

Abschlussbericht – Sachbericht (Teil II)

Fördermaßnahme: Innovation & Strukturwandel

WIR!-Bündnis WIR! GRAVOmer

**Vorhaben: Herstellung LTCC-integrierter Präzisionswiderstände
mittels Mikro-strukturierungsverfahren**

Akronym: R-Print



Zuwendungsgeber:	Bundesministerium für Bildung und Forschung
Förderkennzeichen:	03WIR2014B
Projektlaufzeit:	01.01.2023 bis 31.12.2024
Berichtslaufzeit:	01.01.2023 bis 31.12.2024

Berichtspflichtiger: Fraunhofer IKTS
Winterbergstr. 28
01277 Dresden

Projektleitung: Dr. Stefan Körner

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 03WIR2014B gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autor:innen

1. Kurzdarstellung Projektablauf

1.1. Aufgabenstellung

Das Ziel des Projekts „R-Print“ war die Entwicklung innovativer Druckverfahren zur Mikrostrukturierung von Oberflächen. Speziell ging es darum, durch Reduzierung der Bauhöhe und Fläche sowie durch Verringerung der Widerstandstoleranz auf unter 5 %, neue Designmöglichkeiten für LTCC-Mehrlagenschaltungen mit höherem Miniaturisierungsgrad zu schaffen. Im Zuge dessen sollte der herkömmliche diskontinuierliche Siebdruck durch einen kontinuierlichen Tiefdruckprozess ersetzt werden. Ein weiterer Schwerpunkt lag auf der Entwicklung spezieller Tinten für den Rolle-zu-Rolle-Druck, um präzise und hochauflösende Widerstandsnetzwerke in LTCC-Innenlagen zu ermöglichen. Dies erforderte eine sorgfältige Anpassung der rheologischen und elektrischen Eigenschaften dieser Tinten.

1.2. Voraussetzungen des Vorhabens

Um den Tiefdruck in der LTCC-Prozessierung effektiv einzusetzen, war die Entwicklung geeigneter Tinten erforderlich. Diese Tinten sollten sowohl für den Tiefdruck als auch für die anschließenden Schritte der LTCC-Prozessierung, einschließlich Laminieren und Sintern, geeignet sein, um hochpräzise vergrabene Widerstände zu erzeugen. Eine grundlegende Bedingung für den Erfolg dieses Vorhabens war die enge Zusammenarbeit zwischen den Projektpartnern, die die Tinte entwickelten (SurA und IKTS) und den Spezialisten für Tiefdruckverfahren (TUC) sowie der VIA electronic GmbH (VIA), die für die industrielle Fertigung und elektrische Charakterisierung der LTCC-vergrabenen Widerstände verantwortlich war.

1.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Nach der Erstellung einer Spezifikation arbeiteten die Projektpartner im ersten Arbeitspaket gemeinsam an einem Anforderungskatalog, der einen spezifischen Arbeitsplan für die verwendeten Materialien und Prozesse umfasste. Anschließend entwickelten SurA und IKTS in den Arbeitspaketen 2 bis 4 die Widerstandstinten für den Tiefdruck. Zunächst wurde ein organischer Druckträger für die Tinte entwickelt, und die Funktionskomponenten der Widerstandstinte ausgewählt, mit der dann die ersten Druckversuche durchgeführt wurden. Zeitgleich mit dem zweiten Arbeitspaket, zu Beginn des vierten Projektmonats, begann die Entwicklung und Anpassung des Tiefdruckprozesses zur Mikrostrukturierung der LTCC (Arbeitspaket 5) in Kooperation mit der VIA electronic GmbH (VIA) und dem Projektpartner pmTUC. Bereits im ersten Projektjahr fand auch die Anpassung des Sinterprofils (Arbeitspaket 6) statt, um die integrierten Widerstände sowohl optisch als auch elektrisch zu charakterisieren und deren Marktreife zu evaluieren. Während der gesamten Projektlaufzeit tauschten sich die Projektpartner in monatlichen Meetings über den aktuellen Fortschritt aus, die Druckversuche erfolgten zusammen an der pmTUC.

1.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Seit etwa 25 Jahren basiert die Herstellung von Mehrlagenschaltungen in hybriden Mikrosystemen auf LTCC-Folien und der Dickschichttechnik zur Strukturierung elektrischer Komponenten. Die Siebdrucktechnik erlaubt eine Strukturauflösung von $250 \times 250 \mu\text{m}^2$ bei Taktzeiten von 2–15 Sekunden. Typischerweise werden Dickschichtpasten auf Rutheniumoxid-Basis verwendet,

um Widerstände mit Schichtdicken von 10–20 μm und Widerstandswerten von 10–107 Ohm/sq zu erzeugen. Die prozessbedingten Toleranzen dieser Widerstände von bis zu $\pm 15\%$ können durch einen Lasertrimmprozess auf $\pm 0,5\%$ verbessert werden.

Die keramische Mehrlagentechnologie auf LTCC-Basis ermöglicht das Einbetten funktioneller Schichten und bietet eine hohe Integrationsdichte. Herausforderungen liegen in der Prozessgenauigkeit und der Herstellung vergrabener Widerstände, bei denen signifikante Abweichungen von den Zielwerten beobachtet wurden.

Zunehmend wird das Tiefdruckverfahren zur Herstellung von Funktionsschichten erforscht, das verbesserte Auflösungen und Stabilität verspricht. Fortschritte in der Rheologie, Temperaturkontrolle und der Anpassung der Druckparameter sind entscheidend für die Qualität der gedruckten Schichten. Die Integration von Tiefdruck und LTCC-Technologie bietet großes Potenzial für die Entwicklung neuer Anwendungen im Bereich elektronischer Systeme.

1.5. Arbeitsteilung und Zusammenarbeit mit Dritten

Die Arbeitsteilung erfolgte wie unter den Abschnitten 1.2 bis 1.4 angegeben. Assoziierter Partner war die Reisewitz Beschichtungsgesellschaft. Um die technischen Grenzen des Tiefdruckes mit denen eines weiteren innovativen Verfahrens zu vergleichen, wurde durch Via Electronic die Möglichkeit des Lasertransferdrucks zur Herstellung vergrabener Widerstände in LTCC bei der HELIOSONIC GmbH getestet.

2. Ausführliche Darstellung

2.1. AP1: Spezifikation

Spezifikation organischer Druckträger

Die Tinte bzw. deren Bestandteile sollen folgende Kriterien erfüllen:

- Die Tinte muss im Tiefdruckverfahren verarbeitbar sein, weshalb rheologische Messungen hinsichtlich Viskosität, Thixotropie und der Klebrigkeit vergleichend zu etablierten (Farb-) Tinten durchgeführt werden.
- Auch die Partikelgrößen der Feststoffbestandteile werden an das Druckverfahren angepasst und sollten 700 nm nicht überschreiten
- Die Organik muss UV-sensitiv sein, die Trocknung erfolgt mittels UV-Strahlung.
- Die Organik muss während des Prozesses vollständig ausbrennen und kompatibel zu den Pastenbestandteilen, sowie zum eingesetzten Tapematerial sein.
- Die Zusammensetzung und Rheologie der Tinte ist so einzustellen, dass Schichtdicken von mindestens 1-2 μm und Auflösungen von 50 μm erreicht werden können.

Spezifikation Sintertechnologie

- Sinterprofil wird, wie vom Tape-Hersteller vorgegeben, eingestellt
- Quervergleich Sinterprofil und Ergebnisse IKTS und Via werden durchgeführt

Spezifikation LTCC-Modul

- Zu verwendendes Tapematerial: Celanese (ehem. Du Pont) 9k7
- Prozessparameter: Isostatisches Laminieren von 3 Lagen für 10 min bei 70 °C und 200 bar

Nach dem Druck und Einbrand der Paste werden folgende Schichteigenschaften angestrebt:

- Haftung und chemische Kompatibilität zum Substratmaterial
- Möglichst verwölbungsfreie Schichten
- Widerstände im Bereich 10 Ohm/sq bis 1 MOhm/sq
- Messungen der Widerstandsänderung nach künstlicher Alterung unter erhöhten Temperaturen und Feuchtigkeit werden in die Untersuchungen eingehen.

2.2. AP2: Organische Druckträger für Druckverfahren

Synthese und Entwicklung von Polymeren zur Herstellung von Druckträgern

Bei SurA wurden verschiedene UV-sensible Lösungen, die als organischer Druckträger fungieren sollen, hergestellt. Diese wurden am IKTS rheologisch charakterisiert und das Ausbrennverhalten mittels Thermoanalyse untersucht.

Eine Fließkurve der von SurA hergestellten Lösungen für das Acrylatsystem und das Epoxidsystem ist in Abbildung 1 vergleichend zu einer kommerziell erhältlichen Farbtinte ohne funktionelle Eigenschaften dargestellt. Beide Lösungen sind im gesamten Scherratenbereich höherviskos als die kommerzielle Vergleichstinte. Das Acrylatsystem reagiert bei Belastung scherverdünnend, die Viskosität des Epoxidsystems ändert sich im gemessenen Scherratenbereich nicht.

