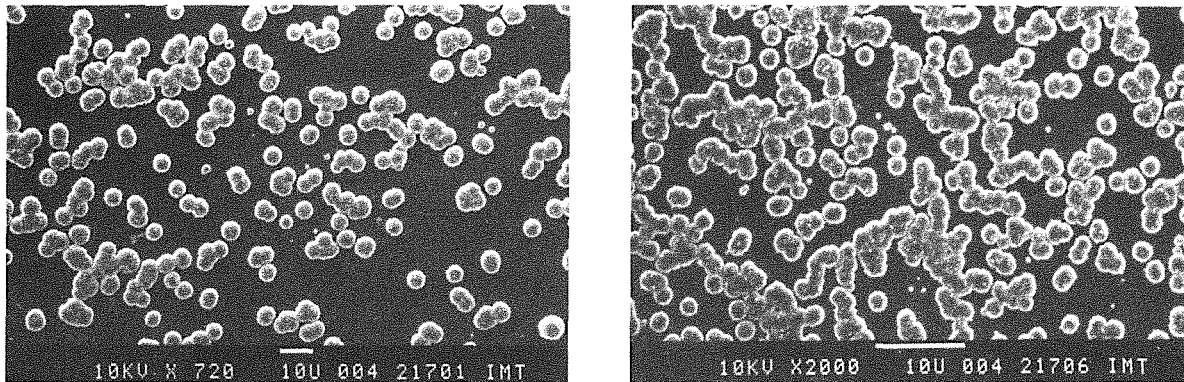
Von den galvanisierten Oberflächen wurden Rasterelektronenmikroskopaufnahmen angefertigt, auf denen die Anzahl der Galvanikstartpunkte (N) pro Fläche (A) bestimmt wurde. Der durchschnittliche Galvanikstartpunktabstand (l) wird daraus wie folgt errechnet:

$$l = \left( \frac{A}{N} \right)^{0.5}$$

Wie das Beispiel in Abbildung 3.16 zeigt, wurden die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen mit einer solchen Vergrößerung erstellt, daß durchschnittlich 200 bis 600 Startpunkte pro Meßfläche registriert werden konnten. Die in Kapitel 4. angegebenen Galvanikstartpunktabstände sind die Mittelwerte aus jeweils drei Messungen.

### 3.5. Untersuchung zur Verbundbildung von Polymethylmethacrylaten

Von besonderem Interesse für die kontrollierte Steuerung der Verbundbildungsprozesse in der zweiten Abformungsstufe ist es, die Einflußgrößen auf die Quellvorgänge beim Reaktionskleben (Fertigungsvariante I + III) und den Einfluß der Fügebedingungen auf die Schweißverbindungen (Fertigungsvariante II) zu erfassen. Zur Beurteilung der Quellvorgänge wurde daher die Auflösege-



a.)

b.)

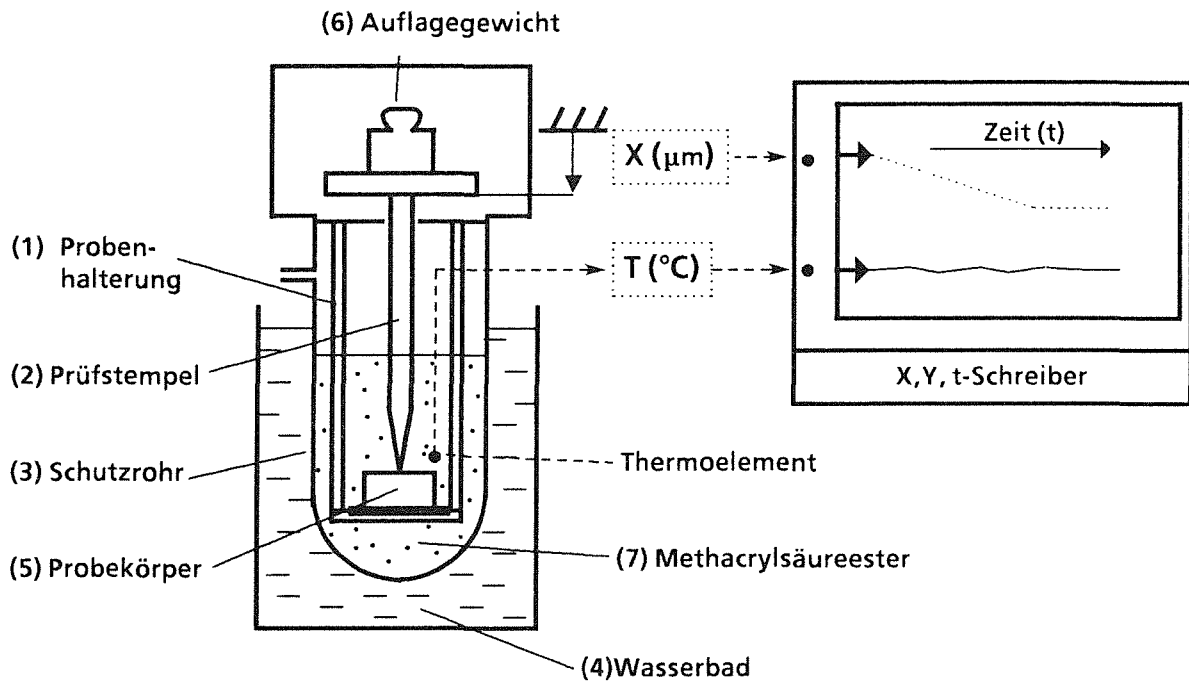
**Abb. 3.16 :** Zwei Beispiele für die Bestimmung von Galvanikstartpunkt-abständen auf der Oberfläche von silbergefüllten, elektrisch leitfähigen PMMA-Verbundwerkstoffen  
a.) Vergrößerung 720-fach,  $A = 17588\mu\text{m}^2$ ,  $N = 263$ ,  $l = 8,2\mu\text{m}$   
b.) Vergrößerung 2000-fach,  $A = 2338\mu\text{m}^2$ ,  $N = 465$ ,  $l = 2,2\mu\text{m}$

schwindigkeit von unterschiedlichen Formstoffen in den in Kapitel 3.2.2. beschriebenen Methacrylsäureestern untersucht, die ebenso wie die Quellvorgänge von dem Diffusionsverhalten der Polymere und Monomere abhängen (vgl. Kapitel 2.2.1 + 2.3.3). Um den Einfluß der Fügekraft und Füge­temperatur auf die Festigkeit der Schweißverbindungen zu bestimmen, wurde die Zugfestigkeit von mit unterschiedlichen Parametern verschweißten Formstoffproben ermittelt.

### 3.5.1. Untersuchung der Auflösegeschwindigkeit von Formstoffen

Bei der Messung der Auflösegeschwindigkeit von Formstoffen wurde die Dicken­änderung von Probekörpern unter der Einwirkung von Methacrylsäureestern in Abhängigkeit von der Einwirkzeit gemessen. Die Dickenänderung wurde dabei über die Bewegung eines Prüf­stempels erfaßt, der mit einem konstanten Auflagegewicht auf der zu untersuchenden Oberfläche auflag. Die Messungen wurden mit einem modifizierten Versuchsaufbau an der thermomechanischen Analyseapparatur (TMA 402, Fa. Netzsch, Selb ) durchgeführt.

Die Versuchsanordnung und der Aufbau der Meßzelle sind schematisch in Abbildung 3.17 dargestellt. Die über ein Wasserbad (4) thermostatisierte Meßzelle wird aus einer Probenhalterung (1), einem Prüf­stempel (2) und einem Schutzrohr (3) gebildet. In den Versuchen wurde die Auflösegeschwindigkeit an  $5 \times 5 \times 3 \text{ mm}^3$  großen Probekörpern (5) gemessen, die auf Edelstahlsubstrat­träger (Durchmesser 8 mm, Dicke 1 mm) aufgeklebt wurden, um ein Anheben oder Absinken der Proben durch das Anquellen oder Auflösen der Probenunterseite zu



**Abb. 3.17 :** Schematische Darstellung der Versuchsanordnung bei der Bestimmung der Auflösegeschwindigkeit von Polymethacrylat-Formstoffen in Methacrylatsäureestern

verhindern. Für die Messung wurde der Substratträger mit der Probe mittig auf den Probenhalter (Quarzglast) plaziert. Der aufgesetzte Prüfstempel (Quarzglast, runde Prüfspitze, Radius 250 μm) wurde mit einem Auflagegewicht von 0,6g belastet.

Nach dem Einbau der Probenkörper wurde der Methacrylsäureester und die Meßzelle 20 min. im Wasserbad temperiert. Anschließend wurden 20 ml des vorgewärmten Methacrylsäureesters (7) über eine seitliche Öffnung im Schutzrohr in die Meßzelle eingespritzt. Im Verlauf der Messung wurden der Weg des Prüfstempels und die Temperatur der Meßzelle über der Zeit aufgezeichnet. Als charakteristische Auflösegeschwindigkeit wurde hierbei der Mittelwert der Auflösegeschwindigkeit der Formstoffe innerhalb der ersten 20 Minuten der Einwirkzeit festgelegt.

Unter den oben angegebenen Bedingungen wurde bei fünf gleichen Proben eine Reproduzierbarkeit der Auflösegeschwindigkeit von  $\pm 0,2 \mu\text{m}/\text{min}$  erzielt.

### 3.5.2. Untersuchung der Zugfestigkeit von Schweißverbindungen

Um den Einfluß der Fügeparameter auf die Haftfestigkeit von Schweißverbindungen an unterschiedlichen Formstoffen zu bestimmen, wurde im

Zugversuch (Universalprüfmaschine 1478, Fa. Zwick, Ulm) die Zugfestigkeit der Schweißverbindung von Probekörpern ermittelt.

In den Versuchen wurden jeweils zwei Probekörper ( $10 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ ) aus dem zu untersuchenden Formstoff in einem speziellen Werkzeug in der Abformungsapparatur zu einer Probe ( $10 \times 10 \times 8 \text{ mm}^3$ ) verschweißt. Das hierbei verwendete Werkzeug ist aus Segmenten aufgebaut und verhindert in erster Linie ein Wegfließen des Formstoffes beim Verschweißen unter hohen Fügetemperaturen und -pressungen. Der segmentartige Aufbau ermöglicht darüber hinaus den Ausbau der verschweißten Proben ohne eine Beanspruchung der Schweißnaht.

Zum Verschweißen wurde das Werkzeug in der Abformapparatur auf  $1 \text{ hPa}$  evakuiert und mit  $10 \text{ K/min.}$  auf die jeweilige Fügetemperatur aufgeheizt. Zum Temperatenausgleich im Werkzeug wurde diese Temperatur 30 Minuten lang gehalten. Anschließend wurde die Fügekraft über die Werkzeugschließkraft aufgeprägt. Nach einer Fügedauer von 30 Minuten wurden die Probe und das Werkzeug auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die verschweißten Proben wurden mit einem kalthärtenden Reaktionskleber auf Methacrylatbasis zwischen zwei PMMA-Prüfstempel geklebt. Um die Schweißverbindung nicht zu beeinflussen, wurde der Reaktionskleber innerhalb von 2 Stunden bei  $60^\circ\text{C}$  ausgehärtet.

Im Zugversuch wurde die Zugfestigkeit ( $\sigma_B$ ) der Proben bei einer Prüfungsgeschwindigkeit von  $5 \text{ mm/min}$  unter Raumtemperatur bestimmt, wobei die in Kapitel 4 angegebenen Werte jeweils die Mittelwerte aus fünf einzelnen Versuchen darstellen.

#### **4. Experimentelle Untersuchungen zu galvanisierbaren Abformmassen**

Für die Abformung galvanisierbarer Kunststoffmikrostrukturen sollten elektrisch leitfähige Verbundwerkstoffe aus Metall- oder Rußpulver gefülltem PMMA entwickelt werden, die galvanisierbar, leicht verarbeitbar, dimensionsstabil und innerhalb der Prozeßbedingungen wärmeformbeständig sind. Die elektrisch leitfähigen Verbundwerkstoffe sollten entweder in Form von leitfähigen Reaktionsharzmassen oder als separat gefertigte, reaktionsgegossene oder thermoplastisch geformte Trägerplatten verarbeitet werden.

Im folgenden wird über die Versuche berichtet, die mit den in Kapitel 3.2 aufgeführten Füllstoffen, Gießharzmassen und Formmassen durchgeführt wurden. In den ersten Untersuchungen wurden die Metall- und Rußpulver nach der Größe ihrer Primärteile und ihrem Durchgangswiderstand beurteilt und ausgewählt. Mit diesen Füllstoffen wurden anschließend Rezepturen für leitfähige Reaktionsharzmassen entwickelt, bei denen die Aushärtung durch den Füllstoffwerkstoff nicht beeinträchtigt wird. Für diese Reaktionsharzmassen und für thermoplastisch verarbeitete Formmassen wurde der Einfluß der Polymer/Füllstoff-Zusammensetzung auf die Verarbeitbarkeit, die Galvanisierbarkeit, die Leitfähigkeit, sowie auf die mechanischen und thermischen Eigenschaften dieser Verbundwerkstoffe untersucht.

##### **4.1. Auswahl von leitfähigen Füllstoffen**

Wie in Kapitel 2.1 dargestellt wurde, werden gut leitende Füllstoffe mit geringer Primärpartikelgröße angestrebt, die homogen leitfähige Verbundwerkstoffe mit Galvanikstartpunktabständen von weniger als 5  $\mu\text{m}$  ermöglichen sollen. Im Rahmen der durchgeführten Arbeiten wurden die in Kapitel 3.2.2 aufgelisteten Kupfer-, Silber- und Rußpulver untersucht. Die Teilchenform und die Teilchengröße der jeweiligen Füllstoffe wurden anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen beurteilt. Die elektrischen Eigenschaften der Füllstoffe wurden anschließend durch die Messung des spezifischen Durchgangswiderstandes der Füllstoffe im Haufwerk bestimmt (vgl. Kapitel 3.4.1).

###### **4.1.1. Kupferpulver**

Untersucht wurden Kupferpulver von den Firmen Merck, Eckart und Heraeus, deren charakteristische Daten in Tabelle 4.1 zusammengefaßt dargestellt sind. Die Pulver können aufgrund der Gestalt und Größe ihrer Primärteilchen in zwei Gruppen unterteilt werden, zum einen in Kupferpulver mit dendritischen Primärteilchen mit Primärteilabmessungen von ca. 50  $\mu\text{m}$  (Merck, Eckart) und in

Hersteller und Bezeichnung	Teilchenform	Teilchengröße laut Hersteller (Agglomerate)	Primärteilgröße nach REM-Aufnahmen	Spezifischer Durchgangswiderstand [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]
Merck Kupfer reinst, feingepulvert	dendritisch	< 63 $\mu\text{m}$	5 ÷ 50 $\mu\text{m}$	4,3 $\cdot 10^{-3}$
Eckart CH L11	dendritisch	95 % < 37 $\mu\text{m}$	5 ÷ 60 $\mu\text{m}$	1,8 $\cdot 10^{-3}$
Heraeus 000-06	sphärisch	10% < 3,6 $\mu\text{m}$ 50% < 7,7 $\mu\text{m}$ 90% < 14,0 $\mu\text{m}$	ca. 4 $\mu\text{m}^1$ )	2,4 $\cdot 10^{-3}$
Heraeus 000-03	sphärisch	10% < 1,5 $\mu\text{m}$ 50% < 3,2 $\mu\text{m}$ 90% < 7,2 $\mu\text{m}$	ca. 2 $\mu\text{m}$	3,5 $\cdot 10^{-3}$

<sup>1)</sup> Zum Teil zu Agglomeraten von bis zu 20  $\mu\text{m}$  zusammengeballt

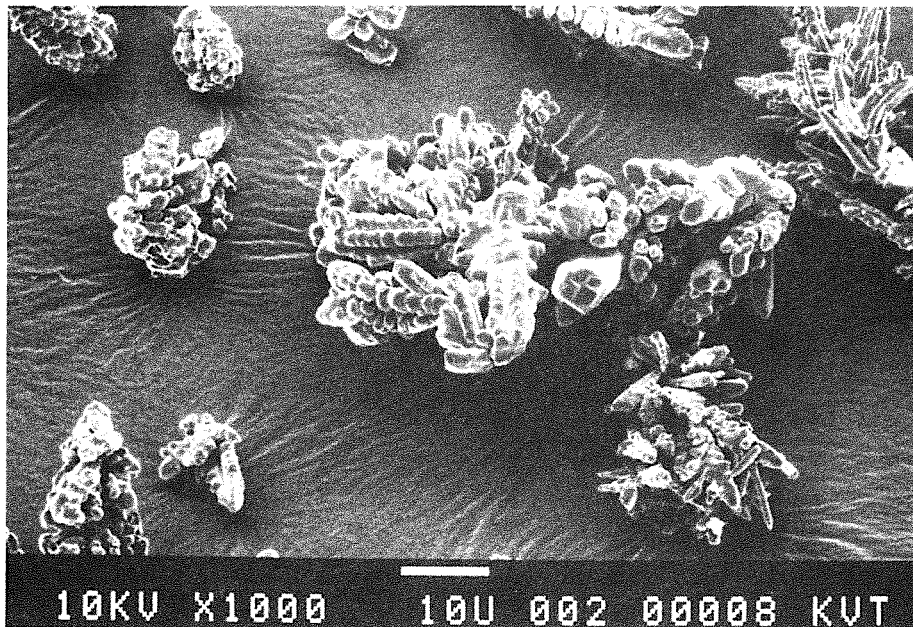
**Tab. 4.1:** Teilchenform, -größe und spezifischer Durchgangswiderstand der untersuchten Kupferpulver

Kupferpulver mit annähernd sphärischen Primärteilchen mit Primärteilgrößen unter 5  $\mu\text{m}$ , die zum Teil als Aggregate und Agglomerate vorliegen mit Abmessungen bis zu 20  $\mu\text{m}$  (Heraeus).

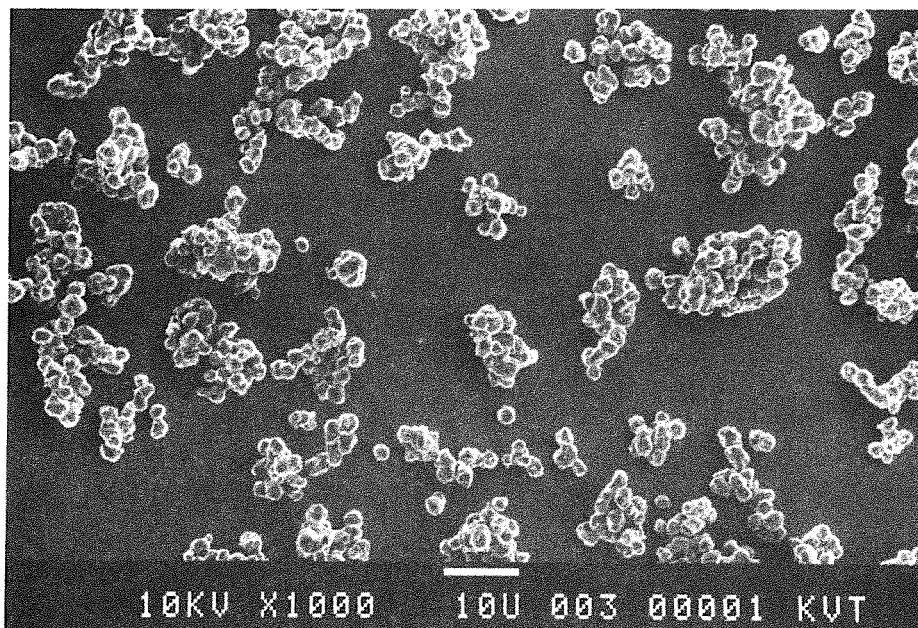
Abbildung 4.1.a.) zeigt eine REM-Aufnahme des Kupferpulvers der Firma Merck. Die Primärteilchen gleichen von der Gestalt her dem Kupferpulver der Firma Eckart ( hier nicht dargestellt). Auf der Aufnahme ist zu erkennen, daß die einzelnen Kupferteilchen dendritisch aufgebaut sind, mit Längenabmessungen zwischen 10 und 50 Mikrometern. Prinzipiell kann ein dendritisches Teilchen an der Oberfläche zu mehr als einem Galvanikstartpunkt führen, es besteht jedoch die Gefahr, daß bei ungünstiger Orientierung der Primärteile der Galvanikstartpunktabstand in der Größenordnung der Längenabmessung der Teilchen liegt.

Abbildung 4.1.b.) zeigt ein Kupferpulver der Firma Heraeus mit den nach Herstellerangaben kleinsten zur Zeit verfügbaren Primärteilchen. Auf der Aufnahme sind Agglomerate und Aggregate zu erkennen, die aus einzelnen Primärteilchen mit sphärischer Gestalt aufgebaut sind. Die Primärteilchen, die auch teilweise einzeln vorliegen, haben einen Durchmesser von etwa 2 -5  $\mu\text{m}$ .

a.)



b.)



**Abb. 4.1:** REM- Aufnahme von kommerziell erhältlichen Kupferpulvern bei 1000 facher Vergrößerung

a.) Merck Kupferpulver. Die Größe der Kupferdendrite liegt zwischen 10 und 50  $\mu\text{m}$ .

b.) Heraeus Kupferpulver. Die Primärteilgröße liegt bei ca. 2-5  $\mu\text{m}$ .

Die Leitfähigkeitsmessungen ergaben, daß der spezifische Durchgangswiderstand der Kupferpulver mit 2 bis  $4 \cdot 10^3 \Omega\text{cm}$  um ca. 3 Größenordnungen höher war als der spezifische Durchgangswiderstand von reinem, massiven Kupfer, was auf isolierende Passivierungsschichten auf der Teilchenoberfläche schließen läßt. Bei den Versuchen haben die Kupferpulver zusätzlich bei

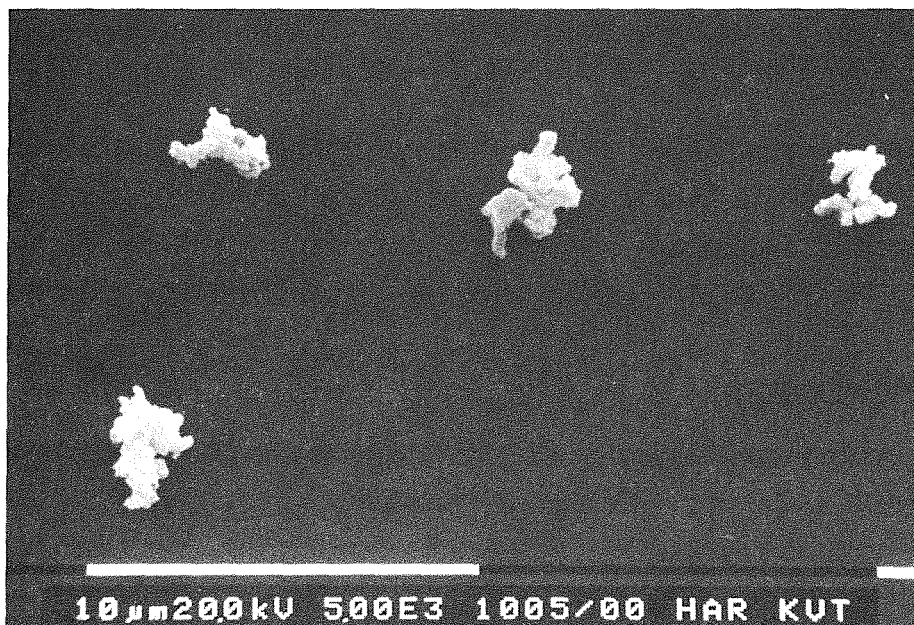


Lagerung an Luft eine starke Abnahme der Leitfähigkeit mit zunehmender Lagerzeit gezeigt, was vermutlich auf die Oxidation des Kupfers zurückzuführen ist. Wurden die Kupferpulver mit verdünnter Essigsäure ( 30% Essigsäure mit 200 g/l NaCl ) behandelt, ließ sich kurzzeitig der spezifische Widerstand senken, bis eine erneute Oxidation stattgefunden hatte.

#### 4.1.2. Silberpulver

Untersucht wurden vier Silberpulver von Demetron und Heraeus. Sie zeichnen sich durch eine Primärteilgröße von weniger als 10µm aus. Sie sind zum Teil zu Aggregaten und Agglomeraten mit Abmessungen bis zu 20µm zusammengeballt. Die durchschnittlich kleinste Agglomeratgröße mit weniger als 4µm und den geringsten spezifischen Durchgangswiderstand zeigt das Silberpulver 6321-8000 von Demetron, vgl. Tabelle 4.2.

Abbildung 4.2 zeigt vier typische Agglomerate dieses Silberpulvers mit einer Primärteilgröße von weniger als 1µm. Inwieweit die Agglomerate im Verlauf der Verarbeitung noch weiter zerteilt werden können, kann anhand der REM-Aufnahmen nicht beurteilt werden.



**Abb. 4.2:** REM - Aufnahme des Silberpulvers Demetron 6321-8000 mit 5000 facher Vergrößerung. Die Aufnahme zeigt vier Agglomerate mit einer durchschnittlichen Agglomeratgröße von 4 µm und einer Größe der Primärteile von weniger als 1 µm.

Bei den Leitfähigkeitsmessungen wurde für das Silberpulver ein spezifischer Durchgangswiderstand von durchschnittlich  $1,5 \cdot 10^{-4} \Omega \text{cm}$  ermittelt, der damit ca.

Hersteller und Bezeichnung	Teilchenform	Teilchengröße laut Hersteller (Agglomerate) [ $\mu\text{m}$ ]	Primärteilgröße nach REM-Aufnahmen [ $\mu\text{m}$ ]	Spezifischer Durchgangswiderstand [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]
Heraeus 300-02	dentritisch	$0,7 \div 1,2 \mu\text{m}$	ca. $0,7 \mu\text{m}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
Demetron 6321-2000	mikro-kristallin	$99\% < 5 \mu\text{m}$	$0,6 \div 10 \mu\text{m}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
Demetron 6321-8000	mikro-kristallin	$16\% \leq 1,6 \mu\text{m}$ $50\% \leq 3,5 \mu\text{m}$ $84\% \leq 6,5 \mu\text{m}$	$0,4 \div 3 \mu\text{m}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
Demetron 6331-5001	plättchenförmig	$16\% \leq 2 \mu\text{m}$ $50\% \leq 4 \mu\text{m}$ $84\% \leq 8 \mu\text{m}$	$0,2 \div 10 \mu\text{m}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$

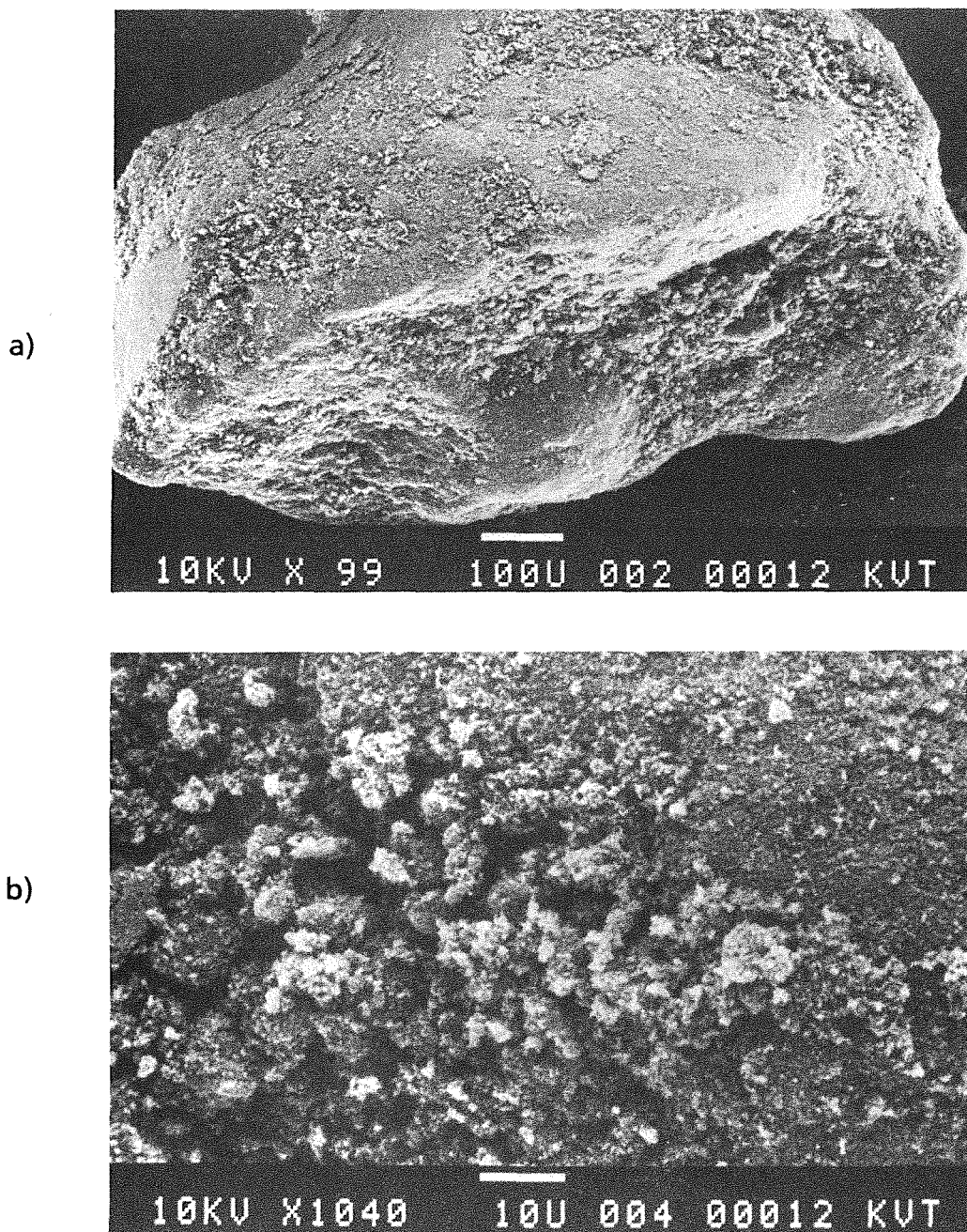
Tab. 4.2: Gegenüberstellung der untersuchten Silberpulver in Bezug auf Teilchenform, -größe und spezifischen Durchgangswiderstand

2 Größenordnungen höher ist als der spezifische Widerstand von reinem, massivem Silber. Eine Wiederholung der Leitfähigkeitsmessungen nach einer Lagerzeit von 5 Tagen an Luft zeigte, daß der spezifische Widerstand der Silberpulver, im Gegensatz zu den Kupferpulvern, sich nicht geändert hatte.

