	Rudolstadt, Ilmenau und Suhl 31.03.2002 Registrier Nr.: B 409-98021

Gemeinsamer Abschlußbericht zum Verbundprojekt

Lasergestützte Feinstleitertechnologie

Bearbeitungszeitraum: April 1999 bis Oktober 2001

Bearbeiter: Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V.,
Abt. Physikalische Materialforschung, Breitscheidstr. 97, D-07407 Rudolstadt
(Prof. Dr. H.-K. Roth und Dipl.- Phys. R.-I. Stohn)

Technische Universität Ilmenau, Fakultät Maschinenbau, Institut für Mikrosystem-technik und Mechanik, D-98684 Ilmenau
(Prof. Dr. H. Wurmus und Dipl.-Ing. Burgold, sowie Dipl.-Ing. Z. Kos)

LPKF Motion und Control GmbH, Neuer Friedberg 1, 98527 Suhl
(Geschäftsführer Dr. G. Blanck)

Inhaltsverzeichnis

Gesamtziel der Arbeiten	3 - 5
Berichte zu den einzelnen Arbeitskomplexen	6
Komplex I : Chemische Arbeiten und Schichtherstellung für Laserpattern	7 - 12
Komplex II : Lasertechnische Erzeugen von leitfähigen Polymerstrukturen, Laserpattern durch lokalisierte Konversion und Ablation	13 - 21
Komplex III : Präparativ-chemische Arbeiten für „Tinten“- Strahl-drucktechnik, Druckversuche und Physikalische Charakte-risierung der erzeugten Leiterbahnen (AP 9 - 14)	21 - 30
Komplex IV : Technik des diskontinuierlichen Feinstleiterdrucks, (Drop-on-Demand-Prinzip)	31 - 48
Komplex V :Anpassung des DOD-Verfahrens zum Drucken von leitfähigen Dispersionen und von Lötstopmasken bzw. Isolierschichten sowie Bemerkungen zur Technik des kontinuierlichen Feinstleiterdrucks (Continious-Jet-Prinzip)	48 - 63
Komplex VI :Außenstromlose Metallisierung	63 - 70
Gesamteinschätzung	71

Gesamtziel der Arbeiten

Der Trend moderner elektronischer Geräte geht hin zu immer kleineren Bauformen mit steigender Funktionalität. Voraussetzungen dafür sind die Fortschritte in der Halbleitertechnik, die eine immer höhere Integrationsdichte zuläßt. Die kleineren Bauformen und die steigende Zahl von Kontakten an hochintegrierten Schaltkreisen erfordern zunehmend kleiner Strukturgrößen auf Schaltungsträgern und Leiterplatten.
Während gegenwärtig Strukturen (Leiterzugbreite und Leiterzugabstand) von 100 µm Stand der Technik in der Großserienfertigung sind, so werden heute bereits Muster und Kleinserien mit 50 µm Strukturen benötigt und es wird erwartet, daß in 1 - 2 Jahren 25 µm und in 3 – 5 Jahren 15 µm Strukturgröße erforderlich sind.
Die heutige Technologie der Leiterplattenherstellung mit Fotolacken, großflächigem Belichten und chemischem Ätzen ist nach Aussagen der Gerätehersteller bei etwa 75 µm Strukturgröße an ihren physikalischen und technischen Grenzen angelangt. Deshalb sind gegenwärtig sehr große Bemühungen im Gange, neue Technologien zur Feinstleitergenerierung und Leiterplattenherstellung zu entwickeln.
Es wird versucht dünne Lackschichten entweder direkt mit dem Laser zu strukturieren oder mit einem Laserstrahl zu belichten.
Beide Verfahren sind sehr aufwendig und auf Grund der hohen Gerätekosten nur für Großserienfertigung geeignet.

Die Herstellung von Schaltungsträgern mit laseraktivierbaren und laserstrukturierten Polymeren oder durch einfaches Aufdrucken mit einen Tintenstrahlkopf stellt eine preiswerte Alternative dar, die insbesondere für kleinere Serien und die Herstellung von Prototypen und Mustern geeignet ist. Aus dieser Erkenntnis wurden für das gegenständliche Verbundprojekt die folgenden Aufgabenstellungen formuliert:
Um eine höhere Integration auf Schaltungsträgern auf effektive, umweltfreundliche Art und Weise zu ermöglichen, sollte eine Additiv-Technologie zur Erzeugung von Feinstleiterstrukturen entwickelt werden. Dies sollte einerseits unter Nutzung der am TITK entwickelten Laser-Technologien zur laserinduzierten Modifizierung und Strukturierung von Spezialpolymeren und andererseits durch Plotten feinster Leiterbahnen aus gelösten oder dispergiertenleitfähigen Polymeren mittels Strahldrucktechnik realisiert werden. Die generierten polymeren Leiterstrukturen sollten teils außenstromlos und strukturpräzise metallisiert werden, wofür eine geeignete Technologie zu finden oder zu entwickeln war.

Anforderungen bei der Leiterplattenherstellung

Während die laseraktivierte Strukturierung z.Zt. hauptsächlich für die Herstellung von Leiterzugstrukturen verwendet werden kann, ermöglicht der Einsatz von Tintenstrahldruckköpfen eine Vielzahl weiterer Applikationen. So ist es denkbar neben dem Druck einer Ätzmaske auch Lötstopplacke, einen Bestückungsdruck, Lötpaste oder sogar flüssiges Zinn zur Herstellung von Bumbs zu drucken.
Die Geschwindigkeit des Druckvorganges ist zwar nicht für eine Großserienfertigung geeignet, aber die freie Programmierbarkeit des Druckkopfes erlaubt eine sehr schnelle und einfache Herstellung von Mustern und kleineren Serien. Außerdem entfallen einige aufwendige Schritte der derzeit üblichen Prozeßkette der Leiterplattenherstellung, wie die Herstellung der Filmvorlagen, Belichtungs- und Entwicklungsprozeß, Handling von lichtempfindlichen Schichten, u.v.m.
Die Herstellung der Strukturen kann unmittelbar nach dem CAD – Entwurf auf dem PC ohne weitere Zwischenschritte und mit einer relativ einfachen und preiswerten Anlagentechnik erfolgen. Damit ist das Verfahren ideal für die Herstellung von Prototypen geeignet.
Um die Anforderungen zusammenzufassen, die an einen solchen Druckkopf zu stellen sind muß zunächst festgestellt werden, welche Forderungen an die Leiterplatten in den nächsten Jahren gestellt werden.

Anforderungen an Leiterzugstrukturen

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, ist gegenwärtig ein starker Trend zur Reduzierung der Größen von Leiterzugstrukturen zu verzeichnen. Nach Aussagen bekannter Hersteller von Leiterplattengroßserien wird dieser Trend durch den modernen Telekommunikationsmarkt angetrieben, der nach kleinen Gräten (Handys, Organiser u.ä.) mit immer höherer Integrationsdichte verlangt.

Geht man davon aus, daß im Jahr 2000 ca. 100 µm Strukturgröße Stand der Technik für Serienfertigung war, kann folgende Entwicklung abgeschätzt werden:

Strukturgrößen	50 µm	25 µm	15 µm
Prototypen / Musterfertigung	ab 2001	ab 2003	ab 2004/2005
Kleinserien	ab 2002	ab 2004	?
Großserien	ab 2003	ab 2005	?

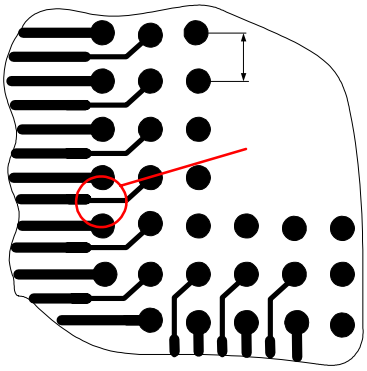


Abb.: 1 Ausschnitt aus einer modernen Leiterplatte

Die kleinen Strukturabmessungen resultieren aus den Gehäuseformen moderner Schaltkreise (Chips) , die, um die Vielzahl der Anschlüsse unterbringen zu können Ballgridarrays, d.h. Kontaktierung an der Chipunterseite, verwenden. Die Anschlußstellen sind kreisförmige Punkte mit Durchmessern im 100 µm Bereich. Da das Verbinden aller Anschlüsse aufgrund der kleinen Dimensionen auf einer Ebene erfolgen muß, werden extrem kleinen Strukturen benötigt.

Zukünftige Systeme zur Herstellung von feinstrukturierten Leiterplatten sollten sich demzufolge auf Strukturgrößen in Richtung 15 µm orientieren. An die Qualität der Leiterbahnen werden dabei ebenfalls immer höhere Ansprüche gestellt. Die Auflösung, mit der Leiterzuggeometrien erzeugt werden, hat dabei zentrale Bedeutung. Werden die Leiterzüge mit einem fokusierten Laserstrahl geschrieben ist der minimale Fokusdurchmesser oft begrenzt. Mit einem gepulsten Laser oder einer Folge von Farbtröpfchen eines Tintenstrahlkopfes entstehen Linien mit großer Welligkeit.

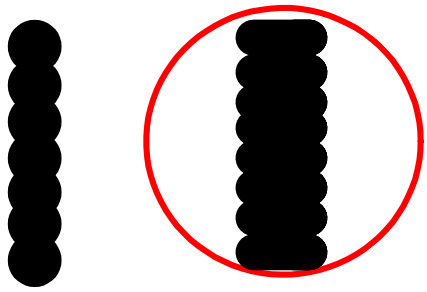


Abb.: 2 Wellige Kanten beim Erzeugen von Leiterzugstrukturen mit zu geringer Auflösung

Geometrieabweichungen sind solange tolerierbar, solange Mindestleiterzugbreiten und Mindestabstände nicht unterschritten werden.
Problematisch insbesondere für Hochfrequenzanwendungen sind jedoch zu rauhe oder wellige Kanten, wie sie z.B. bei einem zeilenweisen Schreiben der Strukturen mit einem Laserstrahl bei niedriger Auflösung oder einem Aneinandersetzen von Tropfen oder Punkten beim Tintenstrahldrucken entstehen würden

Bei der Steuerung des Druckkopfes ist daher ein Abfahren der Leiterbahn mit hoher Druck- bzw. Impulsfrequenz, dem zeilenweisen Schreiben (wie bei Tintenstrahldrucker) der Strukturen vorzuziehen.

Anforderungen an eine Lötstoppmaske

Lötstopplacke dienen dem Schutz der Leiterplatte, erhöhen den Isolationswiderstand und unterstützen den Lötprozeß. Damit diese Eigenschaften möglich sind müssen bestimmte Voraussetzungen erfüllt sein.
Die verwendeten Lacke müsse physikalische Eigenschaften erfüllen, wie hohe Temperaturbeständigkeit, hohen elektrischen Widerstand, hohe Haftfestigkeit u.ä.

Für den Standardherstellungsprozesse gelten folgende Hauptparameter:

Merkmal	**Größe**
Lackhöhe auf den Leiterzügen	min. 15 µm bis max. 20 µm
Lackhöhe zwischen den Leiterzügen	min. 18 µm bis max. 25 µm
Freistellung zum PAD oder metallischer Kontur	ca. 50 µm
Freistellung zur nichtmetall. Innen- oder Außenkontur	ca. 500 µm
Minimale Stegbreiten	100 µm
Säurebeständigkeit	30 min in 10%-iger H_2SO4 bei 20 °C
Laugenbeständigkeit	30 min in 10%-iger NaOH bei 20 °C
Lösungsmittelbeständigkeit	30 min in PMA bei 20 °C
Durchschlagsfestigkeit	100 kV / mm

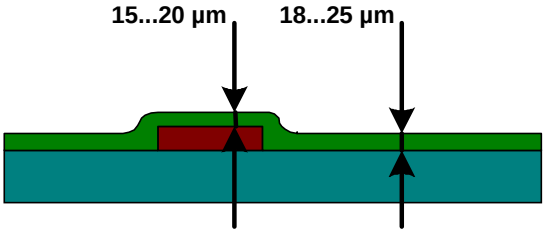


Abb.: 3 Schichtdicken des Lötstopplackes

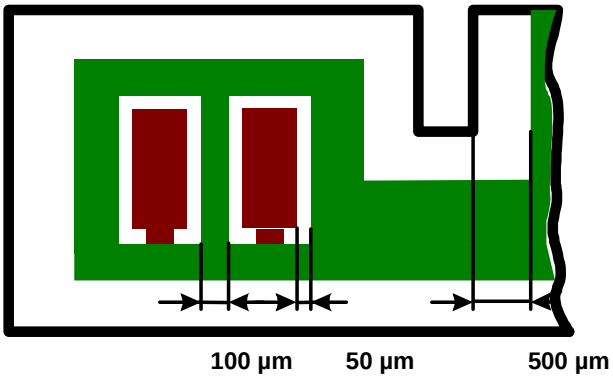


Abb.: 4 Freistellungen des Lötstopplackes

Industrielle Lötstopplacke enthalten, um die geforderten Eigenschaften zu erreichen, eine relativ hohen Feststoffgehalt. Damit sind einerseits feste Teilchen im Lack, die den minimalen Durchmesser der Düsen eines Druckkopfes begrenzen (und damit die erreichbare Auflösung) und andererseits eine hohe Viskosität verbunden, die das Drucken mit einem Tintenstrahlkopf komplizieren.

Da in dem Projekt zunächst die prinzipielle Machbarkeit des Druckes von Lötstoppmasken mit einem Tintenstrahldruckkopf untersucht werden sollte und der spätere Einsatz erst einmal in Prototypenanlagen vorgesehen ist, konnten von den oben genannten Forderungen Abstriche gemacht werden. Die Untersuchung sollte die Grenzen und Möglichkeiten ermitteln.

Folgende Mindestforderungen müssen erfüllt werden:

1. Aufgrund der notwendigen Verdünnung der Lacke werden geringere Schichtdicken zugelassen, auch wenn dadurch die physikalischen Eigenschaften (z.B. Durchschlagsfestigkeit) zunächst nicht erreicht werden. Wichtig ist jedoch die Haftfestigkeit beim Lötprozeß.

2. Die Druckkopfgeometrie und das Verlaufen des Lackes soll eine Auflösung von mindestens 200 µm zulassen. Die Positioniergenauigkeit wird durch die Anlagentechnik bestimmt und sollte deutlich besser sein.

3. Es müssen beliebige Geometrien (Linien und Flächen) erzeugbar sein.

Anforderungen an den Bestückungsdruck

Der Bestückungsdruck auf einer Leiterplatte dient der Information des Anwenders und ist eine sehr geeignete Maßnahme, den Bestückungsprozeß (insbesondere bei Handbestückung) zu unterstützen. Er ist daher eine auch für Prototypen äußerst wünschenswert.
Da der Bestückungsdruck jedoch keinen Einfluß auf die Funktion der Leiterplatte hat, sind nur wenige Forderungen zu beachten:

1. Die Dicke der Lackschicht muß gering sein (< 10 µm), um die Bestückung von z.B. SMD-Bauteilen nicht zu behindern.

2. Der Lack muß sich farblich gut abheben und fest auf dem Untergrund (Kupfer, Lötstopplack oder Basismaterial) haften.

3. Die Linienbreite sollte ca. 150...200 µm betragen.

Weitere Forderungen beziehen sich auf die Positionierung von Bestückungsdruck zur Geometrie der Leiterbahnen und PADs des Layouts und haben für die Entwicklung des Kopfes keine Bedeutung (das ist Aufgabe des CAD – Systems und des Entwicklers).

Berichte zu den einzelnen Arbeitskomplexen

Der Bericht orientiert sich im Wesentlichen an den im Projektantrag formulierten Komplexen und Arbeitspaketen (AP). In wenigen Fällen wurde davon abgewichen, wenn dadurch eine besser verständliche oder logischere Darstellung möglich wurde. In diesen Fällen wurde eine Umnummerierung der AP´s vorgenommen.

Komplex I : Chemische Arbeiten und Schichtherstellung für Laserpattern

Erster Schritt war die Auswahl geeigneter Funktionspolymere, die sich gut lösen, gute Schichtbildungseigenschaften besitzen und sich mittels Laser in leitfähige Polymerstrukturen umwandeln lassen. Dies war ein iterativer Prozeß, der die parallele Anarbeitung mehrerer Arbeitspakete erforderte. Im Ergebnis dieser Vorarbeiten kristallisierte sich heraus, daß wenigstens zwei stark unterschiedliche Material- und Lasertechnologiekombinationen zu leitfähigen Polymerstrukturen führen. Bei der ersten Material- und Technologiekombination wird von dem ausgangs gut isolierenden **P**olybis**a**lkyl**t**hio**ac**etylen (PATAC) ausgegangen, das die Eigenschaft besitzt, unter Einwirkung von Laserbestrahlung geeigneter Wellenlänge und Intensität durch chemische Modifizierung seine elektrische Leitfähigkeit lokal um bis zu 16 Größenordnungen zu erhöhen.
Beim zweiten Verfahren wird von leitfähigen Polymerschichten ausgegangen, die anschließend durch Laserablation lokal strukturiert werden.

AP. 1 Untersuchungen zur Erzeugung dünner polymerer Schichten auf verschiedenen Substraten

Für beide Basistechnologien bilden dünne Polymerschichten den Ausgangspunkt für die Laserbearbeitung. Für die Bildung homogener Dünnschichten (von ca. 100 nm bis maximal 4 µm) sind partikelfreie Lösungen aus den Spezialpolymeren oder Suspensionen mit Partikeln unter 100 nm eine Grundvoraussetzung. Deren Herstellung ist jedoch oft nicht einfach. Mittels einer Schleudertechnik (Spin-Coating) oder Rakeltechnik werden aus den Lösungen die dünnen Schichten hergestellt. In der Regel begannen wir den Schichtbildungsprozeß ausgehend von Aufschleuderexperimenten zu optimieren.

Zur Erzeugung definierter Schichtdicken und homogener Schichten wurden die dazu notwendigen Beschichtungsparameter in einer Vielzahl von Experimenten ermittelt, wobei verschiedene Funktionspolymere einbezogen und sowohl das Lösemittel als auch die Polymerkonzentration und die Aufschleuderparameter variiert wurden. Dabei erwies sich als problematisch, daß für die leitfähigen Polymere (z. B. Polyanilin oder PEDOT/PSS) nur sehr wenige Lösungsmittel geeignet sind. Günstiger sieht es diesbezüglich beim ausgangs isolierendem PATAC aus.
PATAC-Beschichtungen wurden unter anderem ausgehend von folgenden Lösungen bei Variation der Schleuderparameter vorgenommen:

5% PATAC in Pseudocumol
5% PATAC in Cyclohexanon
10% PATAC in Toluol
bei jeweils 500, 700, 1000, 2000 U/min.

Das Spin-Coating-Verfahren gestattet reproduzierbare Schichtdicken, welche sowohl über die Rotationsgeschwindigkeit als auch über die Viskosität der Lösungen steuerbar sind. Diese Technik wird für ebene Substrate bevorzugt. Im Rahmen des Projektes wurde vorrangig die programmierbare Beschichtungsanlage CPS 20 von SEMITEC verwendet.

Abb. 1.1 Beschichtungsanlage CPS 20

Abb. 1.2 Mit PATAC beschichtetes Polymersubstrat

AP. 2 Auswahl und Synthese geeigneter Metallkomplexe, Bestimmung der Eigenschaften im Hinblick auf die außenstromlose Metallisierung

Da erwartet wurde, daß für verschiedene Anwendungen die erzeugten polymeren Leiterstrukturen über zu geringe Leitfähigkeiten verfügen, wurden Anstrengungen unternommen, die letztlich eine außenstromlose Metallisierung ermöglichen sollten.
In diesem AP sind eine Reihe von Pd-Verbindungen bezüglich Ihrer Eignung für die Metallisierung leitfähiger Polymerstrukturen getestet worden, wobei bezüglich der Verbindungsauswahl zunächst von Substanzgruppen ausgegangen wurde, die bereits in den 80iger Jahren im Fotochemischen Kombinat Wolfen unter dem Aspekt der "Pd-Hypersensibilisierung" untersucht wurden. Aus diesem Pool haben wir Substanzen ausgewählt, die unseren Anforderungen an Löslichkeit, thermische Beständigkeit, spektroskopische Eigenschaften und Zugänglichkeit weitestgehend entsprachen. Dies betraf Benzoylthioharnstoffkomplexe. Es handelt sich hierbei um thermisch stabile, im kurzwelligen Teil des sichtbaren und im UV absorbierende Substanzen, die in unpolaren Lösungsmitteln, wie THF oder Toluol, in denen u. a. PATAC ebenfalls löslich ist, und die in einer Zweistufen-Synthese in guten Ausbeuten zugänglich sind. Wir haben insbesondere Bis(N,N-diethyl-N-benzoylthioureato)palladium synthetisiert. Die analytischen Daten entsprechen den erwarteten Werten. Die Verbindung kann sehr gut aus Lösungsmitteln wie THF, Toluol und Estern wie Cellosolve® prozessiert werden. Die zugehörigen Einarbeitungs- und Applikationstests – in Verbindung mit der Laser-Strukturierungstechnologie - werden im Komplex VI. beschrieben.

Um für die spätere industrielle Nutzung günstige Voraussetzungen zu schaffen, wurde parallel zu den eigenen Synthesen versucht, geeignete Komplexverbindungen kommerziell zu erhalten und diese in unser Testprogramm mit einzubeziehen, was letztlich ebenfalls zum Erfolg führte.