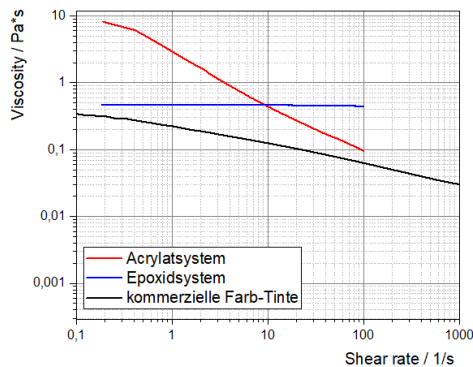


Abbildung 1 Fließkurven der Acrylatlösung, Epoxidlösung und einer kommerziell erhältlichen Tinte zum Farbdruck

Die Thermogravimetrische Untersuchung beider Systeme wurde durchgeführt, um das Ausbrennverhalten zu untersuchen. Die in Abbildung 2 dargestellten Kurven zeigen einen vollständigen Ausbrand des Acrylatsystems bis 510 °C, des Epoxidsystems bis 560 °C. Da der Ausbrand des Druckträgers und das Sintern des Tapes zum Verhindern von Gaseinschlüssen im fertigen Bauteil möglichst in der genannten Reihenfolge stattfinden sollen, wurden die Untersuchungen zu Tinten zunächst mit dem bei niedrigerer Temperatur ausbrennenden Acrylatsystem durchgeführt.

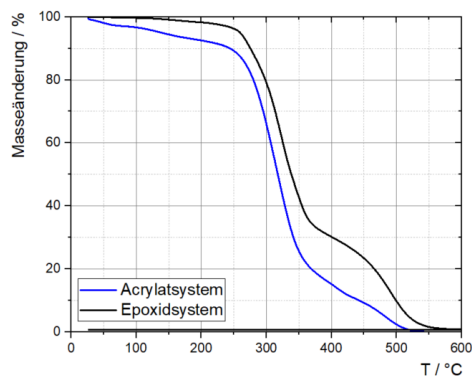


Abbildung 2 Ergebnis der thermogravimetrischen Untersuchung beider organischer Druckträger

Die von SurA hergestellten Lösungen wurden am IKTS zu Drucktinten verarbeitet, die Ergebnisse sind unter AP3 beschrieben sind.

Herstellung von organischen Druckträgern für die Tintenherstellung

Parallel zu den Versuchen bei SurA wurden auch am IKTS organische Druckträger und daraus Tinten hergestellt. Die Fließkurven der Tinten in Abbildung 3 zeigen einen unregelmäßigen Verlauf im Scherratenbereich zwischen 0,1 und 10 s⁻¹. Der Ursache hierfür wurde nicht weiter nachgegangen.

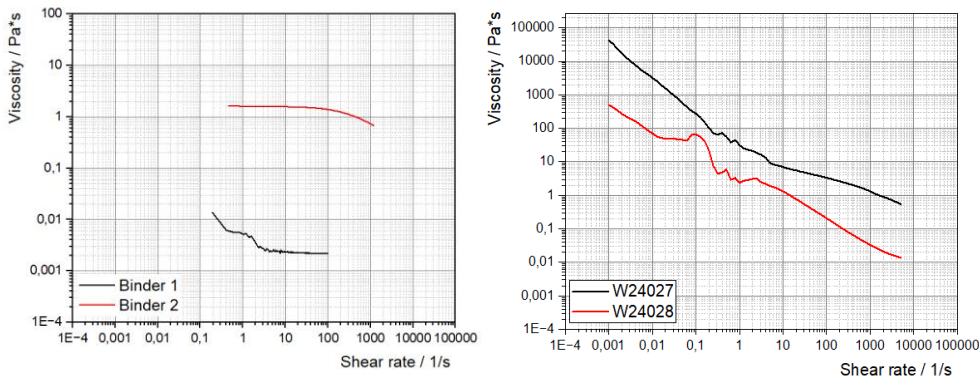


Abbildung 3 Fließkurven der am IKTS hergestellten organischen Druckträger (links) und der daraus hergestellten Tinten W24027 und W24028 (rechts)

Wie die Gravurdruckversuche in Abbildung 4 zeigen, konnten mit der Tinte W24027 homogene Schichten abgeschieden werden, wogegen es bei der Tinte W24028 zum Auslaufen der Organik kam. Zusammen mit den Projektpartnern wurde entschieden, diese Versuche nicht weiterzuführen, weil es sich um thermisch härtbare Organiksysteme handelt und sich im Lauf des Projektes aus Effizienzgründen auf ein UV-härtendes Bindersystem festgelegt wurde.

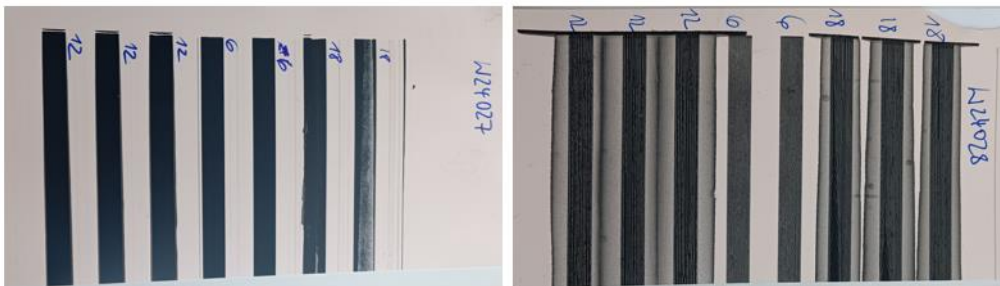


Abbildung 4 gravurgedruckte Linien der Tinten W24027 und W24028 mit Schöpfvolumen von 6, 12 und 18 ml/m² (Beschriftung auf Substrat händisch ohne Einheit) auf 9k7 Tape nach thermischer Trocknung

2.3. AP3: Entwicklung der Drucktinten zur Herstellung von Widerständen

Optimierung des Druckträgers hinsichtlich Partikelstabilisierung der Drucktinte

Zur Herstellung einer Widerstandstinte mit elektrischer Funktionalität bedarf es neben dem organischen Druckträger pulverförmiger Feststoffe. Der Widerstand selbst wird durch Rutheniumdioxidpulver eingestellt. Zusätzlich fungiert ein Glas als Matrix und Haftvermittler. Additive justieren die Eigenschaften hinsichtlich thermischen Ausdehnungsverhalten und Temperaturkoeffizienten des Widerstandes.

Weil die Formulierung bzw. Auswahl eines auf das Tapematerial abgestimmten Glases Teil des Projektes ist und dies somit nicht von Beginn zur Verfügung stand, wurden Testtinten zunächst ausschließlich aus dem organischen Druckträger und Rutheniumdioxid hergestellt.

Abbildung 3 zeigt eine Zusammenstellung aller mit dem Acrylsystem hergestellten Tinten. Es wurde zunächst ein komplettes Polymersystem inklusive Dispergieradditiven und Photoinitiator getestet. Diese Tinten begannen innerhalb kurzer Zeit nach der Herstellung zu gelieren, also nicht auflösbare Klumpen zu bilden. Als Ursache hierfür wurde aufgrund des Energieeintrags während der Herstellung und ein damit einhergehendes Auslösen der Vernetzungsreaktion gesehen. Um dieses Gelieren zu

vermeiden, wurden im Weiteren Versuche in zwei Richtungen gemacht. Zum einen wurde der Photoinitiator, sowie weitere Additive weggelassen, bis hin zur Untersuchung der Dispergierung von ausschließlich der Hauptkomponente des Systems. Als zweiter Ansatz wurde versucht den Energieeintrag während der Herstellung zu minimieren, indem zum einen im dunklen Raum gearbeitet wurde und zum anderen verschiedene Dispergierschritte weggelassen wurden.