#### 4.1.3. Leitfähigkeitsruße

Die untersuchten Leitfähigkeitsruße der Firma Degussa werden in Pulverform (Corax L, Corax L6 ) und als Rußperle (Printex XE2 ) geliefert und bilden in dieser Form kompakte Agglomerate. Die Primärteilchengröße der Leitfähigkeitsruße liegt laut Herstellerangaben unter 35nm.

Abbildung 4.3. zeigt eine Rußperle von Printex XE2 mit einem Durchmesser von ca. 1 mm. Wie aus Abbildung 4.3.b.), die einen Ausschnitt der Rußperle zeigt, zu entnehmen ist, ist die Rußperle aus Teilchen aufgebaut, deren Abmessungen kleiner als  $1 \mu\text{m}$  sind. Da sich die Rußperlen nur schwer zerteilen lassen, sind die Rußpulver Corax L und Corax L6 (hier nicht dargestellt) für Reaktionsharzmassen besser geeignet, da ihre Agglomerate Abmessungen von durchschnittlich  $10 \mu\text{m}$



**Abb. 4.3:** REM - Aufnahmen einer Rußperle von Printex XE2 mit 100 bzw. 1000 facher Vergrößerung. Auf den Aufnahmen ist zu erkennen, daß die Perle aus Teilchen mit einem Durchmesser von weniger als  $1\mu\text{m}$  aufgebaut ist.

aufweisen. Die Agglomerate selber sind aus Teilen mit sphärischer Gestalt zusammengesetzt, deren Durchmesser unter  $200\text{ nm}$  liegt.

Die Leitfähigkeitsmessung der Rußpulver ergab einen durchschnittlichen spezifischen Durchgangswiderstand von  $2,3 \cdot 10^{-1} \Omega\text{cm}$ , vgl. Tabelle 4.3. Eine Wiederholung der Messung nach einer fünftägigen Lagerung an Luft ergab, daß sich der Widerstand der Rußpulver nicht verändert hatte. Der Widerstand der

Leitfähigkeitsruße ist damit um 3 Größenordnungen höher als der von Metallpulvern.

Bezeichnung	Primärteilgröße laut Hersteller [µm]	Agglomeratgröße nach REM-Aufnahme [µm]	Spezifischer Durchgangswiderstand [Ωcm]
Corax L	23	5 ÷ 10 µm	2,47*10 <sup>-1</sup>
Corax L6	18	5 ÷ 10 µm	2,41*10 <sup>-1</sup>
Printex XE2	35	√1000µm*)	2,12*10 <sup>-1</sup>

\*) Liegt in geperlter Form vor

**Tab. 4.3:** Vergleich der Teilchengröße und des spezifischen Durchgangswiderstandes der Leitfähigkeitsruße

Auf Grund der geringen Primärteilabmessungen und der guten elektrischen Eigenschaften wird in den nachfolgend beschriebenen Untersuchungen als metallischer Füllstoff für leitfähige Reaktionsformmassen vorzugsweise Demetron 6321-800 Silberpulver eingesetzt. Als Leitfähigkeitsruß für Reaktionsharzmassen wird Corax L6 verwendet und als Füllstoff für thermoplastisch verarbeitete Formmassen Corax L6 oder Printex XE2, da hierbei aufgrund der geringen Primärteilabmessungen die kleinsten Galvanikstartpunkt-abstände zu erwarten sind. Als metallischer Füllstoff, zum Vergleich von Kupferpulver gegenüber Silberpulver, wird sowohl Merck Kupferpulver als auch das Mikrometall-Kupferpulver Typ 000 03 von Heraeus in die weiteren Untersuchungen mit einbezogen.

## 4.2. Formulierung leitfähiger Reaktionsharzmassen

### 4.2.1. Auswahl des Initiatorsystems

Die Polymerisation von MMA-Gießharzmassen kann, je nach Initiatorsystem, durch den Zusatz von Füllstoffen beeinflusst, d. h. gehemmt oder beschleunigt werden. Für mechanisch stabile, wärmeformbeständige PMMA-Verbundwerkstoffe ist ein hoher Härtingsgrad des Formstoffes im Verlauf der Polymerisation erforderlich. Für mit Metall- und Rußpulver gefüllte Verbundwerkstoffe wird daher ein Reaktionsumsatz angestrebt, wie er bei entsprechenden Gießharzmassen ohne Füllstoffe erzielt wird.

Zur Beurteilung der unterschiedlichen Füllstoff / Initiator-Kombinationen wurde der füllstoffspezifische Reaktionsumsatz  $U_F$  (vgl. Kapitel. 3.3.1) an der Gießharz-

Leitfähige Füllstoffe ( Gießharzmassen )		Initiator		Spezifischer Reaktions- umsatz
Bezeichnung	Gehalt	Bezeichnung	Gehalt	
Corax L6 Ruß in GH-30	5 Gew %	BPO	1,25 Gew %	3 %
		AIBN	0,84 Gew%	90 %
		LPO	2.05 Gew%	96%
Merck Kupfer in GH-30	33 Gew%	BPO	1,25 Gew %	96 %
		AIBN	0,84 Gew%	61%
		LPO	2.05 Gew%	102%
Demetron Silber 6321-8000 in GH-30	33 Gew%	BPO	1,25 Gew %	96 %
		AIBN	0,84 Gew%	86 %
		LPO	2.05 Gew%	98 %
Demetron Silber 6321-8000 in GH-10	20 Gew%			96 %
	40 Gew%	BPO	1,60 Gew %	98 %
	60 Gew%			103 %

1)BPO = Benzoylperoxid 2) AIBN = Azo-bis-isobutyronitril 3) LPO = Lauroylperoxid

**Tab. 4.4 :** Reaktionsumsätze von ruß-, kupfer-, und silbergefülltem GH-30 mit unterschiedlichen Initiatoren, und von silbergefülltem GH-10 mit Benzoylperoxid, bei unterschiedlichen Füllstoffkonzentrationen

masse GH-30 (vgl. Tab. 3.4) für Kupfer-, Silber- und Rußpulver in Verbindung mit den unterschiedlichen thermisch aktivierten Initiatoren BPO, AIBN sowie Dilauroylperoxid (LPO) untersucht. Für silbergefüllte Reaktionsharzmassen auf der Basis von GH-10 wurde zusätzlich der Einfluß des Füllstoffgehaltes auf den Reaktionsumsatz bestimmt. Der Initiatorgehalt wurde dabei so ausgelegt, daß bei einem vollständigen Zerfall des jeweiligen Initiators eine vergleichbare Anzahl an Startradikalen pro Monomereinheit gebildet wurde. (Ausgehend von dem Erfahrungswert für GH-30 mit 1,25 Gew. Teilen BPO).

In Tabelle 4.4 sind die einzelnen Probenzusammensetzungen und die daran gemessenen Reaktionsumsätze aufgeführt. Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, kann mit Ruß gefülltes GH-30 mit BPO, bei sonst üblichen Initiatorkonzentrationen, praktisch nicht polymerisiert werden. Dagegen können mit AIBN und LPO spezifische Reaktionsumsätze von mehr als 90 % erreicht werden.

Bei mit Kupferpulver gefülltem GH-30 wurde für BPO annähernd der gleiche Reaktionsumsatz wie bei ungefülltem GH-30 gemessen, für AIBN dagegen ein

merklich geringerer Reaktionsumsatz. Die Messungen mit LPO ergaben dagegen einen Reaktionsumsatz, der geringfügig über dem erwarteten Wert lag.

Silbergefüllte Reaktionsharzmassen zeigen bei BPO und LPO als Initiator einen normalen, bei AIBN allerdings einen geringeren Reaktionsumsatz. Die Variation des Füllstoffgehaltes zeigt, daß bei silbergefüllten Reaktionsharzmassen der prozentuale Reaktionsumsatz im wesentlichen unabhängig von der Füllstoffkonzentration ist. Die Schwankungen zwischen 96% und 103% liegen im Bereich der Meßtoleranz des Verfahrens.

Für weitergehende Untersuchungen wird daher für silber- und kupfergefüllte Reaktionsharzmassen BPO und für rußgefüllte Reaktionsharzmassen LPO als jeweils günstigstes Initiatorsystem eingesetzt.

#### 4.2.2. Auswahl der Gießharzmassen

Für die Verarbeitung der leitfähigen Reaktionsharzmassen im Reaktionsguß muß das System Gießharzmasse / Füllstoff nach dem Einarbeiten des Füllstoffes bis zur Verarbeitung im Reaktionsguß homogen gemischt und fließfähig sein.

Wie zu erwarten, steigt mit zunehmendem Füllstoffgehalt die Viskosität der Reaktionsharzmassen an. Ändert man die Gießharzzusammensetzung, indem man den Anteil an gelöstem Polymer im Gießharz verringert, sinkt die Viskosität der Gießharze und es kann mehr Füllstoff in die Reaktionsharzmassen eingearbeitet werden. Bei sehr niederviskosen Gießharzen kommt es dabei, je nach Primärteilchengröße des Füllstoffes, zur Entmischung von Harz und Füllstoff, noch bevor die Reaktionsharzmassen ausgehärtet werden können.

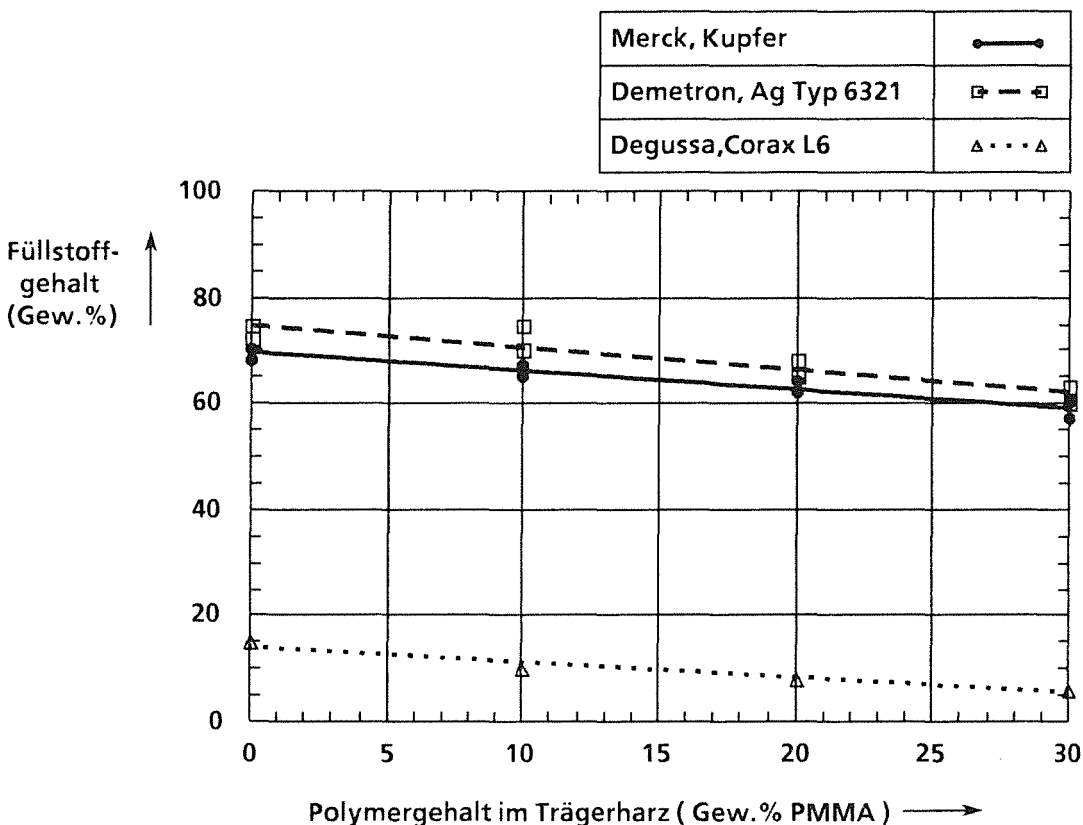
In einer Versuchsreihe wurde für Merck Kupferpulver, Demetron Silberpulver 6321-8000 und Corax L6 Leitfähigkeitsruß die maximale Füllstoffkonzentration ermittelt, die in thermisch aktivierte Reaktionsharzmassen (Initiator je nach Füllstoff ) auf der Basis von GH-30, GH-20, GH10, GH-0 eingearbeitet werden kann. Die Füllstoffe wurden dazu mit einem Labordissolver bei  $5000 \text{ min}^{-1}$  ca. 4 Minuten lang in die Reaktionsharzmassen eingearbeitet. Die Harzmassen wurden anschließend noch 2 Minuten unter Einwirkung von Ultraschall mit einem Laborrührwerk vermischt. Die Reaktionsharzmassen wurden dann in der in Kapitel 3.1.3 beschriebenen Vorrichtung zu Trägerplatten vergossen und ausgehärtet (30 min bei  $115^\circ\text{C}$ ). In Abbildung 4.4 ist die ermittelte maximale Füllstoffkonzentration über dem Polymergehalt der Gießharzmasse aufgetragen. Der untere Bereich eines Meßwertes bezeichnet dabei die Füllstoffkonzentration der noch fließfähigen Reaktionsharzmassen, die sich zu Verbundwerkstoffen

aushärten ließen. Der obere Bereich gibt die Grenze an, ab der Blasen, Lunker oder Risse in den ausgehärteten Formstoffproben aufgetreten sind.

Bei Merck Kupferpulver kann in GH-0 (reinem MMA) eine maximale Füllstoffkonzentration von ca. 70 Gew% eingearbeitet werden, in GH-30 dagegen nur ca. 60 Gew.%. Bei dem Gießharz GH-10 kam es zu einer Entmischung von Füllstoff und Trägerharz in weniger als fünf Minuten.

Für Demetron Silberpulver ergab sich eine höhere maximale Füllstoffkonzentration, in GH-0 können ca. 75 Gew.% Silber eingearbeitet werden, in GH-30 ca. 63 Gew.%. Zur Entmischung kommt es lediglich bei GH-0.

Die Reaktionsharzmassen mit Leitfähigkeitsruß zeigten eine deutlich geringere maximale Füllstoffkonzentration. In GH-0 konnten lediglich ca.15 Gew.% Corax L6 eingearbeitet werden. Zu einer Entmischung kam es hierbei jedoch nicht. Im Gegensatz zu den metallgefüllten Formmassen zeigen die rußgefüllten Formmassen ein thixotropes Verhalten und lassen sich nicht zu blasenfreien Formstoffen verarbeiten.



**Abb. 4.4:** Maximaler Füllstoffgehalt an Kupfer-, Silber- oder Rußpulver in Reaktionsharzmassen mit unterschiedlichem Polymergehalt. Im Gegensatz zu den kupfer- und silbergefüllten Reaktionsharzmassen können die rußgefüllten Harzmassen nicht zu blasenfreien Formstoffen verarbeitet werden.

Um ein Entmischen von silber- oder kupfergefüllten Gießharzmassen zu vermeiden und diffusionsbedingte Quellerscheinungen beim Überschichten gering zu halten, werden vorzugsweise chemisch aktivierte, kalthärtende Reaktionsharzmassen mit kurzen Aushärtungszeiten eingesetzt. Unter Berücksichtigung der vorangegangenen Untersuchungen wurde die Aushärtungszeit der Gießharzmasse GH-10, in Verbindung mit chemisch aktiviertem Benzoylperoxid, mit Hilfe der Differenzwärmestromkalorimetrie untersucht. Bei einer Reaktionsharzmassenzusammensetzung von :

100 Gew T	GH-10	(Gießharz)
4 Gew T	PAT 665	(Interner Trennmittelzusatz)
4 Gew T	Benzoylperoxid	(Initiator)
2 Gew T	N,N-Dimethylanilin	(chemischer Aktivator)

wurde dabei der günstigste Härungsverlauf beobachtet. Die Topfzeit dieser Reaktionsharzmasse beträgt bei 21°C ca. 60 Minuten. Bei einer Erwärmung der Harzmasse direkt nach dem Vermischen auf 40°C startet die Polymerisation innerhalb von 9 min und ist nach 32 min bereits abgeschlossen. Der Restmonomergehalt des dabei gebildeten Formstoffes kann durch eine Nachhärtung bei 115°C auf durchschnittlich 0,7 Gew% abgesenkt werden.

### 4.3. Thermoplastisch verarbeitbare Formmassen

Für die in der Fertigungsvariante I und II vorgesehenen, separat gefertigten Trägerplatten können außer reaktionsgegossenen Halbzeugen auch thermoplastisch verarbeitete Trägerplatten eingesetzt werden. Bei rußgefülltem PMMA bietet diese Art der Verarbeitung den Vorteil, auch Leitfähigkeitsruße wie Printex XE2, der in geperlter Form vorliegt, auf Grund der höheren Scherkräfte gleichmäßig in Formmassen einzuarbeiten.

In den hierzu durchgeführten Versuchen wurden Corax L6 und Printex XE2 Leitfähigkeitsruß in die hochreinen Spritzgußformmassen Degalan G6V ( $M_w = 90000$ ) und Degalan G7E ( $M_w = 140000$ ) auf einem Zweiwalzenstuhl (Fa. Schwabenthan) eingearbeitet. Die Walzentemperatur (Walzendurchmesser 200mm) betrug dabei 175°C bei einer Walzendrehzahl von 10 und 13  $\text{min}^{-1}$ . Nach dem Einarbeiten des Füllstoffes wurde die Formmasse unter einer Heißpresse bei 190°C zu Platten verpreßt.

In der ersten Versuchsreihe wurde die maximale Rußkonzentration ermittelt, die in die Formmassen eingearbeitet werden kann. Die Füllstoffkonzentration wurde dabei in einer Schrittweite von 5 Gew% erhöht. Bei den in Tabelle 4.5 aufgeführten Konzentrationen erwies sich das Plattenmaterial bereits als sehr spröde



und zeigte vereinzelt Risse und Lunker. Eine Voruntersuchung der Leitfähigkeit

Matrixpolymer / Füllstoff	Corax L6	Printex XE2
Degalan G6V ( $M_W = 90000$ )	20 Gew%	15 Gew%
Degalan G7E ( $M_W = 140000$ )	15 Gew%	10 Gew%

**Tab. 4.5:** Maximale Rußkonzentration an Corax L6 und Printex XE2, die in die Spritzgußformmassen Degalan G6V und G7E eingearbeitet werden konnte.

und der Galvanisierbarkeit ergab, daß mit Printex XE2 gefülltes Degalan G6V im Vergleich zu den übrigen Proben die besten elektrischen Eigenschaften aufweist. Für weitere Untersuchungen wurden daher aus Degalan G6V mit Printex XE2 Trägerplattenrohlinge mit Füllstoffkonzentrationen von 2,5 Gew.% bis 12,5 Gew.% (Abstufung 2,5 Gew.%) hergestellt. Die Formmassen mit 12,5 Gew.% Printex XE2 ließen sich beim Heißpressen dabei noch zu rißfreien Platten verarbeiten.

#### **4.4. Leitfähigkeit und Galvanisierbarkeit von Verbundwerkstoffen**

Zur Auswahl elektrisch leitfähiger, reaktionsgegossener oder thermoplastisch geformter Verbundwerkstoffe wurden die Galvanikstartpunktabstände auf der Oberfläche von kupfer-, silber-, und rupulvergefüllten Verbundwerkstoffen, bei vergleichbaren Füllstoffkonzentrationen bestimmt. Für Verbundwerkstoffe mit geringen Galvanikstartpunktabständen wurde anschließend der Einfluß des Füllstoffgehaltes auf den spezifischen Durchgangswiderstand und den Galvanikstartpunktabstand der Formstoffe ermittelt. Die Bestimmung der Galvanikstartpunktabstände und die Messung des spezifischen Durchgangswiderstandes wurden dabei, wie in Kapitel 3.4 beschrieben, durchgeführt.

##### 4.4.1. Galvanikstartpunktabstand bei unterschiedlichen Füllstoffen

Um den Einfluß der unterschiedlichen Teilchengröße der Füllstoffe auf den Galvanikstartpunktabstand auf der Oberfläche der Formstoffe zu ermitteln, wurden die in Tabelle 4.6 aufgeführten kupfer-, silber- und rußgefüllten Verbundwerkstoffe untersucht. Bei mit Kupfer und Silber gefüllten Formstoffen betrug die Füllstoffkonzentration jeweils 66 Gew%, bei dem rußgefüllten Formstoff 10 Gew%. Wie der Tabelle zu entnehmen ist, sinkt der Galvanikstartpunktabstand mit kleiner werdenden Füllstoffpartikelabmessungen ab. Der Galvanikstartpunktabstand ist in der Regel jedoch größer als die kleinsten Primärteilabmessungen der Füllstoffe. Mit kleiner werdendem Abstand nimmt

Füllstoff	Maximale Agglomeratgröße (µm)	Primärteilgröße (µm)	Galvanikstartpunkt- abstand (µm)	Galvanikstart- punktdurch- messer (µm)
Merck, Kupferpulver <sup>1)</sup>	63	5 ÷ 50	11 ÷ 12	6 ÷ 8
Heraeus, Kupferpulver <sup>1)</sup> Typ 000-03	7,2	2 ÷ 5	3,5 ÷ 4,5	3 ÷ 4
Heraeus, Silberpulver <sup>1)</sup> Type 300-02	6,5	0,7 ÷ 5	6 ÷ 7	6 ÷ 7
Demetron, Silberpulver <sup>1)</sup> Type 6321-8000	10	0,4 ÷ 3	3 ÷ 4	2 ÷ 4
Degussa, Printex XE2 <sup>2)</sup>	ca. 1000 <sup>3)</sup>	0,035	0,6 ÷ 1	0,4

1) Reaktionsgegossener Formstoff, Füllstoffgehalt 66 Gew%

2) thermoplastisch geformter Formstoff, Füllstoffgehalt 10 Gew%

3) Durchmesser der Füllstoffperle

**Tab. 4.6:** Vergleich der Galvanikstartpunktabstände und Durchmesser bei Verbundwerkstoffen mit unterschiedlichen Füllstoffen

auch der Durchmesser der Galvanikstartpunkte ab. Bei den metallpulvergefüllten Formstoffen wird mit Demetron 6321-8000 der kleinste Galvanikstartpunkt-  
abstand mit 3,9 µm erzielt. Auf dem thermoplastisch verarbeiteten Formstoff mit Printex XE2 wurde dagegen noch ein geringerer Galvanikstartpunkt-  
abstand von weniger als 1 µm ermittelt.

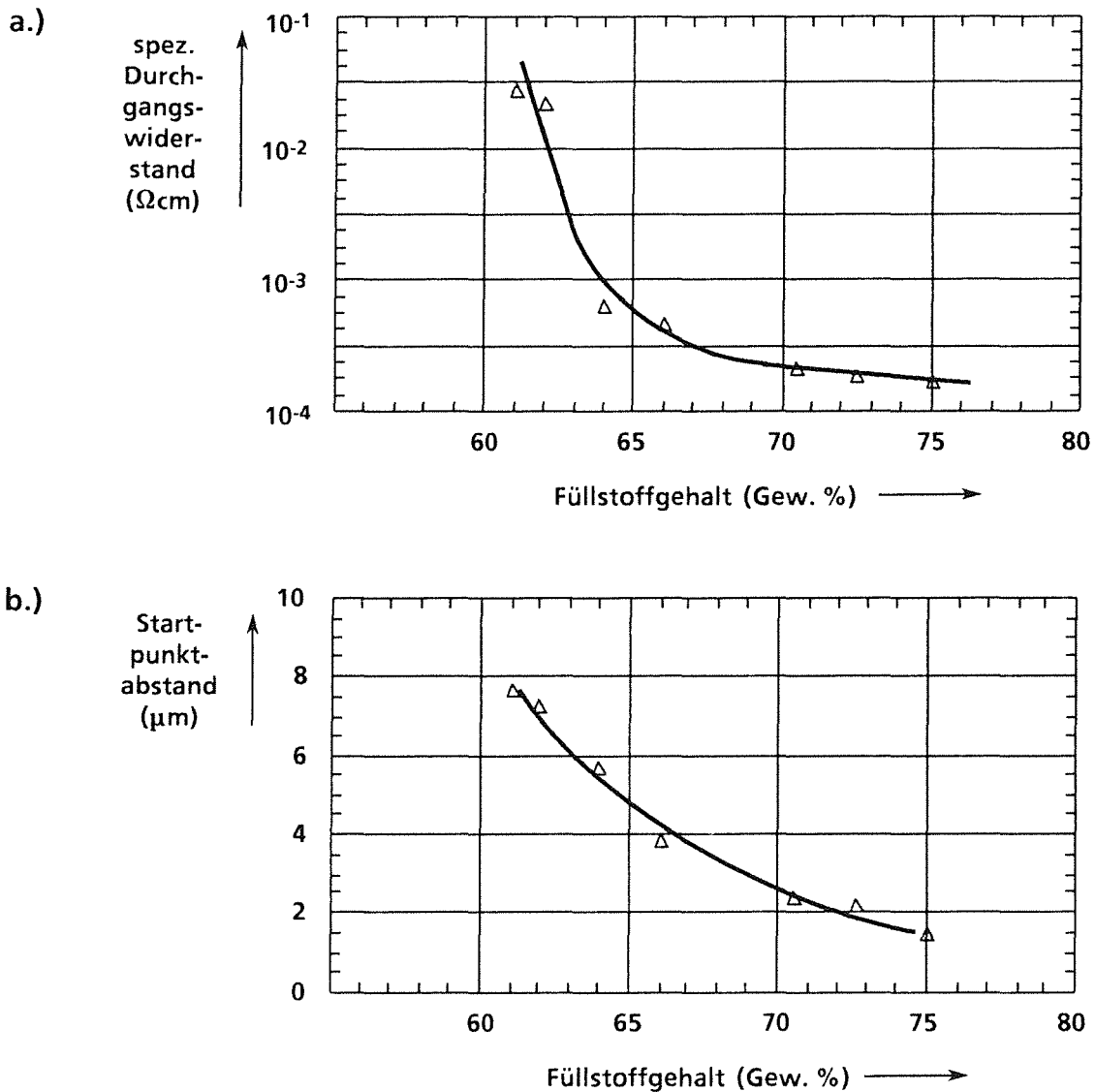
Als elektrisch leitfähige Verbundwerkstoffe werden in den weiteren Versuchen daher vorzugsweise Reaktionsformstoffe mit Demetron Silberpulver (6321-8000) oder thermoplastisch verarbeitetem Degalan G6V mit Printex XE2 als Füllstoff untersucht und eingesetzt.