AP 3 Untersuchung zur Qualität der erzeugten Schichten

Die lichtmikroskopischen Schichtinspektionen ließen eine gute Charakterisierung der Dünnschichten zu und zeigten, wie erwartet, auch die möglichen Beschichtungsfehler. Anfangs

waren neben kometenartigen Schichtstörungen, hervorgerufen durch ungelöste Polymerpartikel oder Fremdkörper, häufig Schichten mit Gaseinschlüssen oder Inhomogenitäten zu beobachten. Durch ein konsequentes Optimieren des Beschichtungsregimes gelang es die genannten Unzulänglichkeiten zu minimieren bzw. überwiegend völlig auszuschließen. Zu den wichtigsten einzuhaltenden Experimentierbedingungen gehörten:

- Durchführung aller Arbeiten im Reinraum
- Filtern der Polymerlösung durch ein 200 nm –Filter
- Verwendung von frischen, nicht zu lange gelagerten reinsten Chemikalien
- Auswahl einer geeigneten Beschichtungsprozedur mit optimierten Beschleunigungs-, Beschichtungs-, Trocknungs- und Bremsphase des Spinners
- Staubfreie Konservierung und Lagerung der Schichten bis zur Weiterverarbeitung

Für die Inspektion und Charakterisierung der Schichten wurde bevorzugt die Lichtmikroskopie eingesetzt. Die anfangs unternommenen Versuche, die Schicht mit unserem alten Raster-Elektronenmikroskop zu inspizieren schlugen fehl, weil die Spezialpolymerschichten einen zu geringen Elektronenkontrast aufwiesen. Eine Inspektion mittels eines moderneren REM, mittels Atomkraftmikroskopie und/oder z. B. mit einem Laserscanning-Mikroskop würde zweifellos solche Untersuchungen wesentlich befruchten und tiefergehende Erkenntnisse bringen.

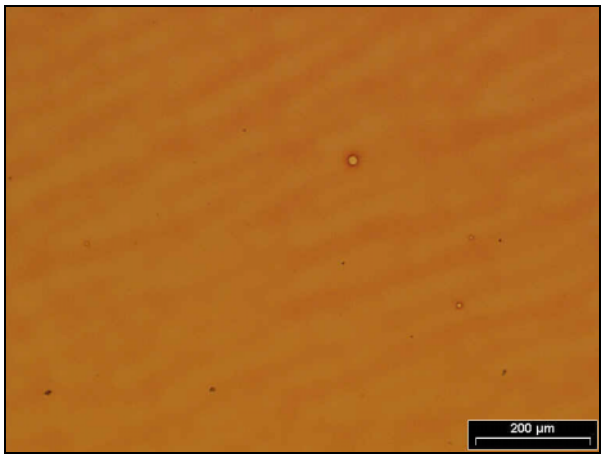


Abb.: 1.3 Polymerschicht mit Schichtdicken-Schwankungen

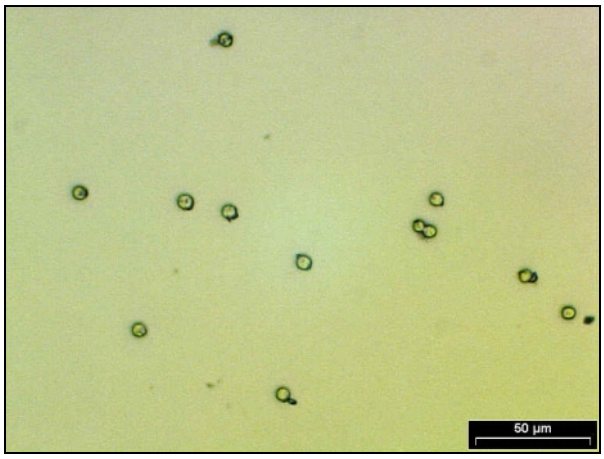


Abb.: 1.4 Polymerschicht mit Gaseinschlüssen

AP. 4 Bestimmung der Schichtdicken

Die tatsächlich erreichten Schichtdicken wurden mit Hilfe eines spektroskopischen Ellipsometers „*VASE® M-2000*“ von der Firma *J.A. Woollam Co., Inc*. bei mehreren Einfallswinkeln durchgeführt. Das *VASE® (Variable Angle Spectroscopic Ellipsometer)* erlaubt Messungen im Spektralbereich von 155 bis 40000 nm, wobei auf Grund der starken Absorption unserer Spezialpolymere im UV-Vis-Gebiet nur der langwellige Bereich von 600 – 1200 nm genutzt wurde und der wellenlängenabhängige Strahlungsempfänger speziell dafür sensibilisiert war. Das Meßgerät war außerdem ausgerüstet mit einem AutoRetarder™, der aufgrund seiner patentierten Technologie ein Maximum an Meßgenauigkeit gewährleistet. Die dabei aufgetretenen Meßfehler konnten allerdings bei Schichtdicken um 100 – 200 nm nicht wesentlich unter 10% gehalten werden. Erst ein rückseitiges Aufrauhen der transparenten Substratmaterialien mit Hilfe des Excimerlasers erlaubte genauere Messungen der Schichtdicken mit

einem Meßfehler kleiner 3%. Die Messung wurde dadurch erschwert, daß sich die optischen Konstanten (Brechzahl und Absorptionskoeffizient) vom polymeren Substratmaterial und der aufgeschleuderten Polymerschicht nur sehr wenig unterschieden.

Im Ergebnis dieser Untersuchungen erwiesen sich die in 10% Toluol gelösten PATAC-Schichten, welche mit 1000 oder 2000 U/min aufgeschleudert wurden, bezüglich ihrer elektrischen Leitfähigkeit (nach Lasermodifizierung) als am geeignetsten. Mit Hilfe der so erhaltenen Eichkurven war es für viele Proben möglich, durch Variation der Drehzahl, die gewünschten Schichtdicken einzustellen.
Bei in organischen Lösemitteln gelöstem Polythiophen und PANI war es außerdem möglich, unter Verwendung verschiedener Dotierungsmittel, die elektrischen Leitfähigkeiten gezielt einzustellen. Die Schichten erwiesen sich gegenüber normalem Licht als resistent bzw. langzeitstabil, so daß die beschichteten Proben mehrere Tage ohne Schaden gelagert werden konnten. Eine Beeinflußbarkeit durch Licht konnte bei den untersuchten Funktionspolymerproben nur im UV-Bereich nachgewiesen werden.
Ein Nachtempern (5 min bei 180 °C) führte zu einer geringen Schichtschrumpfung, ohne die elektrischen und optischen Eigenschaften der Schichten wesentlich zu beeinträchtigen.

Zur Methodik der ellipsometrischen Schichtdickenbestimmung der Polymerfilme ist Nachfolgendes zu vermerken:

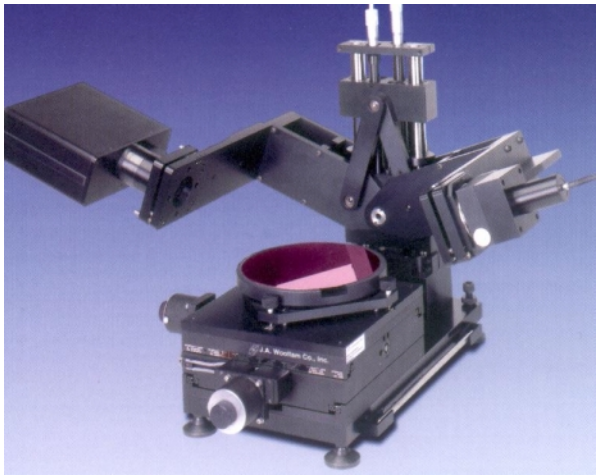


Abb.: 1.5 J.A. Woollam Co. Inc.
Spectroscopic Ellipsometer M-44

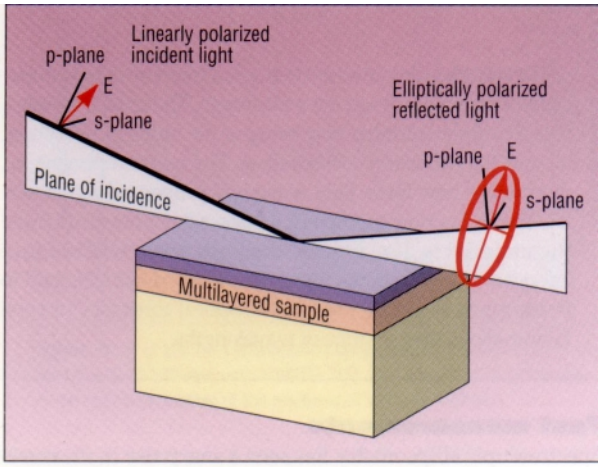


Abb.: 1.6 spektroskopisches Meßprinzip

Für den Einsatz der Ellipsometrie als Methode zur Schichtdickenbestimmung neuer Polymersysteme bedeutet das, daß die verwendeten Polymere nicht nur in ihren chemischen und elektrischen sondern auch in ihren <u>optischen</u> Eigenschaften sehr genau bekannt sein müssen.
Gerade diese letztgenannte Eigenschaft wird bei nahezu allen Polymeren von den Herstellern nur sehr unzureichend ermittelt und steht deshalb weder den Käufern der Polymere noch den Geräteherstellern zur Verfügung. Obwol das von uns verwendete Ellipsometer M-44 von der Fa. J.A. Woollam Co. Inc. über eine sehr umfangreiche Standard-Datenbank über das Dispersions- und Absorptionsverhalten von sehr vielen Stoffen verfügt, sind gerade dort die Polymere nur sehr spärlich vertreten. Außerdem muß beachtet werden, daß das optische Verhalten von dünnen Schichten aus Polymeren keinesfalls den bekannten

Dispersionsgesetzen folgt und darüber hinaus in sehr starkem Maße von den Synthesebedingungen abhängt.

Herstellung eigener Standards für ellipsometrische Schichtdickenmessungen

Für die Schichtdickenmessung von speziellen Polymerfilmen war es zunächst erforderlich, Standards zur Beschreibung des spektralen Absorptionsverhaltens und der Dispersion anzufertigen. Diese Standards konnten ebenfalls mit dem Ellipsometer M-44 nach zwei Methoden erstellt werden.

1. durch Reflexion an einer dicken Schicht, wobei gewährleistet sein mußte, daß keine Rückreflexionen von der Grenzschicht zum Substrat mehr möglich waren, oder

2. durch Aufnahme der Meßdaten der unbekannten Schicht auf einem genau bekannten Substrat (z.B. Wafer) und anschließendem Fitting eines geeigneten Modells.

Bei der Auswahl des Fitting-Modells ist es unumgänglich, einige Konzessionen einzugehen, um aus den vorhandenen Meßdaten ein handhabbares Ergebnis zu erhalten.

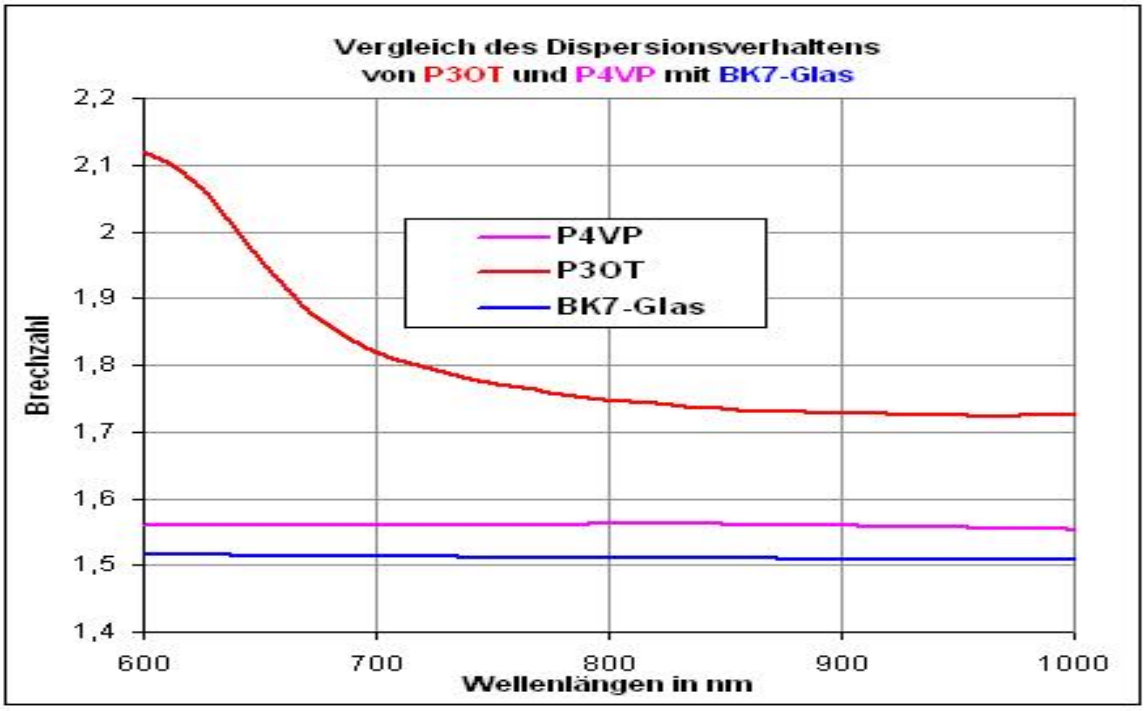
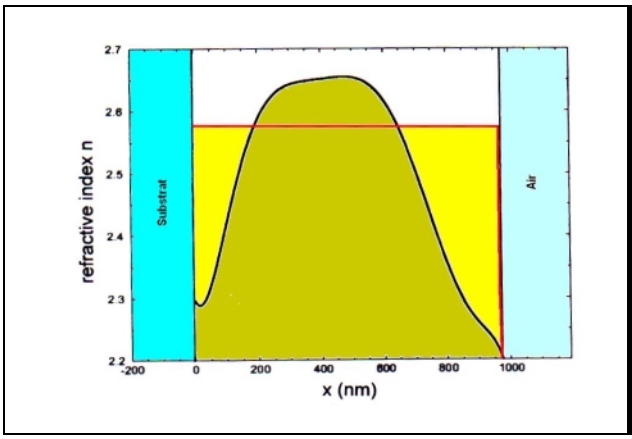


Abb.: 1.7 ausgewählte Dispersionskurven im Bereich von 600 bis 1000 nm



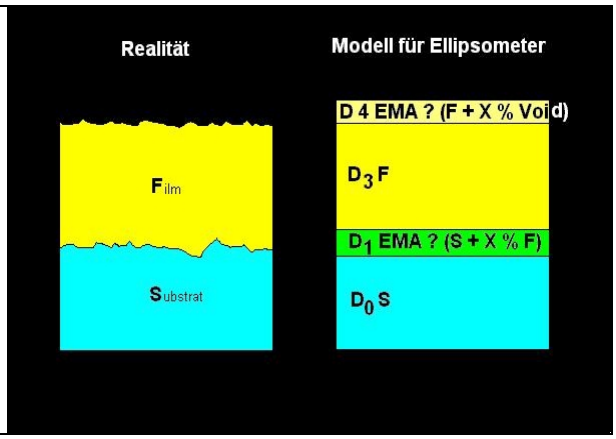


Abb.: 1.8 Der Brechungsindex innerhalb einer Polymerschicht hat einen Schichtdicken-abhängigen nichtlinearenVerlauf.
Die Annahme eines Rechteckprofils stellt eine Näherung dar.

Abb.: 1.9 Auftretende Oberflächenrauhig-keiten können im Modell nur durch Zwischen-schichten beschrieben werden, die entweder aus Mischungen der Schichten untereinander oder mit Luft bestehen.

Die Modellierungsfehler, die durch den Brechungsindexgradienten entstehen sind ihrerseits schichtdickenabhängig und betragen bei Schichtdicken < 100 nm weniger als 1%. Bei Schichtdichen > 100 nm kann es maximal zu einem Fehler um 3% kommen. Ein wesentlich größerer Fehlerfaktor entsteht, wenn bei dicken Schichten (> 500 nm) Lösemittelreste in der Schicht verbleiben und die Brechzahl zusätzlich verfälschen. In diesem Zusammenhang stellte sich logischerweise heraus, daß die getemperten Polymerschichten ein geringfügig anderes optisches Verhalten aufweisen als die ungetemperten.
Die auf diesem Wege erhaltenen materialspezifischen Standards dienten als Modellierungsgrundlage für alle künftigen Schichtdickenmessungen.

Verbale Fehlereinschätzung zur Ellipsometrie

Bei ellipsometrischen Messungen mit anschließender Auswertemodellierung ist es nahezu unmöglich, eine exakt mathematische Fehlerabschätzung vorzunehmen. Theoretisch ist es möglich, immer einen Fitting-Prozess zu finden, der trotz minimalen (mathematischen) Fehlern eine völlige Fehlinterpretation der Schichtparameter zuläßt. Deshalb ist es wichtig, dieses "Fitting" von einem auf diesem Gebiet erfahrenen Experimentator ausführen zu lassen.
Bei exakt schrittweisem Vorgehen und Einhaltung aller gerätetechnischen Erfordernisse kann der individuelle Fehler auf ca. 3% minimiert werden.
Unter Voraussetzung des Einsatzes eines gültigen Standards und eines der Realität am nächsten kommenden Modells kann der rein mathematische Fehler bis zu 1% minimiert werden.
Damit ist es theoretisch möglich, Schichtdicken im Nanometerbereich mit einer maximalen Genauigkeit von 3 % zu bestimmen. Wird nur ein Parameter vernachlässigt oder zu großzügig behandelt kann der Fehler sofort in Größenordnungen bis zu > 20% schnellen. Eine großzügige Behandlung ist beispielsweise schon die Annahme, daß innerhalb der Schicht ein Rechteckprofil der Brechzahl vorliegt, was erfahrungsgemäß nicht stimmt.

Komplex II :
Lasertechnische Erzeugen von leitfähigen Polymerstrukturen, Laserpattern durch lokalisierte Konversion und Ablation

AP 5 : Untersuchungen zur Erzeugung von polymeren Leiterstrukturen

b) Leiterstrukturgenerierung durch laserinduziertes Konvertieren von PATAC

Wie bereits eingangs vermerkt, führen wenigstens zwei stark unterschiedliche Material- und Lasertechnologiekombinationen zu leitfähigen Polymerstrukturen. Bei der ersten Material- und Technologiekombination wird von dem ausgangs gut isolierenden **P**olybis**a**lkyl**t**hio**ac**etylen (PATAC) ausgegangen, das die Eigenschaft besitzt, unter Einwirkung der optimalen Laserbestrahlung durch chemische Modifizierung seine elektrische Leitfähigkeit lokal (dort wo das Laserlicht die Dünnschicht trifft) um bis zu 16 Größenordnungen zu erhöhen. Auf diese Weise können in dünne Isolierschichten aus PATAC im Laserdirektschreibverfahren oder mittels Maskentechnik polymere Leiterstrukturen permanent eingetragen werden.

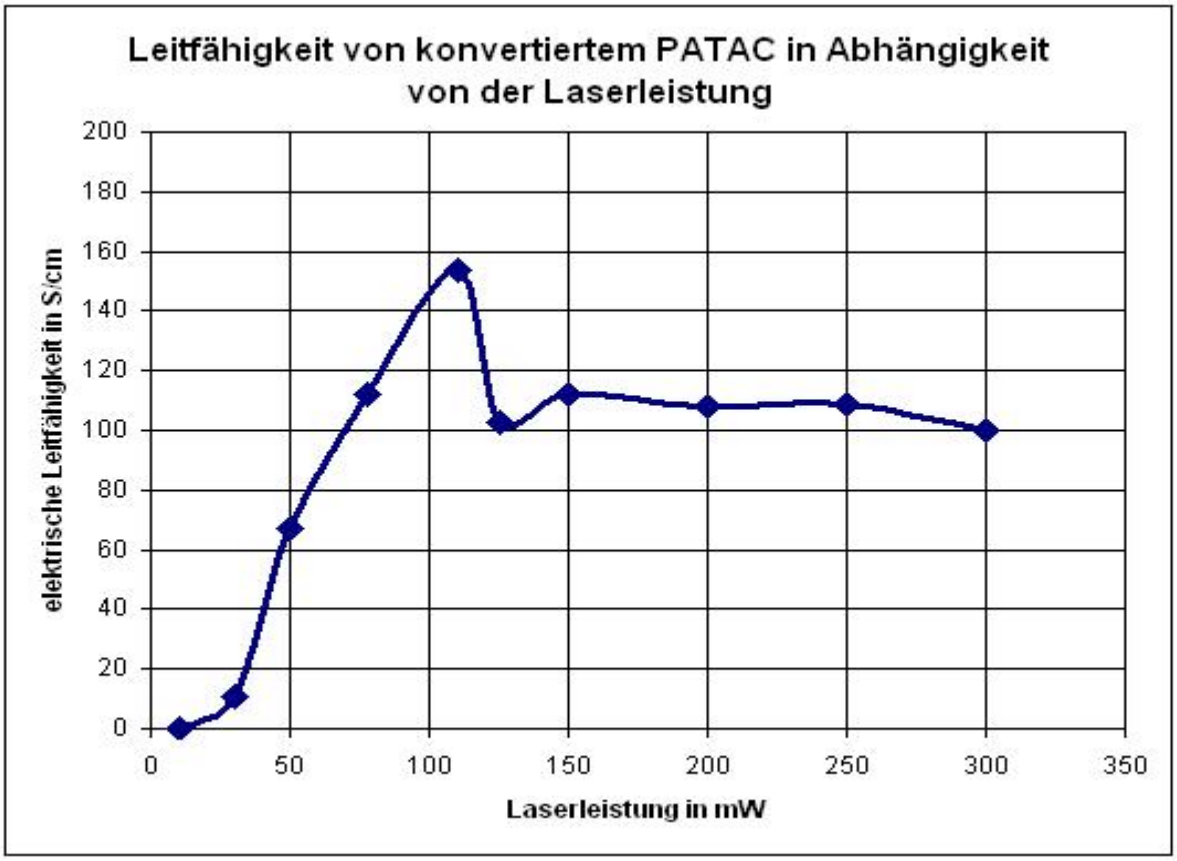


Abb. 2.1 elektrische Leitfähigkeit von PATAC

Das nicht von der Laserstrahlung beeinflußte und damit nicht konvertierte PATAC kann abgelöst und wieder verwendet werden. Der Konvertierungsprozeß hängt stark von der Wellenlänge der Strahlung ab. Die mittels Argonionenlaser bei 488 nm erzeugen Leiterstrukturen erreichen Leitfähigkeiten bis zu 200 S/cm während die mit Excimerlaser bei 248 nm durch PATAC-Konversion generierten Leiterstrukturen maximal eine Leitfähigkeit von 0,5 S/cm besitzen. Da es zum Laser-PATAC-Verfahren bereits eine Reihe Veröffentlichungen von TITK-Mitarbeitern gibt /1-5/, braucht an dieser Stelle nur Ergänzendes mitgeteilt werden. Dies betrifft z. B. den Fakt, daß es im Rahmen dieses Projektes nach umfangreichen Opti-

mierungen sowohl der Abbildungs- als auch der Justiertechnik gelungen ist, auch im *Direktschreibverfahren* Leiterzug- bzw. Stegbreiten von ca. 10 µm durch PATAC-Konvertierung zu erzeugen.