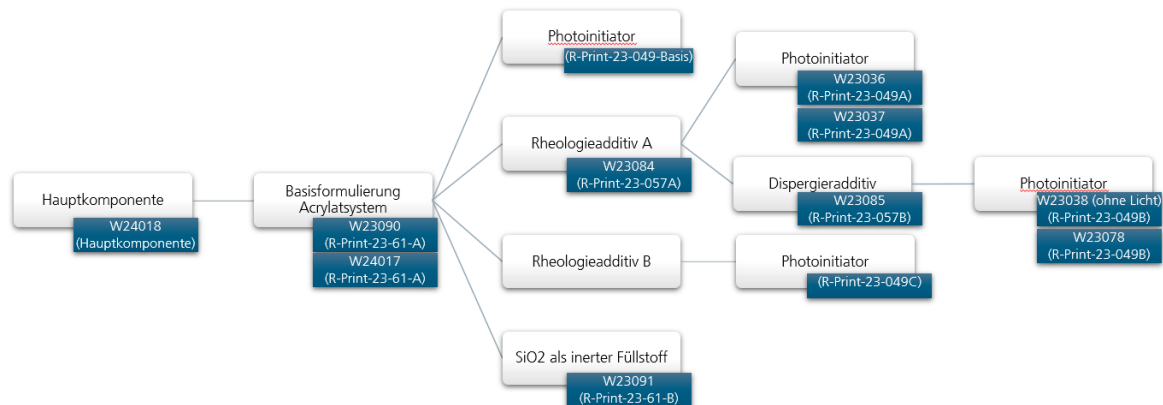


Abbildung 5 Darstellung der durchgeführten Versuche zur Tintenherstellung am IKTS aus organischen acrylathaltigen Druckträgern von SurA und Rutheniumdioxid

Exemplarisch zeigt Abbildung 6, dass keiner dieser Versuche zu einer stabilen Tinte führte. Nach 2-3 Wochen begannen die meisten Tinten zu gelieren. Erneute Dispergierversuche dieser Tinten waren nicht erfolgreich, eine Rehomogenisierung der Tinte nicht möglich. Diese Resultate führten zu dem Schluss, dass die Hauptkomponente des Acrylsystems und das Rutheniumoxid chemisch nicht kompatibel sind und auf das Epoxidsystem umgestiegen werden muss.

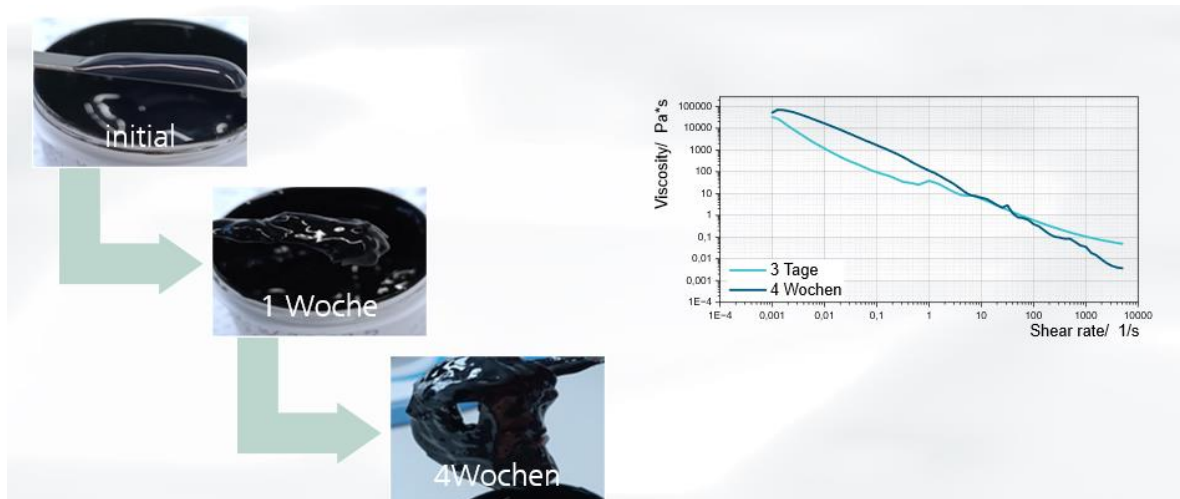


Abbildung 6 Tinte W23084 initial, nach 1- und 4-wöchiger Lagerung und Fließkurven derselben Probe

Die Fließkurven in Abbildung 8 zeigen, dass es kaum eine rheologische Veränderung der Tinten, auch nach längerer Lagerung gibt und diese somit uneingeschränkt für Drucktests verwendet werden können. Auch die Zugabe des Photoinitiators und andere Additive (Abbildung 7) ergaben keine Änderungen in der Drucktinte. Somit ist eine Basiszusammensetzung verfügbar, mit der eine homogene Drucktinte ohne optischen und rheologischen Veränderungen hergestellt werden kann, womit die Langzeitstabilität nachgewiesen ist.

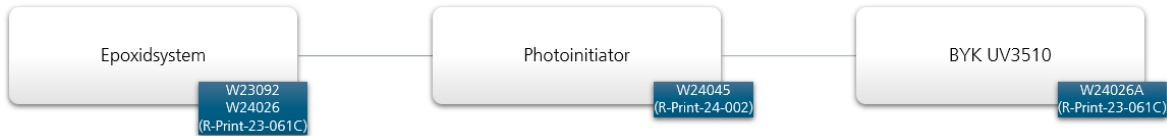


Abbildung 7 Darstellung der durchgeführten Versuche zur Tintenherstellung am IKTS aus organischen epoxyhaltigen Druckträgern von SurA und Rutheniumdioxid

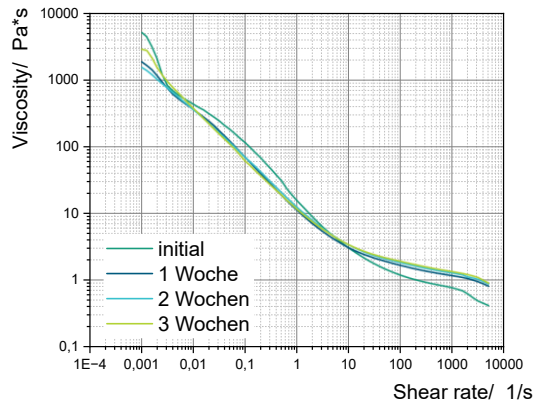


Abbildung 8 Fließkurve der Tinte W23092 mit epoxidhaltigem Druckträger R-Print-24-002 direkt nach der Herstellung und nach Lagerung

Entwicklung von Tinten zur Einstellung spezifischer elektrische Eigenschaften

Bedingt durch das Abscheideverfahren des Gravurdrucks sollen die Tintenbestandteile Partikelgrößen von 1 µm nicht überschreiten. Es wurden verschiedene Rutheniumdioxidpulver von zwei Herstellern ausgewählt und untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass ausschließlich das RuO-HF1235 dem Kriterium der maximalen Partikelgröße entspricht. Alle anderen Pulver haben einen wesentlich höheren oder zu großen Grobanteil.

Tabelle 1 Zusammenstellung der Eigenschaften ausgewählter RuO₂-Pulver

	RuOX-03M NP <300nm	Ru-OX-03M P.800NS	Ru-OX-03M P.2.3UMS	RuO-HF1235 (Her)
PGV, d50 / µm	7,494	16,196	10,398	0,793
BET / m ² /g	26,5	58,7	54,2	31,1
FESEM				

Für eine Vorauswahl an für die Glaszusammensetzung wurden entbindertes Tapepulver und verschiedene bleifreie Glaspulver im Verhältnis 1:1 gemischt, Pulverpresslinge hergestellt und das Schwindungsverhalten im Erhitzungsmikroskop untersucht.

Tabelle 2 Presslinge aus 1:1 Mischungen 9k7-Glas nach Sinterung bei 850 °C



--	--	--	--	--	--	--

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Ausschließlich die Mischung mit 9k7-Pulver und Glas 1 und Glas 4 zeigten bis 850 °C eine blasenfreie Sinterung ohne Verfärbungen in der Probe, die auf chemische Reaktionen hinweisen.

Aus diesen Gläsern wurden Pasten mit variierendem Rutheniumdioxidgehalt für den Siebdruck mit einem dickschichttypischen organischen Druckträger hergestellt, um unabhängig vom Gravurdruck die Eignung dieser für die Verwendung als Innenlagenwiderstand für 9k7 testen zu können.

Nach der Pastenherstellung erfolgte der Siebdruck in einem mit den Partnern abgestimmten Layout für die Widerstände und die anschließende Einbettung und Einbrand der Widerstände mit dem in AP 6 erarbeiteten Profil. Als Kontaktierungsmaterial wurde eine kommerziell verfügbare Goldpaste verwendet (Abbildung 9).

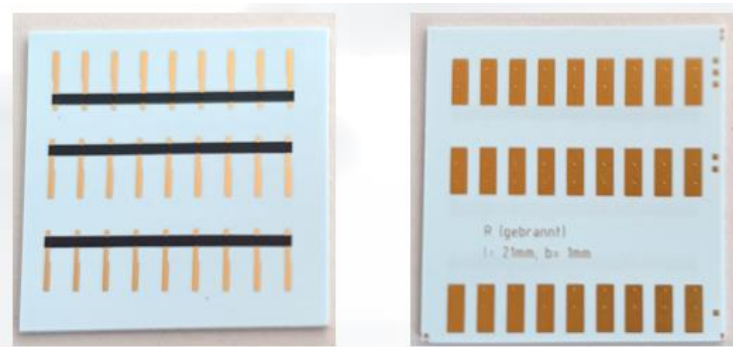


Abbildung 9 gebranntes 9k7-Substrat mit Widerstandsschicht (schwarz) und Goldkontakten als Außenlage (links) und vergrabener Widerstand (rechts, hier sind nur die nach außen geführten Kontaktpads sichtbar)

Die gesinterten Substrate, in denen die Glas 1-haltige Widerstandspaste verwendet wurde, sind bis zu einem Anteil von 55 Vol% Rutheniumdioxid verwölbungsarm und rissfrei (Abbildung 11). Auch mikrostrukturelle Untersuchungen an Schliiffproben zeigten keine Auffälligkeiten hinsichtlich Eindringens der Paste ins Tape, chemische Reaktionen zwischen Paste und Tape oder Ablösen bzw. Entnetzung der einzelnen Schichten. Es wurden in Abhängigkeit des Rutheniumdioxidgehaltes Widerstände im Bereich von 10...450 Ohm/sq gemessen bei TKR-Werten von 280...800 ppm/K. Die elektrischen Kennwerte der Widerstände als Innen- und Außenlage unterscheiden sich kaum. Durch die Zugabe eines anorganischen Additivs konnte der Temperaturkoeffizient des Widerstandes auf unter 200 ppm/K gesenkt werden (Abbildung 10).