#### 4.4.2. Leitfähigkeit und Galvanisierbarkeit von silbergefülltem PMMA

In den hierzu durchgeführten Versuchen wurde der spezifische Durchgangswiderstand und der Galvanikstartpunkt-  
abstand von silbergefüllten Reaktionsformstoffen untersucht. Die silbergefüllten Proben wurden aus Reaktions-  
harzmassen mit Füllstoffkonzentrationen von 50 bis 75 Gew% Demetron Silber 6321-8000 hergestellt. Die Proben zeigten im ausgehärteten Zustand bis zur Füllstoffkonzentration von 65 Gew% eine deutliche Sedimentation des Füll-

stoffes, im Gegensatz zu den Proben mit 70 bis 75 Gew% Silber. Die ursprünglich 3 mm dicken Proben wurden daher auf eine Stärke von 2.5 mm abgefräst, um die an Füllstoff verarmte Zone an der Oberseite der Proben abzutragen. Über eine Dichtebestimmung wurde danach der prozentuale Füllstoffgehalt in den Verbundwerkstoffen ermittelt.

In Abbildung 4.5.a.) ist der spezifische Durchgangswiderstand, der in Proben-

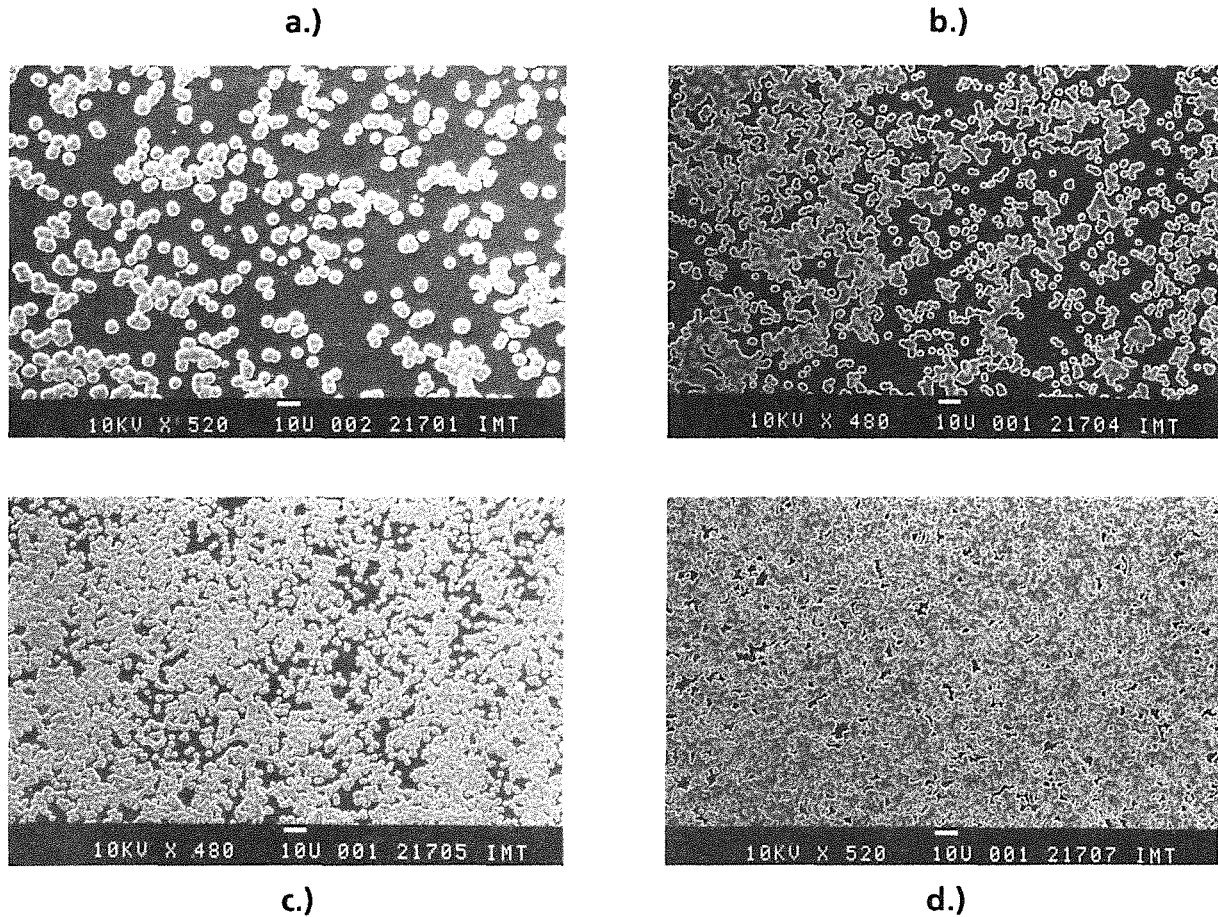


**Abb. 4.5:** Spezifischer Durchgangswiderstand und mittlerer Galvanikstartpunkt-  
abstand von silbergefüllten Reaktionsformstoffen  
a.) Spezifischer Durchgangswiderstand über dem Füllstoffgehalt  
b.) Galvanikstartpunkt-  
abstand über dem Füllstoffgehalt

längsrichtung gemessen wurde, über dem Füllstoffgehalt aufgetragen. Bei der höchsten Füllstoffkonzentration von 75 Gew% Silber wurde ein spezifischer Widerstand von  $2,43 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$  gemessen. Durch die Sedimentation des

Füllstoffes wird für die Proben keine eindeutige untere Perkolationschwelle erreicht, der spezifische Widerstand steigt lediglich auf  $2,34 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$  an.

Die an der unbehandelten Unterseite der Proben ermittelten Galvanikstartpunkt-abstände sind in Abbildung 4.5. b.) über der Füllstoffkonzentration aufgetragen. Bis zu einem Füllstoffgehalt von ca. 65 Gew% nimmt der Galvanikstartpunkt-abstand nahezu linear mit wachsendem Füllstoffgehalt ab. Bereits bei einer



**Abb. 4.6:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Galvanikstartpunkte auf der Oberfläche von silbergefüllten Reaktionsformstoffen

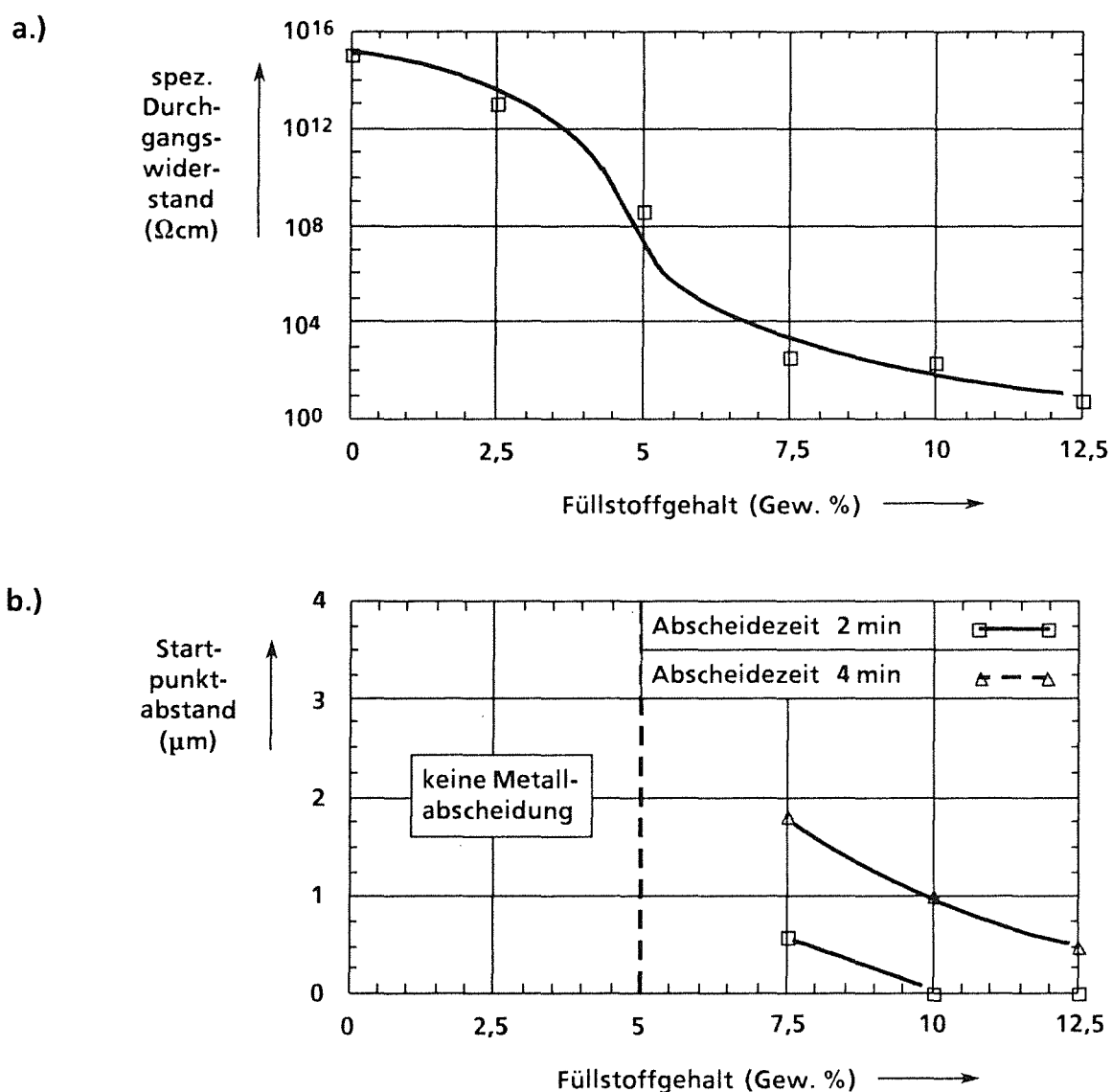
- a.) Ag - Gehalt 61 Gew%,    Startpunktabstand 7,7  $\mu\text{m}$
- b.) Ag - Gehalt 66 Gew%,    Startpunktabstand 3,9  $\mu\text{m}$
- c.) Ag - Gehalt 70,5 Gew%,    Startpunktabstand 2,4  $\mu\text{m}$
- d.) Ag - Gehalt 75 Gew%,    Startpunktabstand 1,5  $\mu\text{m}$

Füllstoffkonzentration von 66 Gew% wird der geforderte Startpunktabstand (vgl. Kap.2) von weniger als 5  $\mu\text{m}$  mit durchschnittlich 3,9  $\mu\text{m}$  unterschritten. Oberhalb von 70 Gew% nähert sich der Startpunktabstand der Primärteilgröße des Silberpulvers. Bei dem höchsten von 75 Gew.% Füllstoffgehalt wird ein mittlerer Startpunktabstand von ca. 1,5  $\mu\text{m}$  ermittelt. Die vier REM - Aufnahmen in der Abbildung 4.6 zeigen Galvanikstartpunkte auf der Oberfläche von Formstoffproben mit 61Gew.%, 66 Gew.%, 70,5 Gew.% und 75 Gew.%

Silbergehalt. Mit kleiner werdendem Galvanikstartpunktabstand nimmt auch der Durchmesser der Startpunkte ab. Je stärker sich der Durchmesser dem mittleren Abstand nähert, desto häufiger kommt es beim Zusammenwachsen der Startpunkte zu einer geschlossenen Metallschicht.

#### 4.4.3. Leitfähigkeit und Galvanisierbarkeit von rußgefülltem PMMA

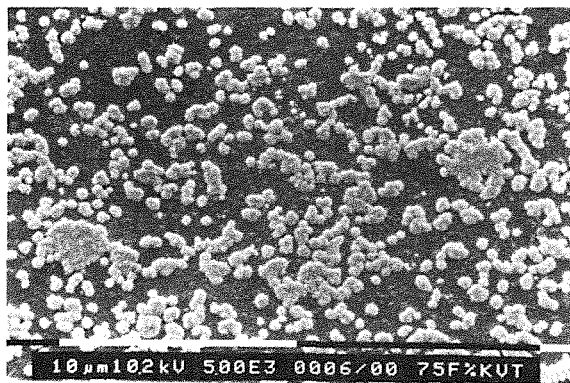
Bei den rußgefüllten, thermoplastisch verarbeiteten Formmassen auf der Basis von Degalan G6V wurden Rußkonzentrationen an Printex XE2 von bis zu 12,5 Gew.% untersucht. In Abbildung 4.7. a.) ist der spezifische Durchgangswider-



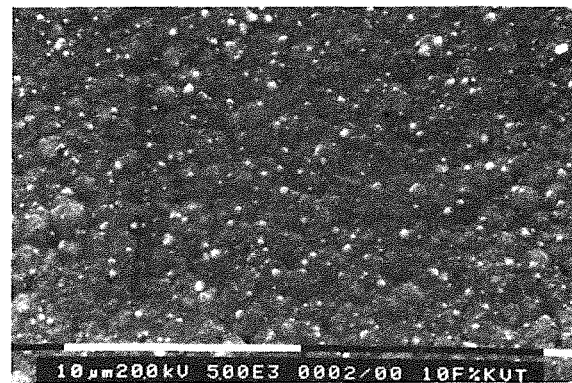
**Abb. 4.7:** Spezifischer Durchgangswiderstand und mittlerer Galvanikstartpunkt-abstand von rußgefüllten Formstoffen  
 a.) Spezifischer Durchgangswiderstand über dem Füllstoffgehalt  
 b.) Galvanikstartpunkt-abstand über dem Füllstoffgehalt

stand über dem Füllstoffgehalt dargestellt, der für diese Proben ermittelt wurde. Oberhalb der Perkolationschwelle, die bei ca. 5 Gew % liegt, sinkt der spezifische Durchgangswiderstand bei einer Rußkonzentration von 12,5 Gew% bis auf  $7,9 \cdot 10^0 \Omega \text{cm}$  ab.

Die Untersuchung der Galvanisierbarkeit der rußgefüllten Formstoffe zeigt, daß der Galvanikstartpunkt Abstand von unbehandelten Formstoffoberflächen deutlich höher ist als der von poliergefrästen Oberflächen. An einer unbehandelten Formstoffprobe mit 10 Gew.% Printex XE2 wurde bei einer Galvanisierungsdauer von 2 Minuten und einer Stromdichte von 1 A/dm<sup>2</sup> ein mittlerer Galvanikstartpunkt Abstand von 22 Mikrometer ermittelt. An derselben Probe wurde nach dem Abfräsen einer 100 Mikrometer dicken Schicht von der Oberfläche ein Galvanikstartpunkt Abstand von ca.1 Mikrometer gemessen. Zur Bestimmung des Galvanikstartpunkt Abstandes wurden die Rußproben daher beidseitig um jeweils mindestens 100 Mikrometer abgefräst. In der ersten Versuchsreihe wurde der Galvanikstartpunkt Abstand bei einer Abscheidezeit von 4 Minuten ermittelt. Auf den Proben mit bis zu 5 Gew% Ruß konnte hierbei kein Metall abgeschieden werden. Bei der Probe mit 7,5 Gew% Ruß konnte nur auf der dem Kontakt zugewandten Seite Metall abgeschieden werden. Abbildung 4.8. a.) zeigt eine REM-Aufnahme der Galvanikstartpunkte auf der Proben-



a.)



b.)

**Abb. 4.8:** REM - Aufnahme der Probenoberfläche von angalvanisiertem, rußgefülltem Degalan G6V bei 5000 facher Vergrößerung  
a.) Rußgehalt 7,5 Gew% , Startpunkt Abstand 0,6µm  
b.) Rußgehalt 10 Gew% , geschlossene Metallschicht

oberfläche in Kontaktnähe, der mittlere Galvanikstartpunkt Abstand in diesem Bereich liegt bei ca. 0,6 Mikrometer. Mit zunehmendem Abstand vom Kontakt ändert sich der Galvanikstartpunkt Abstand anfangs nicht, nur die Größe der Galvanikstartpunkte nimmt zusehends ab, bis auch die Startpunktdichte

zurückgeht. Auf der Probe mit 10 Gew% Ruß wurde innerhalb von 4 Minuten eine geschlossene Metallschicht abgeschieden. Wie auf der REM-Aufnahme in Abbildung 4.8. b.) zu sehen ist, sind die Startpunkte bereits zusammengewachsen. Für diesen Bereich kann daher kein Startpunktabstand angegeben werden. In einer zweiten Versuchsreihe wurde die Abscheidezeit daher auf 2 Minuten verkürzt, wobei für die Formstoffproben mit 12,5 Gew% Ruß ein Galvanikstartpunktabstand von ca. 0,5 Mikrometer gemessen wurde. In Abbildung 4.7. b.) sind die Galvanikstartpunktabstände der untersuchten Formstoffe über dem Füllstoffgehalt aufgetragen. Die unterschiedlichen Galvanikstartpunktabstände bei gleichen Füllstoffkonzentrationen und unterschiedlichen Abscheidezeiten zeigen deutlich, daß mit zunehmender Abscheidezeit die Metallabscheidung auch auf Füllstoffpartikeln mit höheren Kontakt- und Übergangswiderständen startet.

#### **4.5. Mechanische und thermische Eigenschaften der Verbundwerkstoffe**

Für die Optimierung des Abformungsprozesses mit elektrisch leitfähigen Verbundwerkstoffen ist es erforderlich, die Wärmeformbeständigkeit, die Dimensionsstabilität und die charakteristischen Temperaturen der Formstoffe zu kennen. Die Wärmeformbeständigkeit der Formstoffe wird durch die Temperatur zu Beginn des Erweichungsbereiches gekennzeichnet. Die Dimensionsstabilität der Formstoffe im Glaszustand wird durch den Speichermodul und den thermischen Ausdehnungskoeffizienten, und im viskoelastischen Zustand durch das Verhältnis von Speichermodul zu Verlustmodul gekennzeichnet. Für die Verarbeitung von Abformmassen ist darüber hinaus die Glasübergangstemperatur der Formstoffe maßgebend.

Für silbergefüllte Reaktionsharzformstoffe und rußgefüllte Formmassen wurden der Speichermodul  $E'$ , der Verlustfaktor  $\tan\delta(T_g)$ , die Temperatur zu Beginn des Erweichungsbereiches  $T_B$ , die Glasübergangstemperatur  $T_G$  sowie der thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_A$  zwischen der Entformungstemperatur von 40°C und dem Beginn des Erweichungsbereiches, jeweils in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt bestimmt. Die Ergebnisse der Messungen, deren Durchführung in Kapitel 3.3.2 beschrieben wurde, sind in Abbildung 4.9 zusammenfassend dargestellt.

In Teil a.) der Abbildung 4.9 sind die Temperaturen zu Beginn des Erweichungsbereiches und die Glasübergangstemperaturen der silber- und rußgefüllten Verbundwerkstoffe über dem jeweiligen Füllstoffgehalt aufgetragen. Die beiden Temperaturen erweisen sich als nahezu unabhängig vom Füllstoffgehalt. Die Temperaturen  $T_B$  und  $T_G$  des silbergefüllten Reaktionsformstoffes liegen aller-

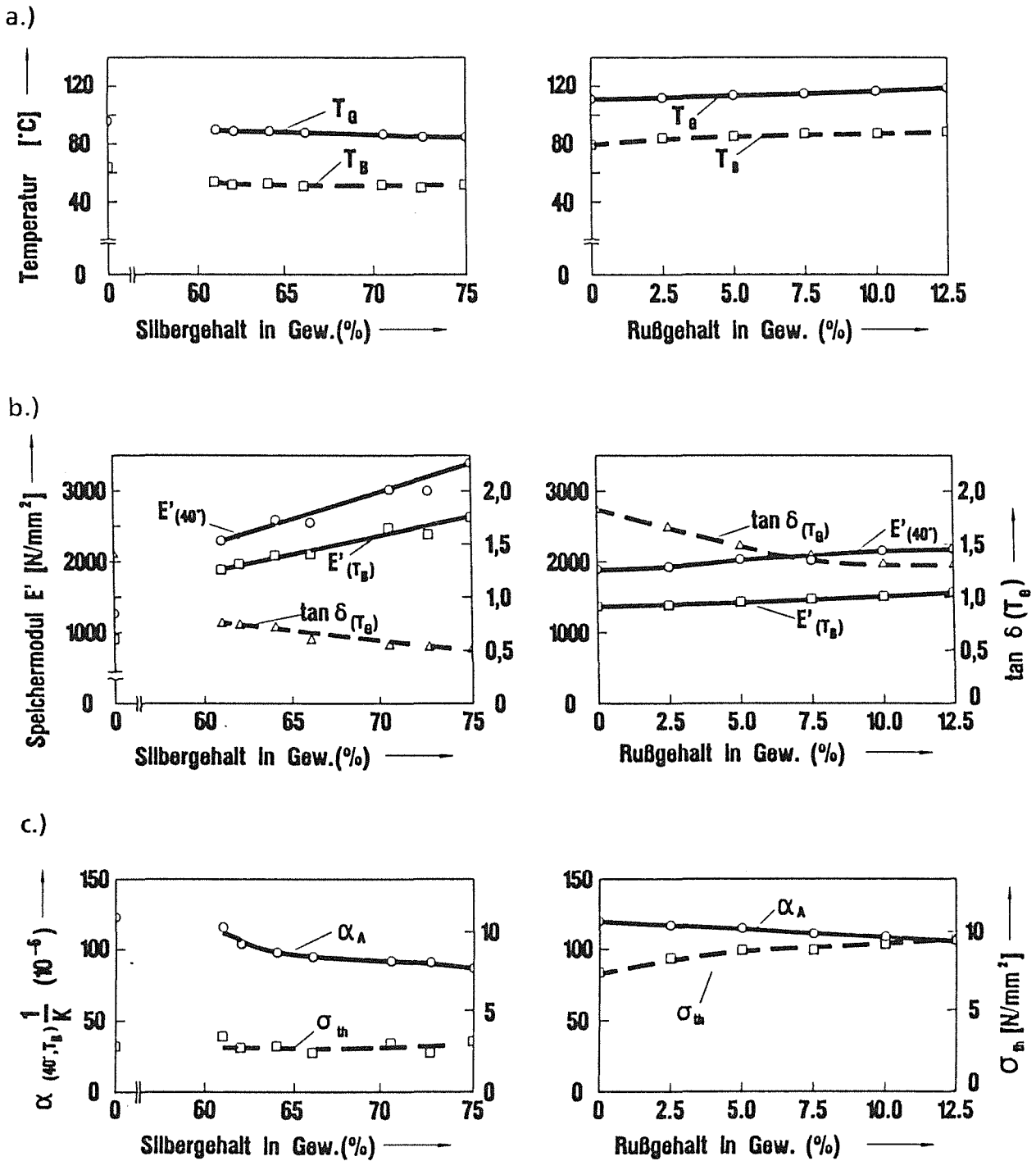


Abb. 4.9: Thermische und mechanische Eigenschaften von silbergefüllten Reaktionsformstoffen und rußgefüllten, thermoplastisch verarbeiteten Formstoffen in Abhängigkeit von Füllstoffgehalt

- a.) Glasübergangstemperatur  $T_G$  und Erweichungstemperatur  $T_B$
- b.) Speichermodul bei der Entformungstemperatur und der Erweichungstemperatur und der maximale Verlustfaktor bei der Glasübergangstemperatur
- c.) Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient zwischen der Entformungstemperatur und der Erweichungstemperatur, sowie die rechnerische thermische Spannung in einem stabförmigen Bauteil.



dings im Durchschnitt 20-30 K tiefer als die vergleichbaren Werte der rußgefüllten Formstoffe, was im wesentlichen auf den Trennmittelzusatz der silbergefüllten Reaktionsformstoffe zurückzuführen ist, wie Messungen mit und ohne Trennmittel (hier nicht dargestellt) gezeigt haben.

In Teil b der Abbildung 4.9 ist der Speichermodul bei der Entformungstemperatur (40°C) und bei der Erweichungstemperatur  $T_B$ , sowie der maximale Verlustfaktor bei der Glasübergangstemperatur über dem Füllstoffgehalt dargestellt. Mit zunehmendem Füllstoffgehalt steigt in beiden Fällen der Speichermodul an, bei einer gleichzeitigen Abnahme des Verlustfaktors. Der höhere Speichermodul der silbergefüllten Reaktionsformstoffe ist hierbei auf den vergleichsweise hohen Füllstoffgehalt dieser Verbundwerkstoffe zurückzuführen.

In Teil c der Abbildung 4.9 ist der gemittelte thermische Ausdehnungskoeffizient zwischen der Entformungstemperatur und der jeweiligen Erweichungstemperatur über dem Füllstoffgehalt aufgetragen. In beiden Fällen sinkt der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient mit zunehmendem Füllstoffgehalt ab. Der Ausdehnungskoeffizient der silbergefüllten Verbundwerkstoffe ist niedriger als der der rußgefüllten Verbundwerkstoffe.

Berechnet man mit diesen Werkstoffkenngrößen die thermische Spannung  $\sigma_{th}$  in einem stabförmigen Bauteil aus silber-oder rußgefülltem Formstoff, die sich aufbaut, wenn man eine Wärmeausdehnung beim Abkühlen des Bauteiles zwischen dem Beginn des Erweichungsbereiches und der Entformungstemperatur verhindert, erhält man die in Abbildung 4.9. c.) dargestellte thermische Zugspannung (vgl. Kapitel 2.3.4). Bei silbergefüllten Reaktionsformstoffen ergeben sich, durch die niedrige Erweichungstemperatur und den kleinen Ausdehnungskoeffizienten, Zugspannungen von durchschnittlich 3 N/mm<sup>2</sup>. Bei rußgefüllten Verbundwerkstoffen kommt es dagegen zu thermischen Spannungen von ca. 8 N/mm<sup>2</sup>. Bei der Abformung von Mikrostrukturen auf der Oberfläche silbergefüllter Trägerplatten treten demzufolge geringere thermische Spannungen im Formteil auf als bei rußgefüllten Trägerplatten.