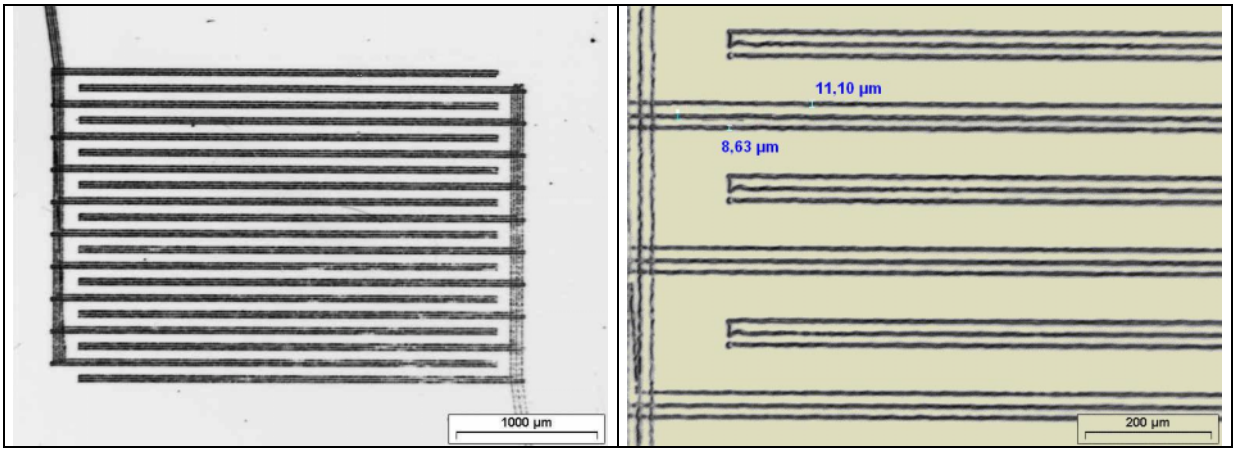


Abb.: 2.2a und b Beispiele von im Laser-Direktschreibverfahren unter Konversion von PATAC erzeugte Leiterbahnstrukturen mit Stegbreiten kleiner 10 µm

Bei der Herstellung von Strukturen mit Stegbreiten um 10 µm machten sich Schwingungsprobleme bemerkbar. Geeignete Maßnahmen zur Schwingungsdämpfung machen zum Teil erhebliche Investitionen erforderlich, die im Rahmen dieses Forschungsthemas nicht eingeplant waren. Für Folgethemen ist dies jedoch unbedingt zu berücksichtigen.

b) Leiterstrukturgenerierung durch Laserablation von leitfähigen Fuktionspolymeren

Beim zweiten Verfahren wird von leitfähigen Polymerschichten, z. B. aus dotiertem Polyanilin, Polypyrrol oder Polyethylendioxythiophen (PEDOT) ausgegangen. Diese zumeist nur ca. 100 nm dicken Schichten werden mittels Excimerlaser und Maskentechnik durch Laserablation lokal strukturiert, indem durch Materialabtrag Isolierkanäle eingearbeitet werden. Dabei wird bevorzugt mit 248 nm gearbeitet.
Da in der Regel Schichten zu strukturieren sind, deren Dicken unterhalb der Laserwellenlänge liegen, ergeben sich einige Besonderheiten auf die zunächst kurz hingewiesen werden soll:

<u>Besonderheiten bei der Ablation in dünnen Schichten</u>

Die mit der Laserwellenlänge von 248 nm pro Lichtquant ins Material eingetragene Energie ist mit 5,2 eV im Vergleich zur Bindungsenergie so groß, daß es in den Polymermolekülen zur Bindungsaufspaltung kommt. In einem kurzen Zeitintervall von wenigen Nanosekunden wird in einem räumlich sehr begrenzten Gebiet ein explosionsartiger Polymerabbau bewirkt. Es kommt dabei momentan zu einem hohen Druckanstieg, wodurch Molekülbruchstücke mit hoher kinetischer Energie und (Überschall-)Geschwindigkeit bis zu ca. 2000 m/s aus der Schicht herausgeschleudert werden .

Analog zu photolithografischen Verfahren bedient man sich bei diesem Strukturierungsverfahren der Maskentechnik. Zunächst sei dies für die Strukturierung homogener Körper dargestellt.

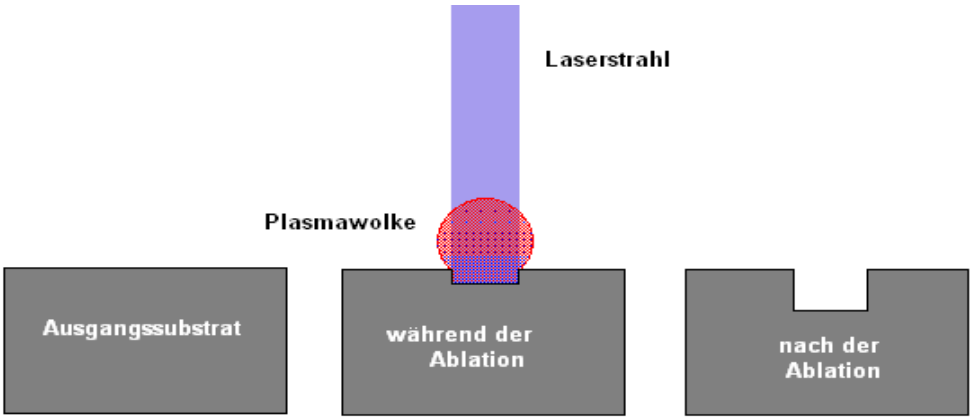


Abb. 2.3 demonstriert einen normalen Ablationsvorgang an einem homogenen Medium.

Der energiereiche Laserstrahl überträgt seine Energie entsprechend dem Lambert-Beerschen Gesetz auf das Ablationsmedium, wodurch austretende Gasmoleküle und Mikroteilchen ionisiert werden und eine Plasmawolke bilden, aus der die Ablationsprodukte mit hoher Geschwindigkeit davongeschleudert werden. Bei guter Justierung und homogener Flächenenergie können auf diese Art und Weise in homogenen Materialien kantenscharfe Strukturen im unteren µm-Bereich hergestellt werden.

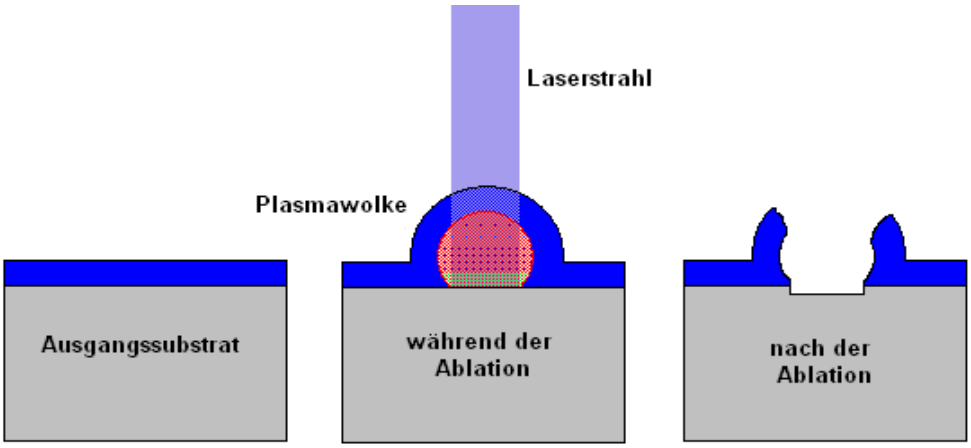


Abb.: 2.4: Mögliche Vorgänge bei Strukturierung einer dünnen Schicht durch Laserablation bei Schichtdicke $d < \lambda$ und/oder einer optisch transparenten Schicht auf stark absorbierendem Substrat

Die bei der lokalisierten Ablation von dünnen leitfähigen Schichten auftretenden Besonderheiten, die teils daher rühren, daß der Schichtdickenbereich mit 50 – 200 nm häufig weit unterhalb der Laserwellenläge liegt, sind sowohl beim zu realisierenden optischen Aufbau als auch bei der Wahl der Laser-Leistungsparameter zu beachten. Dies gilt insbesonders, wenn die Aufgabe steht, dünne und/oder optisch weitestgehend transparente Schichten zu ablatieren, die sich auf einem stark absorbierenden Trägersubstrat befinden. (Unter einer dünnen optischen Schicht ist dabei eine Beschichtung zu verstehen, welche nicht streut wohl aber über einen meßbaren Brechungsindex verfügt, von dem wir z. B. bei der ellipsometrischen Schichtdickenbestimmung Gebrauch machen.) Ist die zu ablatierende Schicht dünner als die Ablationswellenlänge oder ist sie weitestgehend transparent, trägt diese de facto nicht mehr zur Strahlabsorption bei. Die Absorption findet jetzt quasi ausschließlich auf der Substratoberfläche statt und die Plasmawolke bläht die darüber befindliche Schicht, wie in Abb. 13 skizziert, in der Nähe der Lasereinstrahlung unter Umständen zu einer Blase auf, die

schließlich platzt. Abhängig vom Energieeintrag und der Güte der Justierung treten dadurch Gratbildungen und Kantenrauhigkeiten auf, die in ungünstigen Fällen bei leitfähigen Polymeren so erheblich sein können, daß keine maskengetreue Bildübertragung mehr stattfindet. Völlig ausschließen läßt sich dieser Effekt auch bei metallischen Schichten nicht, wenn sie ähnlich dünn sind.

Generieren von Feinstleiterstrukturen durch Ablation

Bei diesem Weg des Generierens von Leiterstrukturen werden auf ebenen Substratträgern (in der Regel aus Spezialglas oder Polymerfolie) Schichten z. B. aus elektrisch leitfähigen Polyanilinlösungen aufgeschleudert, die nach Trocknung und Schichtdickenmessung mittels Maskentechnik, Excimerlaser und abbildender Laserablation bei λ = 248 nm zu den gewünschten Feinstleiterstrukturen führten.

Polyanilin auf Glassubstrat

Leitfähiges Polyanilin (dotiert mit Camphersulfonsäure) wurde in meta-Kresol gelöst. Aus der leitfähigen Lösung wurden mittels Spincoater auf dem Substrat dünne Schichten von ca. 150 nm Dicke erzeugt. Die eingetragene Energie wurde vom Polyanilin nur schwach absorbiert, so daß zur Strukturierung relativ hohe Impulszahlen notwendig waren. Da mit einer Impulsfrequenz von 50 Hz gearbeitet wurde, sind trotzdem zur Herstellung einer Source-Drain-Elektrode maximal 4 Sekunden benötigt worden. Die verwendete Energiedichte lag bei 60 mJ/cm². Bei dem Substrat handelt es sich um ein Spezialglas, das die Laserstrahlung nur gering absorbierte. Das leitfähige Polymer ließ sich auf diesem Substrat gut durch Ablation strukturieren, was auch aus Bild 4 hervorgeht. Bei analogen Strukturierungsexperimenten von Polyanilin auf Polymerfolien mußte mit niedrigerer Wiederholfrequenz ($\leq$ 10 Hz) gearbeitet werden, weil in diesem Fall Erwärmungsprozesse die Strukturschärfen verwaschen können.
Im Bild 2.5a ist ein Beispiel einer von uns mittels Excimerlaser-Ablation realisierten Struktur dargestellt. Die Kantenschärfe bei den 25µm-Leiterstrukturen sagt uns, daß auch 5µm-Strukturen und Leiterzugabstände L = 1 µm realisiert werden können. Dies haben wir letztlich auch mit Laserablationstechnik erreicht.

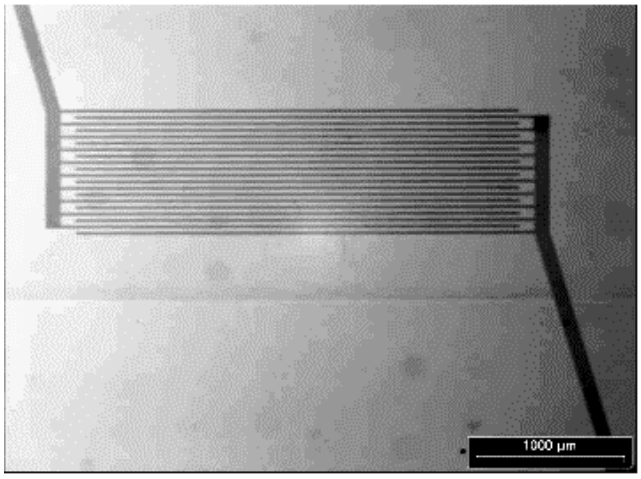
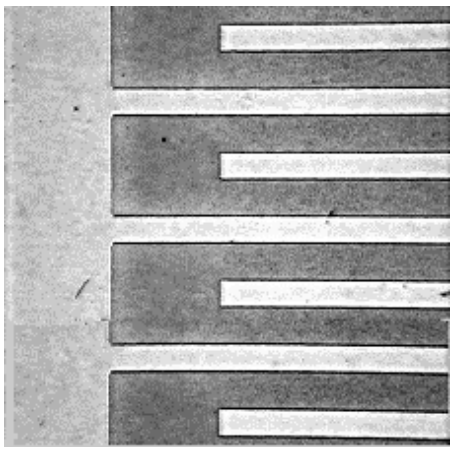


Abb.: 2.5a Kamm-Struktur aus PANI



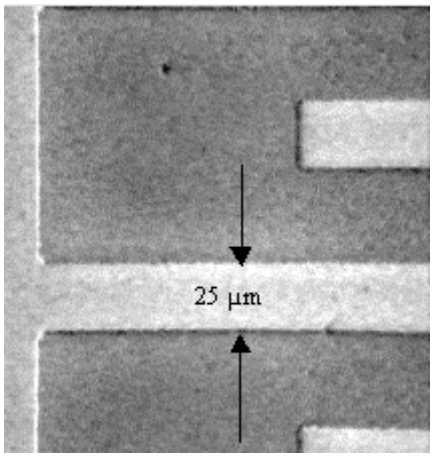


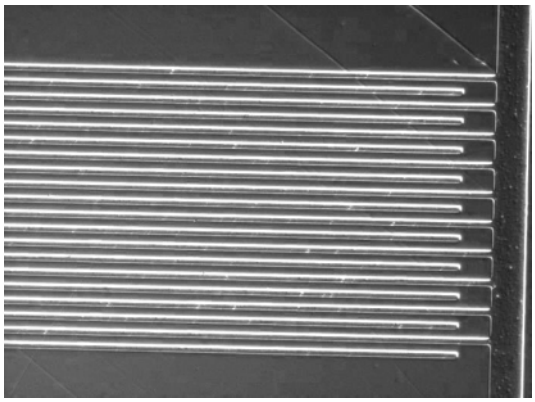
Abb. 2.5b Segment einer Source-Drain-Elektrodenstruktur aus leitfähigem Polyanilin in unterschiedlichen Vergrößerungen

Polypyrrol auf FR4-Leiterplattenmaterial

Die aufpolymerisierte Polypyrrol-Schicht erwies sich für die Ablation als sehr gut geeignet. (Energiedichte = 70 mJ/cm²; Impulszahl: 6) Aufgrund des optisch nicht transparenten Charakters der zu bearbeitenden Leitschicht fand die Absorption ausschließlich in dieser Schicht statt, so daß normale tiefenwirksame Ablationen (gemäß Bild 9) ohne Kantenfehler stattfanden. D.h., Polypyrrol-Schichten waren in der vorliegenden Form sehr gut zur Strukturierung durch Laserablation geeignet. Die elektrische Kontrolle zeigte bei allen Kammstrukturen auch bei Leiterzugabständen von ca. 15 µm keine Kurzschlüsse.

PEDOT/PSS auf Glassubstrat

Aus Lösungen von leitfähigen PEDOT/PSS (Polyethylendioxythiophen dotiert mit Polystyrensulfonsäure) wurden mittels Spincoater auf dem Substrat dünne Schichten von ca. 150 nm Dicke erzeugt. Bei dem Substrat handelt es sich um ein Spezialglas, das die Laserstrahlung schwächer absorbiert als einige Polymerfolien. Die eingetragene Energie wird von diesem leitfähigen Polymer nur zu einem geringen Teil von der zu strukturierenden Schicht absorbiert, so daß zur Strukturierung relativ hohe Impulszahlen notwendig waren. Deshalb wurde mit einer Impulsrate von 50 Hz gearbeitet. Die verwendete Energiedichte lag bei 57 mJ/cm². Das leitfähige Polymer ließ sich gut durch Ablation strukturieren. Ein Ergebnis ist in Abb. 15 + 16 dargestellt. Wie aus der Abbildung hervorgeht, wurden 5 µm Elektrodenstrukturen mit minimalen Leiterzugabständen von 1µm realisiert.



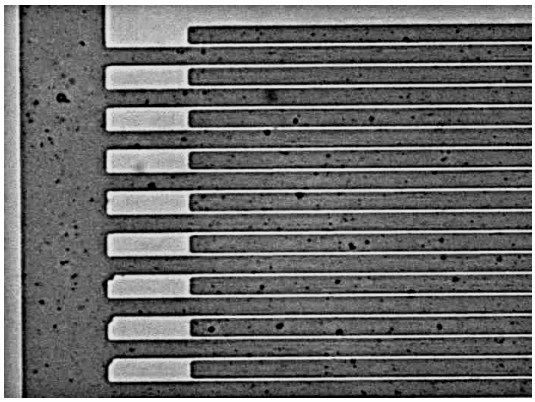


Abb. 2.6 Abb. 2.7

Beispiele von Elektrodenstrukturen erzeugt durch lokalisierte Ablation von leifähigem PEDOT auf Glassubstrat, aufgenommen mit Interphako-Zeiss-Mikroskop

a) im Phasenkontrastverfahren
Leiterzugbreite und
Leiterabstand 5 µm

b) im Durchlichtverfahren
Leiterzugbreite 5 µm,
Leiterabstände 1µm

Bei analogen Strukturierungsexperimenten auf stark absorbierenden Polymerfolien muß mit niedrigerer Wiederholfrequenz (≤ 5 Hz) gearbeitet werden. Der PEDOT-Abtrag erfolgt von solchen Polymerfolien entsprechend Abb. 2.4 für dünne Schichten beschriebenen Sachverhalt, weil die dünne PEDOT-Schicht für diese Laserwellenläge eine hohe Transparenz aufweist und die Strahlungsoptionen hauptsächlich an der Oberfläche der polymeren Trägerfolie erfolgt. Dadurch geschieht die Ablation de facto nicht von oben nach unten, sondern explosionsartig von unten nach oben. Es kann dadurch an den Strukturrändern zu Abrißeffekten kommen, welche unter Umständen die Kantenschärfe ungünstig beeinträchtigen und Kurzschlußbrücken bilden können. Dies zu vermeiden bedarf großer Sorgfalt bei der Wahl der Laserstrukturierungsparameter.

AP 6: Physikalische Charakterisierung der erzeugten Leiterstrukturen

Zur physikalischen Charakterisierung von primär erzeugten Leiterstrukturen wurden im TITK unter anderem lichtmikroskopische Untersuchungen und Messungen zur elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Frequenz herangezogen. Daneben wurden die vielfältigen Meß- und Untersuchungsmethoden der TU Ilmenau mit eingesetzt. Zunächst soll dafür ein Beispiel wiedergegeben werden:
Die Abb. 2.8 und 2.9 zeigen Meßergebnisse, die mittels Atom-Kraft-Mikroskopie an der TU-Ilmenau aufgenommen wurden.