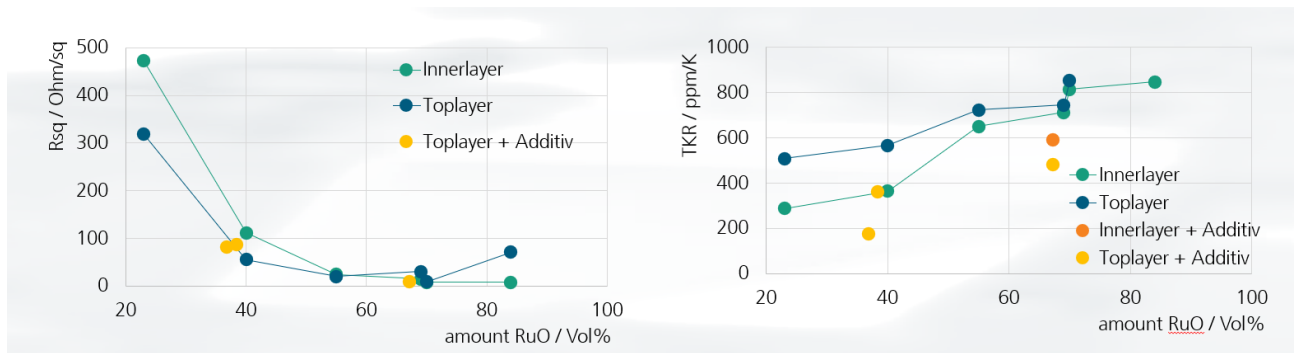


Abbildung 10 Ergebnisse der elektrischen Widerstandsmessung und Temperaturabhängigkeit des Widerstandes (TKR) der Pastenschichten mit Glas 1 in Abhängigkeit vom RuO₂-Gehalt in der Paste

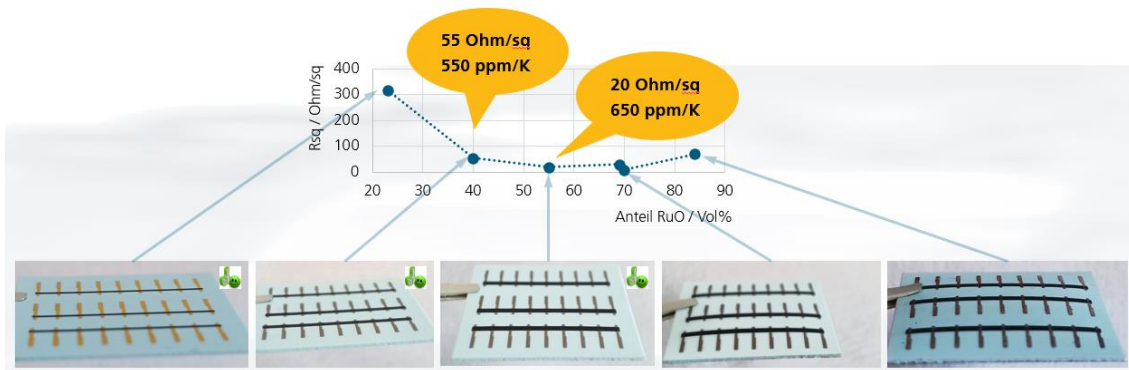


Abbildung 11 Ergebnisse der elektrischen Widerstandsmessung der Pastenschichten mit Glas 1 (oben) und Aufnahme der gesinterten Substrate zur Verdeutlichung der Verwölbung in Abhängigkeit vom RuO₂-Gehalt in der Paste

In gleicher Weise wurden die Versuche mit Glas 4 durchgeführt. Hier wurden elektrische Widerstände in Abhängigkeit des Rutheniumdioxidgehaltes zwischen 70...270 Ohm/sq bei TKR-Werten zwischen 500...1500 ppm/K gemessen. Die Zugabe eines anorganischen Additives führte zur Reduzierung des TKR-Wertes auf -55 ppm/K bei 20 Vol% Rutheniumdioxid, allerdings bewirkte die Additivzugabe in diesem Fall eine Erhöhung des elektrischen Widerstandes auf 270 Ohm/sq (Abbildung 12). Wie Abbildung 13 zeigt, konnten auch unter Verwendung des Glases 4 und bis 40 Vol% Rutheniumdioxidgehalt nahezu verwölbungsfreie und rissfreie Schichten erzeugt werden. Oberhalb 40 Vol% Rutheniumdioxid kommt es zu Verwölbung der Substrate nach Sinterung (Abbildung 13).

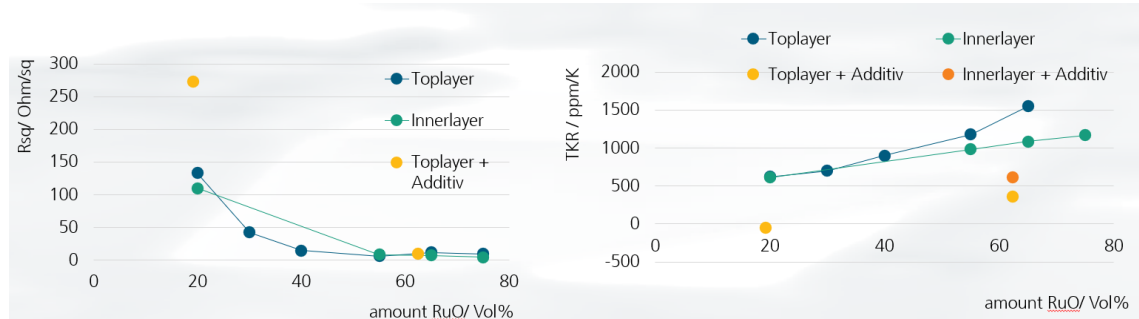


Abbildung 12 Ergebnisse der elektrischen Widerstandsmessung und Temperaturabhängigkeit des Widerstandes (TKR) der Pastenschichten mit Glas 4 in Abhängigkeit vom RuO₂-Gehalt in der Paste

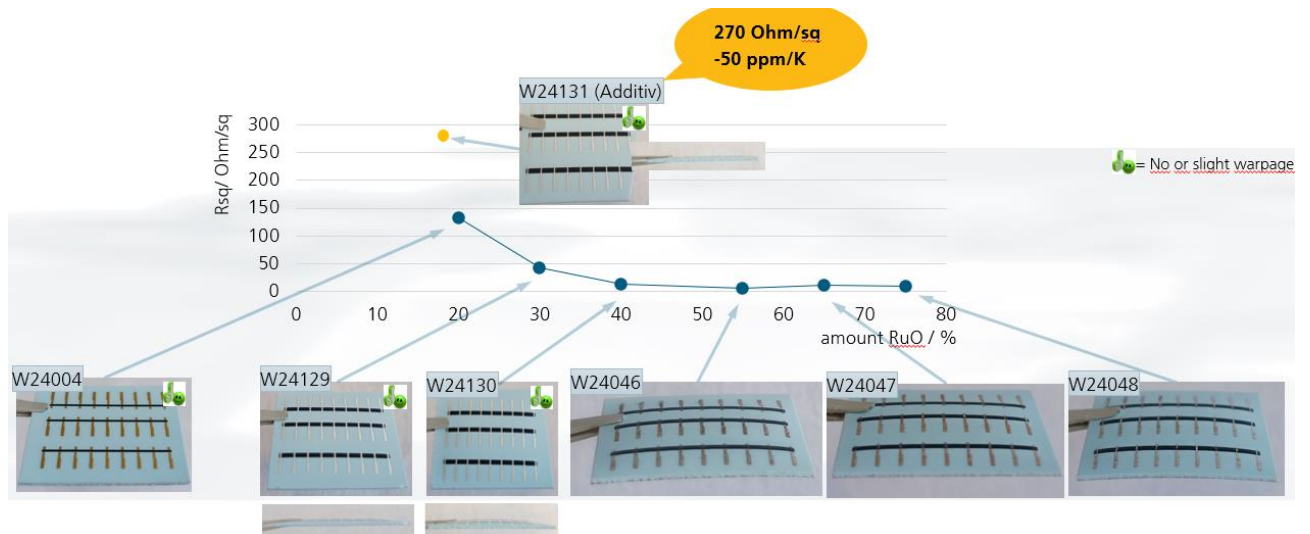


Abbildung 13 Ergebnisse der elektrischen Widerstandsmessung der Pastenschichten mit Glas 4 (oben) und Aufnahme der gesinterten Substrate zur Verdeutlichung der Verwölbung in Abhängigkeit vom RuO₂-Gehalt in der Paste

Für die Herstellung von Tinten wurden die Gläser fein gemahlen, sodass die Partikelgrößen in etwa der des eingesetzten Rutheniumdioxids entsprechen (Vgl. Abbildung 14).