## 5. Experimentelle Untersuchungen zur Verbundbildung von PMMA

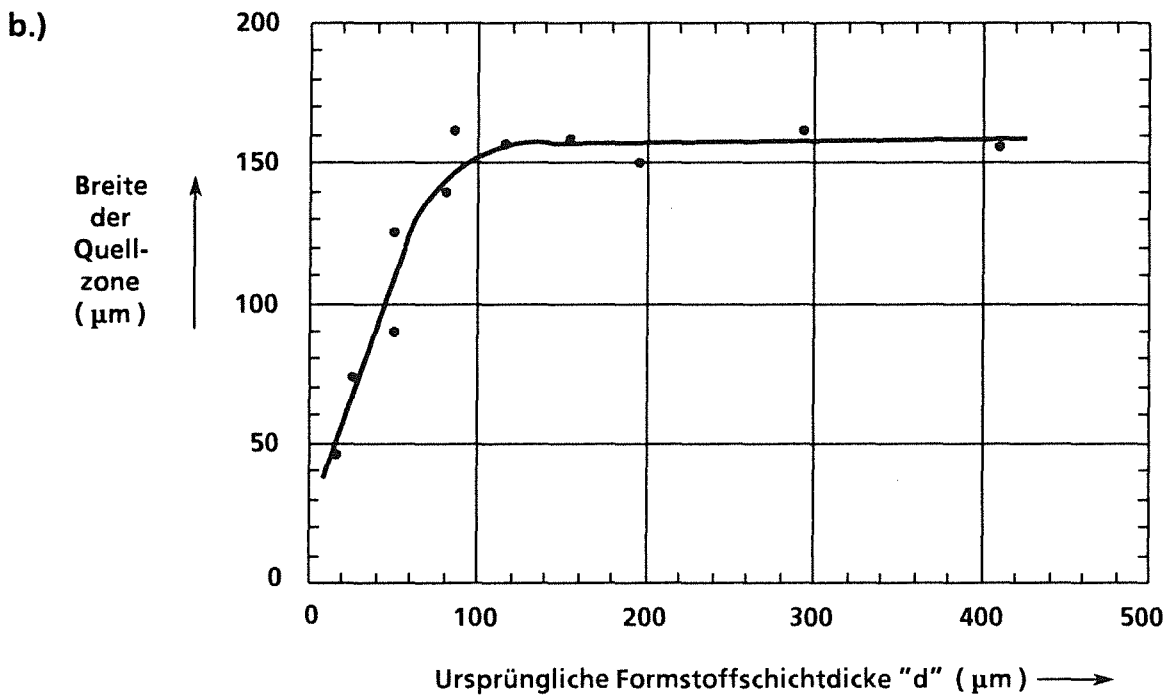
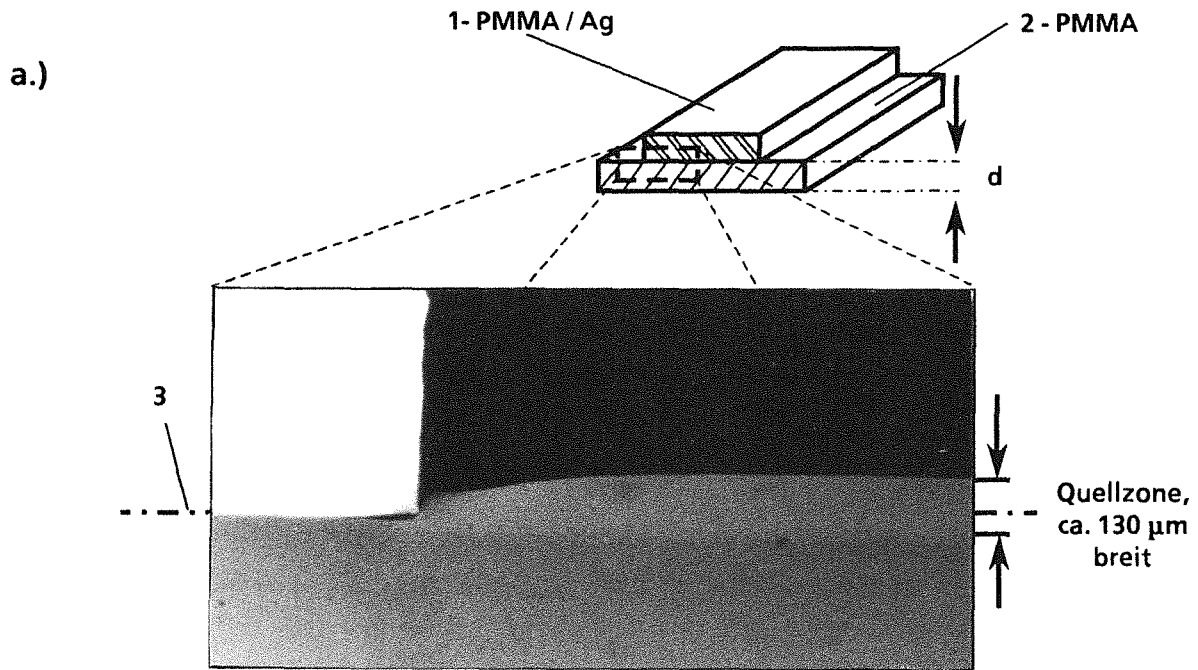
### 5.1. Verbundbildung im Verlauf einer Polymerisation

Wie in Abschnitt 2.2 dargestellt, kann eine haftfeste Verbindung zwischen Mikrostrukturen und Trägerplatte in dem zweistufigen Abformungsprozeß beim Überschichten im Verlauf einer Polymerisation aufgebaut werden, wobei hohe Verbundfestigkeiten im Bereich der Kohäsionsfestigkeit der Werkstoffe erreicht werden. In der Grenzfläche der Formstoffe können hierbei Quellzonen auftreten, die durch die Diffusion von Methacrylatmonomer in die Oberfläche des zu verbindenden Polymeren hervorgerufen werden. In den Fertigungsvarianten I und III kann dieser Quellvorgang den Übergang zwischen den isolierenden Mikrostrukturen und der leitfähigen Trägerplatte unkontrolliert verschieben. Die Stärke der Quellzone hängt im wesentlichen von der Beständigkeit des Polymeren gegenüber dem in den Reaktionsharzen enthaltenen Monomeren ab. Für die Optimierung des Überschichtungsprozesses wurde daher der Quellvorgang und die darauf einwirkenden Größen näher untersucht.

#### 5.1.1. Quellvorgänge bei der Verbundbildung

Um die Größenordnung des Quellvorganges beim Überschichten zu erfassen, wurden Probekörper aus ungefüllten Reaktionsformstoffen mit silbergefüllten Reaktionsharzmassen überschichtet, die innerhalb von 1 Stunde bei 40°C zu Formstoff ausgehärtet wurden. In den Versuchen wurde die Eindringtiefe des Monomeren in den ungefüllten Formstoff untersucht, in dem die Breite der Quellzone in Abhängigkeit von der ursprünglichen Dicke der ungefüllten Probekörper erfaßt wurde. Zur Untersuchung wurden die Proben zersägt und in der Schnittfläche poliert. Die Quellzone in der Grenzfläche der Formstoffe wurde unter Zuhilfenahme eines Lichtmikroskopes vermessen. Die Probekörper aus ungefülltem Reaktionsformstoff wurden aus chemisch aktiviertem GH-30, wie es für die Abformung von Mikrostrukturen eingesetzt wird, gefertigt (vgl. Tabelle 3.2). Zum Überschichten wurden chemisch aktivierte Reaktionsharzmassen aus 35 Gew.% Gießharz (100T GH-10, 4T PAT665, 4T BPO, 2T DMA) und 65 Gew.% Demetron Silberpulver eingesetzt. Die Probenherstellung und der Überschichtungsprozeß wurden in der in Kapitel 3.1.3 beschriebenen Gießvorrichtung durchgeführt.

Abbildung 5.1. a.) zeigt schematisch den Probenaufbau und eine typische lichtmikroskopische Aufnahme der Quellzone am Rande des Probenquerschnittes. Der silbergefüllte Formstoff (1) erscheint schwarz, die ursprüngliche Formstoff-



**Abb. 5.1:** Darstellung der Quellzone beim Überschichten eines Polymethylmethacrylatformstoffes mit einer silbergefüllten Methacrylatreaktionsharzmasse  
a.) Schematische Darstellung der Probe mit einer Durchlichtaufnahme der Quellzone  
b.) Auftragung der gemessenen Breite der Quellzone über die ursprüngliche Dicke der Formstoffproben vor dem Überschichten

schicht (2) grau. Die Quellzone ist an einer geringfügig helleren Grautönung zu erkennen. Im Vergleich zur ursprünglichen Formstoffoberfläche (3), zeigt der Verlauf der Grenzschicht deutlich, wie die gefüllte Reaktionsharzmasse - und damit der Übergang vom leitfähigen zum isolierenden Formstoff - durch die Ausbildung der Quellzone zurückgedrängt wurde.

In Abbildung 5.1. b.) ist die an den verschiedenen Proben gemessene Breite der gesamten Quellzone in der Mitte der Proben über die ursprüngliche Dicke der ungefüllten Formstoffe aufgetragen. Die Dicke der Quellzone hängt bei Formstoffsichten bis ca. 100 Mikrometer von der ursprünglichen Schichtdicke ab, bei Formstoffsichten von mehr als 100 Mikrometer wird eine nahezu konstante Breite der Quellzone von ca. 150 Mikrometer beobachtet.

Um festzustellen, ob es in der Quellzone im Verlauf der Aushärtung zu einer vollständigen Polymerisation des Methylmethacrylates kommt, wurde das Molekulargewicht in den unterschiedlichen Schichten mittels Gelpermeationschromatographie bestimmt. Die Messungen ergaben für die aufpolymerisierte PMMA/Ag-Schicht ein mittleres Molekulargewicht von 140.000, für die Quellzone ein Molekulargewicht von 210.000 bis 250.000 und für die ungefüllte, ursprüngliche Formstoffsicht ein Molekulargewicht von 150.000 bis 160.000. Da die Messungen in der Quellzone keinen deutlich niedermolekularen Anteil aufweisen, kann man davon ausgehen, daß die Monomere in der Quellzone polymerisieren. Das hohe Molekulargewicht der Quellzone deutet jedoch darauf hin, daß in der Quellzone weniger Startradikale zur Verfügung stehen und die Reaktion daher verlangsamt abläuft.

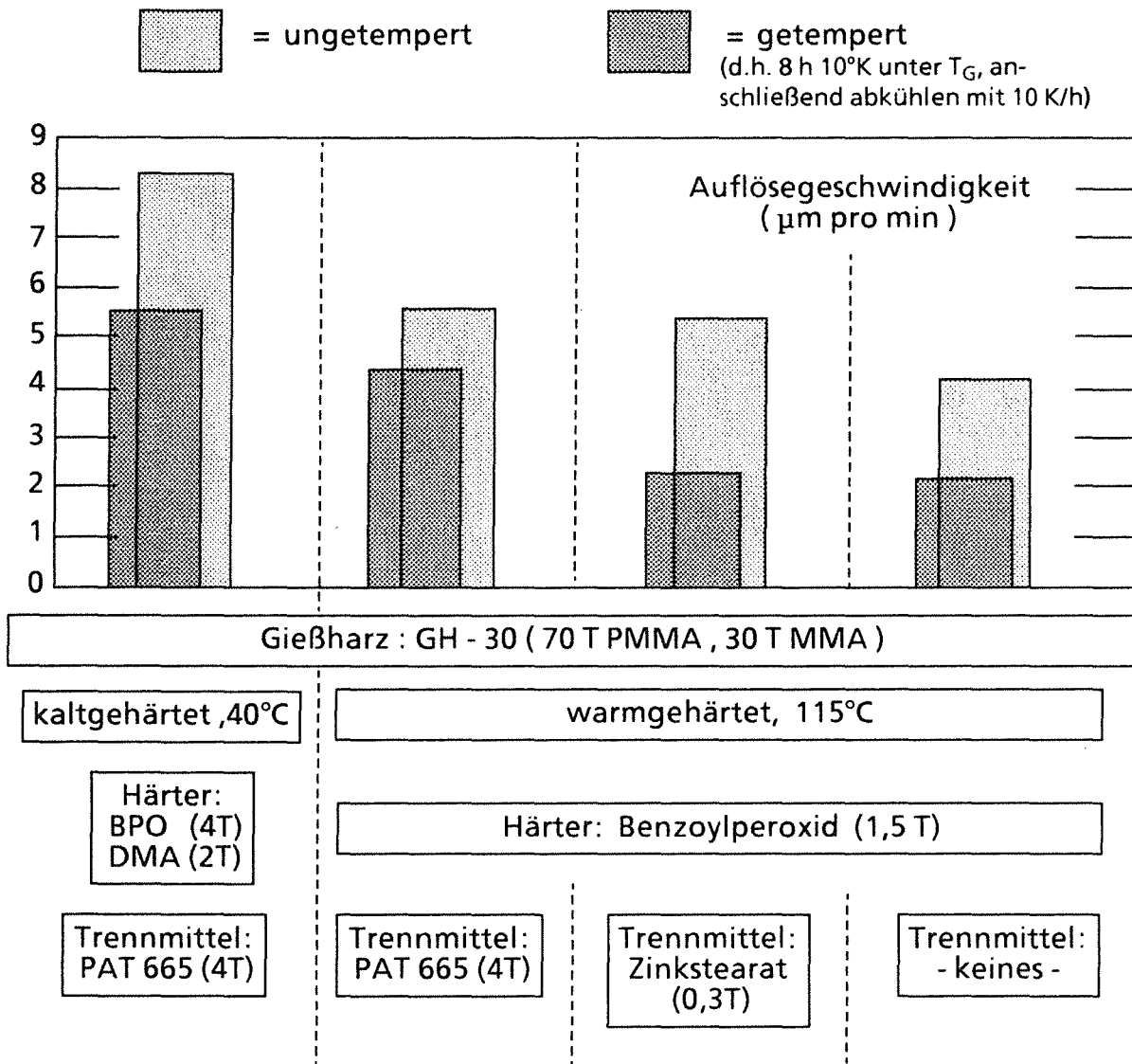
#### 5.1.2. Einfluß der Formstoffe auf den Diffusionsvorgang

Der Quellvorgang im Verlauf der Polymerisation beruht auf einem Diffusionsvorgang und ist vergleichbar mit dem Auflösevorgang von PMMA-Formstoffen in dem reinen Monomer der Reaktionsformmassen. Um den Einfluß der Formstoffzusammensetzung und Behandlung auf den Diffusionsprozeß zu erfassen, wurde mit Hilfe der in Kapitel 3.5.1 beschriebenen thermomechanischen Analyseapparatur, die Auflösegeschwindigkeit unterschiedlicher PMMA-Formstoffe in Methylmethacrylat untersucht.

Um für die Fertigungsvariante III einen möglichst quellunempfindlichen Formstoff für die Mikrostrukturbereiche zu formulieren, wurde die Auflösegeschwindigkeit von kalt- und warmgehärtetem GH-30, mit und ohne Trennmittel, vor und nach dem Tempern des Formstoffes, untersucht. Zusätzlich wurde in Bezug auf die Fertigungsvariante I, der Einfluß von Füllstoffen auf die Auflösege-

schwindigkeit von ungetemperten Verbundwerkstoffen ermittelt. Die Messung der Auflösegeschwindigkeit wurde bei einer Temperatur des MMA von 43-44°C durchgeführt.

Die ungefüllten Formstoffe zeigen einen nahezu linearen Verlauf zwischen der Dickenabnahme der Probekörper während der Einwirkzeit. Im Balkendiagramm in Abbildung 5.2 ist die ermittelte Auflösegeschwindigkeit über der jeweiligen

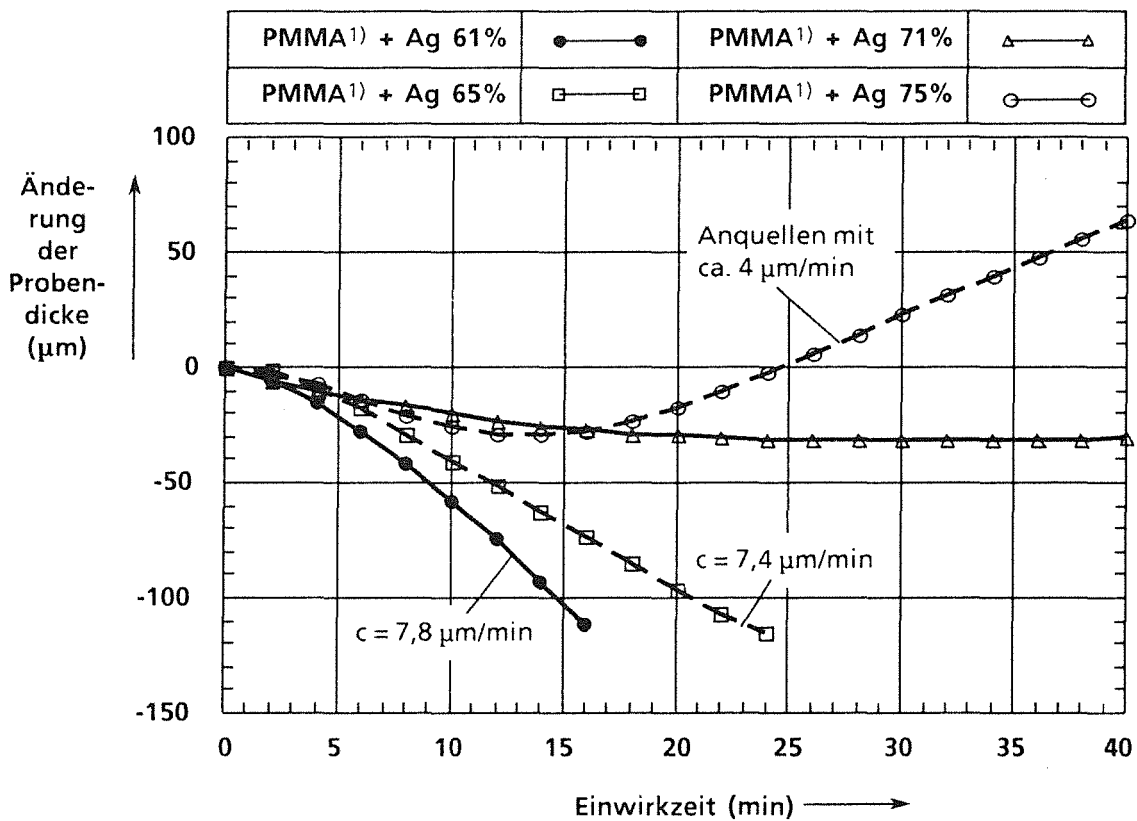


**Abb. 5.2:** Auflösegeschwindigkeit von Reaktionsformstoffen aus GH-30 in Methylmethacrylat. Die Formstoffe unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung und thermischen Behandlung.

Probenszusammensetzung und -behandlung aufgetragen. Ungetemperte Formstoffe zeigen gegenüber getemperten Formstoffen eine höhere Auflösegeschwindigkeit. Die geringste Auflösegeschwindigkeit von 2,1 μm pro min. wurde bei getempertem Formstoff ohne Trennmittel gemessen. Verwendet man Zinkstearat als internes Trennmittel, das allerdings nur bei warmhärtenden

Formstoffen eingesetzt werden kann, werden ebenfalls geringe Auflösegeschwindigkeiten erzielt. Bei dem sonst üblichen Trennmittel PAT 665 liegt die Auflösegeschwindigkeit mit  $5,6 \mu\text{m pro min.}$  selbst für getemperte Formstoffe deutlich höher.

Im Vergleich zu reinen PMMA - Formstoffen wurden außerdem mit Silber und mit Ruß gefüllte Verbundwerkstoffe untersucht. Aus der Gruppe der silbergefüllten Verbundwerkstoffe wurden hierzu chemisch aktivierte Reaktionsharzformstoffe aus GH-10 (mit PAT 665) mit 61 bis 75 Gew.% Demetron (6321-8000) Silberpulver eingesetzt. Die Auflösegeschwindigkeit dieser Formstoffe nimmt mit zunehmendem Füllstoffgehalt ab und verläuft nur bei niedrigen Füllstoffkonzentrationen annähernd linear. In Abbildung 5.3 ist die



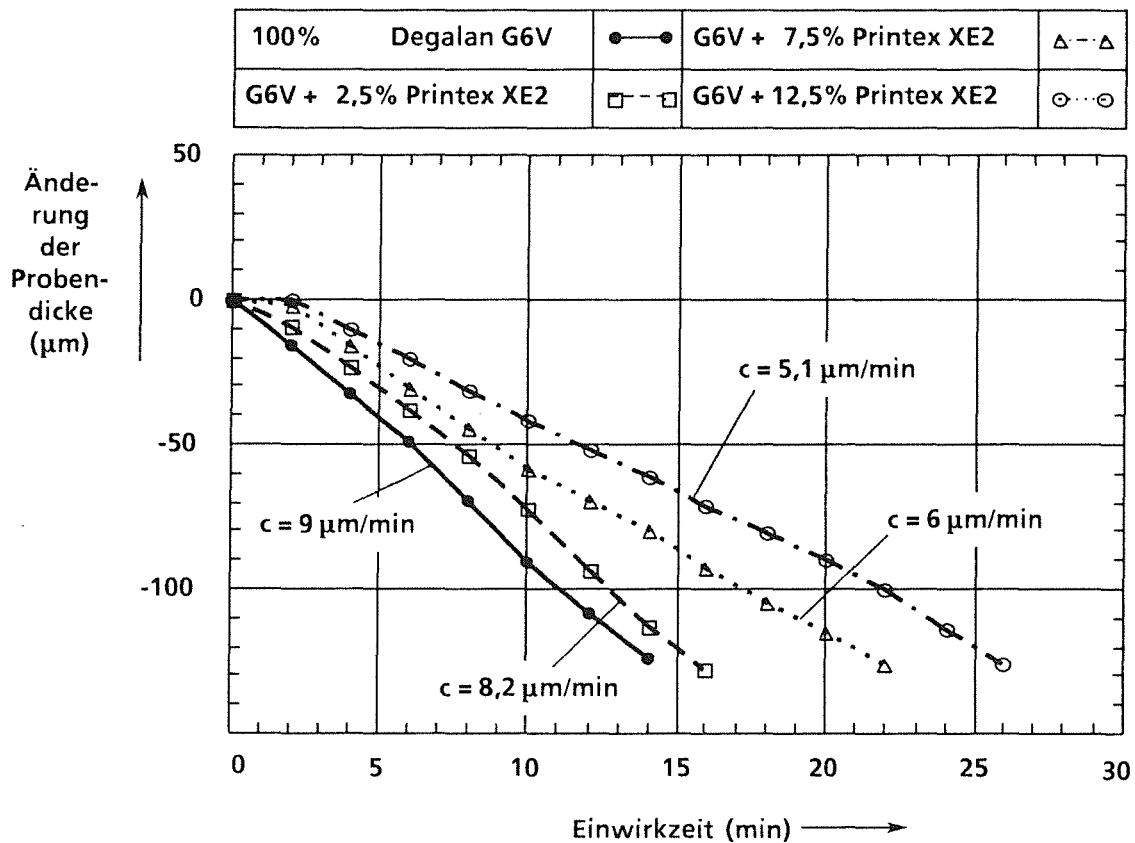
1) Polymerisat aus : 100T GH-10, 4T PAT 665, 4T BPO, 2T DMA, bei 40°C

**Abb. 5.3:** Änderung der Probendicke von silbergefülltem Reaktionsformstoff aus GH-10 ( mit Trennmittel), über die Einwirkzeit. Die Auflösegeschwindigkeit "c" nimmt mit größer werdendem Füllstoffgehalt ab. Bei hohen Füllstoffkonzentrationen kommt es zu einem Anquellen der Proben.

gemessene Änderung der Probendicke über die Einwirkzeit aufgetragen. Eine konkrete Auflösegeschwindigkeit läßt sich lediglich für den Füllstoffgehalt 61Gew.% und 65Gew.% mit  $7,8$  bzw.  $7,4 \mu\text{m/min}$  angeben. Bei den Proben mit

71Gew.% und 75Gew.% Silber behindert der Füllstoff den Abtransport der gelösten Polymere aus der Grenzschicht, was zum Quellen der Proben führt.

Auf der Basis rußgefüllter Formstoffe wurden Probenkörper aus Degalan G6V mit 0 bis 12,5Gew% Printex XE2 untersucht. Die Proben zeigen im Vergleich zu den silbergefüllten Formstoffen über die gesamte Einwirkzeit eine nahezu lineare, konstante Auflösegeschwindigkeit. Die Auflösegeschwindigkeit, vgl. Abbildung 5.4, nimmt mit zunehmendem Füllstoffgehalt ab, von ca.  $9\mu\text{m}/\text{min}$  für reines Degalan G6V bis zu  $5,1\mu\text{m}/\text{min}$  bei Degalan G6V mit 12,5Gew% Printex XE2. Das



**Abb. 5.4:** Änderung der Probendicke von rußgefülltem Degalan G6V über die Einwirkzeit in Methylmethacrylat. Mit zunehmendem Füllstoffgehalt sinkt die Auflösegeschwindigkeit ab.

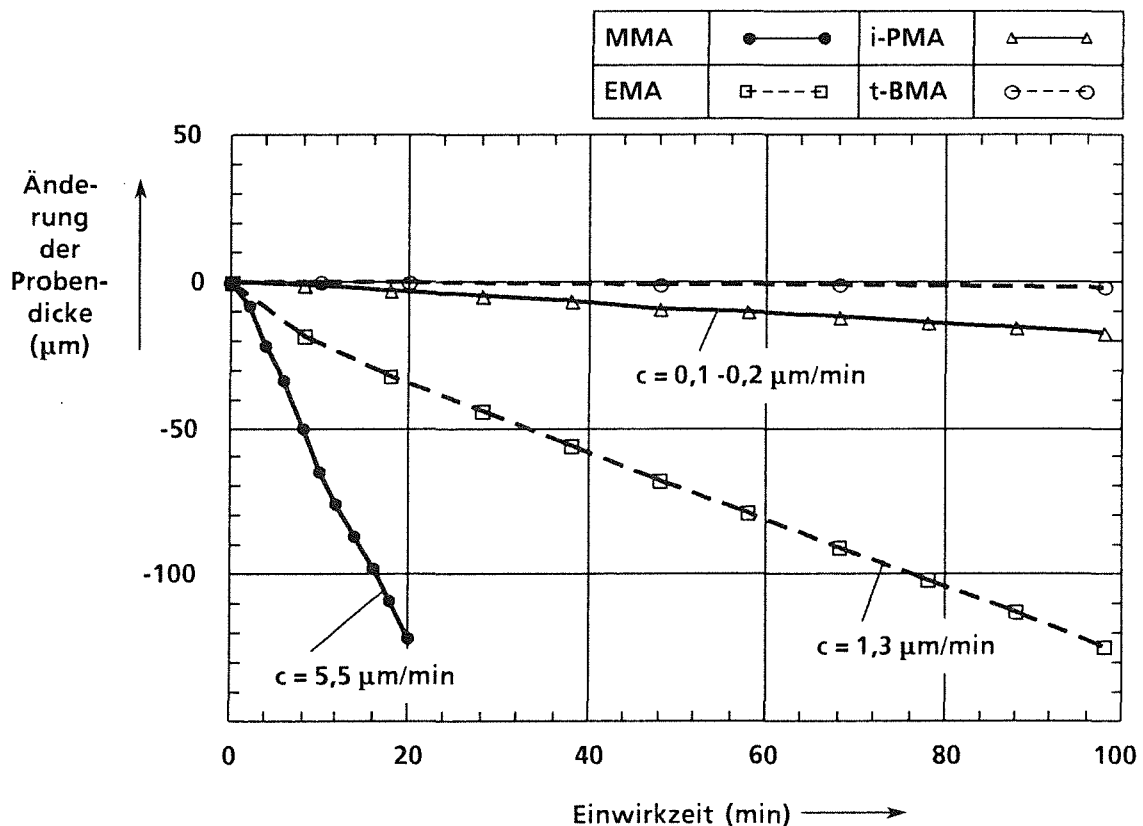
niedrige Molekulargewicht von Degalan G6V mit ca. 90.000 g/mol führt jedoch zu einer vergleichsweise hohen Auflösegeschwindigkeit.

Die Versuche zeigen, daß der Auflösevorgang von Polymethylmethacrylat-Formstoffen in Methylmethacrylat und damit die Ausbildung einer Quellzone durch die Formstoffzusammensetzung und die thermische Nachbehandlung zwar beeinflusst, nicht aber verhindert werden kann.

### 5.1.3. Einfluß der Reaktionsharzmassen auf den Diffusionsvorgang

Um eine Quellung bzw. ein Auflösen in der Grenzschicht zwischen Formstoff und Formmasse zu vermeiden, können außer den Formstoffeigenschaften auch die Eigenschaften der Reaktionsharzmassen verändert werden, in dem Harzmassen formuliert werden, die als Monomere Methacrylsäureester mit längeren Esterseitenketten enthalten, die weniger schnell in PMMA-Formstoffe eindiffundieren können (vgl. Abschnitt 2.2).

Um den Einfluß der Esterseitenketten auf den Quellvorgang zu bestimmen, wurde die Auflösengeschwindigkeit von warmgehärteten, ungetemperten Reaktionsharzformstoffen (GH-30) mit internem Trennmittel (PAT 665) in den in Tabelle 3.5 aufgeführten Methacrylatmonomeren ermittelt. Die Versuche wurden bei einer Monomertemperatur von 43-44°C durchgeführt. In der Darstellung in Abbildung 5.5 sind für Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat



**Abb. 5.5:** Änderung der Probendicke von PMMA-Reaktionsharzformstoff über der Einwirkzeit bei unterschiedlichen Methacrylsäureestern. Eine meßbare Auflösengeschwindigkeit läßt sich für MMA, EMA und i-PMA bestimmen.

(EMA), Isopropylmethacrylat (i-PMA) und tertiär-Butyl-Methacrylat (t-BMA), die gemessenen, nahezu linearen Änderungen der Probendicke über der Einwirkzeit



aufgezeichnet. Die Angabe einer Auflösegeschwindigkeit ist außer für MMA lediglich für EMA sinnvoll (ca. 1,4  $\mu\text{m}$  pro min.). Für i-PMA wurden Auflösegeschwindigkeiten von weniger als 0,2  $\mu\text{m}$  pro min. ermittelt. Dieser Wert liegt an der Grenze der Messgenauigkeit des Verfahrens und sollte daher als orientierende Angabe interpretiert werden. Bei t-BMA kommt es im Verlauf der Einwirkzeit zu keiner Änderung der Probengeometrie.