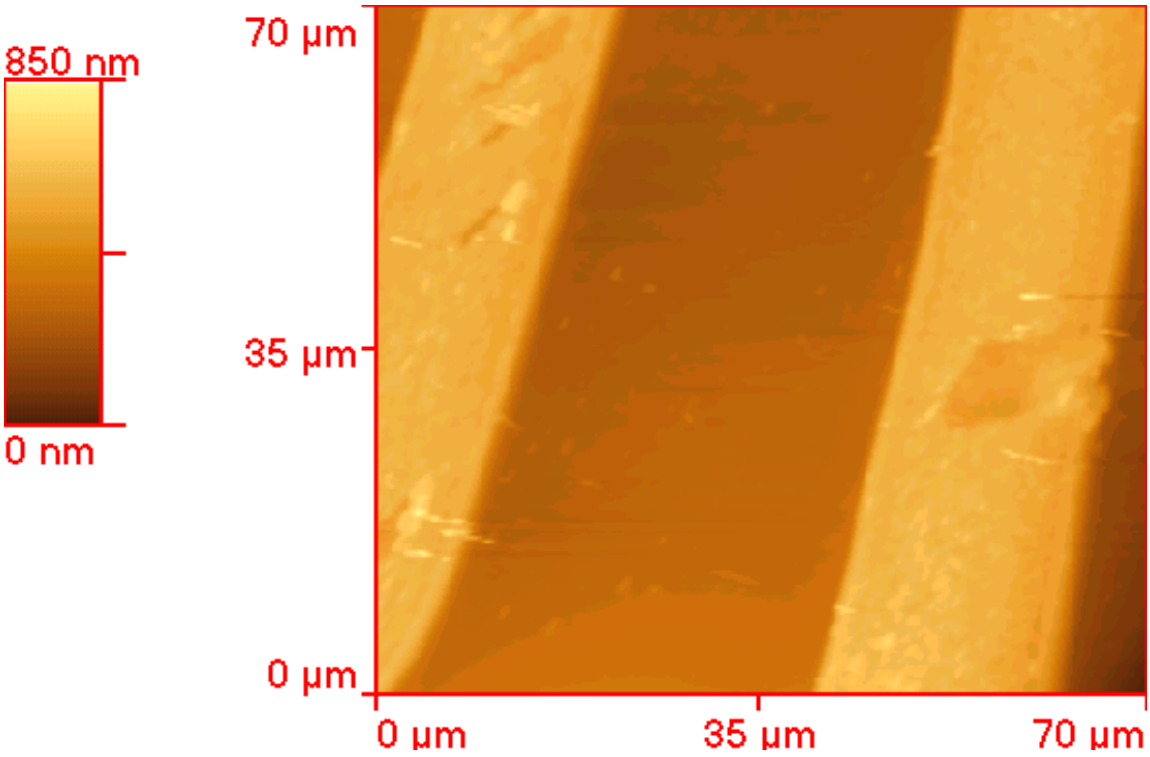


Abb.: 2.8 Segment einer AFM-Aufnahme von laserstrukturiertem PANI
(in meta-Kresol, dotiert mit CSA,
ellipsometrisch gemessene Schichtdicke: d =222 nm)

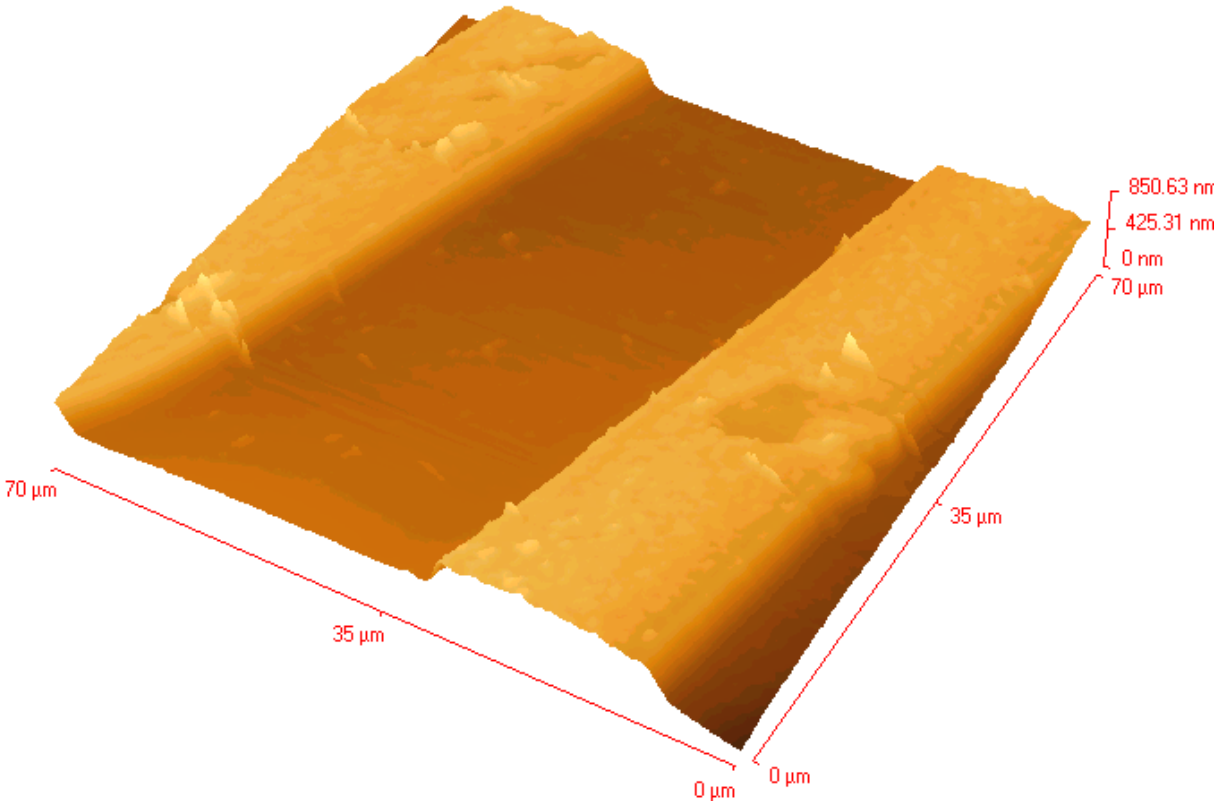


Abb.: 2.9 3D-Darstellung für Abb.: 2.8

Die AFM-Aufnahmen belegen, daß mittels kurzwelliger energiereicher Excimer-Laserstrahlung und Maskentechnik sehr dünne, scharf begrenzte Leiterbahnen erzeugt werden können. Die theoretische Auflösungsgrenze liegt bei Nutzung der im TITK zur Verfügung stehenden Optik bei 5 µm.

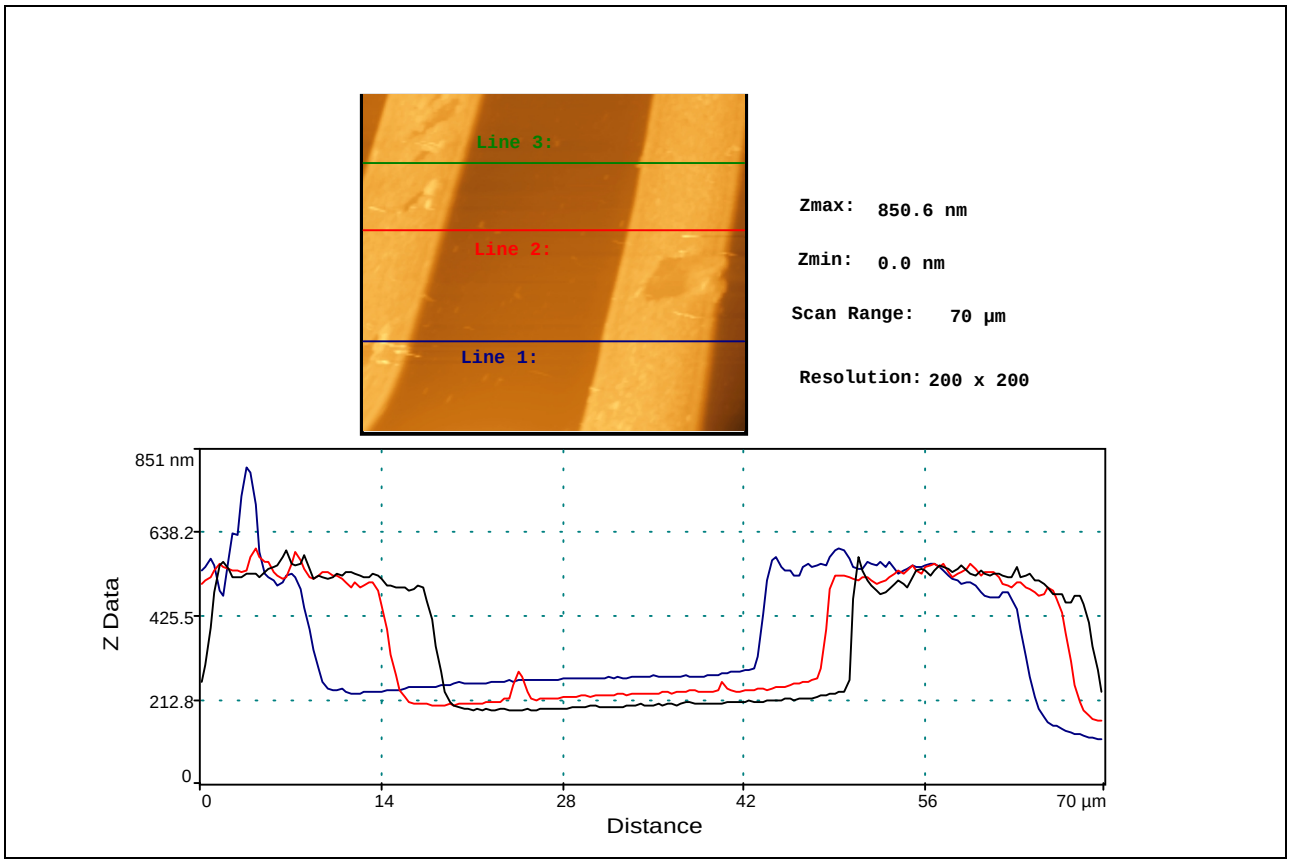


Abb.: 2.10 Querschnittprofile

Anschließend noch einige Beispiele die auf verschiedene Anwendungsmöglichkeiten hinweisen.

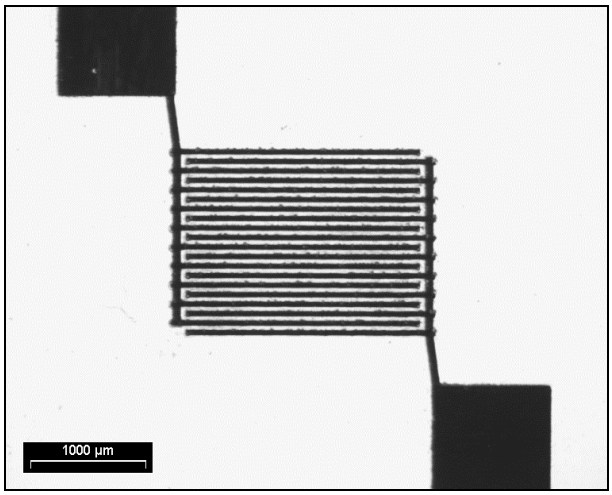


Abb.2.11 Laserkonvertiertes Funktionspolymer PATAC; kammartig verschachtelte Leiterbahnen ergeben elektrische Kapazität und/oder Elektrodenstrukturen

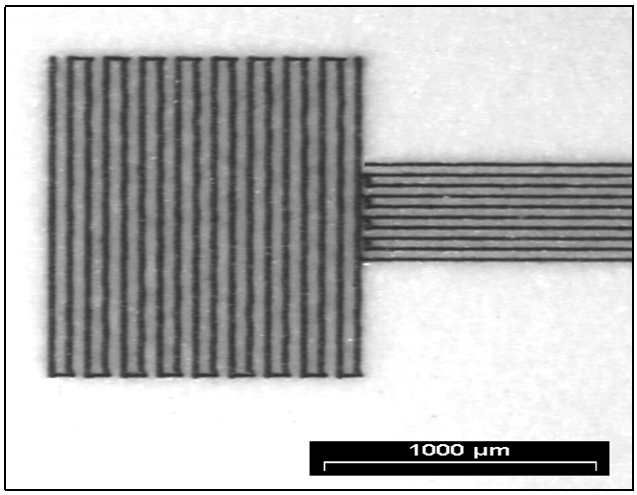
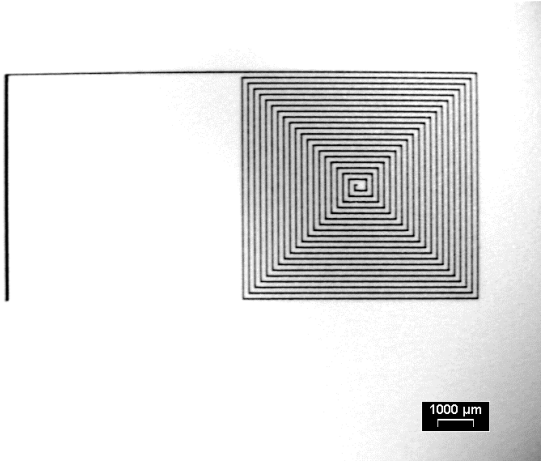


Abb.2.12 Laserkonvertiertes funktionspolymer PATAC; mäanderförmig geschriebene Leiterbahnen ergeben einen ohmschen Widerstand



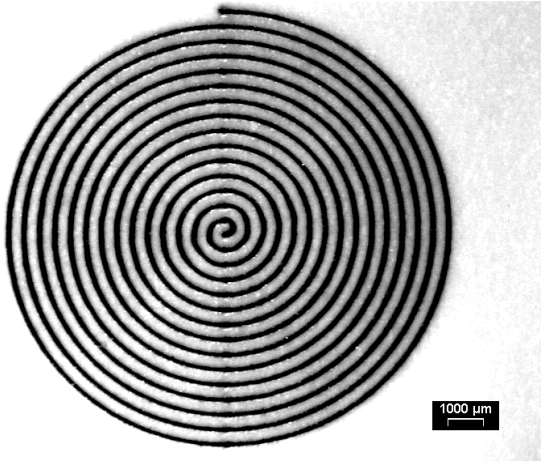


Abb. 2.13 Laserkonvertiertes Funktionspolymer PATAC;
spiralförmig geschriebene Leiterbahnen ergeben eine Induktivität

Komplex III : Präparativ-chemische Arbeiten für „Tinten"- Strahldrucktechnik, Druckversuche und Physikalische Charakterisierung der erzeugten Leiterbahnen (AP 9 - 14)

In Abstimmung mit unserem Projektpartner von der TU Ilmenau, wurde von uns bereits zu Projektbeginn im geplanten Investitions-Rahmen des Projektes ein Fräsbohrplotter („LPKF ProtoMat C30s") angeschafft. Dieser Fräsbohrplotter wurde auf unseren Vorschlag hin, bereits vom Hersteller so umgerüstet, daß er für die im Projekt vorgesehenen Druckfunktionen einsetzbar wird (ohne Fräsbohrkopf aber dafür mit großflächiger Vakuumansaugung für polymere Foliensubstrate). Dazu war es erforderlich, an die Stelle des ursprünglichen Fräsbohrkopfes einen modifizierten und weiter modifizierbaren Druckkopf einzusetzen. Diese Arbeiten wurden - in Abstimmung mit uns - von unserem Projektpartner, der TU Ilmenau, vorgenommen.

Abb.: 3.1 umgerüsteter Fräsbohrplotter

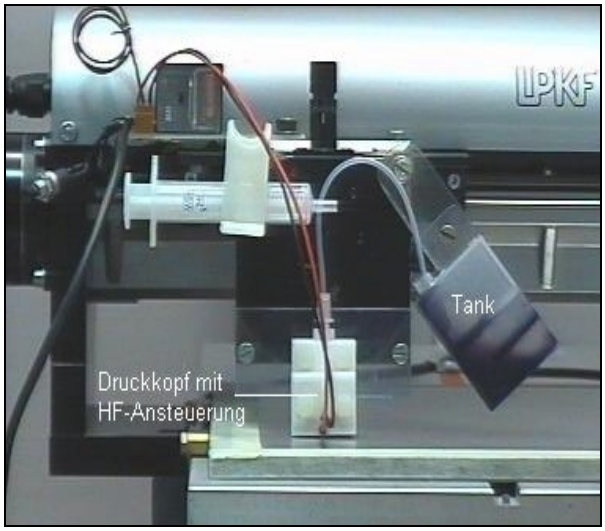


Abb.: 3.2 Druckkopf mit Vorrats-Tank

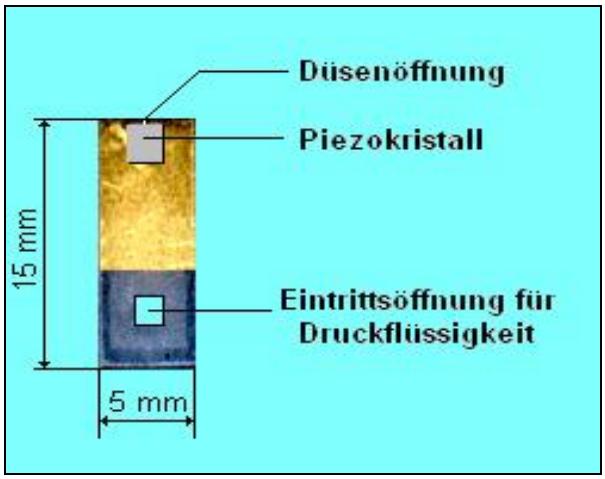
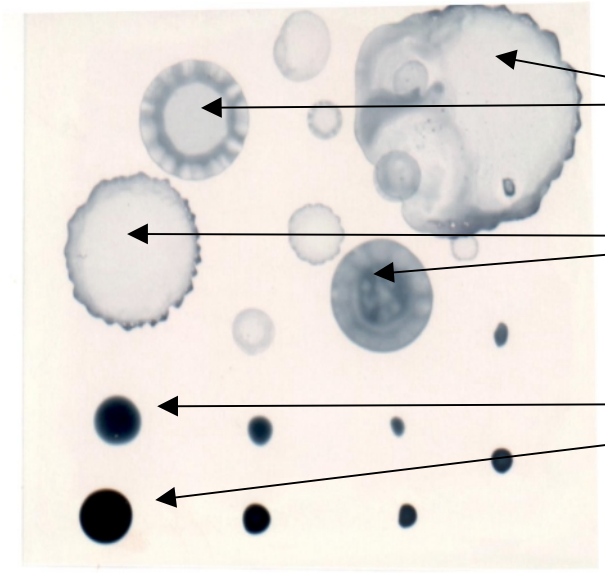


Abb.: 3.4 und 3.5 Druckzelle mit Piezokopf

Für den Einsatz des umgerüsteten Fräsbohrplotters war es u. a. erforderlich, die vom Hersteller des ProtoMat C 30s (LPKF) mit gelieferte Ansteuersoftware geringfügig zu modifizieren, um alle notwendigen Plotfunktionen durch entsprechende Ersatzbefehle vornehmen zu können.
Für die Tintenstrahl-Druckversuche wurden Druckköpfe eingesetzt, die an der TU Ilmenau entickelt wurden. Darüber wird im Komplex IX berichtet werden.
Erste Drucktests ergaben, daß die Viskosität der in organischen Lösungsmitteln gelösten Polymere ganz entscheidend für die Druckqualität ist. Konsultationen mit dem Projektpartner TU-Ilmenau führten zu dem Ergebnis, daß für hochviskose Polymerlösungen speziell modifizierte Druckzellen eingesetzt werden müssen. Ein weiteres Problem bestand darin, daß die Dichtungsringe an der Eintrittsöffnung der Druckzelle von den organischen Lösungsmitteln so angegriffen wurden, daß sie ihre Funktion nicht mehr erfüllen konnten. Mit Hilfe spezieller Viton-Dichtungen konnte dieses Problem gelöst werden.
Für die Druckversuche wurden zunächst Lösungen aus verschiedenen leitfähigen Polymeren hergestellt, charakterisiert und bezüglich der Lösungseigenschaften optimiert.
Unter dem Aspekt der späteren Applikation des zu entwickelnden Verfahres wurde nach einigen Monaten entschieden, bevorzugt mit dem elektrisch leitfähigen Polymer Polyethylendioxythiophen (PEDOT) zu arbeiten, das mit Polystyrensulfonat (PSS) gedopt worden war. Dieses Produkt wird in verschiedenen Variationen von der Bayer AG als Baytron® hergestellt und kommerziell angeboten.
Für unsere Druckversuche wurde als Druckmedium zunächst ein Gemisch aus 85% handelsüblichem „Baytron 4083“ und 15% Isopropanol gewählt. Dieses Material ließ sich mit den an der TU-Ilmenau entwickelten Druckköpfen letztlich, d.h. nach entsprechender Parameteranpassung, zu feinen Leiterbahnstrukturen verdrucken.
D.h. für das Verdrucken von PEDOT/PSS mußten verschiedene Druckköpfe durchgeprüft und parameterseitig angepaßt werden. Nachdem die Dimensionierung der Druckparameter so aufeinander abgestimmt war, daß ein kontinuierlicher Linienzug von ca. 50 µm Breite gedruckt werden konnte, zeigte sich bei Druckproben auf verschiedenen Substraten, daß die Oberflächeneigenschaften hierbei einen ganz entscheidenden Einfluß auf die Ausbildung kleiner Strukturen ausüben. Außerdem hängt die Druckqualität von der Geometrie der Druckkontur (z. B.Linienabstände) ab. So zeigte sich, daß bei eng aneinanderliegenden Linienzügen (in der Regel ab einem Linienabstand < 50 µm) die Adhäsionkraft des noch nicht getrockneten Druckmediums oft so groß ist, daß zwei oder mehrere Linienzüge zu einer einzigen verschmelzen.
Die nachfolgend beschriebenen Druckversuche wurden auf Polyestersubstraten z.B. PET-Folie ausgeführt, die zur besseren Haftung mit ca. 200 nm Poly-4-vinylphenol P4VP (10% in MIBK) beschichtet war. Dadurch war gewährleistet, daß die Druckversuche auf einer Oberfläche stattfanden, bei der die Oberflächenspannungsdifferenz optimal war.