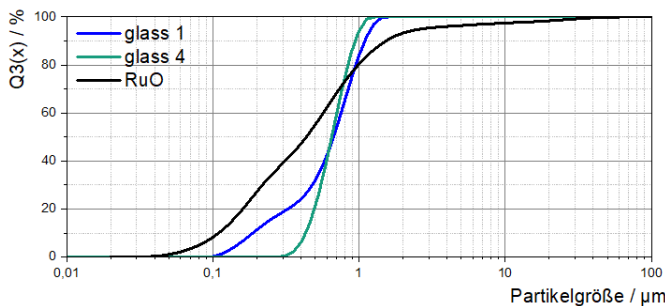


Abbildung 14 Partikelgrößenverteilung von Rutheniumdioxid, Glas 1 und Glas 4

2.4. AP4: Druckuntersuchungen an Widerstandstinten

Evaluation des Druckverhaltens

Die Gravurdruckversuche erfolgten an Tiefdruckständen der TU Chemnitz und wurden seitens des IKTS in Hinsicht auf das Handling der Tinten und vor Ort stattfindende Verdünnungen begleitet. Die bedruckten 9k7-Substrate wurden am IKTS laminiert, eingebrannt und topografische und elektrische Eigenschaften der Schichten charakterisiert.

Weil die Planung und Durchführung der Gravurdruckversuche sehr aufwändig ist und es einer schnelleren Charakterisierungsmethode bedurfte, um die Eigenschaften der entwickelten Tinten zu untersuchen, wurden diese zusätzlich mittels Siebdruckes am IKTS abgeschieden. Auch wenn die Tinten rheologisch nicht an den Siebdruck angepasst sind und eine Abscheidung aufgrund der geringen Viskosität herausfordernd war, zeigten Vergleiche mit gravurgedruckten Schichten (Abbildung 15) Übereinstimmungen in den optischen Schichteigenschaften, sodass der Siebdruck als geeignete Qualifikationsmethode zur Vorauswahl angesehen wurde.



Abbildung 15 Druckbild der gravurgedruckten W24123-Schichten mit einem Schöpfvolumen von 6, 12 und 18 ml/m² (v.l.n.r.),
Quelle: ViaElectronic

Abbildung 16 zeigt siebgedruckte Schichten einer glasfreien Tinte vor und nach dem Einbrand in verschiedenen Linienbreiten. Die Schichten sind homogen, unterbrechungsfrei und benetzen das Substrat gut. Durch den Einbrand kommt es allerdings zur Verwölbung der Keramik und einer rissigen Widerstandsschicht.

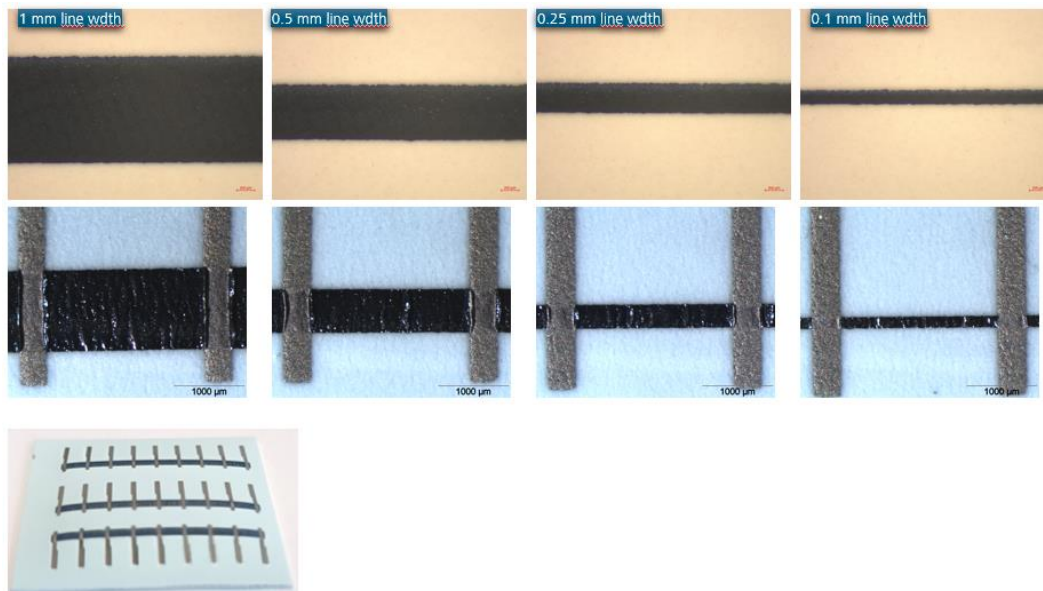


Abbildung 16 Mikroskopbild glasfreier Tinte W24123 nach Siebdruck auf 9k7 in verschiedenen Linienbreiten (oben), nach Einbrand (Mitte) und Übersichtsbild der Probe mit 1 mm breiten Linien nach Einbrand (unten)

Durch die Zugabe von Glas verändert sich das benetzungsverhalten der Tinte auf dem 9k7-Tape. Während die 100 und 250 µm breiten Schichten noch homogen und unterbrechungsfrei sind, zeigen die 500 und 1000 µm breiten Schichten entnetzte Stellen, an denen sich keine Tinte mehr befindet.

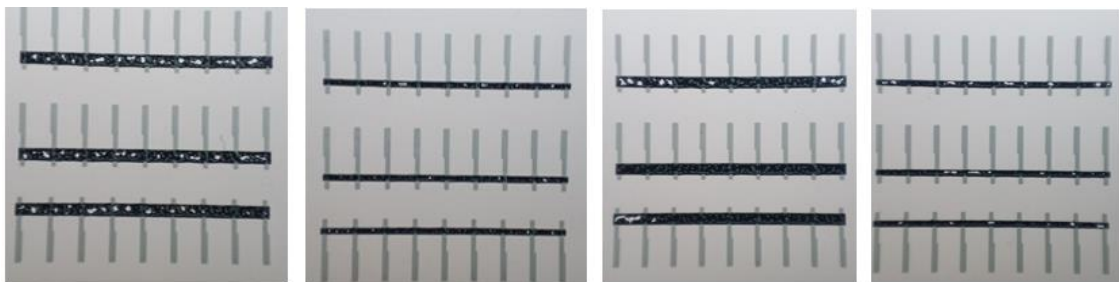


Abbildung 17 siebgedruckte Schichten der Pasten W24061 (links) und W24062 (rechts) mit Linienbreiten von 1000 µm und 500 µm auf 9k7

Der Einbrand erfolgte ausschließlich von den Substraten mit 100 und 250 µm breiten Linien. Nach dem Einbrand sind die Substrate nahezu verwölbungsfrei und der Tesabandtest zeigt, dass die

Schichten am Substrat haften. Nach dem Abriss des Tesabandes befinden sich keine Rückstände der Schicht auf dem Band (Abbildung 18).

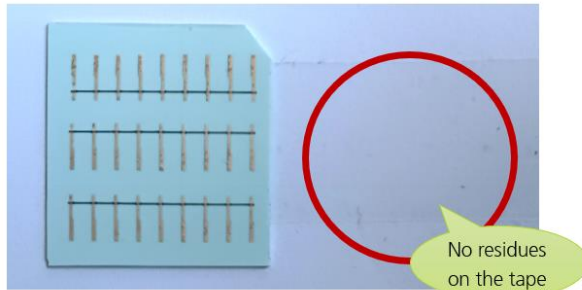


Abbildung 18 siebgedruckte und gebrannte Schicht W24061 nach Tesabandtest und abgezogenes Tesaband (rechts) ohne Rückstände der Paste

Die Ergebnisse der elektrischen Messungen der Schichten sind in Abbildung 19 gezeigt und zeigen erwartungsgemäß aufgrund des geringeren Querschnitts deutlich höhere Widerstände von etwa 300...600 kOhm/sq im Vergleich zu den Pastenschichten. Die TKR-Werte liegen zwischen 500 und 700 ppm/K und sind vergleichbar zu denen der Pastenschichten (Ergebnisse in Abschnitt 2.3).