Durch die Variation der in der Reaktionsharzmasse enthaltenen Monomere kann demzufolge eine Wechselwirkung zwischen der Reaktionsharzmasse und dem Reaktionsformstoff im Bereich der Grenzfläche stark vermindert werden. Inwieweit sich die entsprechenden Reaktionsharzmassen jedoch für die Abformung von Mikrostrukturen eignen, muß im Versuch ermittelt werden.

## 5.2. Verbundbildung im Verlauf einer Wärmebehandlung

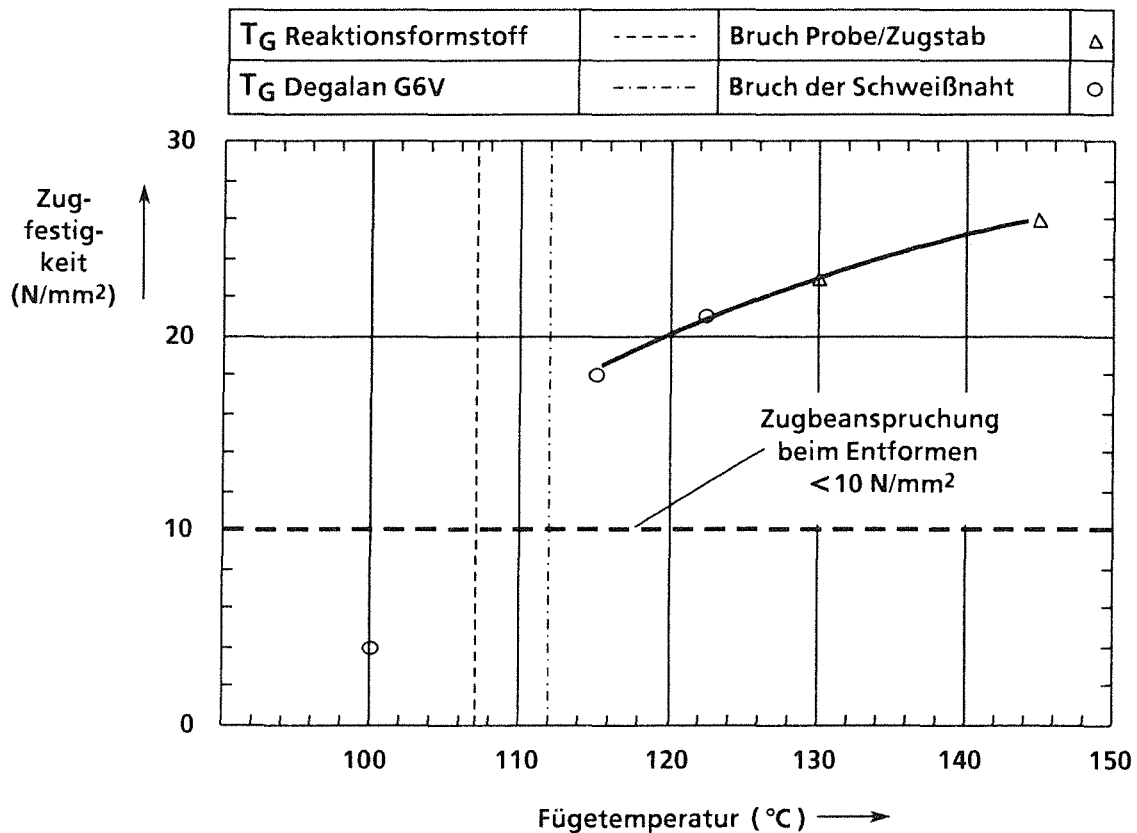
Die haftfeste Verbindung zwischen Mikrostruktur und Trägerplatte kann außer im Verlauf einer Polymerisation auch im Verlauf einer Wärmebehandlung durch Verschweißen der Polymere aufgebaut werden. Hierbei wird, im Gegensatz zu den Quellvorgängen bei der Polymerisation, kein ausgeprägter Stofftransport in der Grenzfläche der Formstoffe beobachtet, der zu einer Verschlechterung der elektrischen Eigenschaften der gefüllten Verbundwerkstoffe führen könnte. Auf Grund des geringen Stofftransportes interessiert beim Verschweißen dagegen vielmehr die Abhängigkeit der Verbundfestigkeit der Schweißnaht von den Fügebedingungen und von der Formstoffzusammensetzung. Die für die Abformung erforderliche Verbundfestigkeit läßt sich aus der Höhe der maximalen Entformungskräfte und dem Querschnitt der Mikrostrukturen abschätzen. Unter Vernachlässigung von thermischen Spannungen und Kerbwirkungen treten bei der Entformung von Wabenprismenstrukturen aus PMMA üblicherweise Zugbeanspruchungen von bis zu 5 N/mm<sup>2</sup> auf. Für die Fertigungsvariante II wurde daher der Einfluß der Fügetemperatur, der Fügepressung und des Füllstoffgehaltes der Formstoffe auf die Verbundfestigkeit der Schweißnaht untersucht. Ziel war es, Prozeßparameter zu finden, die Schweißverbindungen mit Zugfestigkeiten von mindestens 10 N/mm<sup>2</sup> ermöglichen.

In den Versuchen wurden dazu Reaktionsformstoffe aus thermisch aktiviertem GH-30 (vgl. Tabelle 3.2), das zur Abformung von Mikrostrukturen eingesetzt wird, mit Degalan G6V, dem Matrixpolymer der rußgefüllten Verbundwerkstoffe, verschweißt. Das Verschweißen der Probekörper und die Untersuchung der Verbundfestigkeit wurden hierbei, wie in Kapitel 3.5.2 beschrieben, durchgeführt.

### 5.2.1. Einfluß der Füge­temperatur

Um kurze Zykluszeiten zu erreichen, werden vorzugsweise niedrige Verschweiß­temperat­uren mit kurzen Aufheiz- und Abkühlphasen angestrebt. Die Verschweiß­temperat­uren hängen hierbei in erster Linie von den charakteristischen Temperat­uren der Formstoffe ab. Wie der Tabelle 3.2 und der Abbildung 4.9 zu entnehmen ist, liegen die Erweichungstemperat­uren  $T_B$  der reinen Polymere knapp unter  $80^\circ\text{C}$ , die Glasübergangstemperat­uren  $T_G$  bei  $107^\circ\text{C}$  (Polymerisat GH-30) bzw.  $112^\circ\text{C}$  (Degalan G6V). Untersucht wurden daher Füge­temperat­uren unterhalb und oberhalb der Glasübergangstemperat­ur im Bereich von  $100^\circ\text{C}$  bis  $145^\circ\text{C}$  bei einer Füge­pressung von  $36\text{ N/mm}^2$ .

In Abbildung 5.6 ist die bei Raumtemperatur an den Proben ermittelte Zugfestig­keit über die Füge­temperatur aufgetragen. Bei Füge­temperat­uren unterhalb der



**Abb. 5.6:** Mittelwert der Zugfestigkeit von verschweißtem Reaktionsformstoff aus GH-30 und Degalan G6V, aufgetragen über der Füge­temperatur. Die Füge­pressung betrug dabei  $36\text{ N/mm}^2$ , bei einer Fügezeit von 30 Minuten. Oberhalb der Glasübergangstemperatur liegt die Verbundfestigkeit zwischen 18 und mehr als  $26\text{ N/mm}^2$ .

Glasübergangstemperaturen wurde eine Zugfestigkeit von weniger als den geforderten 10 N/mm<sup>2</sup> registriert, bei Füge­temperaturen von 115°C bzw. 122,5°C wurden dagegen bereits Zugfestigkeiten von 18 bzw. 21 N/mm<sup>2</sup> gemessen. Dabei kam es stets zu einem Versagen der Schweißnaht. Für Füge­temperaturen von 130°C bzw. 145°C wurde bei Zugfestigkeiten von bis zu 26 N/mm<sup>2</sup> ein Bruch der Verbindung Probe/Zugstab ermittelt. In diesen Fällen liegt die Verbundfestigkeit der Schweißnaht demzufolge über den gemessenen Werten.

### 5.2.2. Einfluß der Füge­pression

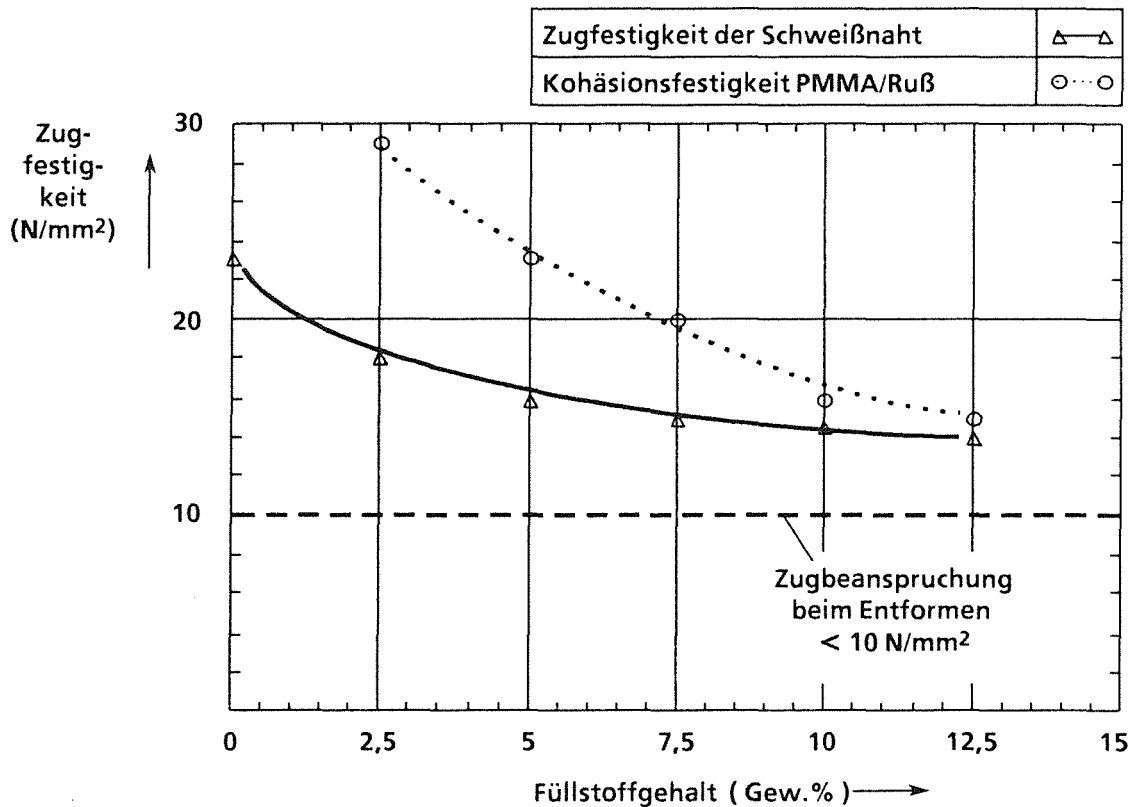
Um die Beanspruchung der Mikrostruktur­bereiche des Formeinsatzes beim Überschichten so gering wie möglich zu halten, werden kleine Füge­pressionen beim Aufschweißen der Trägerplatte auf den Formstoff der Mikrostrukturen im Formnest angestrebt. Für eine konstante Füge­temperatur von 130°C wurde der Einfluß der Füge­pression auf die Verbundfestigkeit von Reaktionsformstoffen aus GH-30 und reinem Degalan G6V untersucht.

Bei einer Füge­pression zwischen 3 und 36 N/mm<sup>2</sup> wurden hierbei durchschnittlich Zugfestigkeiten von 20-30N/mm<sup>2</sup> ermittelt. Bei einer Flächen­pression von 0,3 N/mm<sup>2</sup> wurde in drei von fünf Versuchen ebenfalls eine Zugfestigkeit von ca. 20 N/mm<sup>2</sup> gemessen, lediglich in zwei Versuchen kam es bei 6 bzw. 8 N/mm<sup>2</sup> zu einem Versagen der Schweißnaht.

### 5.2.3. Einfluß des Füllstoff­gehaltes

Um galvanisierbare Formteile abzuformen, muß die Trägerplatte einen ausreichend hohen Gehalt an Füllstoff aufweisen, der wiederum die thermischen und mechanischen Eigenschaften der Verbundwerkstoffe verändert (vgl. Abbildung 4.9 ). Am Beispiel von rußgefülltem Degalan wurde daher die Verbundfestigkeit der Schweißnaht in Abhängigkeit vom Füllstoff­gehalt ermittelt. Untersucht wurden hierbei Proben aus Degalan G6V mit 2,5 bis 12,5 Gew.% Printex XE2, die eine Glasübergangstemperatur von 112°C bis 119°C aufweisen. Verschweißt wurden die Proben bei einer Füge­temperatur von 130°C mit einer Füge­pression von 36 N/mm<sup>2</sup>.

In Abbildung 5.7 ist die mittlere Zugfestigkeit der verschweißten Proben und die Kohäsionsfestigkeit der rußgefüllten Formstoffe über dem jeweiligen Füllstoff­gehalt aufgetragen. Mit zunehmendem Füllstoff­gehalt sinken die Schweißnahtfestigkeit und die Kohäsionsfestigkeit ab. Die Festigkeiten liegen jedoch immer noch über den geforderten 10 N/mm<sup>2</sup>. Bei einem Füllstoff­gehalt von 12,5 Gew%



**Abb. 5.7:** Mittelwert der Zugfestigkeit der Schweißverbindung von Reaktionsformstoff aus GH-30 mit rußgefülltem Degalan G6V und der Kohäsionsfestigkeit von rußgefülltem Degalan G6V in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt. Die Festigkeiten des Formstoffes und der Verschweißung sind für hohe Füllstoffkonzentrationen nahezu gleich.

Printex XE2 erreicht die Schweißnahtfestigkeit mit ca. 14 N/mm<sup>2</sup> nahezu die Kohäsionsfestigkeit des rußgefüllten Degalan von ca. 15 N/mm<sup>2</sup>.

Die Schweißverbindung zwischen Reaktionsformstoff der Mikrostrukturen und rußgefülltem Degalan kann demzufolge auch bei hohen Füllstoffkonzentrationen die Zugbeanspruchung fast vollständig übertragen.

## **6. Experimentelle Untersuchungen zur Abformung galvanisierbarer Strukturen**

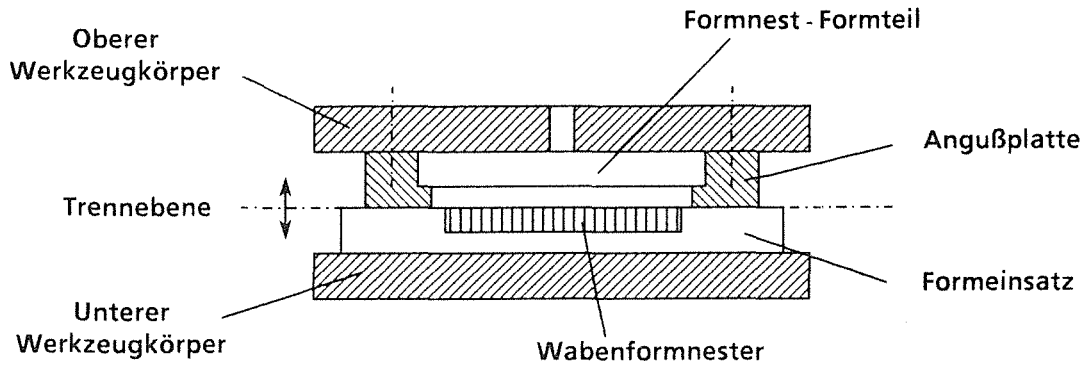
Zur Erprobung des Fertigungskonzeptes wurde die Herstellung metallischer Wabennetzstrukturen untersucht. Im Abformungsprozeß müssen dazu isolierende PMMA-Wabenprismen auf der Oberfläche von elektrisch leitfähigen PMMA-Trägerplatten abgeformt werden. Grundlage dafür ist die fehlerfreie, maßhaltige Abformung reiner PMMA-Wabenprismen im Vakuumreaktionsguß. Aufbauend auf den bisherigen Erkenntnissen bei der Abformung von Mikrostrukturen wurde daher die Abformung von reinen PMMA-Formteilen mit Wabenprismenstrukturen untersucht. Hierbei wurde der Einfluß des Formteilaufbaues auf die Maßhaltigkeit und die Strukturtreue der Formteile, sowie auf die zur Entformung erforderliche Entformungskraft, erfaßt. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse, zusammen mit den vorangegangenen Untersuchungen zu elektrisch leitfähigen Verbundwerkstoffen, wurde die Abformung von galvanisierbaren Wabenprismenstrukturen aus isolierendem und leitfähigem PMMA erprobt. Hierzu wurde das Befüllen von Formnestern mit isolierender Reaktionsharzmasse bzw. Formstoff, das Überschichten der befüllten Formeinsätze mit leitfähigem PMMA, sowie die Galvanisierbarkeit der abgeformten Strukturen untersucht.

### **6.1. Abformen von Wabenprismen aus reinem Polymethylmethacrylat**

In den Abformversuchen wurden die in Kapitel 3.1 beschriebenen Formeinsätze eingesetzt, wobei als Abformmasse die in Tabelle 3.2 aufgeführte, thermisch aktivierbare Reaktionsharzmasse verwendet wurde. Bei den Versuchen wurde der Einfluß des Formteilaufbaus auf die Geometrie der Formteile und die zum Entformen der Formteile erforderliche Kraft bestimmt.

#### **6.1.1. Kunststoff - Formteile**

Zur Abformung von reinen Polymethylmethacrylat-Formteilen im Reaktionsguß, die aus einer PMMA-Trägerplatte und darauf befindlichen PMMA-Mikrostrukturen aufgebaut sind, wird üblicherweise der in Abbildung 6.1 dargestellte Werkzeugaufbau gewählt. Im Abformungsprozeß wird die Reaktionsformmasse in das geschlossene Werkzeug über den Angußkanal in das Formnest eingeleitet und unter Nachdruck bei einem vorgegebenen Temperaturprogramm ausgehärtet.



**Abb. 6.1:** Konventioneller Werkzeugaufbau für die Abformung von PMMA - Wabenprismen auf der Oberfläche einer PMMA-Trägerplatte. Beim Abformen wird die Entformkraft über die Hinterschneidung in der Angußplatte in das Formteil eingeleitet.

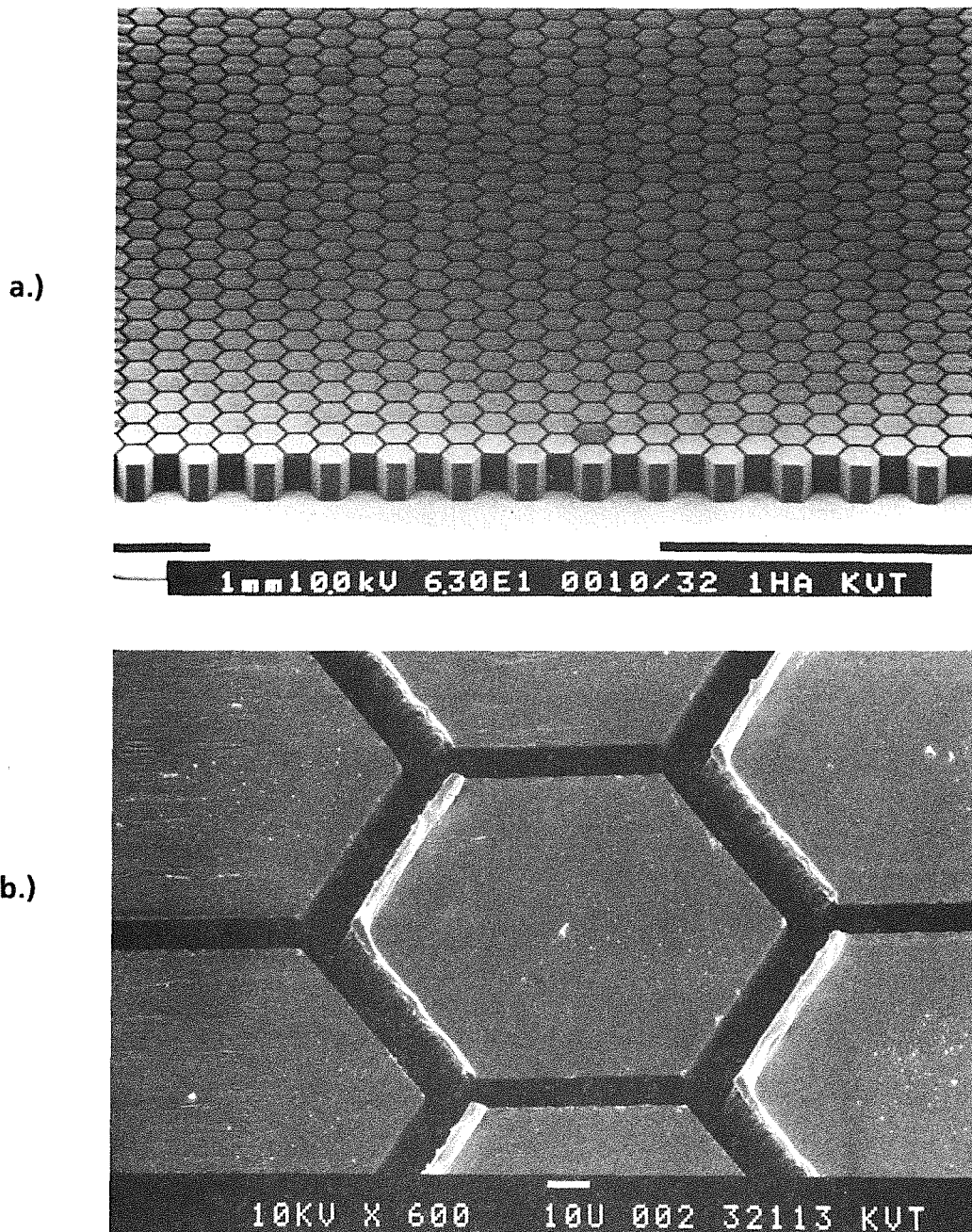
Die Hinterschneidung in der Angußplatte ermöglicht es, nach dem Verfestigen des Formstoffes, die zur Entformung erforderliche Entformkraft in das Formteil einzuleiten. Unter den Versuchsbedingungen war es möglich, bei einem Formmassenachdruck von 3 MPa mit den Formeinsätzen A, B und C Wabenprismenstrukturen mit einer Ausbeute von 100% abzuformen:

Befülltemperatur :	40 °C
Aufheizrate:	7,5 K / min.
Aushärtungstemperatur:	115 °C
Härtungszeit:	40 min.
Abkühlrate:	3,75 K / min.
Entformungstemperatur:	40 °C

Abbildung 6.2. a.) zeigt den Ausschnitt eines Wabenprismenfeldes auf der Oberfläche eines Formteiles, das mit dem Formeinsatz A abgeformt wurde. Die Wabenprismenstrukturen sind 100 µm hoch und haben einen Innendurchmesser von 80 µm. Die Wabenprismen sind voneinander durch 8 µm breite Gräben getrennt.

Aufgrund des unterschiedlichen thermischen Längenausdehnungskoeffizienten von PMMA-Formteil und Nickel-Formeinsatz, kommt es bei diesem Formteilaufbau im Verlauf des Abkühlvorganges zu einem Aufschumpfen des Formteiles auf die Form, was zu thermischen Spannungen im Formteil führt ( vgl. Kapitel 4.5 ). Beim Entformen werden diese Spannungen frei und führen zu einer Kontraktion des Formteiles. Ein Vergleich von Länge und Breite der abgeformten Kunststoffstruktur mit der Formnestgeometrie zeigt, daß bei den angegebenen Bedingungen ein Schwund des Formteiles von 0,4 bis 0,5% auftritt. Bei den Formteilen bedeutet das eine Verkürzung der Außenabmessungen des abge-

formten Wabenprismenfeldes in Längsrichtung um  $190\ \mu\text{m}$  von insgesamt ca.  $5 \cdot 10^4\ \mu\text{m}$  und in Querrichtung um  $50\ \mu\text{m}$  von ca.  $1 \cdot 10^4\ \mu\text{m}$ .



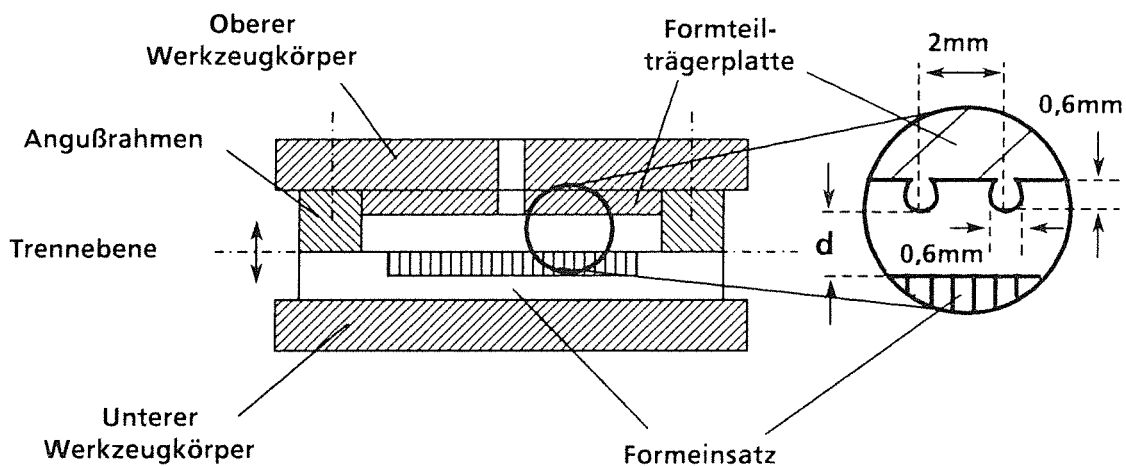
**Abb 6.2:** REM - Aufnahmen von abgeformten Wabenprismenstrukturen auf einem Formteil aus PMMA, das mit dem Formeinsatz A abgeformt wurde.  
a.) Ausschnitt des Wabenprismenfeldes auf dem Formteil  
b.) Wabenprismen mit beschädigten Strukturkanten

Da nicht alle Wabenprismen zeitgleich aus den Formnestern entformt werden, führt die Kontraktion des Formteiles im Augenblick des Entformens zu einer Bewegung senkrecht zur Entformungsrichtung, d.h. parallel zur Stirnfläche des

Formeinsatzes. Dabei kommt es stellenweise zum Abscheren der Prismenoberkanten in Bewegungsrichtung. Abbildung 6.2. b.) zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Wabenprismenstrukturen eines Formteiles des Formeinsatzes A, bei denen die nach links zeigenden Strukturkanten zum Teil ausgebrochen sind. Werden Reaktionsformstoffe oder Trägerplattenwerkstoffe mit geringerer Festigkeit, z.B. auf Grund von leitfähigem Füllstoff eingesetzt, kann es zum Abreißen von Wabenprismen im Verlauf des Entformungsvorganges kommen.

### 6.1.2. Kunststoff - Formteile mit metallischer Formteilträgerplatte

Um ein Abreißen von Wabenprismen oder ein Ausbrechen der Strukturkanten zu vermeiden, wurde der in Abbildung 6.3 dargestellte Formteilaufbau entwickelt.