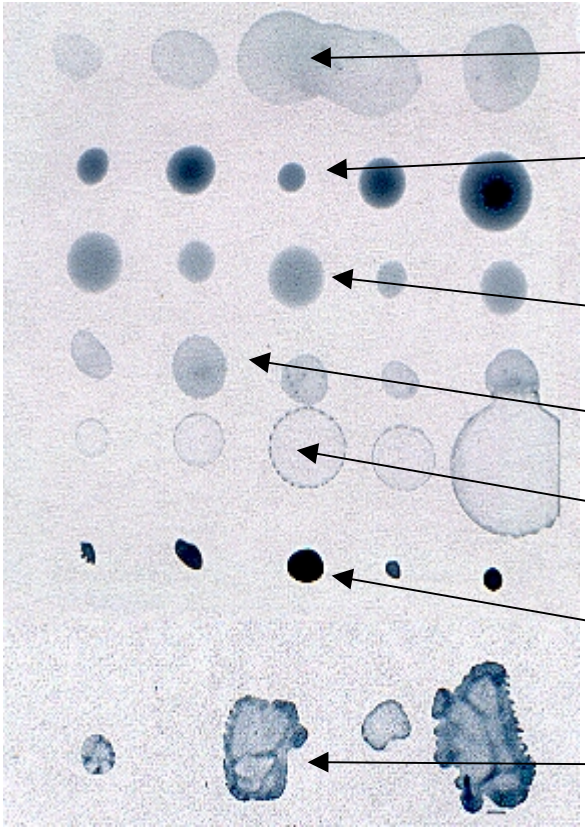
Bei den zu verdruckenden Medien wurde zwar von handelsüblichen Modifikationen des „Baytron“ ausgegangen, diese waren aber unsererseits mit verschiedenen Lösungsmitteln verdünnt, um deren Verdruckbarkeit herbeizuführen und zu gewährleisten.
Um das Zusammenwirken von verschiedenen Baytron-Varianten und P4VP zu testen, wurden zuerst Tropfen verschiedener Größe auf eine mit P4VP beschichtete PET-Folie aufpipettiert.



Baytron P mit 50% Glycerin
(Tropfen laufen infolge zu geringer Oberflächenspannungsdifferenz breit)

Baytron P mit 50% Ethandiol
(Oberflächenspannungsdifferenz immer noch zu gering)

Baytron P mit 15% Isopropanol
(Oberflächenspannungsdifferenz wesentlich größer, Konturenbildung möglich)



Baytron VP Al 4083/F mit 50% Ethandiol
(Tropfen laufen breit)

Baytron PH mit 50% Ethandiol
(gute Konturenbildung aber sehr lange Trocknungszeit [> 24 h])

Baytron VP Al 4083 mit 50% Ethandiol
(mittelmäßige Konturenbildung)

Baytron PH/F mit 50% Ethandiol
(schlechte Konturenbildung)

Baytron VP Al 4083/F mit 15% Isopropanol
(Tropfen laufen vollständig breit)

Baytron PH mit 15% Isopropanol
(beste Konturenbildung)

Baytron PH/F mit 15% Isopropanol
(Tropfen laufen undefinierbar breit)

Abb.: 3.6 und 3.7 Vorversuche zum Oberflächenverhalten verschiedener Baytron-Modifikationen

Beim Tintenstrahldrucken von PEDOT/PSS (Baytron) ergibt sich grundsätzlich die Schwierigkeit, daß durch den Teilchencharakter der zu druckenden Suspension im Düsenkopf eine Konvektionsströmung entsteht, die mit der Zeit zu Verstopfungen der Düse führt. Dieser Effekt konnte dadurch minimiert werden, daß die Düse während des Druckvorganges auf 48°C bis 70°C aufgeheizt wurde. Dies wiederum führte dazu, daß die Druckflüssigkeit am Düsenende sehr schnell eintrocknete und seinerseits zur Verstopfung führte.
Die Mikrodüse des Tintenstrahldruckkopfes funktioniert nur dann unterbrechungslos, wenn die Oberflächenspannung der zu druckenden Flüssigkeit genügend klein ist.
Um ein Breitlaufen der Druckkonturen auf der Substratoberfläche zu verhindern, wird nach unserer Erfahrung eine hohe Oberflächenspannungsdifferenz zwischen Druckflüssigkeit und Substratoberfläche benötigt. Hier einen funktionsfähigen Kompromiß zu finden, gestaltete sich äußerst kompliziert.
Darüber hinaus galt es, um längere Zeit fehlerfrei drucken zu können, zwischen den folgenden 11 Einflußgrößen das Optimum zu finden, was zahlreiche Versuchsreihen zur Verdruckbarkeit erforderte.

- Dichte der Druckflüssigkeit
- Viskosität der Druckflüssigkeit
- Oberflächenspannung der Druckflüssigkeit
- Oberflächenspannung des zu bedruckenden Mediums
- Temperatur der Druckflüssigkeit
- Temperatur des Druckkopfes
- Umgebungstemperatur
- Temperatur der Substratoberfläche
- Frequenz des Druckkopfes (Tropfenfolge)
- Spannung am Piezokristall (Tropfengröße)
- Impulsform des Generators

Beim Verändern nur eines dieser 11 Parameter, änderte sich sofort die Harmonie des gesamten Systems.
Um repräsentative Aussagen über die Druckverhältnisse von Baytron zu erhalten, erwies es sich deshalb als notwendig, einige hydrostatische und hydrodynamische Meßgrößen zu bestimmen. Hintergrund war die Suche nach einem akzeptablen Kompromiß zwischen Leitfähigkeit, Viskosität, Verdruckbarkeit im Tintenstrahldrucker sowie dem komplexen Problem der Oberflächenspannungen von „Tinte“ und Substrat.
Speziell hierzu war es notwendig eine Reihe von Untersuchungen vorzunehmen, deren Ergebnisse in den Tabellen 1 – 3 enthalten sind.

Tab. 3.1 Benetzungstests mit Baytron auf PET-Folie
(vorher getempert, 2x bei 140°C)

Baytronvariante	**unbehandelte Folienoberfläche**	**plasmabehandelte Folienoberfläche**
Baytron P + Glycerin 50:50 w/w	*keine Benetzung	*bildet guten Film *trocknet schlecht *Film bleibt lange Zeit stabil auf Oberfläche ausgebreitet
Baytron P + Ethandiol 50:50 w/w	*keine Benetzung	*bildet kurzzeitig Film, läuft aber nach wenigen Sekunden zusammen *kurzzeitig guter Film
Baytron P +I-PrOH*) 85:15 w/w	*keine Benetzung	*bildet guten Film/Schicht *beständiger Film *trocknet gut/schnell
Baytron CPP 105**) + i-PrOH 85:15 w/w	*bildet sehr guten Film *dünner Film *trocknet schnell *beständiger Film	*bildet guten Film/Schicht *gute Benetzung *beständiger Film *trocknet gut/schnell

*) i-PrOH: Isopropanol
**) Baytron CPP 105: 42,92% Baytron P, 2,58% NMP, 0,86% 3-Glycidpropyltrimethoxysilan, 53,64% Isopropanol

Tab. 3.2 Benetzungstests von Baytron auf Polyimidfolie

Baytronvariante	**unbehandelte Folienoberfläche**	**plasmabehandelte Folienoberfläche**
Baytron P + Glycerin 50:50 w/w	*bildet Film *beständiger Film *unebene Oberfläche *trocknet schlecht	*bildet guten Film/Schicht *Film ist lange beständig
Baytron P + Ethandiol 50:50 w/w	*Film läuft zusammen	*Film läuft zusammen
Baytron P +I-PrOH*) 85:15 w/w	*bildet guten Film/Schicht *Film ist dick *trocknet schnell	*bildet guten Film/Schicht *Film ist dünn *trocknet schnell
Baytron CPP 105**) +i-PrOH 85:15 w/w	*bildet sehr guten Film *dünner Film *trocknet schnell	*bildet guten Film/Schicht *glatte Filmoberfläche *trocknet sehr schnell

*) i-PrOH: Isopropanol
**) Baytron CPP 105: 42,92% Baytron P, 2,58% NMP, 0,86% 3-Glycidpropyltrimethoxysilan, 53,64% Isopropanol

Tab. 3.3 Benetzungstests mit Baytron auf mit P4VP beschichteter PET-Kopierfolie (10%ig in Methylisobutylketon/ 1x 4000 rpm)

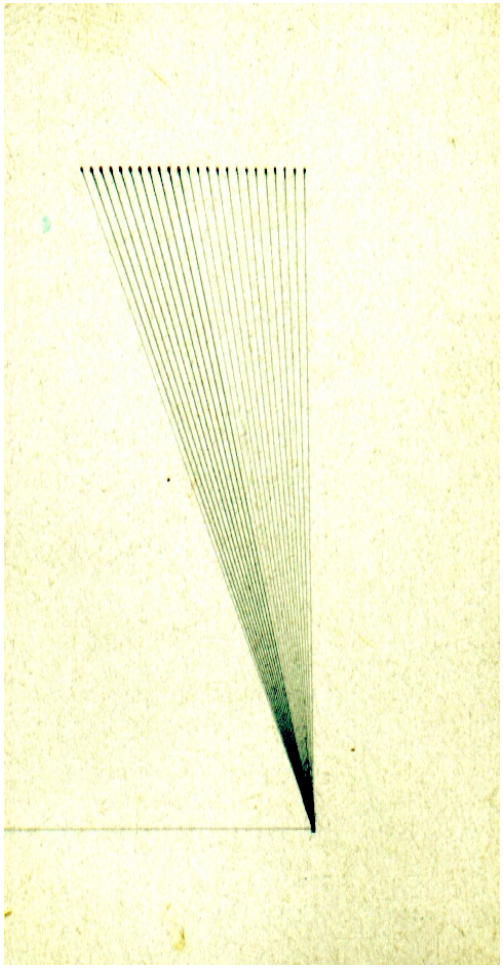
Baytronvariante	**unbehandelte Folienoberfläche**	**plasmabehandelte Folienoberfläche**
Baytron P + Glycerin 50:50 w/w	*Film erzeugbar *unebene Filmoberfläche	*bildet guten Film/Schicht *Film benetzt gleichmäßig dick *Film ist stabil *trocknet schnell
Baytron P + Ethandiol 50:50 w/w	*bildet Film, läuft aber dann zusammen *unebene Oberfläche	*bildet anfangs guten Film, dieser zieht sich aber nach wenigen Sekunden zusammen
Baytron P +i-PrOH*) 85:15 w/w	*Film erzeugbar *unebene Filmoberfläche	*bildet guten Film/Schicht *beständiger Film *trocknet schnell
Baytron CPP 105**) + i-PrOH 85:15 w/w	*bildet sehr guten Film/Schicht *beständiger Film *trocknet schnell *dünner Film	*bildet guten Film/Schicht *glatte Filmoberfläche *trocknet schnell *beständiger Film

*) i-PrOH: Isopropanol
**) Baytron CPP 105: 42,92% Baytron P, 2,58% NMP, 0,86% 3-Glycidpropyltrimethoxysilan, 53,64% Isopropanol

Wie aus den Tabellen 3.1 bis 3.3 ersichtlich ist, brachte die Plasmabehandlung der PET-Folien sowie des Silikonmaterials die deutlichsten Verbesserungen hinsichtlich Benetzbarkeit mit Baytron, während die Effekte an den Polyimidfolien nicht so eindeutig sind.

Zusammenfassend zeigte sich, daß von den zur Verfügung stehenden unbehandelten Drucksubstraten die mit P4VP beschichtete Kopierfolie am besten kompatibel zur Oberflächenenergie des Baytrons war. Insbesondere trifft das auf die mit polaren Lösungsmitteln modifizierte Formulierung des Baytron P (Baytron CPP 105, kommerzielles Produkt der Bayer AG) zu. Gedruckt wurde mit einer zum Baytron CPP 105 analogen Formulierung von Baytron/ electronic grade (offizielle Bayerbezeichnung: Baytron VP AI 4083), welche jedoch zusätzlich nochmals mit 15 Ma.-% Isopropanol verdünnt wurde (bezeichnet als Baytron AI 4083/ F Iso 85%:15%, w/w). Die selbst hergestellte Analogformulierung der electronic grade-Variante trägt im Bericht die Bezeichnung Baytron AI 4083/ F (Zusammensetzung: 42,92% Baytron VP AI 4083, 2,58% NMP, 0,86% 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan, 53,64% Isopropanol).

Leiterbahninspektion



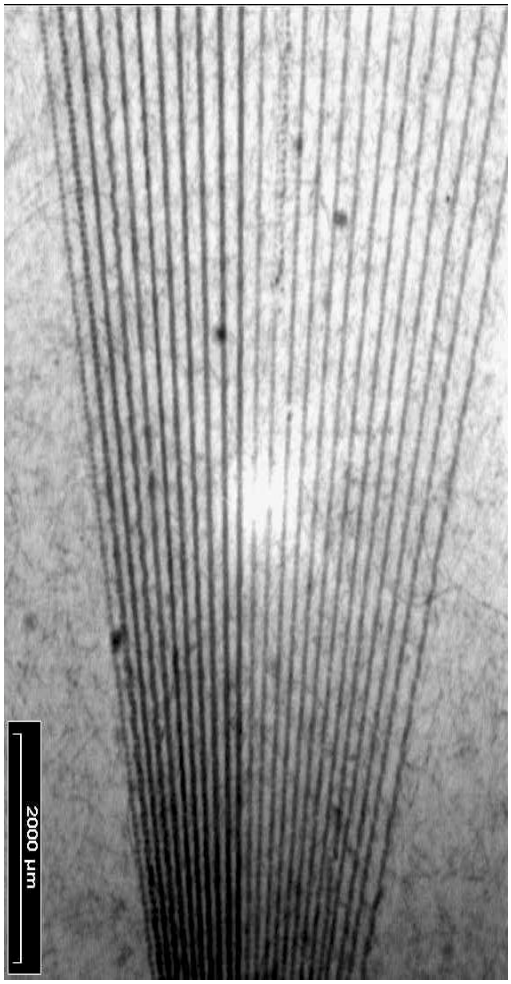


Abb.: 3.8 und 3.9 tintenstrahlgedruckte Teststruktur einer elektrisch leitfähigen Polymerlösung (Baytron PH/F in 50% Ethandiol) auf PET-Folie

Aus Abbildung 29 ist ersichtlich, daß bei einer gewissen Unterschreitung des Leiterbahnabstandes die jeweils benachbarten Bahnen infolge von Adhäsionskräften aneinandergezogen werden. Dieser Leiterbahnabstand, sowie die gesamte Tintenstrahldrucktechnik überhaupt, hängt, wie schon erwähnt, im entscheidenden Maße von den Oberflächenspannungsdifferenzen zwischen der zu verdruckenden Polymerlösung und der Substratoberfläche ab.

Die beim Verdrucken von leitfähigen Polymerlösungen erzielte Auflösungsgrenze lag in der Regel bei ca. 50 µm und nach Optimierung aller Parameter in günstigen Fällen bei 40 µm (Abb. 17.8), was für nicht vorstrukturierte Substrate international einen Spitzenwert darstellt.