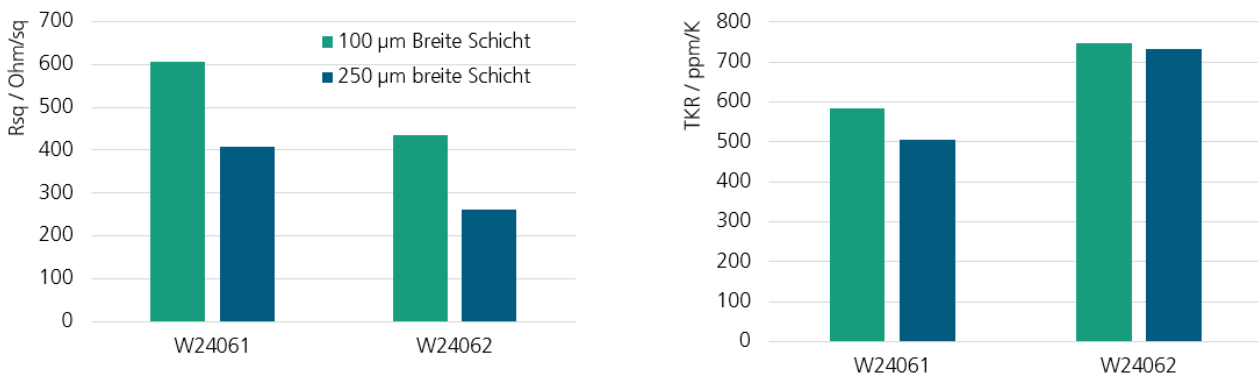


Abbildung 19 elektrischer Widerstand und TKR der gebrannten Schichten W24061 und W24062

Optimierung organischer Druckträger für langzeitstabiles Druckverhalten

Um ein Eintrocknen der Tinte während des Prozesses, die Druckbarkeit und die Benetzung zwischen Tinte und Tape zu verbessern, wurden verschiedene Tenside und Additive den Tinten beigemischt und Druckversuche durchgeführt.

Die Fließkurven der Tinten in Abbildung 20 zeigen, dass die Additive einen großen Einfluss auf die Viskosität haben. Durch Zugabe von Byk 9067 konnte bei gleichbleibender Viskosität die Feststoffmenge um 10 ma% gesteigert werden.

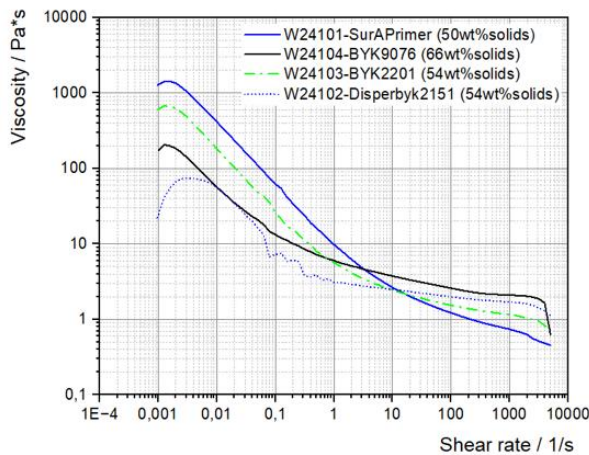


Abbildung 20 Fließkurve der Tinten W24101-W24104, Feststoffzusammensetzung wie W24061, mit verschiedenen Additiven

Die Mikroskopaufnahmen der siebgedruckten Schichten sind in Abbildung 21 dargestellt. Wie bei den Schichten der Tinten W24161 und W24162 ist die Homogenität der Schichten auch hier von der Linienbreite abhängig und bei dünneren Linien deutlich besser. Auch ist ein Einfluss von der Art des Additivs auf die Schichttopografie zu erkennen. Die Schichten mit dem SurA-Primer GE141 sind am gleichmäßigsten und zeigen nur bei größeren Linienbreiten geringe Entnetzungserscheinungen.

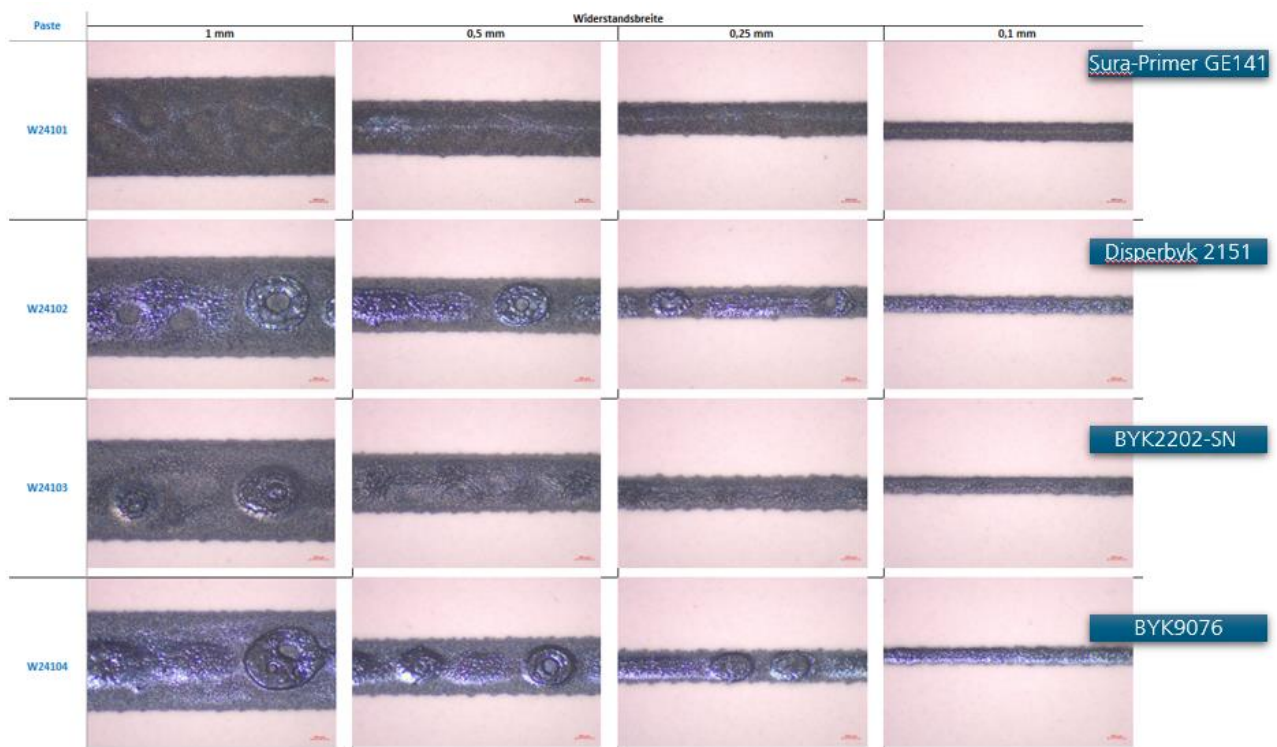


Abbildung 21 Tinten W24101-W24104, Siebgedruckte Schichten auf 9K7 in verschiedenen Breiten von 1mm (links) bis 0,1 mm (rechts)

Die elektrischen Widerstände dieser Schichten spiegeln die unterschiedlichen Feststoffgehalte wider. Je mehr Feststoff und damit auch die Leitphase Rutheniumdioxid in der Schicht ist, umso geringer ist der Widerstand (Abbildung 22). Die TKR-Werte sind mit 600...700 ppm/K alle im selben Bereich und vergleichbar zu denen der vorher aus den Materialien hergestellten Pasten.

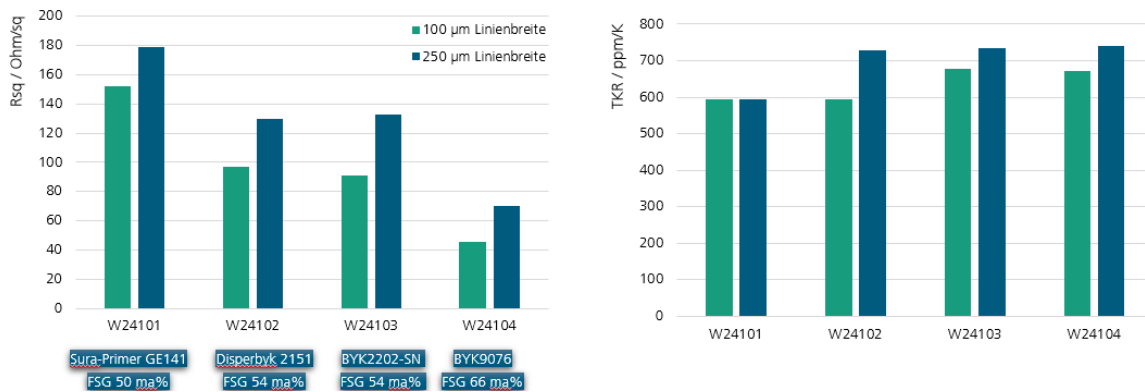


Abbildung 22 W24101-W24104, R und TKR

Da sich der Primer GE141 von SurA als vielversprechend erwies, wurden mit diesem weitere Versuche zur Konzentration des Primers durchgeführt. Es erfolgte die Herstellung von zwei Tinten, deren Feststoffmischung vor der Einarbeitung in die Organik 1-mal und 3-mal mit 5-fach konzentriertem Primer behandelt wurde. Wie Abbildung 23 zeigt, bildeten sich nach der Mischmahlung der mit Primer vorbehandelten Pulvermischung aus Glas und Rutheniumdioxid zähe Klumpen, die an die Mahlkugeln anhafteten. Die Mischung wurde anschließend händisch von den Mahlkugeln getrennt und durch Zugabe der Lösung R-Print-24-002 weiter zu einer Tinte verarbeitet.