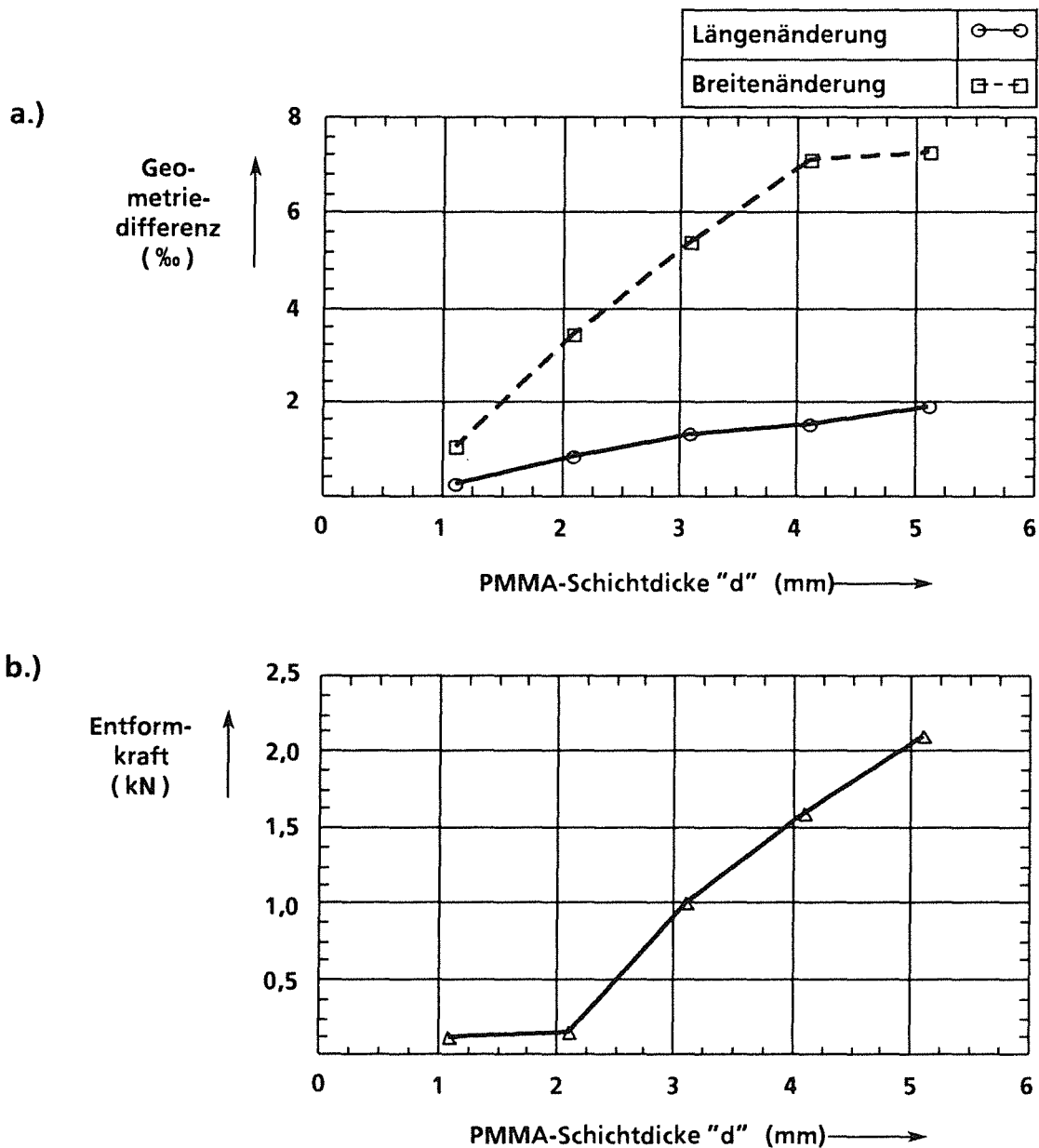
**Abb. 6.3:** Werkzeugaufbau für die Abformung von PMMA-Wabenprismen im Reaktionsguß auf der Oberfläche einer Kunststoffträgerplatte, die durch eine metallische Formteilträgerplatte versteift sind.

In den Angußrahmen wird hierbei eine metallische Formteilträgerplatte eingesetzt, die auf der dem Formeinsatz zugewandten Seite Querstege aufweist, die ein Aufschrumpfen des Formteiles auf die Form in der Hauptabmessung abfangen. Die Querstege verbreitern sich zum Formeinsatz hin und können durch die so gebildete Hinterschneidung die Entformungskraft gleichmäßig in das Formteil einleiten.

Bei diesem Werkzeugaufbau hängen die Maßhaltigkeit der Mikrostrukturgeometrien und die Entformungskraft von dem Abstand der Querstege zur Stirnfläche des Formeinsatzes, d.h. der Dicke "d" der PMMA-Schicht auf der Formteilträgerplatte, ab. In einer Versuchsreihe mit dem Formeinsatz C wurde die Länge und die Breite der abgeformten Wabenfelder, auf der Oberfläche der



Formteile, und die Entformungskraft bei einer Dicke der PMMA-Schicht von 1,1 bis 5,1 mm gemessen. In Abbildung 6.4. a.) ist die dabei ermittelte relative



**Abb. 6.4:** Darstellung der Geometriedifferenz Formteil/Formeinsatz (a) und der Entformungskraft (b) über der Dicke "d" der PMMA-Schicht auf der metallischen Formteilträgerplatte (vgl. Abb. 6.3). Mit kleiner werdender Dicke der PMMA-Schicht verbessert sich die Maßhaltigkeit der Formteile und die zum Entformen erforderliche Kraft nimmt ab.

Geometriedifferenz gegenüber dem Formnest über der PMMA-Schichtdicke aufgetragen. Da die Querstege hauptsächlich die Kontraktion des Formteiles in Längsrichtung abfangen, ist der Schwund in Querrichtung jetzt prozentual höher. Bei der kleinsten Dicke der PMMA-Schicht von 1,1 mm wurde die geringste

Maßabweichung des gesamten Wabenfeldes mit ca.  $-10\ \mu\text{m}$  gemessen, bei einer Gesamtlänge des Wabenfeldes von ca.  $5 \cdot 10^4\ \mu\text{m}$  und einer Breite von ca.  $1 \cdot 10^4\ \mu\text{m}$ . Die Formteilerfläche mit den Wabenprismen zeigte hierbei eine Unebenheit dergestalt, daß die Strukturen direkt über den Querstegen ca.  $30\ \mu\text{m}$  höher liegen als die Strukturen zwischen den Querstegen. Diese Welligkeit der Formteilerfläche ist ab einer Dicke der PMMA-Schicht von  $2,1\ \text{mm}$  nicht mehr aufgetreten. Wie der Darstellung der Entformungskraft in Abhängigkeit von der Dicke der PMMA-Schicht, in Abbildung 6.4. b.) zu entnehmen ist, verringert sich mit kleiner werdendem Abstand der Querstege zur Stirnfläche des Formeinsatzes die Entformungskraft. Die geringste Entformungskraft von ca.  $130\ \text{N}$  wird bei dem Abstand  $1,1\ \text{mm}$  erreicht. Gegenüber der Entformungskraft bei einem Abstand von  $5,1\ \text{mm}$  mit ca.  $2100\ \text{N}$  ist sie um mehr als eine Größenordnung geringer.

Ein wesentlicher Einfluß der Strukturhöhe, des Aspektverhältnisses oder der Gesamtoberfläche der Mikrostrukturen auf die Entformungskraft oder die Ausbeute konnte bei den gewählten Prozeßparametern nicht festgestellt werden.

## 6.2. Erprobung der Fertigungsvariante I

Wie in Kapitel 2 dargestellt, werden in der ersten Fertigungsvariante die Formeinsätze mit Reaktionsharzmasse befüllt und mit einer separat gefertigten Trägerplatte überschichtet, die im Verlauf der Aushärtung der Reaktionsharzmasse in den Formnestern auf die Stirnfläche der Form aufgedrückt wird.

Bei der Erprobung dieser Fertigungsvariante wurden die Formeinsätze B und C eingesetzt, die in der ersten Abformungsstufe (vgl. Abb. 2.1) im Werkzeug W1 mit einer chemisch aktivierten Reaktionsharzmasse auf der Basis von GH-30, mit PAT 665 als internem Trennmittel, (vgl. Tabelle 3.2) befüllt wurden. Auf die befüllten Formeinsätze wurden in der zweiten Abformungsstufe mit dem Werkzeug W2 silber- oder rußgefüllte Trägerplatten unter Fügekräften von bis zu  $2000\ \text{N}$  aufgedrückt. Die Reaktionsformmasse in den Formnestern wurde hierbei innerhalb von 1 Stunde bei  $40\ ^\circ\text{C}$  kalt gehärtet (Beginn der Polymerisation nach ca. 5 min). Zum Entformen wurden die Trägerplatten anschließend mit Hilfe einer kalthärtenden Reaktionsharzmasse aus GH-30 mit einer PMMA-Platte verklebt, die mit dem oberen Werkzeugkörper verbunden war. Die Verklebung wurde bei einer Temperatur von  $115\ ^\circ\text{C}$  ausgehärtet, wodurch ebenfalls eine Nachhärtung des Formstoffes im Formnest erzielt wurde. Zum Abformen wurden das Werkzeug und das Formteil auf  $40\ ^\circ\text{C}$  abgekühlt. Zur Untersuchung der

Galvanisierbarkeit wurden die Formteile in einem Nickelelektrolyt galvanisch mit Metall aufgefüllt. Nach dem Galvanisieren wurde der Schichtaufbau der Formteile im Querschnitt untersucht, wozu die Formteile zersägt und die Schnittfläche poliert wurden. Nachfolgend werden die Ergebnisse der Untersuchung von silber- und rußgefüllten Trägerplatten getrennt behandelt.

### 6.2.1. Silbergefüllte Trägerplatten

Aufbauend auf den Untersuchungen aus Kapitel 4 und 5 wurden separat gefertigte Trägerplatten mit einem Füllstoffgehalt von 75 Gew% Demetron Ag 6321-8000 eingesetzt, die aus einer chemisch aktivierten Reaktionsharzmasse auf der Basis von GH-10 ohne Trennmittel hergestellt wurden. Die Trägerplatten wurden nach der Herstellung poliergefräst und getempert (5h bei 95°C, Abkühlrate 10 K/h). Bei den Versuchen wurde als Initiator für die chemische Aktivierung der Reaktionsharzmassen in den Formnestern BPO in Verbindung mit DMA eingesetzt. Die Fügekraft beim Aufpressen der Trägerplatte wurde von 200N bis 2000N variiert.

Nach dem Überschichten und Aushärten konnten in allen Versuchen die Wabenprismenstrukturen bei einer Entformungstemperatur von 40°C mit einer Ausbeute von 100% auf der Oberfläche der silbergefüllten Verbundwerkstoffe abgeformt werden.

Die Formteile des Formeinsatzes B ( Stirnflächenrauigkeit :  $R_a = 1,35 \mu\text{m}$  ,  $R_t = 7,2\mu\text{m}$ ), die mit einer Fügepressung von 500N hergestellt wurden, ließen sich im Mikrostrukturbereich nicht galvanisch mit Nickel auffüllen. Die Untersuchung des Schichtaufbaues ergab am Strukturgrund eine isolierende PMMA-Schicht mit einer Stärke von ca. 1 bis  $2\mu\text{m}$ . Bei Formteilen, die mit einer Fügepressung von 1000N bzw. 1500N hergestellt wurden, ließen sich 30-60 % der Wabenfläche galvanisch mit Metall auffüllen. In den Bereichen, wo keine Metallabscheidung erzielt werden konnte, wurde ebenfalls eine PMMA-Schicht beobachtet. Die Formteile, die mit einer Fügepressung von 2000N hergestellt wurden, konnten vollständig mit Metall aufgefüllt werden und ergaben nach dem Auflösen des Formteiles vollständige Wabennetzstrukturen.

Bei dem Formeinsatz C dagegen (Stirnflächenrauigkeit :  $R_a = 0,011 \mu\text{m}$ ,  $R_t = 0,07\mu\text{m}$ ) konnte auf keinem der Formteile eine Metallabscheidung auf mehr als 40% der Wabenfläche erzielt werden.

Die hohe Oberflächenrauhtiefe der Stirnfläche des Formeinsatzes B begünstigt demnach den Verdrängungsprozeß, was im wesentlichen mit der Rechnung aus Kapitel 2.3.1 übereinstimmt, aus der sich bei der gegebenen Stirnfläche und einer

Fügekraft von 2000N, eine Restfilmdicke von ca. 0,7 µm nach 10 Minuten (Beginn der Polymerisation) ergibt, die damit geringer ist als die Rauhtiefe der Form B, jedoch höher als die der Form C.

### 6.2.2. Rußgefüllte Trägerplatten

Aus der Gruppe der rußgefüllten Verbundwerkstoffe wurden Trägerplatten aus Degalan G6V mit 12,5% Gew. Printex XE2 verwendet, die vor der Verarbeitung poliergefräst und getempert wurden. Als chemisch aktivierter Initiator für die Reaktionsharzmasse im Formeinsatz wurde LPO in Verbindung mit DMA eingesetzt (vgl. Einfluß von Ruß auf die Polymerisation; Kapitel 4.2). Die Fügekraft beim Aufpressen der Trägerplatte wurde zwischen 200 und 2000N variiert.

Die Ausbeute an abgeformten Wabenprismenstrukturen lag hierbei auf Grund der thermischen und mechanischen Eigenschaften der rußgefüllten Verbundwerkstoffe (vgl. Kapitel 4.5 ) und des Formteilaufbaus bei 70-90%. Die mit den Formeinsätzen B und C abgeformten Strukturen ließen sich nicht galvanisch in Metallstrukturen überführen.

Die Untersuchung des Formteilaufbaues im Lichtmikroskop ergab, daß der Übergang des rußgefüllten Formstoffes zum ungefüllten Formstoff der Mikrostrukturen, wie vorgesehen, am Strukturgrund verläuft. Ein Angalvanisieren des polierten Probenquerschnittes, wie es zur Bestimmung des Galvanikstartpunktabstandes durchgeführt wird (vgl. Kapitel 3.4), hat ergeben, daß im polierten Probenquerschnitt auf der rußgefüllten Trägerplatte vom Strukturgrund aus auf einer Breite von 80-100 µm kein Metall abgeschieden werden konnte. Die Oberfläche der rußgefüllten Trägerplatten ist demzufolge beim Überschichten angequollen, was wiederum den Abstand der Rußpartikel soweit vergrößert hat, daß die Perkolationschwelle am Strukturgrund unterschritten wurde.

### 6.3. Erprobung der Fertigungsvariante II

Wie in Kapitel 2 dargestellt, werden in der zweiten Fertigungsvariante die Formnester der Formeinsätze in der ersten Abformungsstufe mit Reaktionsformstoff befüllt, worauf in der zweiten Abformungsstufe eine Trägerplatte aus PMMA-Verbundwerkstoff aufgeschweißt wird.

Der wesentliche Verfahrensschritt hierbei ist, die Formnester so mit Formstoff zu befüllen, daß die Stirnfläche der Formeinsätze frei von einer isolierenden Formstoffschicht ist. Zur Optimierung des Abformungsprozesses wurde daher zunächst

das Verdrängen überschüssiger Reaktionsharzmasse von der Stirnfläche der Formeinsätze untersucht. An den mit Formstoff befüllten Formeinsätzen wurde anschließend das Aufschießen von silber- und rußgefüllten PMMA-Trägerplatten erprobt. An den hierbei gewonnenen Formteilen wurde die Galvanisierbarkeit getestet. Im folgenden werden die Ergebnisse dieser Untersuchungen im einzelnen näher ausgeführt.

### 6.3.1. Befüllen von Wabenformnestern mit Reaktionsformstoff

In den hierzu durchgeführten Versuchen wurden die Wabenformeinsätze A und C eingesetzt. Die Formeinsätze wurden in dem Werkzeug W1 im Vakuumreaktionsguß mit einer thermisch aktivierten Reaktionsharzmasse aus GH-30 mit dem internen Trennmittelzusatz PAT 665 (vgl. Tabelle 3.2) befüllt. Zum Verdrängen der überschüssigen Reaktionsharzmasse von der Stirnfläche wurden die befüllten Formeinsätze in das Verdrängungswerkzeug W3 eingebaut.

Das Werkzeug W3 zeichnet sich durch eine Schicht aus drei Folien (PTFE, Aluminium, Polyimid) aus, die auf die mit Reaktionsharzmasse befüllte Form aufgelegt werden. Die Folienschicht wird über einen zylindrisch vorgeformten Andruckstempel aus PTFE (Faser-Flachdichtung) auf die Form aufgepreßt. Der zylindrische Stempel verdrängt hierbei die überschüssige Formmasse unter der Folienschicht von der Mitte her seitlich nach außen (vgl. Kapitel 3.1.2).

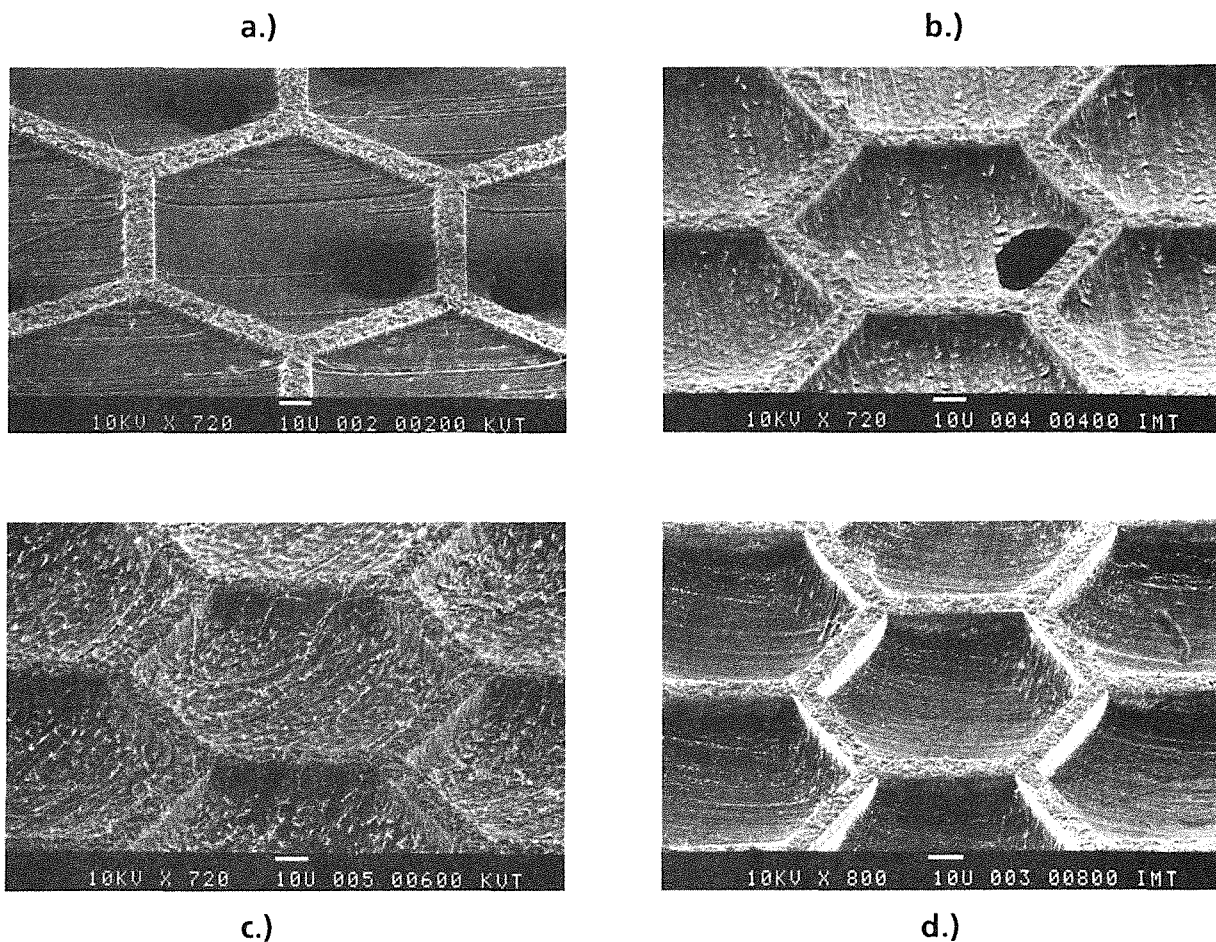
Wie die Rechnung zur Restfilmdicke beim Verdrängen von Reaktionsharzmassen in Abbildung 2.4 zeigt, hängt bei langen Fügezeiten die kleinste erreichbare Restfilmdicke von der Höhe der Verdrängungskraft ab. Mit dem Werkzeug W3 wurde daher der Einfluß der Verdrängungskraft auf die Lage der Formstoffoberfläche im Formnest gegenüber der Stirnfläche der Formeinsätze nach dem Aushärten der Reaktionsharzmasse untersucht.

Die ersten Versuche ergaben, daß nur bei einem langsamen Aufpressen des PTFE-Stempels die Reaktionsharzmasse gleichmäßig unter der Folienschicht nach außen verdrängt werden kann. Als geeignete Fügegeschwindigkeit beim Aufpressen des Stempels erwies sich eine Werkzeugschließgeschwindigkeit von 250 µm/min. Bei den Versuchen wurde das Werkzeug mit dieser Geschwindigkeit soweit geschlossen, bis die gewünschte Verdrängungskraft erreicht wurde. Anschließend wurde die Reaktionsharzmasse im Werkzeug im Verlaufe des Temperaturprogramms

Aufheizrate:	7,5 K / min.
Aushärtungstemperatur:	115 °C
Härtungszeit:	20 min.
Abkühlrate:	7,5 K / min.
Endtemperatur:	40 °C

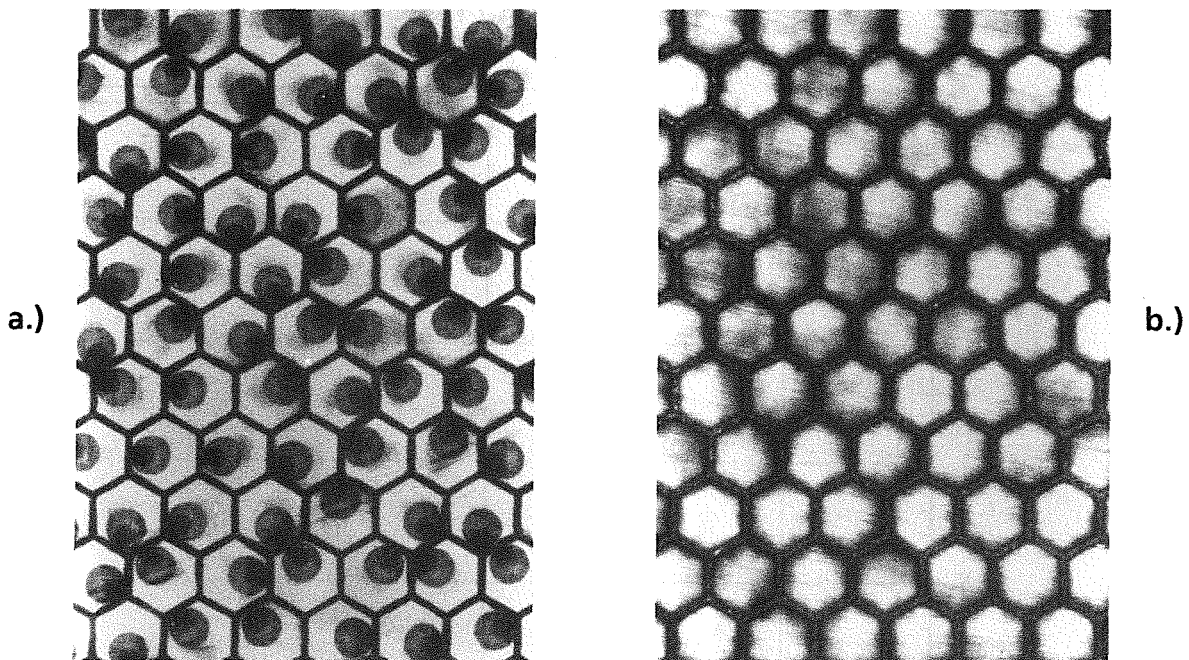
ausgehärtet, wobei die jeweilige Verdrängungskraft konstant gehalten wurde.

Bei den Versuchen mit dem Wabenformeinsatz A wurde die Verdrängungskraft von 2000 N bis 8000 N variiert. Abbildung 6.5 zeigt vier Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen eines mit Formstoff befüllten Formnestes. Bei dem in Abbildung 6.5 a.) gezeigten Formnest wurde eine Verdrängungskraft von 2000N



**Abb. 6.5:** REM-Aufnahme von mit Formstoff befüllten Formnestern des Formeinsatzes A mit 720 facher Vergrößerung bei unterschiedlichen Verdrängungskräften (a - 2000N, b - 4000N, c - 6000N und d - 8000N )

aufgewendet, was einer Flächenpressung von ca. 1,4 N/mm<sup>2</sup> entspricht. Die konkave Oberfläche des Formstoffes liegt deutlich tiefer als die Stirnfläche des Formeinsatzes, die durch die Stege gebildet wird. Das Loch in der Formstoffoberfläche erweist sich als Schwundblase mit einem Durchmesser von 50-40µm im Inneren der Struktur, wie die lichtmikroskopische Aufnahme in Abbildung 6.6. a.) zeigt. Die Abbildungen 6.5. b.) bis d.) zeigen REM-Aufnahmen desselben Formnestes wie Abbildung 6.5. a.), bei Verdrängungskräften von 4000N, 6000N und 8000N. Auf den Bildern ist zu erkennen, daß die Oberfläche des Formstoffes bei höheren Verdrängungskräften weiter in das Formnest



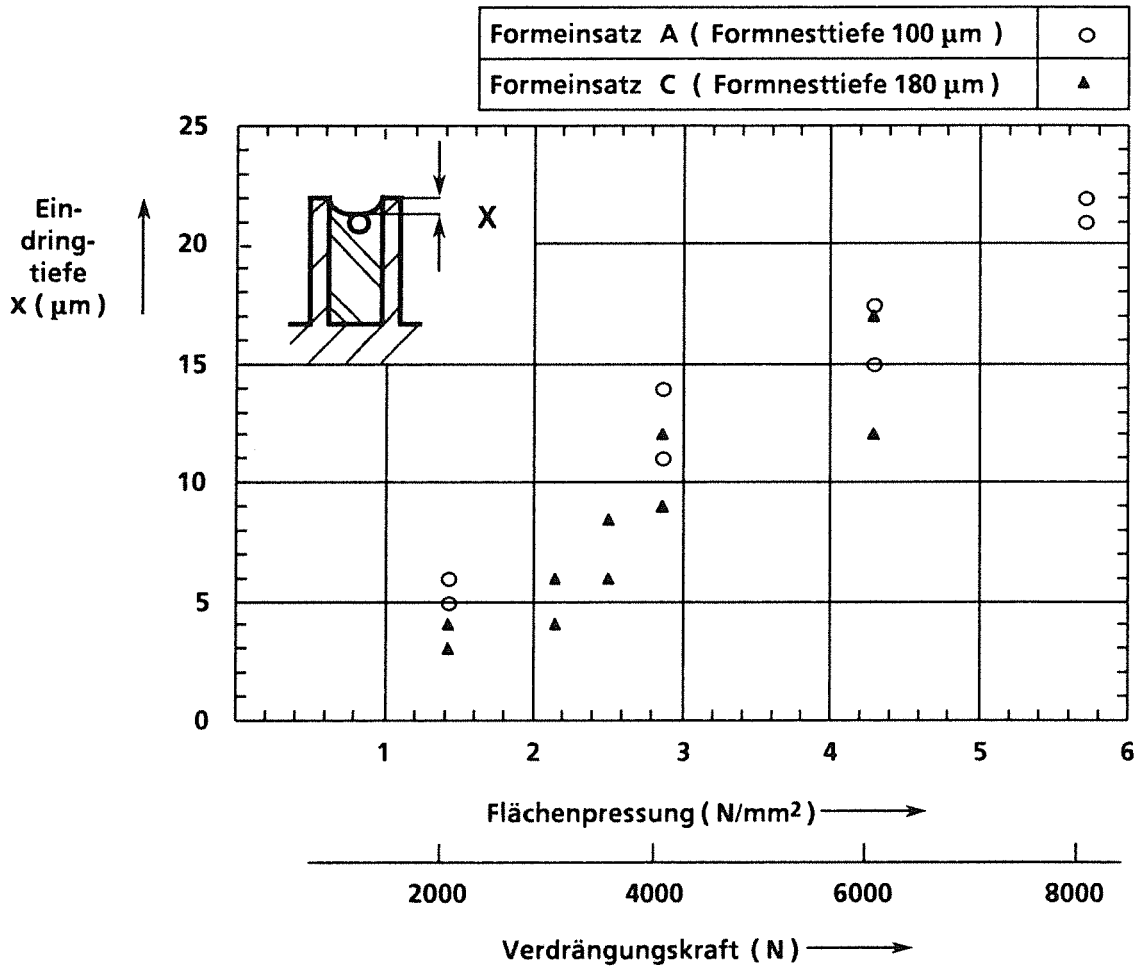
**Abb. 6.6:** Lichtmikroskopische Aufnahme von mit Formstoff befüllten Formnestern des Formeinsatzes A  
a.) Verdrängungskraft 2000N. Im Inneren der Formstoffprismen sind Schwundblasen (Durchmesser 40-50 $\mu$ m) zu erkennen.  
b.) Verdrängungskraft 8000N. Die Formstoffprismen weisen keine Schwundblasen auf.

zurückgedrängt werden kann. Wie auch die lichtmikroskopische Aufnahme in Abbildung 6.6. b.) zeigt, kann bei einer Verdrängungskraft von 8000N das Auftreten von Schwundblasen im Inneren der Formnester vermieden werden.