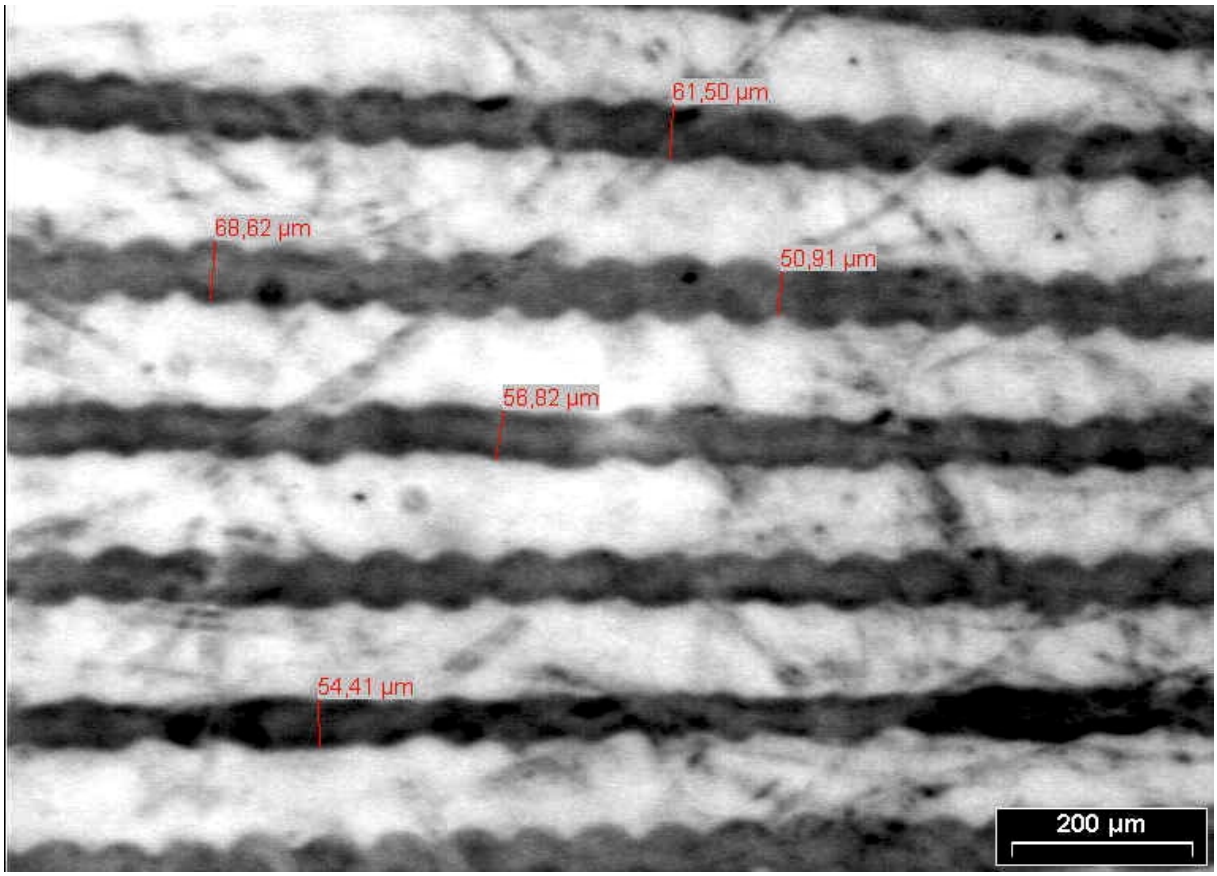


Abb.: 3.10 typische zusammenhängende „Tröpfchenstruktur“

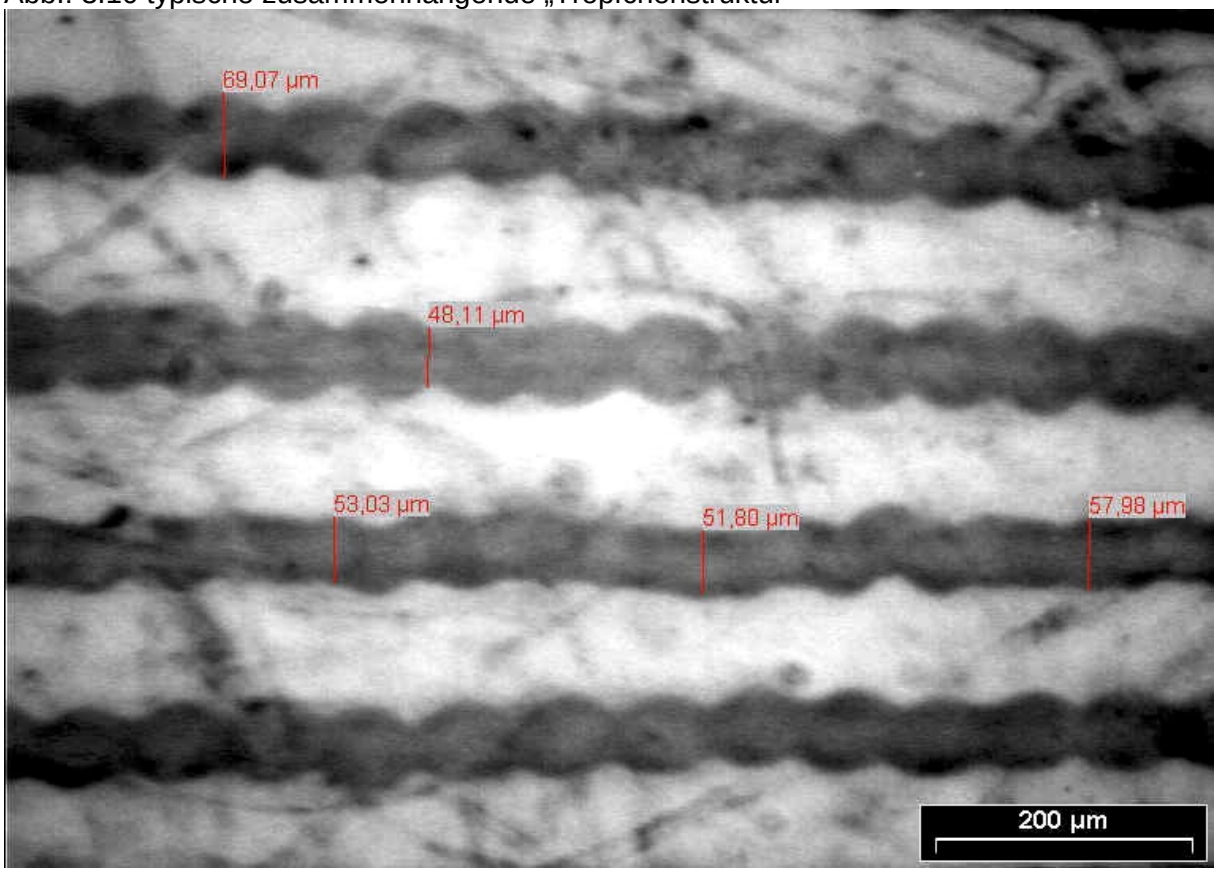
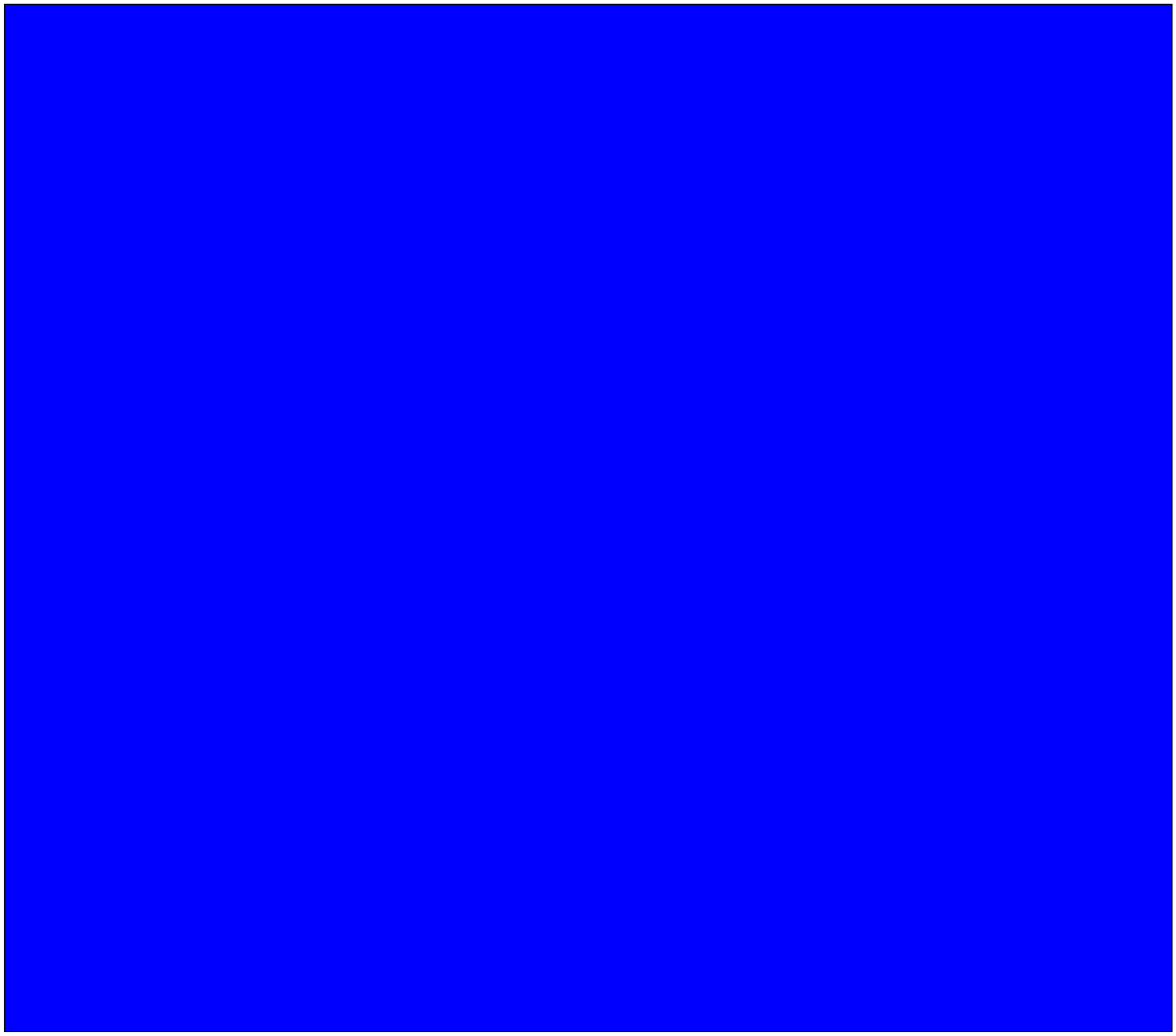


Abb.: 3.11 weitere Vergrößerung und Vermessung

Die tintenstrahlgedruckten Feinstleiter erreichen in diesem Beispiel im Durchschnitt eine Stegbreite von 56 µm. Das Minimum beträgt 48,11 µm und das Maximum 69,07 µm. Daraus ergibt sich eine Standardabweichung von 8,12 µm.
Die elektrische Leitfähigkeit der so erzeugten Leiterbahnen lag maximal bei 5 S/cm.

Elektrische Charakterisierung der verschiedenen Baytron-Schichten

Zur Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften der verschiedenen Baytron-Sorten in Verbindung mit unterschiedlichen Lösemitteln wurden Testschichten auf Glas hergestellt. Von diesen Schichten wurde der ohmsche Widerstand ermittelt, aus dem unter Berücksichtigung der Flächengeometrie und Schichtdicke auf die elektrische Leitfähigkeit geschlossen werden konnte. Diese Messungen wurden sechs bis acht Tage lang in regelmäßigen Abständen wiederholt, um gleichzeitig eine Aussage über das Alterungsverhalten der elektrischen Leitfähigkeit der Polymerleiter zu erhalten.



Baytron C = offizielle Bezeichnung **Baytron CPP 105** – Originalprodukt der Bayer AG:
42,92% Baytron P, 2,58% NMP, 0,86% 3-Glycidpropyltrimethoxysilan,
53,64% Isopropanol

Abb.: 3.12 Meßwerte zur elektrischen Leitfähigkeit

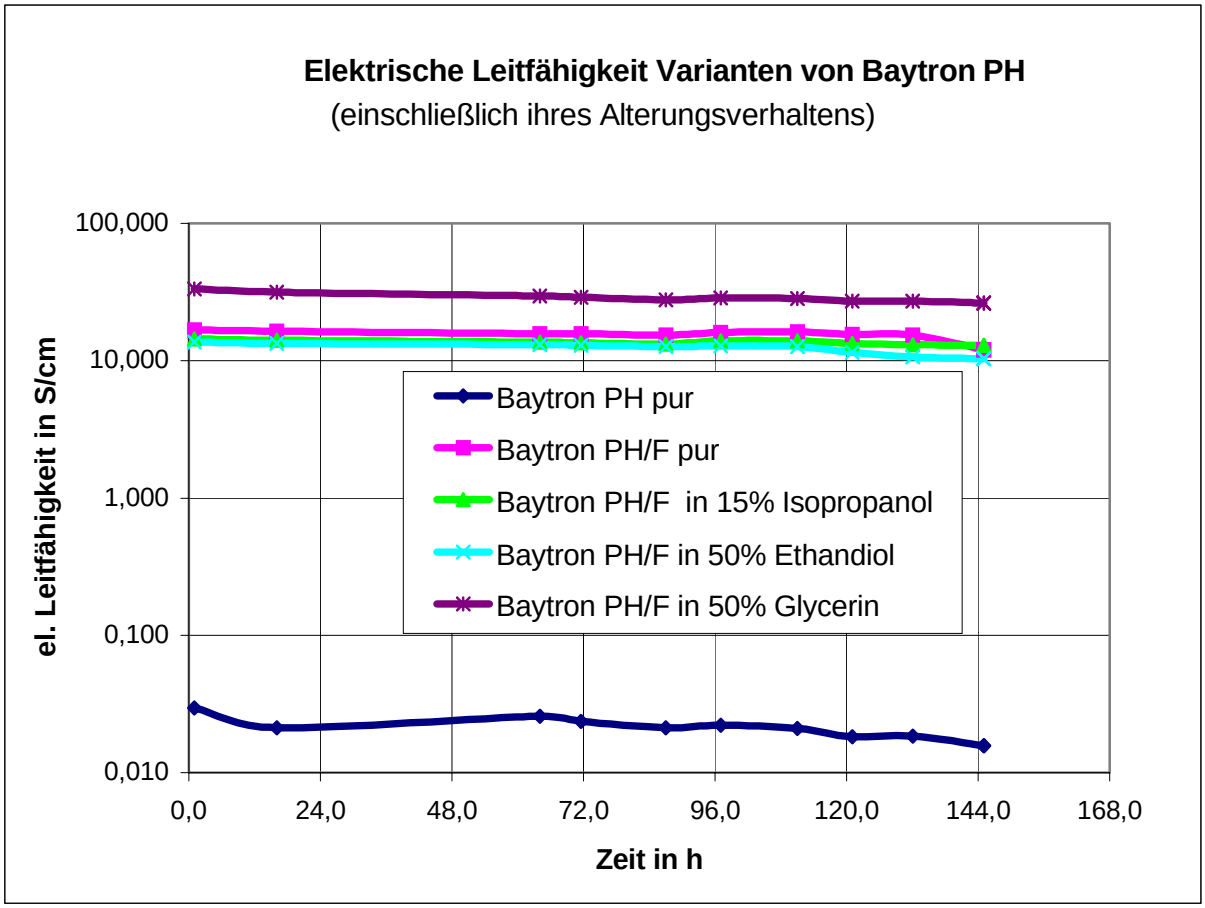


Abb.: 3.13 Meßwerte zur elektrischen Leitfähigkeit

Baytron PH = Originalprodukt der Bayer AG mit kleinerer Partikelgröße als Baytron P (30 – 40 nm).

Baytron PH/F = 42,92% Baytron PH, 2,58% NMP, 0,86% 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan, 53,64% Isopropanol

Versuche zur Beständigkeit und zur physikalischen oder chemischen Nachbehandlung der gedruckten Strukturen

In allen Fällen wurde ein Alterungsverhalten der leitfähigen Strukturen, das etwa nach 8 bis 10 Tagen beendet war und im Durchschnitt eine Halbierung der ursprünglichen elektrischen Leitfähigkeit zur Folge hatte, beobachtet. Versuche einer physikalischen oder chemischen Nachbehandlung zeigten nur bedingte Erfolge: Versuche zur sofortigen Passivierung der Strukturen durch Ummanteln oder Einbetten mit/in anderen elektrisch und chemisch isolierenden Medien (Polymeren) gestalteten sich sehr schwierig, da die verwendeten Polymer-Lösemittel oft auch die gedruckten Strukturen angriffen. Die besten Erfolge wurden erzielt, wenn die Strukturen bis zu Ihrer Passivierung in einer Schutzgasatmosphäre (Stickstoff) gelagert wurden und dann mit einer Schutzschicht überzogen wurden.

Komplex IV : **Technik des diskontinuierlichen Feinstleiterdrucks, (Drop-on-Demand-Prinzip)**

AP 15 Systemadaptation

15.1 Aufbau des Mikrodruckkopfes

Als Basis für die Entwicklung eines Drucksystems zum Schreiben von Feinstleiterbahnen aus leitfähigen Polymeren dient ein im Fachbereich Mikrosystemtechnik konzipierter Druckkopf (siehe Bild 1). Dieser für die Tintenstrahldrucktechnik entwickelte Dosierkopf besteht aus einem mikrostrukturierten Siliziumsubstrat, welches mit einer Glasmembran abgedeckt ist. Über der Druckkammer wird die Membran mit einer dünnen Metallschicht verbunden. Sie bildet eine Elektrode zum Ansteuern des darauf montierten angepaßten Piezoelementes.
Der Flüssigkeitsein- und austritt an der Düse ergibt sich aus der jeweiligen Anwendung, dem Handling und dem Anschluß an die Peripherie. Der elektrische Anschluß des Antriebes erfolgt durch Federkontakte oder flexible Drähte. Der dargestellte Chip ist 15 mm lang, 5 mm breit und ca. 0.8 mm hoch.

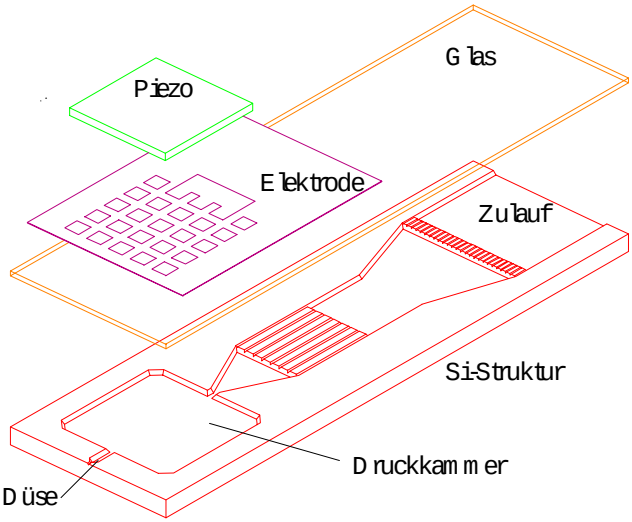


Abb.: 15.1 Grundaufbau eines Dosierkopfes

15.2 Funktion des Systems

Das Mikrofluidsystem wird mit dem zu dosierenden Medium geflutet. Dabei ist es von Bedeutung, daß keine Gaseinschlüsse in den Kammern verbleiben. Dahingehend wurde die Struktur so weit wie möglich optimiert.
Infolge des reziproken piezoelektrischen Effektes erfährt die PZT-Keramik, beim Anlegen einer elektrischen Spannung am Antriebselement, eine flächige Kontraktion. Da eine starre Kopplung zur Glasmembran besteht, transformiert sich diese laterale Kontraktion in eine Durchbiegung des Bimorphes (Glas-PZT) senkrecht zur Oberfläche. Dabei verringert sich der Rauminhalt der Druckkammer. Ein Teil des verdrängten Volumens wird über den Düsenkanal ausgestoßen. Auf Grund der Kapillarkräfte im System strömt sofort neue Flüssigkeit nach. Wenn die elektrische Spannung abgeschaltet wird, entspannt sich die Antriebsmembran und geht in den Ausgangszustand zurück.
Während des Betriebes ist kein äußerer statischer Druck auf das Medium erforderlich und zulässig.
Steuert man den Antrieb pulsierend an, so erhält man je Impuls einen Flüssigkeitstropfen (Drop On Demand).
Die mit einem derartigen Dosierkopf bislang erreichten Betriebsparameter lassen sich wie folgt zusammenfassen.

Steuerspannung:	50...200 V
Tropfengröße:	50...100 µm

Tropfenfolgefrequenz: 0...5 kHz
Tropfengeschwindigkeit: 0,2...2 m/s
Das oben beschriebene Mikrofluidsystem stellt den Grundaufbau und die prinzipielle Funktionsweise eines Druckkopfes dar. Zur Einstellung einer definierten Funktion und eines sicheren Betriebes ist es unerläßlich, die Geometrie der gesamten Anordnung an die verwendete Flüssigkeit anzupassen. Das heißt, daß sowohl die Kanalstrukturen als auch der Antrieb für verschiedene Medien verschiedene Abmessungen besitzen muß.

15.3 Polymerlösungen

Für die Erzeugung von Polymerleiterbahnen, müssen an derartige Polymere spezielle Anforderungen bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit gestellt werden. Es bedarf daher bestimmter chemischer Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich der nach dem Drucken der Leiterbahnen durchzuführenden Folgeprozesse. Diese Prozesse werden in Zusammenarbeit mit den Projektpartnern ausgeführt, untersucht und in Komplex III dokumentiert.
Die bislang verwendeten subtraktiven Strukturierungsverfahren für solche Spezialpolymere setzen Auftragstechniken wie Aufschleudern, Tauchen oder Aufsprühen voraus. Dabei ist es möglich, unterschiedliche Arten von Polymerlösungen, besonders in Bezug auf ihre Konsistenzen, durch Anpassung der Auftragsparameter zu kompensieren.

Die additive Beschichtung durch Aufdrucken der Leiterbahnen macht eine neue Herangehensweise erforderlich. Jetzt muß die Polymerlösung neben den chemischen auch physikalischen Ansprüchen genügen. Um sie mit der vorgesehenen Drucktechnik dosieren zu können, müssen relativ eng tolerierte Voraussetzungen erfüllt sein. Das betrifft im wesentlichen die Viskosität, die Oberflächenspannung und die Dichte der Lösung.

Aus theoretischen und praktischen Untersuchungen ging hervor, daß die Viskosität des Mediums unter 30 mPs (20°C) liegen sollte, um eine sichere Dosierung zu gewährleisten.
Die Oberflächenspannung hat direkten Einfluß auf den Tropfenabriß und den Kapillardruck und ist verantwortlich für die generelle Funktion des Arbeitsprinzipes. Sie sollte möglichst hoch sein.
Klein sollte dagegen die Flüssigkeitsdichte sein. Damit reduziert sich der Energiebedarf für den Tropfenausstoß und es erhöht sich die Dynamik des Systems.

Im Rahmen der Druckkopf-Entwicklung waren zunächst 2 Polymerlösungen interessant.
1.) PATAC
2.) BAYTRON
Die Polymere befinden sich in Lösung. Als Lösungsmittel wurde verwendet:
für PATAC: Toluol
für BAYTRON: Isopropanol, Glycerin, Ethandiol

Die Konzentrationen der Polymere im Lösungsmittel sind bei den vorgesehenen Anwendungen üblicherweise gering. Dadurch kann man die entsprechenden Eigenschaften der Polymere selbst vernachlässigen und sich auf die des jeweiligen Lösungsmittels beschränken.
Die System-Simulation setzt die Kenntnis der Werte der 3 o.g. physikalischen Parameter als Eingangsgrößen voraus. Zum Abschätzen der Betriebsparameter eines Dosierkopfes und als Grundlage für die Dimensionierung der Geometrien erfolgt für jedes Dosiermedium eine Berechnung.

15.4 Modellierung

Am Beispiel von PATAC wird die Systemsimulation erläutert. Das zugrundeliegende Modell spiegelt den Grundaufbau wieder. Es beruht auf Analogiebetrachtungen zwischen Elektrotechnik, Fluidik und Mechanik. Abb. 15.2 zeigt das dazugehörige Ersatzschaltbild.

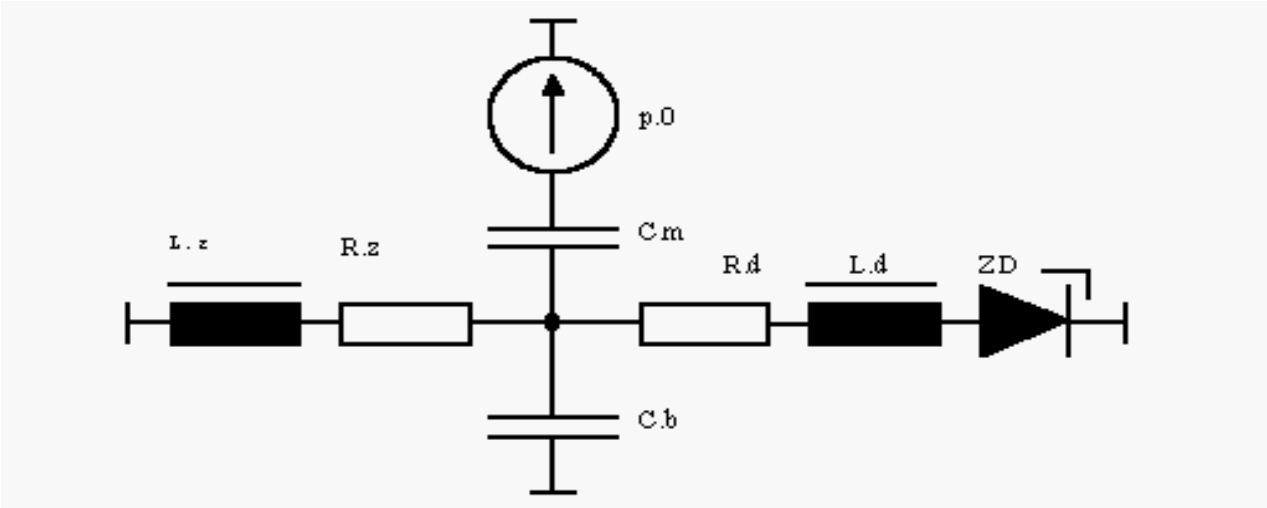


Abb. 15.2 Elektrisches Ersatzschaltbild des Druckkopfes

R:	Widerstand [1kΩ]	⇔	fluidischer Widerstand der Mikrokanäle in Zulauf (.z) und Düse (.d) [1012 Ns/m5]
L:	Induktivität [1mH]	⇔	Trägheit der Flüssigkeit [106 kg/m4]
C:	Kapazität [1 nF]	⇔	mechanische Nachgiebigkeit der Antriebsmembran (.m) und des Druckkammerbodens (.b) [10-18m5/N]
p.0:	Spannung [1V]	⇔	Druck im (auf das) Medium [1k Pa]
ZD:	Zenerspannung [1V]	⇔	Kapillardruck an der Düsenöffnung (Phasenübergang) [1 kPa]
V:	Ladung [1 As]	⇔	Volumen [m-6m3]
dV/dt:	Strom [1A]	⇔	Volumenstrom im Mikrokanal [10-6m3/s]

15.5 Simulation

Im Verlauf der Forschungsarbeiten zur Thematik der Mikrodosierung wurde die theoretische Analyse derartiger Systeme weiterentwickelt und mit Hilfe neuer Erkenntnisse angepaßt.

15.5.1 Vorgaben

Die Eingangsgrößen für die Berechnung setzen sich zusammen aus:

1.) Materialkennwerten (z.B. Steifigkeiten) und Geometrien (z.B. bedingt durch Funktion oder Technologie)
   - Substrat: (100)-Silizium, 530µm dick
   - Fluidsystem: Trapez-/Dreieck-Querschnitt
   - Membran: Borofloat, 130µm dick
   - Piezo: PZT-Keramik, 200µm dick

2.) Parametern, welche aus der Applikation resultieren.
   Wichtigste Vorgabe in diesem Falle ist die Breite der Leiterbahnen von maximal 50µm. Daraus ergibt sich eine Tropfengröße, die unter 50 µm liegen sollte, da der Tropfen beim Auftreffen meistens einen größeren Fleck bildet. Mit der Tropfengröße definiert sich der

Düsenquerschnitt, dessen mittlerer fluidischer Durchmesser dem Tropfendurchmesser entsprechen sollte. Gut erfüllt wird dies bei Gleichheit der Düsenbreite b (siehe unten) mit dem geforderten Tropfendurchmesser.