Abbildung 23 Mischungsherstellung aus Glas- und Rutheniumdioxidpulver: Zugabe und Eintrocknen des Primers GE141 in 3 Zyklen und anschließende Mischmahlung in der Planetenkugelmühle

Die gedruckten Schichten in

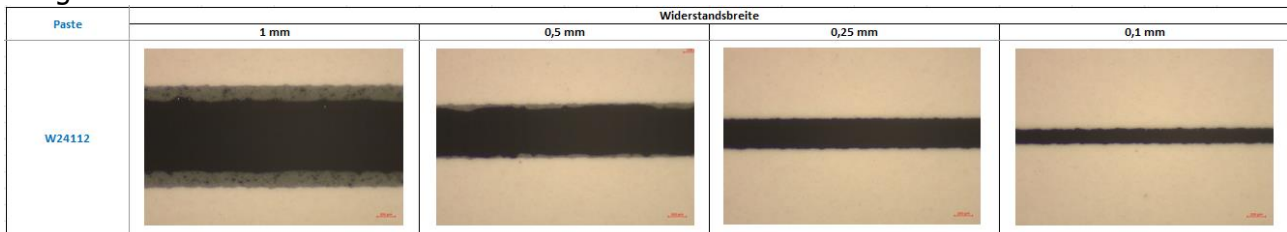


Abbildung 24 sind in sich homogen, an den Rändern entlang der Widerstandsbahnen ist ein Saum von Tinte zu sehen, der mit zunehmender Widerstandsbreite dicker wird. Mögliche Ursachen hierfür sind Entnetzungseffekte zwischen Substrat und Tinte oder ein Auslaufen der Tintenorganik während des Siebdrucks.

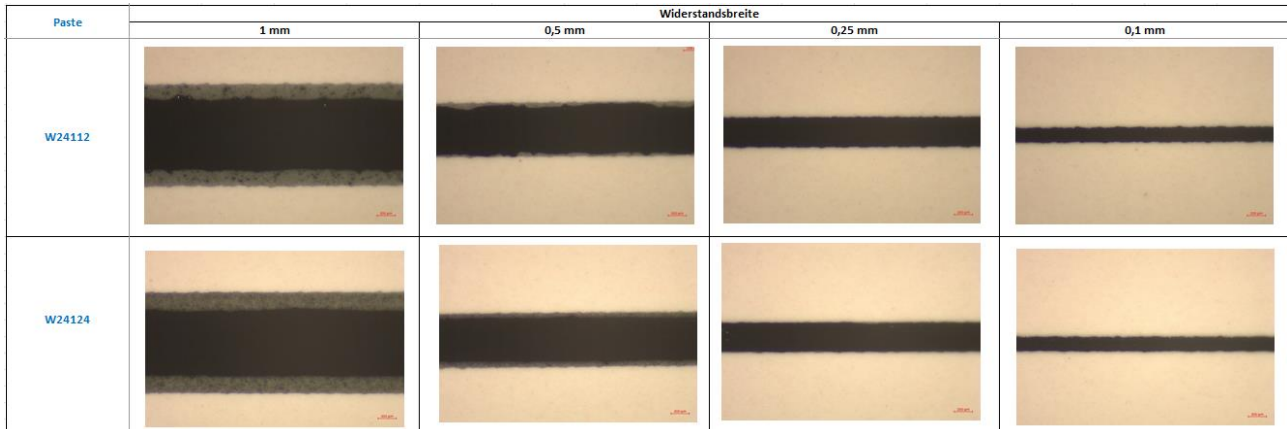


Abbildung 24 siebgedruckte Schichten der Tinten nach 3-maliger Behandlung der Pulvermischung mit 5-fach konzentriertem Primer GE141 (W24112) und 1-maliger Behandlung der Pulvermischung mit 5-fach konzentriertem Primer GE141 (W24124)

Scale Up Polymersynthese und Tintenherstellung

Für die Untersuchungen der Abscheidung der Tinten auf das Tape im Rolle-zu-Rolle-Verfahren wurden aussichtsreiche Tintenzusammensetzungen am IKTS in größerer Menge hergestellt und an die TUC für Druckversuche übergeben. Seitens des IKTS bestand hierbei vor allem die Herausforderung die hergestellten Mengen von den Vorversuchen auf für die TUC benötigten Mengen von 15 ml auf 100 ml zu erhöhen. Die Nutzung größerer Aggregate zur Vordispersierung und Feindispersierung der Tinten ermöglichte es, die Mengen von 100 g Tinte ohne Änderung der Eigenschaften herzustellen.

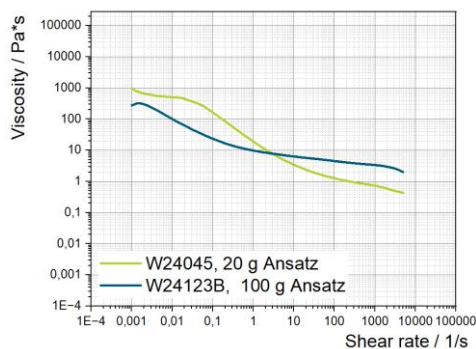


Abbildung 25 Vergleich der Fließkurven zweier Tinten, die mit derselben Zusammensetzung in unterschiedlichen Chargengrößen hergestellt wurden (Messkurve W24123B nach Gravurdruckversuchen aufgenommen)

Abbildung 25 zeigt den Vergleich der Fließkurven der Tinte W24045 und W24123B, die beide dieselbe Zusammensetzung haben, nur in unterschiedlichen Chargengrößen von 20 g und 100 g hergestellt wurden. Die Viskosität beider Tinten liegt abhängig von der Scherrate im gleichen Bereich. Das Druckverhalten beider Tinten war identisch. Unterschiede in den Fließkurven werden darauf zurückgeführt, dass die Tinte W24123B erst nach dem Druckversuch rheologisch gemessen wurde und es deshalb nicht ausgeschlossen ist, dass Lösungsmittel verdampfte.

Bestimmung Druckbedingungen für Spezifikationsanforderungen

Nach den Druckversuchen wurden die an der pmTUC gedruckten Strukturen am IKTS eingebrannt und anschließend mikroskopisch und elektrisch charakterisiert.

Auch wurden, wie in AP3 beschrieben, für die Auswahl der Pastenbestandteile Siebdrucke durchgeführt. Die Ergebnisse sind in AP3 dargestellt. Eine elektrische Charakterisierung und die Auswertung und der Vergleich der Werte erfolgte kontinuierlich im Austausch mit den Projektpartnern.

2.5. AP6: Anpassung Sinterprofil

Erarbeitung eines Sinterprofils für gedruckte Widerstände als Innenlagen

Für das im Projekt ausgewählte Tapematerial Celanese 9k7 wurde in Absprache mit Via das vom Hersteller empfohlene Sinterprofil in den am IKTS verwendeten Öfen und Analysegeräten so eingestellt, dass der Temperaturverlauf den Empfehlungen entspricht, siehe Abbildung 26. Alle Einbrände und Analysen wurden mit diesem Profil durchgeführt.

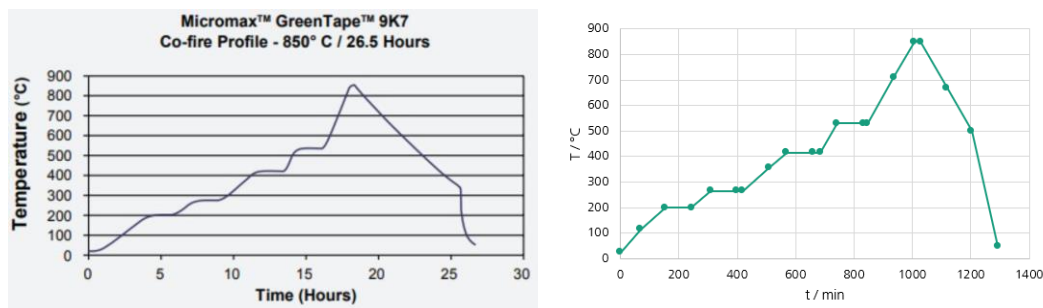


Abbildung 26 Sinterprofil des Greentapes 9k7 laut Produktdatenblatt (links, Quelle:

<https://www.celanese.com/products/micromax/greentape/>) und angepasstes Profil, das am IKTS für die Versuche verwendet wurde (rechts)

Übertrag des Ofenprofils und Optimierung unter industriellen Bedingungen

Ein Abgleich des Sinterprofils erfolgte mit dem Projektpartner Via, um vergleichbare Ergebnisse zu erreichen. Variierte Einbrandbedingungen und deren Einfluss auf die Mikrostrukturausbildung von Tape und Tinte, sowie Wechselwirkungen beider Komponenten beim gemeinsamen Einbrand hinsichtlich Verwölbung und chemische Reaktionen, wurden fortlaufend untersucht. Die mit den Sinterprofilen erzielten Ergebnisse sind in den vorhergehenden AP beschrieben.