Zum Vergleich der Verdrängungskräfte untereinander wurde der Abstand der tiefsten Stelle der Formstoffoberfläche gegenüber der Oberfläche der Stege als Eindringtiefe des Formstoffes bezeichnet und mit Hilfe eines Tastschnittgerätes und eines Lichtmikroskops vermessen. Bei der lichtmikroskopischen Vermessung wurde zusätzlich der Durchmesser der Schwundblasen in den Strukturen erfaßt.

In Abbildung 6.7 ist die mittlere Eindringtiefe des Formstoffes über der aufgewendeten Flächenpressung dargestellt. Mit steigender Flächenpressung nimmt die Eindringtiefe zu, der Blasendurchmesser geht zurück.

In einer vergleichenden Versuchsreihe mit dem Wabenformeinsatz C, dessen Formnester 180 Mikrometer tief sind, wurden bei Fügekräften zwischen 2000N und 6000N ebenfalls die Eindringtiefe und der Durchmesser der Schwundblasen bestimmt. Die dabei ermittelten Werte sind in der Abbildung 6.7 dargestellt. Bei den um 80  $\mu$ m tieferen Formnestern des Formeinsatzes C werden unter sonst



**Abb. 6.7:** Zusammenhang zwischen Eindringtiefe der Formstoffoberfläche in die Formnester und der aufgewendeten Fügepressung bzw. Verdrängungskraft.

gleichen Bedingungen annähernd gleiche Werte für die Eindringtiefe gemessen. Das größere Formnestvolumen führt jedoch dazu, daß sich der Durchmesser der Schwundblasen mit steigender Flächenpressung nur geringfügig verringert.

Wird die Temperatur im Werkzeug so geführt, daß die Temperatur im unteren Werkzeugkörper beim Aufheizen ca. 10-20 K höher ist als im oberen Werkzeugkörper, kann die Lage der Schwundblasen in der Struktur so gesteuert werden, daß die Blasen direkt an der Stirnseite der Form und nicht am Grund der Formnester auftreten.

Die Oberflächen der 8  $\mu\text{m}$  breiten Stege der Wabenstrukturen waren bei beiden Formeinsätzen unter den oben angegebenen Bedingungen nach dem Aushärten der Reaktionsharzmasse ganzflächig frei von isolierenden Formstoffschichten. Durch die Wölbung der PTFE-Folie sind die Seitenwände der Formnester bis dicht unter die Stegoberkante mit isolierendem Formstoff bedeckt.



Bei dem Formeinsatz A, der eine höhere Stirnflächenrauhtiefe aufweist, war der 500  $\mu\text{m}$  breite Metallrand, der die Netzstruktur der Formnester umgibt, ab einer Flächenpressung von ca. 2 N/mm<sup>2</sup> auf der Oberfläche nicht mehr von einem geschlossenen Film aus Formstoff bedeckt. Bei dem Formeinsatz C mit einer vergleichsweise glatten Stirnfläche wurde in allen Versuchen auf dem 500 Mikrometer breiten Metallrand nach dem Aushärten immer ein isolierender Film aus Formstoff beobachtet, dessen Dicke je nach Verdrängungskraft zwischen 0,3 und 3  $\mu\text{m}$  schwankte.

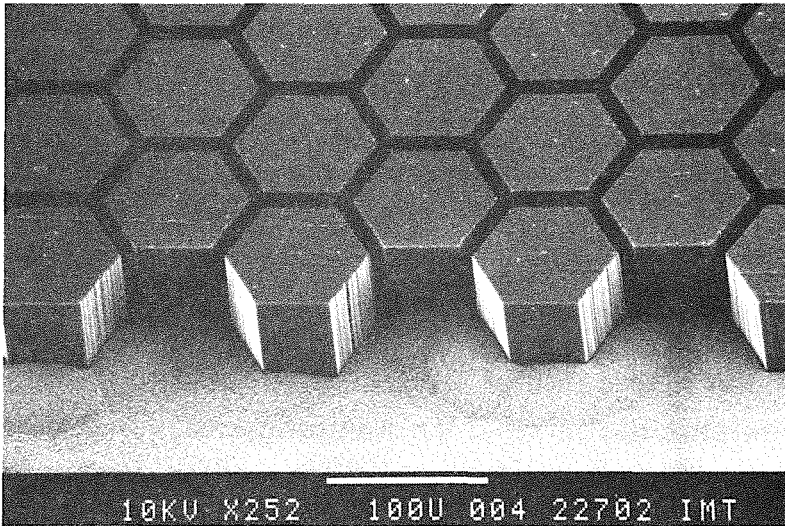
### 6.3.2. Aufschweißen silbergefüllter Trägerplatten

Die Versuche zum Aufschweißen silbergefüllter Trägerplatten wurden an den Formeinsätzen B und C durchgeführt, die bei einer Verdrängungskraft von 4000N mit Reaktionsformstoff befüllt wurden. Als Trägerplatten wurden Verbundwerkstoffe aus chemisch aktiviertem GH-10, mit PAT 665 als internem Trennmittel, und 75 Gew% Demetron Silberpulver verwendet, die bei einer Temperatur von 40°C innerhalb einer Stunde ausgehärtet wurden. Die Trägerplatten wurden vor dem Verschweißen auf beiden Seiten poliergefräst. Bei den Versuchen wurden die Trägerplatten mit dem Formstoff in den Formnestern im Werkzeug W4 verschweißt. Um eine geringe Beanspruchung der Mikrostrukturen der Formnester sicherzustellen und eine möglichst haftfeste Verbindung aufzubauen, wurden die Trägerplatten bei einer Fügetemperatur von 145°C und einer Fügepressung von 3 N/mm<sup>2</sup> innerhalb einer Fügezeit von 30 Minuten verschweißt (vgl. Kapitel 3.1.2). Beim Verschweißen wurde gleichzeitig eine formschlüssige Verbindung der Trägerplatten mit der metallischen Formteilträgerplatte aufgebaut, indem sich die Rückseite der silbergefüllten Trägerplatte soweit verformt hat, daß sie die Kammstruktur der Formteilträgerplatte aufgefüllt hat. Nach dem Verschweißen wurden die Formteile auf 40°C abgekühlt und entformt.

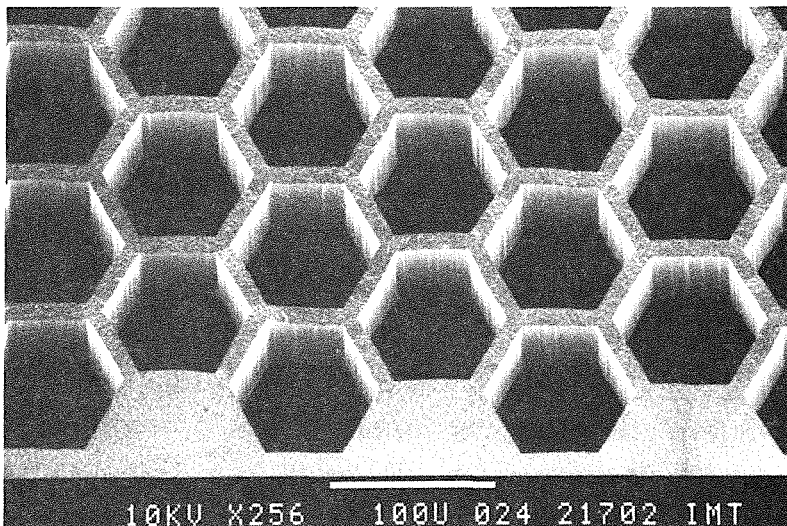
Die Wabenprismenstrukturen konnten mit einer Ausbeute von 100% auf der Oberfläche der silbergefüllten Trägerplatte abgeformt werden, wobei die Länge und Breite des abgeformten Prismenfeldes ca. 30 $\mu\text{m}$  kleiner war als die Abmessungen der Formnester. Die Dicke der silbergefüllten PMMA-Schicht betrug nach dem Verschweißen ca. 3 mm. Die Maßhaltigkeit der Strukturen war damit um den Faktor zwei besser als die Maßhaltigkeit von reinen PMMA-Formteilen (vgl. Kapitel 6.1).

Die so abgeformten Wabenprismenstrukturen mit einer Strukturhöhe von 125 $\mu\text{m}$  (Form B) und 180 $\mu\text{m}$  (Form C) ließen sich im Galvanoformungsprozeß fehlerfrei

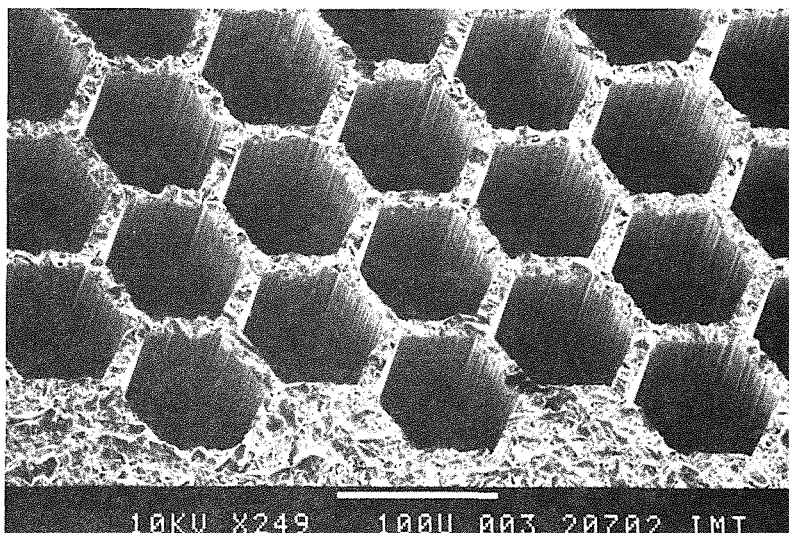
**Abb. 6.8 :** REM - Aufnahmen von unterschiedlichen Prozeßschritten bei der Weiterverarbeitung einer abgeformten galvanisierbaren Wabenprismenstruktur der Fertigungsvariante II:



a.) Abgeformte Wabenprismenstruktur (Höhe ca.  $125\mu\text{m}$ ) des Formeinsatzes B, die bis zu einer Höhe von ca.  $80\mu\text{m}$  galvanisch mit Nickel aufgefüllt wurde. Als elektrisch leitfähige Trägerplatte wurde ein silbergefüllter Verbundwerkstoff verwendet.



b.) Oberseite der Netzstruktur aus Teil a.) nach dem Auflösen des Formteiles.



c.) Unterseite der Netzstruktur. Die hohe Rauigkeit der Oberfläche gibt die Rauigkeit der Formeinsatzstirnfläche wieder (vgl. dazu Abbildung 3.5 b.).

zu metallischen Wabennetzstrukturen weiterverarbeiten. Abbildung 6.8. a.) zeigt die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Randbereiches einer 125  $\mu\text{m}$  hohen, abgeformten PMMA-Wabenprismenstruktur, die bis zu einer Höhe von ca. 80  $\mu\text{m}$  galvanisch mit Nickel aufgefüllt wurde. Die Aufnahmen in Teil b.) und c.) der Abbildung zeigen die Ober- bzw. Unterseite der Netzstruktur nach dem Auflösen des PMMA-Formteiles. In Teil c.) ist deutlich die hohe Oberflächenrauhtiefe zu erkennen, die von der Stirnflächenrauhtigkeit des Formeinsatzes B herrührt (vgl. Stirnfläche des Formeinsatzes B, Abbildung 3.5. b.)).

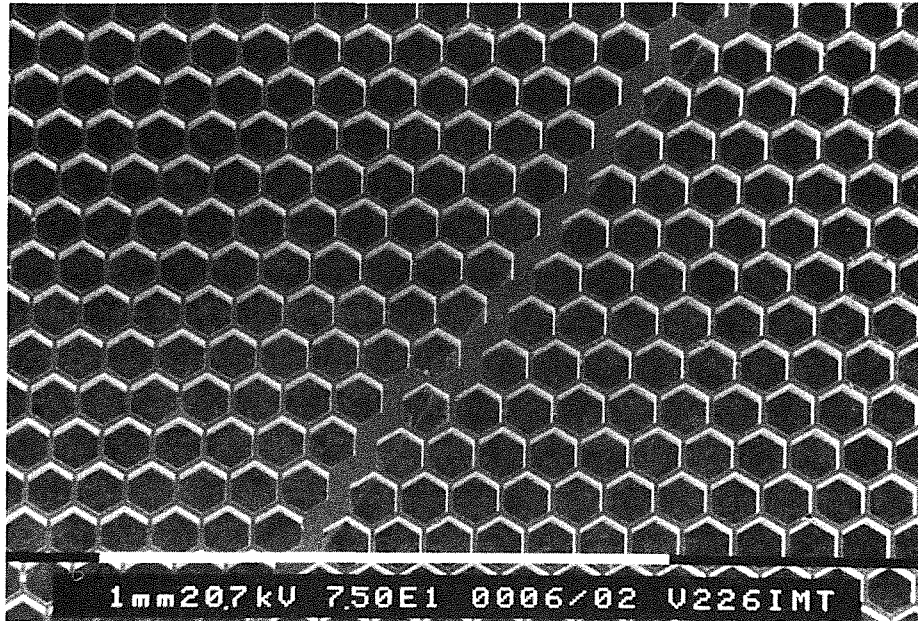
Mit der Fertigungsvariante II lassen sich in Verbindung mit silbergefüllten Trägerplatten demzufolge galvanisierbare Wabenprismenstrukturen herstellen, wobei mit diesem Fertigungsprozeß bereits fehlerfreie Netze aus Nickel, Gold und Kupfer hergestellt wurden.

### 6.3.3. Aufschweißen rußgefüllter Trägerplatten

Beim Aufschweißen rußgefüllter Trägerplatten wurden ebenfalls die Formeinsätze B und C eingesetzt, die bei einer Verdrängungskraft von 4000N mit Reaktionsformstoff befüllt wurden. Als Trägerplatten wurden hierbei Verbundwerkstoffe aus Degalan G6V mit 12,5 Gew% Printex XE2 verwendet, die vor dem Verschweißen beidseitig abgefräst worden waren. Zum Aufschweißen der Trägerplatten im Werkzeug W4 wurden die gleichen Fügebedingungen wie bei den silbergefüllten Trägerplatten gewählt.

Beim Entformen der Wabenprismenstrukturen ist es bei einer Dicke der rußgefüllten PMMA-Schicht auf der Formteilträgerplatte von mehr als 4 mm teilweise zum Abreißen der Wabenprismenstrukturen im Randbereich des Wabenfeldes gekommen. Die Ausbeute an abgeformten Strukturen lag hier im Bereich von 60-80%. Bei einer Dicke der Ruß/PMMA-Schicht von 2-3 mm ließ sich eine Ausbeute an abgeformten Wabenprismen von bis zu 100% erreichen. Aufgrund der großen thermischen Spannungen in den Formteilen und der niedrigen Kohäsionsfestigkeit des PMMA/Ruß - Verbundwerkstoffes (vgl. Kapitel 4.5 und 5.2.3) kam es beim Abkühlen von der Entformungstemperatur (40°C) auf Raumtemperatur jedoch zum Teil zu Spannungsrissen in den Verbundwerkstoffen. Die Spannungsrisse hatten dabei eine Breite von 30 - 60  $\mu\text{m}$  und traten vorzugsweise parallel zu den Querstegen der Formteilträgerplatte auf (auf einer Formteillänge von 50mm ca. 7-10 Risse). Über die Maßhaltigkeit dieser Formteile kann daher keine Aussage getroffen werden.

Die Formteile ließen sich jedoch fehlerfrei galvanisch zu metallischen Netzstrukturen weiterverarbeiten. In Abbildung 6.9 ist ein Ausschnitt einer



**Abb. 6.9:** REM - Aufnahme einer Wabennetzstruktur aus Kupfer, die in einem Formteil aus dem Formeinsatz C aufgalvanisiert und vor dem Auflösen des Formteiles poliergefräst wurde. Die Spannungsrisse im Formteil wurden mit Metall aufgefüllt.

entsprechenden Netzstruktur aus Kupfer dargestellt, die in einem Formteil des Formeinsatzes C aufgalvanisiert wurde. Die Wabennetzstruktur wurde vor dem Auflösen des PMMA-Formteiles poliergefräst. Auf der Aufnahme erkennt man die glatte Oberfläche der Netzstruktur und einen mit Kupfer aufgefüllten Riß.

#### 6.4. Erprobung der Fertigungsvariante III

In der dritten Fertigungsvariante werden in der ersten Abformungsstufe die Formnester mit Reaktionsharzformstoff befüllt, und in der zweiten Abformungsstufe mit einer elektrisch leitfähigen Reaktionsharzmasse überschichtet, die zur Trägerplatte ausgehärtet wird. Außer dem Befüllen der Formnester mit Reaktionsformstoff, was bereits im vorangegangenen Kapitel 6.3.1 behandelt wurde, ist der wesentliche Punkt hierbei, ein Anquellen des Formstoffes im Formnest beim Überschichten und Aushärten der Reaktionsharzmasse zur Trägerplatte zu vermeiden. Im Bezug auf die Ergebnisse aus Kapitel 5 wurde die Quellzone am Strukturgrund von Formteilen untersucht. Als Formstoff für die Mikrostrukturen wurde dabei getemperter und ungetemperter Reaktionsformstoff mit PAT 665 oder Zinkstearat als Trennmittel untersucht, in Verbindung mit silbergefüllten Reaktionsharzmassen auf MMA-, EMA-, i-PMA- und t-BMA-Basis.

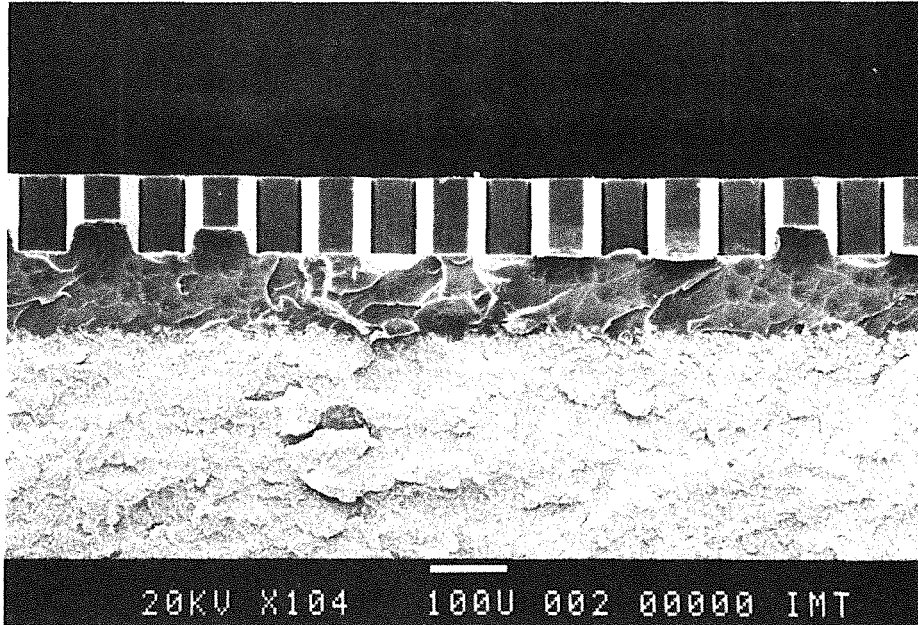
In den Versuchen wurden die Formeinsätze A und B eingesetzt, die in dem Werkzeug W1 und W3 mit thermisch aktiviertem Reaktionsformstoff aus GH-30 bei einer Verdrängungskraft von 4000N befüllt wurden. Die mit Formstoff befüllten Formeinsätze wurden anschließend im Werkzeug W5 mit der entsprechenden silbergefüllten Reaktionsharzmasse überschichtet, die innerhalb von 1 Stunde bei 40°C kaltgehärtet und bei 115°C in 30 Minuten warm nachgehärtet wurde. Die Formteile wurden anschließend bei der jeweils günstigsten Temperatur entformt. Zur Untersuchung wurden die Formteile zerteilt. In dem Probenquerschnitt wurde der Übergang vom leitfähigen zum isolierenden Formstoff im Bezug zum Strukturgrund vermessen. Formteile, bei denen der Übergang vom isolierenden Formstoff der Mikrostrukturen zum leitfähigen Formstoff der Trägerplatte am Strukturgrund lag, wurden auf ihre Galvanisierbarkeit hin untersucht.

#### 6.4.1. Quellzonen bei unterschiedlichen Reaktionsformstoffen

Zur Untersuchung des Einflusses des Reaktionsformstoffes auf die Quellzone am Strukturgrund wurden die Formeinsätze mit Reaktionsformstoff befüllt, der entweder 4 Gew.-Teile PAT 665 oder 0,3 Gew.-Teile Zinkstearat auf 100T GH-30 enthielt. Nach dem Befüllen der Formnester wurde der Reaktionsformstoff im Formnest bei einem Teil der Versuche vor dem Überschichten 5 Stunden bei 95°C getempert und mit einer Abkühlrate von 10 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Zum Überschichten wurde eine chemisch aktivierte Reaktionsharzmasse aus GH-10 auf MMA-Basis mit 70 Gew% Demetron Silberpulver eingesetzt.

Nach dem Überschichten und Aushärten wurden die Formteile bei einer Temperatur von 40°C entformt, wobei eine Ausbeute an abgeformten Wabenprismenstrukturen von 100% erreicht wurde. Die Untersuchung des Querschnittes ergab, daß bei allen Formteilen eine Quellzone zwischen dem Strukturgrund und dem silbergefüllten Bereich der Trägerplatte aufgetreten war. Abbildung 6.10 zeigt eine REM - Aufnahme des Probenquerschnittes eines Formteiles aus Formeinsatz A. Im oberen Drittel der Aufnahme erkennt man die 100µm hohen Wabenprismenstrukturen. Der silbergefüllte Bereich der Trägerplatte ist in der unteren Bildhälfte an der hellen Grautönung zu erkennen. Der Strukturgrund ist durch eine ca. 100µm dicke, isolierende Quellzone aus PMMA von der leitfähigen, silbergefüllten Schicht getrennt.

In einer vergleichenden Versuchsreihe mit dem Formeinsatz B wurden für die unterschiedlichen Reaktionsformstoffe die in Tabelle 6.1 aufgeführten Quellzonen gemessen. Außer der Dicke der Quellzonen ist in der Tabelle die in den



**Abb. 6.10:** REM - Aufnahme des Probenquerschnittes eines Formteils aus Formeinsatz A. Beim Überschichten der mit PMMA befüllten Formnester mit einer silbergefüllten MMA-Reaktionsharzmasse hat sich am Strukturgrund eine ca. 100µm dicke, isolierende Quellzone gebildet.

Versuchen in Kapitel 5.1 gemessene Auflösegeschwindigkeit des entsprechenden Reaktionsformstoffes in reinem MMA aufgeführt. Die beiden Ergebnisse korrelieren in der Art, daß bei hohen Auflösegeschwindigkeiten auch große Quellschichtdicken beobachtet werden.

Trennmittel des thermisch aktivierten Reaktionsformstoffes aus GH-30	Wärmebehandlung des Formstoffes vor dem Überschichten	Dicke der Quellzone am Strukturgrund (µm)	Auflösegeschwindigkeit des Reaktionsformstoffes in reinem MMA bei 43-44°C (µm / min.)
PAT 665 4T <sup>1)</sup>	ungetempert	140 -160	5,5
PAT 665 4T <sup>1)</sup>	getempert	100 -110	4,4
Zinkstearat 0,3T <sup>1)</sup>	ungetempert	120 -130	5,4
Zinkstearat 0,3T <sup>1)</sup>	getempert	40 -35	2,3

1) Angabe bezieht sich auf 100 Gew Teile GH-30

**Tab. 6.1:** Vergleich der Dicke der Quellzonen bei Formteilen des Formeinsatzes B bei unterschiedlichen Reaktionsformstoffen der Wabenprismen, mit der in Kapitel 5.1 ermittelten Auflösegeschwindigkeit der Reaktionsformstoffe in reinem MMA.

Die Kombination von PMMA-Reaktionsformstoffen mit Trennmittel für die Wabenprismenstrukturen in Verbindung mit silbergefüllten Reaktionsharzmassen auf MMA-Basis führt in der dritten Fertigungsvariante demnach nicht zu galvanisierbaren Wabenprismenstrukturen.

#### 6.4.2. Quellzonen bei unterschiedlichen Reaktionsharzmassen

In den hierzu durchgeführten Versuchen wurden die Formnester des Formeinsatzes B mit einem thermisch aktivierten Reaktionsformstoff aus 100T GH-30 und 4 T PAT 665 befüllt, der vor dem Überschichten getempert wurde. Zum Überschichten wurden silbergefüllte Reaktionsharzmassen auf der Basis von EMA, i-PMA und t-BMA mit einer Zusammensetzung von

Polymeranteil	:	10T	(PEMA, P-i-PMA, P-t-BMA)
Monomeranteil	:	90T	(EMA, i-PMA, t-BMA)
Initiator	:	3T	(Benzoylperoxid)
		1,5T	(Dimethylanilin)
Füllstoff	:	250T	(Demetron Silberpulver 6321-8000)

eingesetzt. Nach dem Überschichten und Aushärten ließen sich die PMMA-Wabenprismen auf den Trägerplatten aus silbergefülltem PEMA und P-i-PMA bei einer Temperatur von 25°C mit einer Ausbeute von 100% entformen. Auf den silbergefüllten Trägerplatten aus P-t-BMA konnte dagegen lediglich eine Ausbeute von ca. 50-60% erreicht werden.

Eine Untersuchung des Formteilquerschnittes ergab, daß sich bei den Formteilen mit Trägerplatten aus P-i-PMA und P-t-BMA keine isolierende Quellzone am Strukturgrund gebildet hatte. Bei Trägerplatten aus PEMA dagegen wurde eine isolierende Quellzone am Strukturgrund mit einer Dicke von 16 - 20 µm gemessen.

Die Formteile mit den silbergefüllten Trägerplatten auf P-i-PMA-Basis ließen sich darüber hinaus im Galvanoformungsprozeß fehlerfrei in metallische Wabennetzstrukturen überführen.

Für die Abformung galvanisierbarer Wabenprismenstrukturen, entsprechend der dritten Fertigungsvariante, eignet sich daher die Kombination aus getempertem PMMA-Reaktionsformstoff, mit PAT 665 als Trennmittel, in Verbindung mit einer silbergefüllten Reaktionsharzmasse auf Isopropylmethacrylat-Basis.

## 7. Diskussion

Im Rahmen der Weiterentwicklung des LIGA-Verfahrens wurde in der vorliegenden Arbeit ein neuer Prozeß für die Abformung von Mikrostrukturen aus Kunststoff entwickelt, die galvanisch zu komplementären Metallstrukturen weiterverarbeitet werden können. Der Prozeß beruht auf einem Reaktionsgießverfahren und ist gekennzeichnet durch zwei Stufen, in denen isolierende Kunststoffstrukturen auf der Oberfläche von elektrisch leitfähigen Kunststoffträgerplatten abgeformt werden. Im Gegensatz zur bisherigen Abformungstechnik können mit diesem Prozeß, bei einem verringerten Fertigungsaufwand und einer niedrigen mechanischen Beanspruchung des formgebenden Werkzeuges beliebig gestaltete metallische Mikrostrukturen erzeugt werden. Dazu wurden die für die Umsetzung des Prozesses erforderlichen elektrisch leitfähigen Abformmassen und die Verfahrenstechniken für eine exakte Schichtenfolge der unterschiedlichen Kunststoffe im fertigen Formteil neu entwickelt. Der Abformungsprozeß und die Galvanoformung der Formteile wurde darüber hinaus im Labormaßstab erprobt und bei der Herstellung von Mikrostrukturen (Wabennetzen aus Nickel, Gold und Kupfer) erfolgreich demonstriert. Im folgenden werden die werkstoff- und verfahrenstechnischen Gesichtspunkte der drei möglichen Fertigungsverfahren des Abformungsprozesses im Hinblick auf eine Massenfertigung diskutiert.