- Tropfengröße: 40 µm ⇒ Düsenbreite b
- Tropfenfolgefrequenz: max. 3 kHz

3.) Eigenschaften des Mediums.
Die vorzugsweise zu druckende Polymerlösung besitzt erwartungsgemäß eine Konzentration von < 5%. Sie ist partikelfrei bzw. feingefiltert.

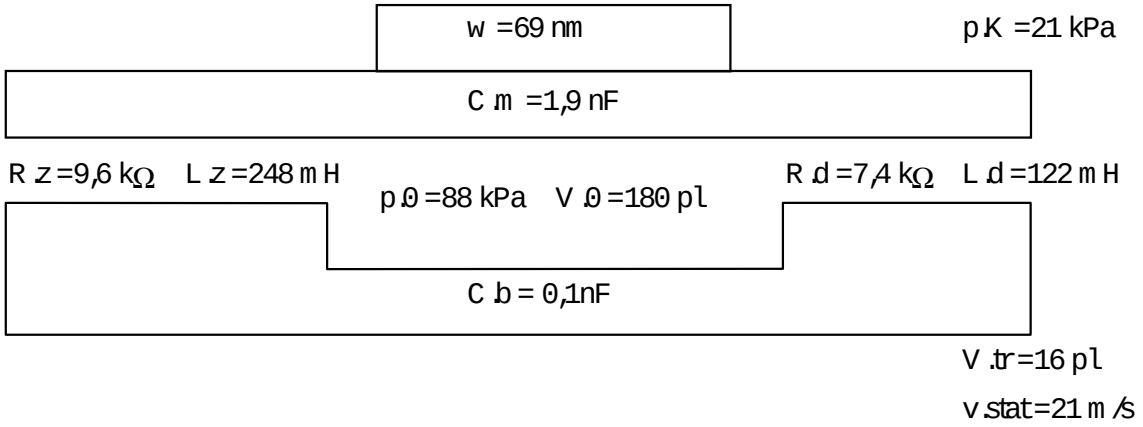
- Polymer in Toluol gelöst, partikelfrei bzw. gefiltert
- Viskosität: 0,55 mPas
- Oberflächenspannung: 27 mN/m
- Dichte: 870 kg/m3

4.) Startwerte für einige zu ermittelnde Größen.
Die Simulation ist ein iterativer Prozeß. Man arbeitet mit Startwerten, die auf Erfahrungen oder ähnlichen Berechnungsergebnissen beruhen.

- Düsenkanal-Länge: 80 µm
- Dämpfungskanal-Breite: 50 µm
- Pumpkammer-Größe: 2,8 x 2.8 mm
- Steuerspannung: 20 V

15.5.2 statische Parameter

In der 1. Phase der Berechnung wird eine Reihe von statischen Systemeigenschaften ermittelt. Diese werden in weiteren Schritten benötigt oder dienen als Bewertungskriterium in der Optimierungsphase.



w:	Mittenauslenkung der quadratischen Antriebsmembran
p.0:	Kammerinnendruck bei abgeschlossenem Kanalsystem
V.0:	verdrängtes Volumen
V.tr:	Tropfenvolumen
p.K:	Kapillardruck in der Düse
v.stat:	virtuelle Geschwindigkeit (bei abgeschlossenem Kanalsystem)
weitere Größen:	Eigenfrequenz, Güte, Zeitkonstanten von Membran, Zulauf, Düse

15.5.3 dynamische Parameter

Das Diagramm 15.1 zeigt die Reaktion des Fluids auf eine sprungartige elektrische Erregung F(t) des Antriebselementes als Funktion der Zeit. Auf Grund der mechanischen Dämpfung durch die parasitären Kapazitäten erhöht sich die Strömungsgeschwindigkeit $v2_d(t)$ langsam bis

zu einem Maximalwert bei t_{max}. Durch seine Trägheit verzögert, setzt der Volumenstrom ein. Dabei baut sich der Druck in der Kammer ab, was eine Abnahme der Geschwindigkeit zur Folge hat. Das Volumen steigt dann nicht weiter an.

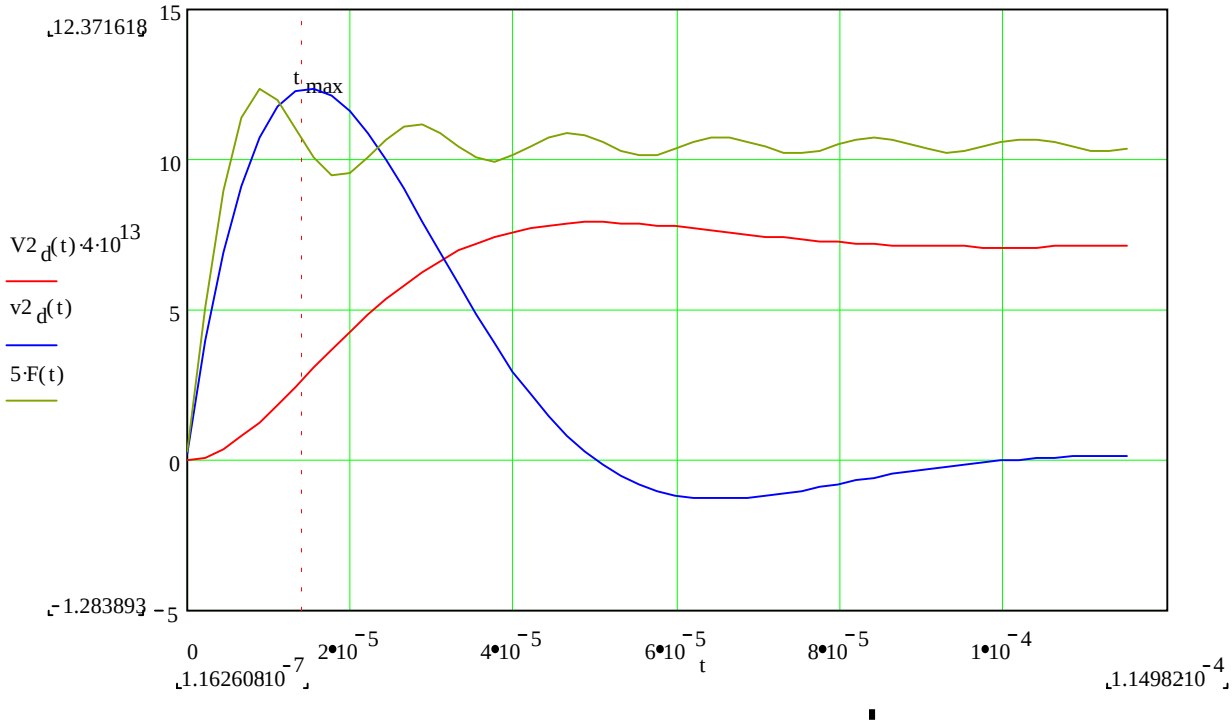
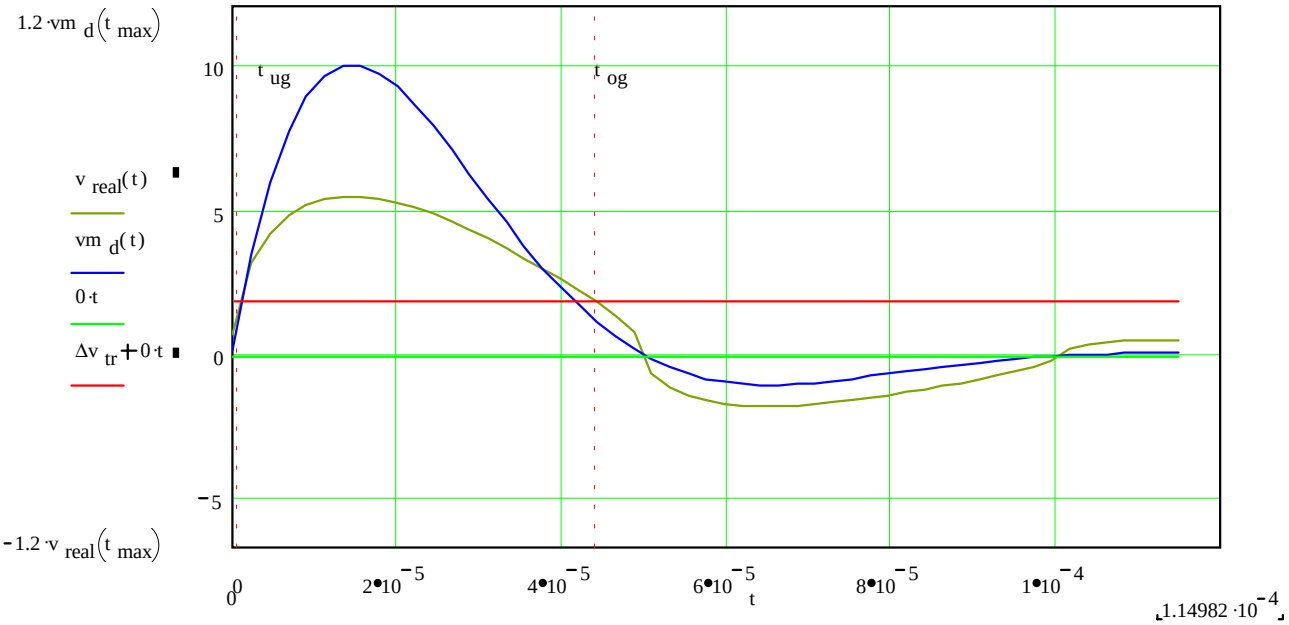


Diagramm 15.1: Zeitfunktionen von Volumen, Geschwindigkeit und Erregerimpuls

Betrachtet werden hier nur die Vorgänge im Düsenkanal, da sie direkt auf die Tropfengeneration schließen lassen. Dort sind bereits die Wirkungen aller "Bauelemente" eingeflossen. Aus der Verknüpfung von Lösungen der fluidischen Differentialgleichung

$$V'' + 2\,D\,\omega\,V' + \omega 2\;\; V = f_0\;\; \cos(\Omega t)$$

mit der rein elektrischen Analyse der "Schaltung" erhält man mit guter Näherung eine Funktion für die mittlere laminare Strömungsgeschwindigkeit $v_m(t)$ (siehe Diagramm 15.2).



Anhand des Diagramms 15.2 wird außerdem deutlich, daß die reale Geschwindigkeit v_{real} wesentlich geringer ist als v_m an der Stelle t_{max}. Die Ursache dafür liegt in der Berücksichtigung der

Turbulenzen innerhalb der Düse. Oberhalb einer kritischen Reynolds-Zahl kann die Strömung in Mikrokanälen von laminarer in turbulente umschlagen.
Ein weiterer Verlust an Geschwindigkeit Δv_{tr} kommt im Moment des Tropfenabrisses vor der Düse zustande. Ein Teil der kinetischen Energie des Fluids wird benötigt, um den Kapillardruck zu überwinden, der sich mit der Oberflächenspannung an der Düsenöffnung ausbildet.
Geht man davon aus, daß sich ein Tropfen stets zum Zeitpunkt der Maximalgeschwindigkeit ablöst, so ist $v_{tr} = v_{real}(t_{max}) - \Delta v_{tr}$ die resultierende Tropfengeschwindigkeit

$$v_{tr}(t_{max}) = 3{,}6 \text{ m/s}$$

Das ausgestoßene Volumen V_{daus} beinhaltet nur den Anteil des Volumens, welches im Zeitraum tug bis tog, d.h. bei überschrittener Mindestgeschwindigkeit Δv_{tr} die Düsenöffnung passiert.

$$V_{daus} = 110 \text{ pl}$$

Das Volumenverhältnis steht für die freigesetzte Flüssigkeitsmenge im Verhältnis zur für einen Tropfen benötigten Menge.

$$V_{daus} / V_{tr} = 6{,}7$$

Mit Hilfe der Zeitabläufe kann auf eine maximal mögliche Tropfenfolgefrequenz geschlossen werden.

$$f_{tr} = 625 \text{ Hz}$$

15.5.4 Optimierung

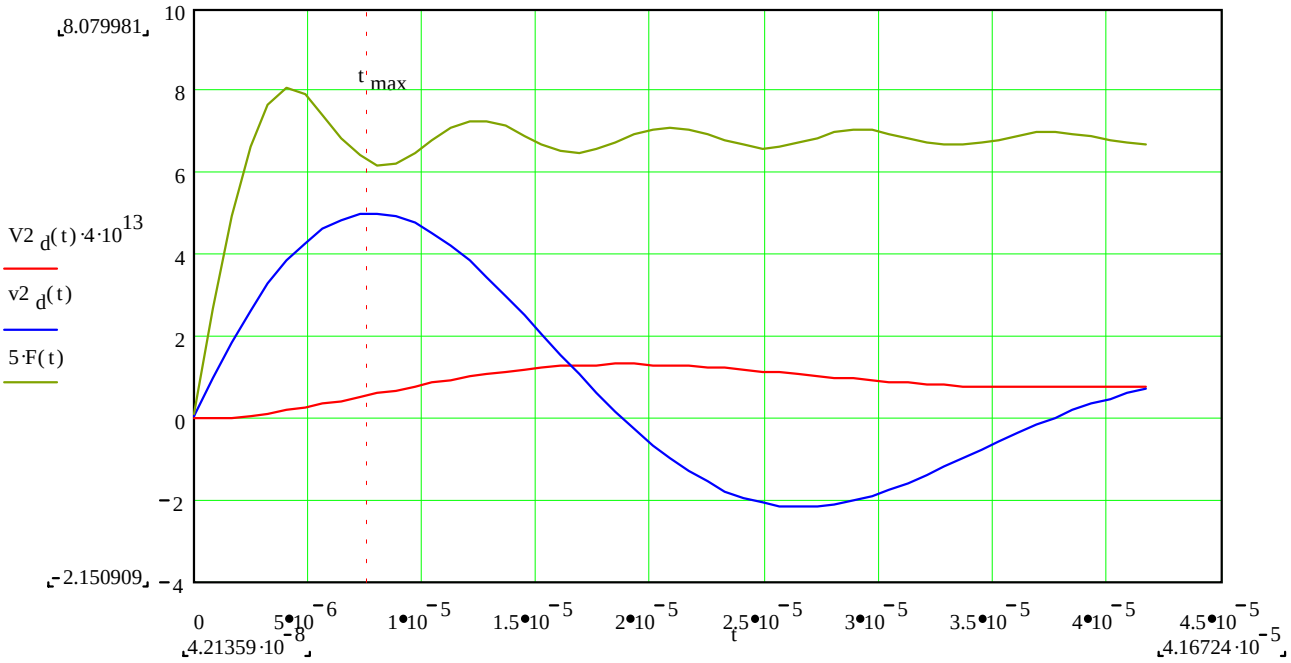
Die Parameter aus statischer und dynamischer Simulation sind lediglich Zwischenergebnisse. Diese werden nun anhand von relevanten Kriterien bewertet. In der Optimierungsphase variiert man die Startwerte solange, bis alle Kriterien erfüllt sind.

Optimierungskriterien:

- Düsenlänge > 2 •Düsenbreite ⇒ Voraussetzung für die Gültigkeit des Modells
- $p_0 < 200$ kPa ⇒ bei Übersteigen dieses Druckes kann es in der Kammer zu Kavitationserscheinungen kommen (abhängig vom Medium), die zur Funktionsstörung führen.
- $Rz \approx 1{,}3 \bullet Rd$ ⇒ Relatives Gleichgewicht zwischen Zu- und Abflußkanal, was ein ausreichendes Nachströmen ermöglicht.
- $C_m > C_b$ ⇒ Der Druckkammerboden ist gegenüber der Antriebsmembran sehr steif zu gestalten, so daß der Druckverlust infolge der parasitären Kapazität klein ist.
- $\tau z > \tau d$ ⇒ Die fluidische Zeitkonstante des Zulaufes sollte größer als die der Düse sein, um den Energieverlust über den Zulauf zu begrenzen und die hohe Dynamik auf den Düsenkanal zu konzentrieren.
- $v_{stat} > v_m \geq v_{real}$ ⇒ Im Fall von Turbulenzen tritt immer eine Reduzierung der Strömungsgeschwindigkeit ein. Der Wert der statischen Geschwindigkeit darf nie erreicht werden.
- $v_{real}(t_{max}) > \Delta v_{tr}$ ⇒ Ein Tropfenausstoß kann nur erfolgen, wenn die Abrißgeschwindigkeit deutlich überschritten wird.
- $V_{daus} \approx V_{tr}$ ⇒ Mehr als die Tropfenmenge ausgestoßenes Volumen führt zur Bildung von Satellitentropfen.
- V_{daus} < Düseninhalt ⇒ Das Volumen des Düsenkanal sollte nicht vollständig ausgestoßen werden, anderenfalls kann beim Rückstellen des Antriebes Luft durch die Düse angesaugt werden.

Die erneute Berechnung derselben Funktionen offenbart eine deutliche Änderung der Kurvenverläufe. Die Diagramme 15.3 und 15.4 zeigen bereits die das Endergebnis beschreibenden

Graphen. Auffällig sind die Reduktion des Volumenstromes in Diagramm 15.3 und die ausschließlich laminare Strömung, sowie die geringere Zeit t_{max} in Diagramm 15.4.



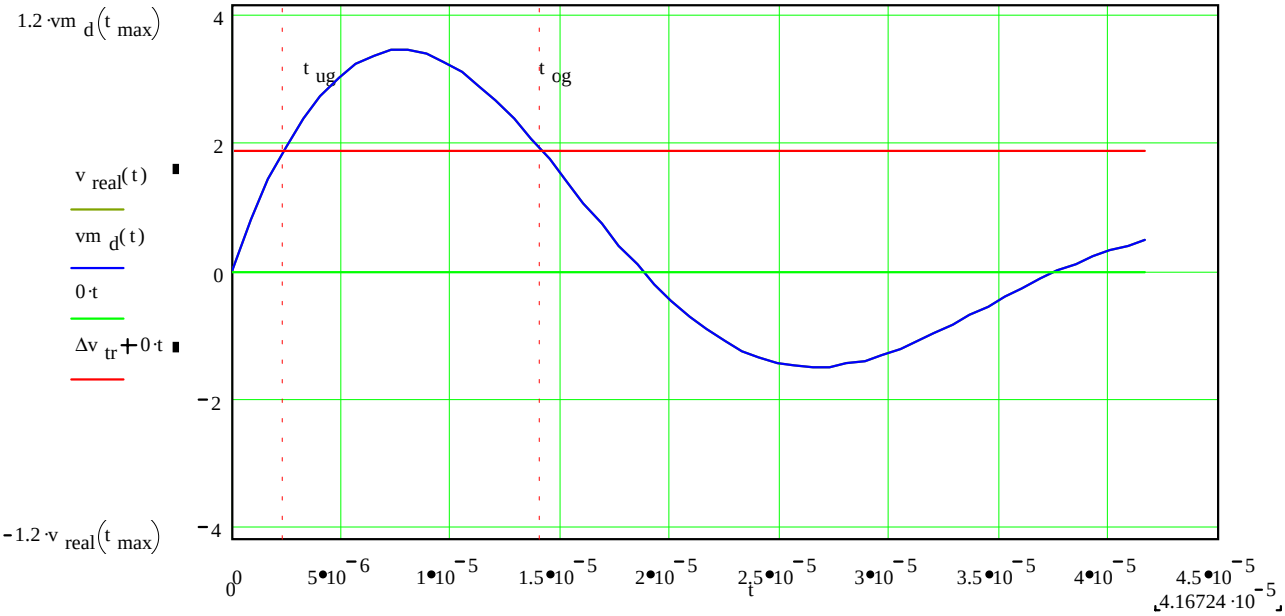


Diagramm 15.3 und 15.4 : Strömungsparameter in Düse

15.5.5 Ergebnis

Zusammenfassend stehen nach der Simulation folgende Parameter zur Verfügung:

Geometrien

Düsenkanal:	Breite: 40 µm	
	Länge: 120 µm	
Dämpfungskanal:	Breite: 50 µm	
	Länge: 380 µm	
Pumpkammer:	laterale Größe:	2 x 2 mm
	Tiefe: 55 µm	

Piezoelement: laterale Größe: 1,7 x 1,7 mm

Betriebsparameter

Impulsamplitude/-form: 10 V /Rechteck/Sägezahn
max. Tropfenfolgefrequenz: 3,7 kHz
Tropfengeschwindigkeit: 1,6 m/s

15.6 Dimensionierung, Gestaltung

Die Simulationsergebnisse lassen sich direkt im Design der Mikrostruktur umsetzen.

Für die konkrete Anwendung als Polymerdruckkopf war auf einige Besonderheiten gegenüber dem in Abschnitt 2 vorgestellten System zu achten. Die Kopplung von Mikrosystemen zur Peripherie spielte eine entscheidende Rolle im Entwicklungsprozeß. Bereits bei der Strukturgestaltung mußte diese Berücksichtigung stattfinden.
Wegen der aggressiven, zudem leicht flüchtigen Lösungsmittel war es notwendig, eine sichere, abgeschlossene Medienzuführung zu gewährleisten. Die Zuflußöffnung an der Stirnseite des Chips (siehe Abb.: 15.3) stellt sich als dafür ungeeignet heraus. Deshalb wurde, trotz der aufwendigeren Silizium-Technologie, eine Bodendurchführung in die Vorratskammer eingebracht (Abb.: 16.1). Hier kann eine Fluidkopplung mit flächiger Abdichtung sehr einfach realisiert werden.
Aus demselben Grund, der Aggressivität wurde der Aluminium-Layer durch eine Goldschicht ersetzt und die Elektrodenstruktur vergrößert.