2.6. AP8: Abschätzung zur Marktreife

Im Verlauf des Projektes sind, nach anfänglich unerwarteten Herausforderungen und Verzögerungen in der Tintenentwicklung (aufgrund eines notwendigen Wechsels der Tintenbasis vom Acrylat- zum Epoxid-System) gute Ergebnisse erzielt worden, sodass der Tiefdruck von Widerständen für die LTCC-Prozessierung zukünftig kommerziell eingesetzt werden könnte. Dabei sind eine geringe Toleranz bzw. stabile Messwerte der Widerstände jedoch empfindlich abhängig von der Kombination der gewählten Parameter, d. h. insbesondere von der Wahl der Widerstandsgeometrie, des verwendeten Materialsystems, der Oberflächenspannung auf dem LTCC-Tape sowie der Tiefdruck-spezifischen Bedingungen (Tiefdruck-Form, Näpfchen-Geometrien, Verdünnung der Tinte etc.). Im Projekt R-Print wurden Widerstandstinten speziell für das LTCC-Tapesystem 9k7 entwickelt. Die besten Ergebnisse im Vergleich der untersuchten Tinten lieferte die Tinte W24123B (ohne Glasanteil, Verdünnung mit dem organischen Träger „R-Print-24-002“ auf 40 % Feststoffanteil) mit einer Standardabweichung der Widerstandswerte von ca. 8 % für die Gravurform mit dem kleinsten Schöpfvolumen von 6 ml/m² und einer erzielten Schichtdicke (getrocknet) von ca. 4,1 µm. Hingegen ergaben sich bei der Tinte W24088D (mit Glas 1, Verdünnung 10 % Aceton und 0,5 % BYK-UV 3510) die besten Ergebnisse mit einer Standardabweichung von ca. 10 %, für die Gravurform mit

dem größten Schöpfvolumen von 18 ml/m² und einer Schichtdicke (getrocknet) von ca. 3,3 µm. Für alle Tinten gab es bis zum Projektende jedoch die Herausforderung der Entnetzung und Matrixbildung im Druckbild. Bei einer weiteren Optimierung der Tinten für eine homogene Oberfläche, konstante Schichtdicke und gleichmäßige, saubere Druckränder sind deutlich geringere Abweichungen der Widerstandswerte mit Toleranzen < 5 % (Benchmark für getrimmte Widerstände < 1 %) für vergrabene Widerstände zu erwarten. Konkret wurden für die Erreichung dieses Ziels die folgenden notwendigen, offenen Entwicklungsaufgaben gemeinsam von allen Projektpartnern identifiziert und spezifiziert:

- weitere Optimierung der Näpfchengeometrien der Tiefdruckform für den Widerstandsdruck (Möglichkeit der Kombination von Zellen verschiedener Näpfchenvolumina zur Optimierung des Randbereiches),
- Tintenparameter für optimales Druckbild: Entwickeln einer Standardprozedur zur Messung der Oberflächenspannung, Anpassung der Oberflächenspannung der Tinte für eine geringere Entnetzung und gleichmäßige Oberfläche der gedruckten Widerstände sowie Einstellung der Verdünnung (ohne matrixähnliches Erscheinungsbild mit gleichbleibender Schichtdicke im Bereich von 2 µm bis 10 µm),
- Ermittlung des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstands (kurz TCR),
- Mehrfachdruck der Tinten im Widerstandsdesign zur Erhöhung der effektiven Schichtdicke und zur Garantie der Stabilität/Wiederholbarkeit des Druckergebnisses (für gleichbleibende/stabile Widerstandswerte mit kleinstmöglicher Toleranz),
- Zuverlässigkeitstests, u. a. Refirings zum Sicherstellen der Beständigkeit der Widerstände bei zusätzlichen Sinterschritten, KLIMA- und T-Schock-Tests,
- Analyse der Tiefdruck-Geschwindigkeit für ein geringstmögliches Verwischen/optimales Druckbild ohne Verwischen, Entnetzung und Matrixbildung
- Vergleich des Druckverfahrens mit weiteren innovativen Verfahren, wie beispielsweise dem Lasertransfer-Prozess.

Zur Steigerung des TRL sind folglich noch Prozessoptimierungen und Projektarbeit, z. B. im Rahmen eines Folgeprojektes notwendig, um das System zuverlässig kommerziell am Markt anbieten zu können. Bei einer entsprechenden Kundenanfrage könnten jedoch Musterfertigungen von tiefgedruckten, im LTCC-Tapesystem Micromax™ 9k7 vergrabenen Widerständen, nach dem Projektende bereits erfolgen. Durch die intensive Zusammenarbeit der Projektpartner wurde dazu ein regionales Netzwerk aufgebaut, das auch weiterhin genutzt werden kann, um den Tiefdruck für die LTCC weiterzuentwickeln. Außerdem sollen neben dem Tiefdruck zukünftig noch weitere Verfahren zur Herstellung hochpräziser Widerstände in LTCC, wie z. B. der Lasertransferdruck genauer untersucht werden. Die gewonnenen Ergebnisse leisten somit insgesamt einen positiven Beitrag zu zukünftigen Unternehmensentwicklungen in der Region. Bei weiterer Verbesserung des Tiefdruck-Prozesses von Widerständen auf LTCC könnte – aufgrund der Möglichkeit des im Vergleich zu Siebdruck höheren Durchsatzes – das Verfahren neben der LTCC-Fertigung auch für hochpräzise Widerstände in HTCC von Interesse sein, da im Bereich Dickschicht eine Nachfrage an hohen Stückzahlen besteht.

Zusammenfassend sind die folgenden Punkte hinsichtlich der Einschätzung und Erhöhung der Marktreife und der Übertragung des Prozesses auf die industrielle Fertigung festzuhalten:

- Die voraussichtlichen Kosten des organischen Trägers belaufen sich auf ca. 100 € / 1 kg und sind stark abhängig von der Batchgröße. Mit dem aktuellen Ruthenium-Edelmetallpreis (mit Stand vom 25.02.2025, Heraeus)¹ ergeben sich geschätzte, gestaffelte Tintenpreise:

Menge / g	100	250	500	1000
Preis / €/g (inkl. Edelmetall ¹)	10,10	7,89	6,97	6,67

¹Ruthenium-Edelmetallpreis (Stand vom 25.02.2025): <https://www.heraeus-precious-metals.com/de/precious-metal-prices-reports/precious-metal-prices/heraeus-precious-metal-prices-historical/>

- Ableitung konkreter Schritte für einen Technologietransfer der Tintenherstellung mit den zukünftigen Partnern und SurA Chemicals GmbH sowie Fraunhofer IKTS: Für den industriellen Transfer sind weitere Entwicklungsanstrengungen, z. B. im Rahmen eines Folgeprojektes oder in Form von Musteranfertigungen bei einer entsprechenden Kundenanfrage notwendig.

Dissemination und Projektkoordination

- In regelmäßigen Online-Meetings, i.d.R. monatlich stattfindend, erfolgte der Austausch der Ergebnisse und die Abstimmung der Arbeiten zwischen den Partnern
- Projekttreffen fanden bei den Partnern SurA Chemicals GmbH, Fraunhofer IKTS Dresden, TU Chemnitz (pmTUC) und VIA electronic GmbH statt
- Vorstellung der Ergebnisse zur GRAVomer Veranstaltung am 13.06.2024, Leipzig
- Präsentation während imaps Herbsttagung 2024, München
- Das im Projekt erworbene Wissen soll auf Fachkongressen weiter diskutiert und mit einer breiteren Öffentlichkeit geteilt werden, da die Herstellung hochpräziser Widerstände in LTCC weiterhin von hoher Relevanz ist und auch zukünftig von der Industrie weiter vorangetrieben werden soll.

3. Wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die Personalkosten im Projekt wurden aufgrund der anfänglichen Herausforderungen mit dem organischen Druckträger und der daraus resultierenden Vielzahl an Versuchen überschritten. Materialkosten konnten gespart werden, weil der Gravurdrucks anfangs auf einer kleineren Maschine mit geringerem Tinteneinsatz erfolgt.

4. Verwertung der Ergebnisse und fortgeschriebener Verwertungsplan

Während der Projektlaufzeit wurden vom IKTS keine Erfindungen gemacht, Schutzrechtsanmeldungen eingereicht oder Schutzrechte in Anspruch genommen.

5. Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Auf dem Gebiet des Vorhabens sind bei anderen Stellen im Verlauf des Projektes keine Fortschritte bekannt geworden.

6. Veröffentlichungen der Ergebnisse

- Vorstellung der Ergebnisse zur GRAVomer Veranstaltung am 13.06.2024
- Präsentation während IMPAS Herbsttagung 2024, München