Aufbauend auf den schon früher entwickelten Methylmethacrylat-Reaktionsharzmassen, die in der ersten Abformungsstufe als Werkstoff für die isolierenden Kunststoffstrukturen eingesetzt wurden und auf der Erfahrung, daß sich Polymethacrylate haftfest untereinander verbinden lassen, wurden für die zweite Abformungsstufe elektrisch leitfähige Verbundwerkstoffe auf der Basis von Polymethacrylaten entwickelt. Als besonders geeignet erwiesen sich dabei mit Metallpulver gefüllte Reaktionsharzmassen und mit Rußpulver gefüllte, thermoplastisch verarbeitbare Spritzgußformmassen mit einer hohen Füllstoffkonzentration an kleinen Füllstoffpartikeln. Bei der Untersuchung des Polymerisationsverlaufes von gefüllten Reaktionsharzmassen konnte gezeigt werden, daß mit geeigneten Polymerisationsinitiatoren eine vollständige Aushärtung der Reaktionsharzmassen, auch mit Kupfer oder Ruß als Füllstoff, erreicht werden kann. Um eine homogene Verteilung der Füllstoffe in den ausgehärteten Reaktionsformstoffen zu erzielen, muß nach dem Dispergieren der Füllstoffe in den Gießharzen im Verlauf der Aushärtung eine Sedimentation der Füllstoffe weitestgehend vermieden werden. Wie aus den Untersuchungen hervorgeht, kann dies erreicht werden, indem die Viskosität und die Polymerisationszeit der



verwendeten Gießharze auf die Größe der jeweiligen Füllstoffpartikel abgestimmt wird.

Bei der Verarbeitung von Silber- und Kupferpulvern mit Primärteilabmessungen von weniger als 5  $\mu\text{m}$  ergab sich, daß die sehr feinteiligen Kupferpulver an der Luft schnell oxidieren, was zu einem starken Anstieg des Durchgangswiderstandes führt. Kupferpulver müssen für eine reproduzierbare Prozessführung deshalb unter Schutzgas verarbeitet werden. Da die untersuchten Silberpulver bei der Verarbeitung keine Änderung des Durchgangswiderstandes gezeigt haben, sind sie im Labormaßstab als metallischer Füllstoff für leitfähige Reaktionsharzmassen besser geeignet.

Die Untersuchung der elektrischen Eigenschaften der Verbundwerkstoffe ergab, daß eine galvanische Metallabscheidung auf der unbehandelten Oberfläche von silbergefüllten Reaktionsformstoffen sehr gleichmäßig erfolgt, wobei der Abstand der Galvanikstartpunkte mit zunehmendem Füllstoffgehalt absinkt und bei hohen Füllstoffkonzentrationen im Bereich der Primärteilgröße der Füllstoffe liegt. Die Silberagglomerate, aus denen sich das Silberpulver zum Großteil zusammensetzt, können demzufolge mit dem gewählten Dispergierverfahren in den Reaktionsharzmassen weitestgehend zerteilt werden und liegen an der Oberfläche der ausgehärteten Formstoffe frei. Im Gegensatz dazu muß die oberflächennahe Schicht von rußgefüllten Verbundwerkstoffen, nach der thermoplastischen Formgebung, vor der Weiterverarbeitung mechanisch abgetragen werden, um eine gleichmäßige Metallabscheidung beim Galvanisieren erzielen zu können.

Für einen Abformungsprozeß stehen damit silbergefüllte Reaktionsharzmassen sowie silber-oder rußgefüllte, separat gefertigte Verbundwerkstoffe als Trägerplattenmaterial zur Verfügung. Die haftfeste Verbindung des Kunststoffes der Mikrostrukturen mit der Polymermatrix der Verbundwerkstoffe kann entweder im Verlauf einer Wärmebehandlung oder einer Polymerisation aufgebaut werden. Um eine kontrollierte Schichtfolge der Polymere zu gewährleisten, müssen bei der Verbundbildung im Verlauf einer Polymerisation Quellvorgänge in der Grenzfläche Reaktionsharz/Polymer durch eine geeignete Wahl des im Reaktionsharz enthaltenen Monomeren verhindert werden. Wie die Versuche zeigen, kann dies bei der Kombination von Polymethylmethacrylat- Formstoffen mit Isopropylmethacrylat- Reaktionsharzen erreicht werden.

Bei den Untersuchungen zum Verdrängen überschüssiger Reaktionsharzmasse von der Oberfläche von Formeinsätzen konnte gezeigt werden, daß Formeinsätze mit einer hohen Rauhtiefe der Stirnfläche für die Abformung

galvanisierbarer Formteile von Vorteil sind, da hier bereits bei niedrigen Verdrängungskräften überschüssige Reaktionsharzmasse von den Spitzen der Unebenheiten verdrängt werden kann. In Verbindung mit elektrisch leitfähigen Verbundwerkstoffen, die sich durch einen geringen Galvanikstartpunkt abstand auszeichnen, reicht dieser punktuelle Kontakt aus, um im Galvanoformungsprozeß in den Formteilen am Strukturgrund eine gleichmäßige Metallabscheidung zu erzielen.

Bei der Abformung von Formteilen aus Kunststoff wurde nachgewiesen, daß die Entformungskraft und die Maßhaltigkeit der Formteile außer durch die Haftung des Formstoffes gegenüber dem Formeinsatz im wesentlichen von dem thermischen Ausdehnungsverhalten von Formteil und Formeinsatz beeinflußt werden. Die Abformung von Mikrostrukturen auf Verbundwerkstoffen ist hierbei von Vorteil, da der thermische Ausdehnungskoeffizient der Verbundwerkstoffe mit zunehmendem Füllstoffgehalt absinkt, was bei silbergefüllten Reaktionsformstoffen stärker ausgeprägt ist als bei rußgefüllten Formstoffen. Eine weitere Verringerung der Entformungskräfte und eine Verbesserung der Maßhaltigkeit kann durch den Einsatz wiederverwendbarer, metallischer Formteilträgerplatten erzielt werden, die über eine formschlüssige Verbindung zu den Kunststoffträgerplatten eine unterschiedliche thermische Längenänderung zwischen Formeinsatz und Formteil weitestgehend kompensieren. Die thermischen Spannungen, die sich hierbei in den Verbundwerkstoffen der Trägerplatte aufbauen, können durch eine Absenkung der Erweichungstemperatur der Verbundwerkstoffe verringert werden. Wie die Versuche mit den silbergefüllten Reaktionsformstoffen zeigen, ist hierbei ein internes Trennmittel von Vorteil, das neben einer Verringerung der Haftung des Formteiles zum Formeinsatz auch eine weichmachende Wirkung entfaltet und die Erweichungs- und die Glasübergangstemperaturen der Polymere herabsetzt. Beim Einsatz entsprechender Zusatzstoffe ist jedoch zu berücksichtigen, daß damit auch andere Eigenschaften der Formstoffe wie die mechanische Festigkeit, der Elastizitätsmodul, die Wärmeform- und Lösungsmittelbeständigkeit beeinflußt werden und daß damit im einzelnen eine Prüfung der weiteren Prozeßkompatibilität erforderlich ist.

Bei einem detaillierten Vergleich der drei Fertigungsvarianten des Abformungsprozesses stellt man fest, daß sich die Varianten in der Qualität, d.h. in Bezug auf die Ausbeute, die Maßhaltigkeit der Formteile und die Strukturtreue der einzelnen Mikrostrukturen nicht nennenswert unterscheiden. Für eine kostengünstige Massenfertigung sind darüber hinaus jedoch die Zykluszeiten, die

Beanspruchung der Formeinsätze und die Auswahl der einsetzbaren Verbundwerkstoffe bzw. ihre Verarbeitungsform ausschlaggebend.

Da in der Fertigungsvariante I eine separat gefertigte Trägerplatte auf den mit Reaktionsharzmasse befüllten Formeinsatz aufgepresst wird, während die Formmasse in den Formnestern zu Formstoff aushärtet, ist hier im wesentlichen nur ein formgebundener Aushärtungsschritt erforderlich. Bei einer geeigneten Wahl der Prozessbedingungen können dabei kurze Zykluszeiten realisiert werden.

Nachteilig bei Variante I ist, daß hohe Anpreßkräfte erforderlich sind und bisher nur mit getemperten, silbergefüllten Reaktionsformstoffen ohne Trennmittel eine fehlerfreie Fertigung von metallischen Mikrostrukturen möglich ist.

In der Fertigungsvariante III wird nach dem Befüllen der Formnester mit Reaktionsformmasse die überschüssige Harzmasse im Verlauf der Aushärtung mit einer flexiblen Abdeckvorrichtung verdrängt. Auf den Formstoff in den Mikrostrukturen wird anschließend der Verbundwerkstoff der Trägerplatte in Form von elektrisch leitfähigen Reaktionsharzmassen aufgetragen und ausgehärtet. Im Gegensatz zur Fertigungsvariante I kommt es hierbei nur zu einer geringen mechanischen Beanspruchung der Formeinsätze. Nachteilig für eine Massenfertigung sind jedoch die langen Zykluszeiten, die sich aus den zwei formgebundenen Aushärtungsschritten und dem ebenfalls formgebundenen Tempersschritt vor dem Überschichten ergeben.

Da in der Fertigungsvariante II die gleichen Prozeßtechniken zum Befüllen der Formnester mit Formstoff eingesetzt werden und die Trägerplatte im viskoelastischen Zustand, direkt nach dem Aushärten der Mikrostrukturen, aufgeschweißt wird, können mit dieser Fertigungsvariante vergleichsweise kurze Zykluszeiten bei ebenfalls geringer Beanspruchung der Formeinsätze realisiert werden. Die Fertigungsvariante II vereinigt damit die Vorteile der übrigen Varianten. Darüber hinaus lassen sich in der Fertigungsvariante II auch mit rußgefüllten, thermoplastisch verarbeiteten Trägerplatten galvanisierbare Mikrostrukturen abformen. Demzufolge ist die Fertigungsvariante II am besten für eine kostengünstige Massenfertigung metallischer Mikrostrukturen geeignet.

Auf Grund der hohen Strukturqualität der so herstellbaren sekundären Metallstrukturen können mit dem neuen Fertigungsprozeß auch Formeinsätze vervielfältigt werden, was im Vergleich zu röntgenlithographisch erzeugten Primärstrukturen eine wesentliche Kostensenkung für eine Massenfertigung bedeutet. Berücksichtigt man darüber hinaus die Tatsache, daß die in den Versuchen eingesetzten Formeinsätze aus Nickel selbst bei zum Teil sehr hohen Beanspruchungen keine erkennbaren Verschleißerscheinungen gezeigt haben,

werden damit auch Abformverfahren mit kurzen Werkzeugstandzeiten rentabel. Interessant in diesem Zusammenhang sind vor allem Kunststoff-Prägeverfahren, die im Gegensatz zu Reaktionsgieß- oder Spritzgießverfahren mit sehr einfachen Fertigungseinrichtungen durchgeführt werden können. Da hier in der Regel nur ein formgebender Prozeßschritt auftritt und die zum Umformen erforderliche Erwärmung des Kunststoffes durch eine lokale Erwärmung über Wärmestrahlung, Hochfrequenz- oder Ultraschallerregung erfolgen kann, lassen sich hierbei wesentlich kürzere Zykluszeiten erreichen.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen sind nicht nur wesentlich für die Herstellung von Galvanikschablonen zur Massenfertigung metallischer Mikrostrukturprodukte. Ihre allgemeine Bedeutung ist vielmehr darin zu sehen, daß die gewonnenen Erkenntnisse und die entwickelten Verfahrenstechniken auch auf die Fertigung einer Vielzahl anderer Mikrostrukturprodukte übertragen werden können. Hierbei speziell für solche Produkte, deren Funktion auf der Kombination von Kunststoffen mit unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften beruht.

Ein interessantes Anwendungsbeispiel in diesem Zusammenhang stellen Lichtwellenleiter aus optisch transparenten Polymeren mit hohem Brechungsindex dar, die auf Kunststoffsubstraten mit niedrigem Brechungsindex im Reaktionsguß abgefommt werden. Hiermit wäre eine kostengünstige Fertigung von Bauelementen der Mikrooptik möglich, wie zum Beispiel Sternkoppler oder Multiplexer bzw. Demultiplexer für die faseroptische Nachrichtenübertragung. Ein weiteres Anwendungsgebiet für eine Abformung mit unterschiedlichen Kunststoffen stellt die Mikrofiltrationstechnik dar, bei der durch die Kombination hydrophober und hydrophiler Kunststoffe das Benetzungsverhalten mikrostrukturierter Oberflächen gezielt beeinflußt werden kann.

## Anhang A: Galvanische Metallabscheidung auf der Oberfläche von elektrisch leitfähigen Verbundwerkstoffen

Wie bereits in Kapitel 2.1.2 dargestellt, startet die außenstromgeführte Metallabscheidung mikroskopisch betrachtet auf der Oberfläche von leitfähigen Verbundwerkstoffen an elektrisch leitfähigen Füllstoffpartikeln, die an der Oberfläche freiliegen und gleichzeitig über einen zusammenhängenden Strompfad mit der Kathode verbunden sind.

Bei einer galvanischen Abscheidung von Nickel läuft an den freiliegenden Füllstoffpartikeln dabei primär der folgende Reduktionsprozeß ab:



Für die Abscheidung eines Nickelatoms werden demzufolge jeweils zwei Elektronen benötigt. Mit Hilfe des ersten und zweiten Faraday'schen Gesetzes und unter Berücksichtigung der Atommasse kann damit für einen beliebigen Galvanikstartpunkt, über den in der Zeit (t) ein Strom ( $I_{\text{Startpunkt}}$ ) fließt, die abgeschiedene Metallmasse ( $m_{\text{sp}}$ ), bei einer Stromausbeute von 100 %, wie folgt angegeben werden:

$$m_{\text{sp}} = \frac{M \cdot I_{\text{sp}} \cdot t}{Z \cdot F} \quad (\text{Gl. 2})$$

- t = Abscheidezeit
- $I_{\text{sp}}$  = Strom pro Startpunkt
- M = Atommasse des Metalls (Ni: 58,71 g/mol)
- F = Faraday Konstante (96485 C/mol)
- z = Zahl der pro Metallatom erforderlichen Elektronen (Ni : z = 2)

Unter der Annahme, daß die Metallabscheidung bei kleinen Metallmassen annähernd halbkugelförmig aufwächst, kann über die Dichte das Volumen und damit der Durchmesser der aufwachsenden Nickelhalbkugel in Abhängigkeit von Strom und Abscheidedauer wie folgt angegeben werden:

$$d_{\text{sp}} = 3 \sqrt{\frac{12 \cdot M \cdot I_{\text{sp}} \cdot t}{Z \cdot F \cdot \pi \cdot \rho_{\text{sp}}}} \quad (\text{Gl. 3})$$

- $d_{\text{sp}}$  = Durchmesser des Startpunktes
- $\rho_{\text{sp}}$  = Dichte des abgeschiedenen Metalls (Ni :  $\rho = 8,9 \text{ kg/dm}^3$ )

Der Strom  $I_{\text{sp}}$ , der dabei über jeden Startpunkt fließt, hängt wiederum von der Anzahl der Startpunkte pro Fläche ab. Geht man von einer konstanten Stromdichte, bezogen auf die gesamte Oberfläche der Probe beim Galvanisieren, aus, läßt sich der Strom pro Startpunkt durch die Beziehung

$$I_{\text{sp}} = i \cdot \frac{A}{N} ; \quad \text{mit} \quad \frac{A}{N} = l^2 \quad (\text{Gl. 4})$$

- A = Bezugsfläche
- i = Stromdichte
- N = Anzahl der Galvanikstartpunkte pro Bezugsfläche
- l = durchschnittlicher Galvanikstartpunkt Abstand

angeben, wobei der Quotient  $A/N$  bereits als Quadrat des mittleren Galvanikstartpunktabstandes ( $l$ ) definiert wurde.

Verknüpft man Gleichung (3) mit Gleichung (4), so läßt sich der Durchmesser eines Galvanikstartpunktes in Abhängigkeit von der Stromdichte, der Abscheidezeit und des Galvanikstartpunktabstandes wie folgt angeben :

$$d_{sp} = \sqrt[3]{\frac{12 \cdot M}{Z \cdot F \cdot \pi \cdot \rho_{sp}}} \cdot i \cdot t \cdot l^2 \quad (\text{Gl. 5})$$

Für die in Kapitel 3.4.2 beschriebene Untersuchung der Galvanisierbarkeit von Verbundwerkstoff-Oberflächen ist es nun von besonderem Interesse, bei einer konstanten Stromdichte die Abscheidezeit zu kennen, bei der die Galvanikstartpunkte gerade beginnen, zusammenzuwachsen.

Unter der Voraussetzung, Startpunktdurchmesser gleich mittlerer Galvanikstartpunktabstand, läßt sich die Gleichung (5) so umformen, daß man für eine konstante Stromdichte diejenige Abscheidezeit als Funktion des mittleren Galvanikstartpunktabstandes berechnen kann, ab der es zu einem Zusammenwachsen der Startpunkte kommt :

$$t = l_{l=d} \cdot \frac{1}{i} \cdot \frac{Z \cdot F \cdot \pi \cdot \rho_{sp}}{12 \cdot M} \quad (\text{Gl. 6})$$

Berechnet man mit Gleichung (6) für die galvanische Nickelabscheidung bei 1 A/dm<sup>2</sup> (Stromausbeute 100 %) die Zeit, ab der die Galvanikstartpunkte mit einem mittleren Abstand von 5 µm, beginnen zusammen zu wachsen, kommt man auf eine Abscheidezeit von ca. 6min und 20sec. Da die Galvanikstartpunkte auf der Oberfläche ungleichmäßig verteilt sein können, erscheint es günstig, für die Bestimmung von Galvanikstartpunktabständen kürzere Abscheidezeiten zu wählen. Geeignet sind Abscheidezeiten von 2 oder 4min, bei denen Galvanikstartpunkte mit einem mittleren Abstand von 1,6 µm bzw. 3,1µm gerade beginnen zusammen zu wachsen.

Wie die Versuche in Kapitel 4.1 zeigen, können bei einer Galvanisierungsdauer von 2 Minuten auch Galvanikstartpunktabstände von weniger als 1µm noch aufgelöst werden, da die Startpunkte direkt nach dem Zusammenwachsen in der Regel noch ihre halbkugelförmige Gestalt aufweisen und als einzelne Startpunkte aufgelöst werden können.

## Literaturverzeichnis

- /1/ E.W. Becker, W. Ehrfeld, P. Hagmann, A. Maner, D. Münchmeyer:  
"Herstellung von Mikrostrukturen mit großem Aspektverhältnis und großer Strukturhöhe durch Röntgentiefenlithografie mit Synchrotronstrahlung, Galvanoformung und Kunststoffabformung (LIGA-Verfahren)."  
KfK 3995, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1985
- /2/ W. Ehrfeld, H.J. Baving, D. Beets, P. Bley, F. Götz, J. Mohr, D. Münchmeyer, W. Schelb:  
"Progress in Deep-Etch Synchrotron Radiation Lithography".  
Proc. 31st. Int. Symp. on Electron, Ion and Photon Beams, Woodland Hills, USA, 1987.  
J. Vac. Sci. Technol. B6 (1), Jan/Feb. (1988) 178-182
- /3/ E.W. Becker, W. Ehrfeld, D. Münchmeyer:  
"Untersuchungen zur Abbildungsgenauigkeit der Röntgentiefenlithografie mit Synchrotronstrahlung bei der Herstellung technischer Trenndüsen-elemente".  
KfK 3732, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1984
- /4/ J. Mohr, W. Ehrfeld, D. Münchmeyer:  
"Analyse der Defektursachen und der Genauigkeit der Strukturübertragung bei der Röntgentiefenlithographie mit Synchrotronstrahlung".  
KfK 4414, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1988
- /5/ W. Becht, W. Ehrfeld, A. Maner, D. Schmidt:  
"Galvanoformung metallischer Mikrostrukturen mit großer Strukturhöhe".  
Berichtsband über das 8. Ulmer Gespräch am 24.-25.4.1986 in Neu-Ulm (Donau),  
Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau, S. 56-65 (1986)  
Galvanotechnik 77 (1986) S. 2695-2703
- /6/ A. Maner, S. Harsch, W. Ehrfeld:  
"Mass Production of Microdevices with Extreme Aspect Ratios by Electroforming".  
Plating and Surface Finishing, March 1988, p. 60-65.  
Int. Techn. Conf. (SUR/FIN'87), American Electroplaters and Surface Finishers Soc.,  
July 13-16, 1987, Chicago; AESF annual techn. conf. proc. 74<sup>th</sup>, Chicago (1987)K-4
- /7/ S. Harsch, W. Ehrfeld, A. Maner:  
"Untersuchungen zur Herstellung von Mikrostrukturen großer Strukturhöhe durch Galvanoformung in Nickelsulfamatelektrolyten".  
KfK 4455, Kernforschungszentrum Karlsruhe
- /8/ H. Vollmer, W. Ehrfeld, P. Hagmann:  
"Untersuchungen zur Herstellung von galvanisierbaren Mikrostrukturen mit extremer Strukturhöhe durch Abformung mit Kunststoff im Vakuum-Reaktionsgießverfahren".  
KfK 4267, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1987
- /9/ P. Hagmann, W. Ehrfeld:  
"Fabrication of Microstructures of Extreme Structural Heights by Reaction Injection Molding".  
International Polymer Processing IV (1989) 3, p. 188-195

- /10/ E. W. Becker, H. Betz, W. Ehrfeld, W. Glashauser, A. Heuberger, H.J. Michel, D. Münchmeyer, S. Pongratz, R.v. Siemens:  
"Production of Separation Nozzle Systems for Uranium Enrichment by a Combination of X-Ray Lithography and Galvanoplastics".  
Naturwissenschaften 69 (1982) 520-523
- /11/ E.W. Becker, F.S. Becker, W. Ehrfeld:  
"Konzepte für die Herstellung von Vielkanal-Bildverstärkerplatten durch Röntgentiefenlithografie und Mikrogalvanoplastik".  
KfK 3750, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1984
- /12/ E.W. Becker, W. Ehrfeld, P. Hagmann, A. Maner, J. Mohr, D. Münchmeyer:  
"Konzepte für die Herstellung von Spinddüsenplatten durch Röntgenlithografie mit Synchrotronstrahlung, Galvanoformung und Kunststoffabformung (LIGA-Verfahren)".  
KfK 3961, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1985
- /13/ B. Anderer, W. Ehrfeld, D. Münchmeyer:  
"Development of a 10-Channel Wavelength Division Multiplexer/Demultiplexer Fabricated by an X-Ray Micromachining Process".  
Int. Congress on Optical Science and Engineering, Hamburg.  
Proc. SPIE, Vol. 1014 Micro Optics (1988), S. 17-24
- /14/ W. Ehrfeld, R. Einhaus, D. Münchmeyer, H. Strathmann:  
"Microfabrication of Membranes with Extreme Porosity and Uniform Pore Size".  
Journal of Membrane Science, 36, p. 67-77 (1988)
- /15/ W. Ehrfeld, E.W. Becker, P. Hagmann, A. Maner, D. Münchmeyer, D. Schmidt:  
"Herstellung von elektrischen und optischen Mikroverbindungen mit Hilfe des LIGA-Verfahrens".  
Fachtagung Verbindungstechnik '88 für elektronische und elektro-optische Geräte und Systeme, Karlsruhe, 25./26. Febr. 1988. VDI-Berichte Nr. 673, 1988, S. 35-50
- /16/ W. Ehrfeld, F. Götz, D. Münchmeyer, D. Schmidt:  
"Microfabrication of Sensors and Actuators for Microrobots".  
IEEE International Workshop on Intelligent Robots and Systems, Oct. 31-Nov. 2, 1988, Tokyo, Japan, Proc. IEEE Catalog Number 88TH0234-5 (1988), p. 3-7
- /17/ Hans J. Mair, Siegmund Roth:  
"Elektrisch leitende Kunststoffe"  
Carl Hanser Verlag München Wien, 1986
- /18/ Dietrich Stauffer:  
"Introduction To Percolation Theory"  
Taylor & Francis Inc., Philadelphia (USA) 1985
- /19/ Scott Kirkpatrick:  
"Percolation and Conduction"  
Rev. of Modern Physics, Vol. 45, S. 574, (10/1973)



- /20/ Ping Sheng  
"Fluctation induced tunneling conduction in disordered materials"  
Physical Review B, Vol. 21, No.6, (3/1980)
- /21/ Sherman, Middleman, Jacobs:  
"Electron Transport Processes in Conductor - Filled Polymers"  
Polym. Eng. Sci. 23 (1983) 1, S. 36 - 46
- /22/ K. H. Möbius:  
"Füllstoffhaltige elektrisch leitfähige Kunststoffe"  
Kunststoffe 78 (1988) 1, S. 53 - 58  
Carl Hanser Verlag München
- /23/ Springett, B. E.:  
"Conductivity of a System of Metallic Particles Dispersed in an Insulating Medium"  
J. Appl. Phys., Vol. 44, No. 6, June 1973
- /24/ Yamaki, Maeda, Katayama  
"Electrical Conductivity of Conductive Filler-Polymer Composites"  
Rev. Electrical Com. Laboratories 26 (1978) 3/4, S. 616 - 628
- /25/ Davenport:  
"Metalloplastics, High Conductivity Materials"  
Polymer News 8 (1982) 5, S. 134 - 137
- /26/ DIN 53482 bzw. VDE 0303, Teil 3:  
"Prüfen von Werkstoffen für die Elektrotechnik"  
Mai 1983
- /27/ Yih-O Tu, A. C. Ouano:  
"Model for the Kinematics of Polymer Dissolution"  
IBM J. Res. Develop. March 1977, S. 131 - 142
- /28/ H. Batzer (Herausgeber):  
"Polymere Werkstoffe, Band I: Chemie und Physik"  
Georg Thieme Verlag Stuttgart 1985
- /29/ H. Potente:  
"Zur Theorie des Heizelement-Stumpfschweißens"  
Ztschr. Kunststoffe 67 ( 1977) 2, S. 98 - 102
- /30/ Kausch, Könezöl, Döll, Jud:  
"Interferenzmikroskopische Untersuchungen von verschweißten PMMA-Proben"  
Ztschr. Kunststoffe 72 (1982) 1, S. 46 - 51
- /31/ J. N. Anand, H. J. Karam:  
"Interfacial Contact and Bonding Autohesion"  
J. Adhesion, Vol. 1 (January 1969) S. 16 - 37  
siehe auch: J. Anand, J. Adhesion 2 ( 1970) 1, S. 16 - 29

- /32/ H. Kleinert:  
"Zusammenhang von Fügekraft, Klebefugendicke und Fügezeit bei der Herstellung von Metallklebeverbindungen"  
Schweißtechnik, Berlin 28 (1978) 415 - 416
- /33/ H. Vollmer,  
Kernforschungszentrum Karlsruhe  
Interner Bericht des Institut für Mikrostrukturtechnik, 1989
- /34/ Plexit. Kalt- und warmhärtende Acrylharze,  
Produktinformation der Röhm GmbH, Darmstadt
- /35/ M. Menzer:  
"Chemische und kinetische Aspekte der Initiierung der radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylaten"  
Röhm Spektrum 32, S.12-15, Darmstadt, 1986
- /36/ Organische Peroxide,  
Allgemeine Information zur Halbwertszeit  
Firmenschrift der Peroxid-Chemie GmbH, München
- /37/ Vieweg, Esser,  
Kunststoffhandbuch, Band 9, Polymethacrylate  
Carl Hanser Verlag, München 1975
- /38/ E.A. Turi:  
"Thermal Characterisation of Polymer Material"  
ACADEMIC Press, Inc. London (1981)
- /39/ Takayuki Murayama:  
"Dynamic Mechanical Analyse of Polymeric Material"  
ELSEVIER SCIENTIFIC Publishing Com., New York (1978)
- /40/ E. Gantner, D. Steinert,  
Kernforschungszentrum Karlsruhe  
Interner Bericht des Institut für Radiochemie, 1987
- /41/ Siegmund Roth:  
"Perkolation und Leitfähigkeit - grundlegende Konzepte"  
Vortrag im Kolloquium über elektrisch leitfähige Kunststoffe  
Technische Akademie Esslingen Sept. 1987.