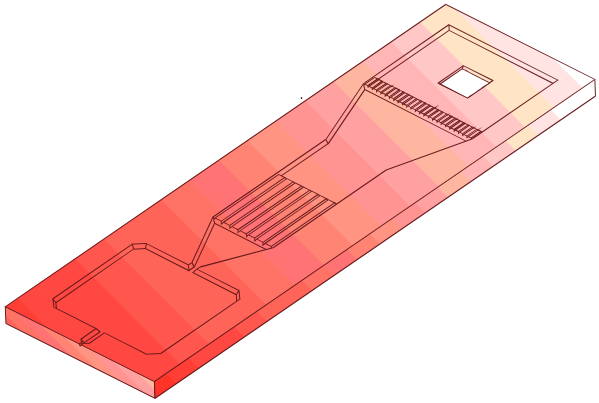


Abb.: 15.3: Medienzufluß von unten

Die Filterstruktur, bestehend aus einer Reihe sehr kurzer Kanäle wurde dem kleinsten im System vorherrschenden Kanalquerschnitt zugeordnet.

Desweiteren wurden Verbindungskanäle zwischen den Druckköpfen auf dem Si-Wafer vorgesehen. Sie sollten eine potentielle Flutung der Strukturen mit einer geeigneten Flüssigkeit vor dem Trennen des Wafers ermöglichen. Mit Hilfe dieser Maßnahme kann man das Verschließen von kleinen Kanälen (< 50 µm Breite) durch eindringenden Sägeschlamm einschränken.

Die bewährten Abmessungen des Chips (15 x 5 x 0.8 mm) konnten beibehalten werden, denn die Druckkammergröße als breitenbestimmendes Element hat sich nicht vergrößert.

AP 16 Realisierung

16.1 Herstellungstechnologie

Die planare, sehr einfache Konstruktion des Systems wird durch die Anwendung der Mikrostrukturtechnologie ermöglicht.
Die entworfene 2-dimensionale Struktur wird über eine Maske auf den Silizium-Wafer fotolithografisch übertragen.

In einem Schritt werden die fluidischen Kanäle sowie die Vorrats- und Druckkammer mittels eines naßchemischen anisotropen Ätzprozesses in das Silizium eingebracht. Die so entstande-

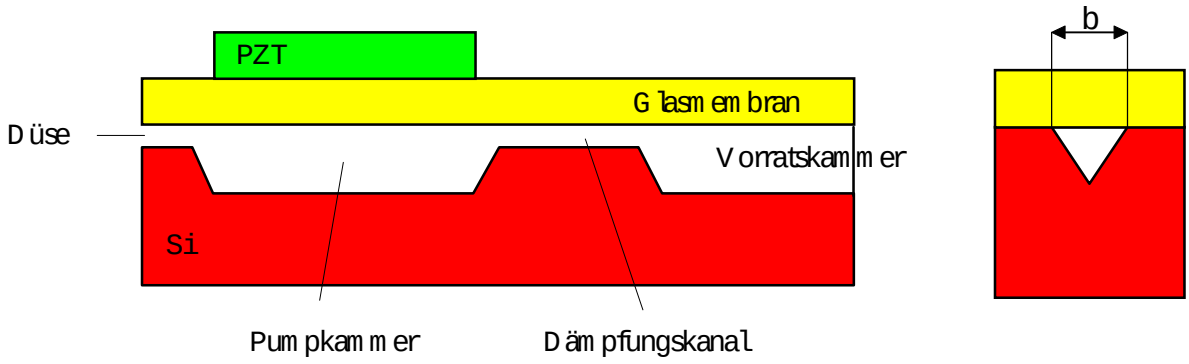


Abb. 16.1: Längsschnitt und Düsenquerschnitt

ne 3-dimensionale Geometrie zeichnet sich durch eine hohe Maßgenauigkeit im Mikrometerbereich aus. Auf diese Weise können bestimmte fluidische und mechanische Eigenschaften exakt reproduziert werden. Die dreieckigen Querschnitte der Dämpfungs- und Düsenkanäle (siehe Abb.: 41 rechts) werden durch die Kristallorientierung des verwendeten Siliziums hervorgerufen und sind bei der Dimensionierung zu berücksichtigen.

Auf einem Si-Wafer können eine Vielzahl von Chips angeordnet werden, woraus sich die Effektivität dieser Technologie begründet.
Eine ca. 150 mm dicke Glasfolie wird auf die Waferoberfläche gebondet und somit sind alle Mikrokanäle hermetisch verschlossen. .
Die Elektrodenstrukturierung erfolgt mittels Bedampfung von Aluminium auf der maskierten Glasoberfläche.
Erst beim Heraustrennen der Chips aus dem Waferverbund werden der Zulauf und die Düse geöffnet. Bei diesem Schritt wird außerdem die für die Funktion wichtige Düsenkanallänge hergestellt.
Zuletzt können die piezoelektrischen Plättchen montiert werden.

16.2 Layout-Entwurf

Zur Sicherstellung einer größtmöglichen ökonomischen, zeitlichen und wissenschaftlichen Effektivität wurden 5 Varianten aus den Basisdimensionen abgeleitet. Das Layout dieser Varianten V1 bis V5 ist in Abb.: 16.2 dargestellt. Die Strukturen unterscheiden sich in der Düsengestaltung, wobei Breite und Länge des Düsenkanals konstant bleiben. Im unteren Teil der Abbildung sind die jeweiligen Kanalformen vergrößert gezeichnet. Hier erkennt man auch die Kompensationsstrukturen an konvexen Maskenecken, welche während der Si-Ätzung verschwinden.

Im Bereich der Düse wurde in der Gold-Metallisierung ein Fenster eingefügt, durch das die Vorgänge bei der Flutung und im Betrieb beobachtet werden können. Das ist besonders interessant hinsichtlich möglicher Luftansaugung und Gasblasenakkumulation.

Die verlängerten Düsenvorkammern der Varianten V3 bis V5 erschienen vorteilhaft bezüglich des größeren Abstandes des Antriebselementes vom Punkt der Tropfengeneration. Bei der Dosierung elektrisch leitfähiger Medien wurden in der Vergangenheit bereits Zerstörungen der Piezo-Ansteuerelektroden als Folge von Kurzschlüssen festgestellt.

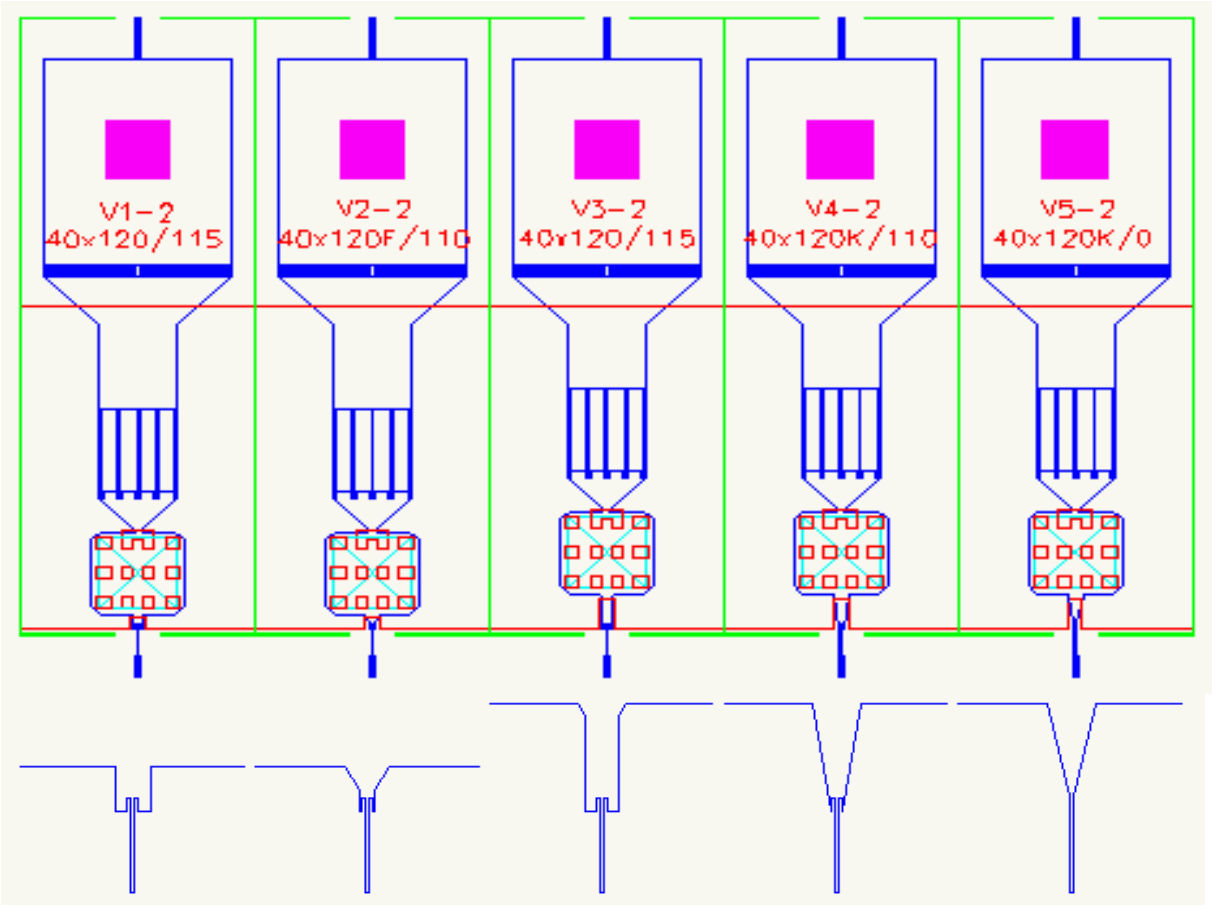


Abb. 16.2: Variantenvielfalt des Druckkopfes

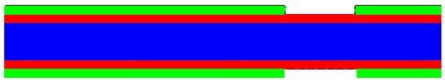
Die Vorkammer muß gegenüber der Düse einen wesentlich größeren fluidischen Durchmesser aufweisen, um ihren Systemeinfluß vernachlässigen zu können.

Generell wurden die Strukturen bevorzugt, die einen ausgeprägt scharfen Übergang von der Düsenvorkammer in den eigentlichen Düsenkanal aufweisen (siehe V1 bis V4). Auf diese Weise läßt sich ein symmetrischer Einlauf und eine genau definierte Düsenlänge erzwingen. Weiterhin ist eine derartige Geometrie mit der angewandten Si-Ätztechnik zu begründen. Parallele Kanalwände besitzen eine sehr glatte Oberfläche im Vergleich zu konischen Formen. Gerade im Mikrobereich wirken sich Wandrauhigkeiten stark auf den fluidischen Widerstand aus. Andererseits besteht an solchen Stellen die Gefahr der Turbulenzbildung und damit von undefinierten Strömungsvektoren, Energieverlusten, Kavitation.
Mit Variante 5 wurde zugunsten der Vermeidung von negativen Turbulenzursachen ein stetiger Übergang geschaffen. Gleichzeitig provoziert man damit eine hohe Wandrauhigkeit.
Einen Kompromiß stellt Variante 4 dar. Das Layout wurde mittels CAD-Software entworfen. Daraus entstanden 3 Masken für die Lithografie.

I) Struktur Zuflußöffnug
II) Struktur Fluidsystem
III) Struktur Metallelektrode

Die Anzahl und Reihenfolge der Masken richtete sich nach dem erarbeiteten Technologieablauf. Auf einem 4-Zoll-Si-Wafer wurden von jeder Variante 16 Einzelköpfe plaziert.

16.3 Technologieablauf

Nr.: 1.	*Prozeß:* **Erstreinigung**	*Abb.d:16.1*
Nr.: 2.	*Prozess:* **Oxidation**	*Abb.:16.2*
Parameter:	Schichtdicke: > 1400 nm	
Nr.: 3.	*Prozess:* **Lithografie 1**	
Parameter:	Maske: Löcher -W1V1R1-TUI-MST Standardprozess Vorderseite; Top-Justierung mit Flatjustierung	
Nr.: 4.	*Prozess:* **Lithografie 2**	*Abb:16.3* 
Parameter:	Maske: Löcher-W1V1R1-TUI-MST (Löcher) Standardprozess Rückseite; Bottom-Justierung	
Nr.: 5.	*Prozess:* **Struktur. Oxid**	*Abb.: 16.4*
Parameter:	Nasschemisch, Standardoxidätzer, beidseitig, vollständig Lackstrippen: Azeton, Schleudern	

Nr.: 6.	*Prozess:* **Strukturierung Si**	*Abb.: 16.5*
Parameter:	Ätzer: KOH 25%ig, T=90°C, Ätztiefe: 230-240 µm, beidseitig Spülen: t= 20min, Schleudern	
Nr.: 7.	*Prozess:* **Tempern**	
Parameter:	700°C, 1h	
Nr.: 8.	*Prozess:* **Belacken**	*Abb.: 16.6*
Parameter:	Standardprozess für Dicklack, Rückseite Dicklack AZ , im Stand auftragen, Postbake im Ofen	
Nr.: 9.	*Prozess:* **Lithografie 3**	*Abb.: 16.7*
Parameter:	Maske: PDK1-W1V-8.99-TUI-MST (Struktur) Standardprozess Vorderseite, Top-Justierung	

Nr.: 10.	*Prozess:* **Struktur. Oxid**	*Abb.:16.8:*
Parameter:	Nasschemisch, Standardoxidätzer HF, Vorderseite, vollständig Lackstrippen: Azeton	
Lfd. Nr.: 11.	Prozess: **Strukturierung Si**	*Abb.:16.9*
Parameter:	Ätzer: KOH 40%ig, T=90°C, Ätztiefe: 40 µm Spülen: t= 20min, Schleudern	
Lfd. Nr.: 12.	*Prozess:* **Entfernen Oxid**	*Abb.:16.10:*
Parameter:	Nasschemisch, Standardoxidätzer, beidseitig, vollständig	
Lfd. Nr.: 13.	*Prozess:* **Anod. Bonden**	*Abb.:16.11*
Parameter:	Glaswafer auf strukturierte Seite von Si: Horizontalboder, T=420°C, U=1100V	
Nr.: 14.	*Prozess:* **Lithographie 4**	*Abb.:16.12*
Parameter:	Maske: PDK1-W2V-8.99-TUI-MST (Glaskontakt) Standardprozess Vorderseite, Top-Justierung	
Nr.: 15.	Prozess: **Metallisierung**	*Abb.: 16.13*
Parameter:	Therm. Bedampfung auf Glas: Cr 20 nm + Au 150...200 nm; T=100°C Lift-Off: Azeton+mechanisch	
Nr.: 16.	Prozess: **Wafertrennen**	*Abb.:16.14*
Parameter:	Folie: azetonlöslich, beidseitig, Si-Blatt: 30 µm dick, gedresst	
Nr.: 17.	Prozess: **Piezomontage**	*Abb.:16.15*
Parameter:	„Polytec“ 2-Komponenten-Kleber: T=110 °C, t=10 min,	

AP 17 Charakterisierung

Die Umgebungsbedingungen beim Betrieb des Versuchsmusters ergaben sich zum Einen aus der Zusammensetzung der Polymerlösung, zum Anderen aus der Versuchsanordnung.
Gemäß Abb.: 17.1 wird ein dementsprechendes Bauteil konstruiert. Die Gehäuseteile bestehen aus chemisch inertem PTFE. Der Bodeneinlaß des Druckkopfes wurde mittels eines O-Ringes aus Kalrez (inertes Spezialelastomer) abgedichtet. Ein Distanzstück, mit dem Toleranzen ausgeglichen werden, drückt den Mikrochip auf den Dichtring. Im Oberteil des Konnektors befinden sich 2 vergoldete Federkontaktstifte, die den elektrischen Kontakt zur Unter- und Oberelektrode des Piezoelementes herstellen. Im Unterteil sind Bohrungen für die Montage des Konnektors an beliebige Geräte oder Vorrichtungen. An der Rückseite befindet sich der Medienanschluß. Dort sorgt eine relativ große Bohrung für einen zu Testzwecken ausreichenden Vorrat an Flüssigkeit.

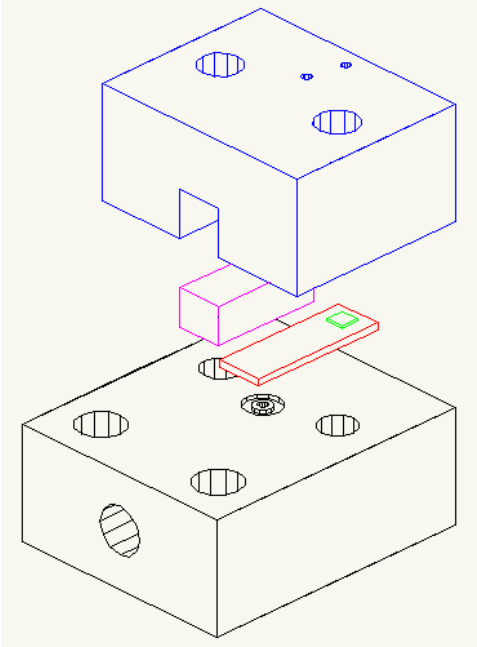


Abb. 17.1: Fluidkonnektor

Wichtige Maßgabe bei der Konstruktion war die Möglichkeit der schnellen und sicheren Austauschbarkeit verschiedener Varianten von Druckköpfen. Das empfindliche Mikrosystem konnte mit Hilfe des Konnektors gefahrlos gehandelt und betrieben werden.

17.1 Funktionstest

Die unterschiedlichen Varianten sind einem Funktionstest unterzogen worden. Abb.: 17.2 zeigt den dazu verwendeten Aufbau. Diese technische Methode zur optischen Charakterisierung der Arbeitsweise eines Druckkopfes nutzt einen Stroposkobblitz, um die dynamischen Vorgänge der Tropfenbildung "einzufrieren".
Folgende Eigenschaften lassen sich mit der Methode ermitteln bzw. beurteilen.

- Tropfengröße
- Tropfenfluggeschwindigkeit
- Grenzfrequenz
- Bildung von Satellitentropfen
- Luftansaugung
- Einfluß des Flüssigkeitsmeniskus'
- Qualität des Tropfenabrisses (Einflußfaktoren)

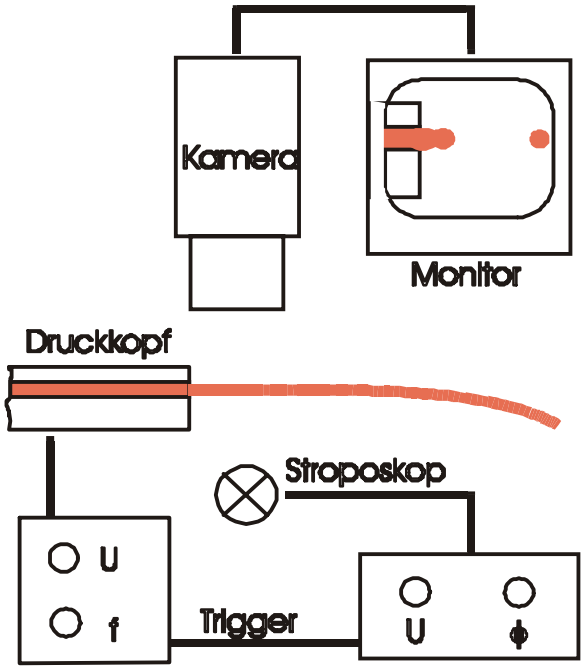


Abb.: 17.2: Testaufbau

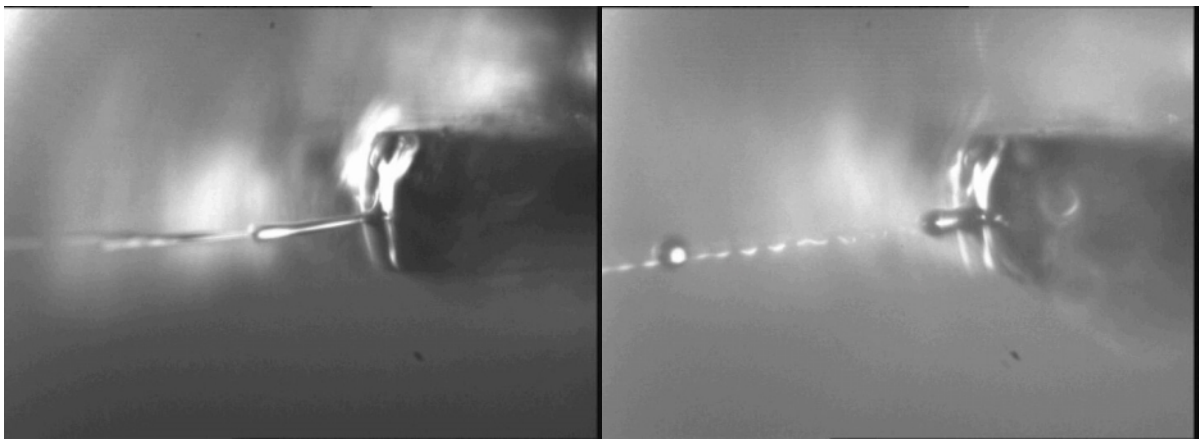


Abb. 17.3 und 17.4: stroboskopische Aufnahmen der Tropfenbildung bei verschiedenen Varianten

17.2. Systembewertung

Die einzelnen Varianten sind in den Fluidkonnektor eingespannt und zunächst mit reinem Toluol geflutet worden. Die Steuerspannung wurde langsam erhöht, bis ein Tropfenausstoß einsetzte. Ein rechteckiger Spannungsimpuls ab ca. 40 V setzte die Tropfengeneration bei allen Varianten in Gang.

- Der Tropfendurchmesser entsprach erwartungsgemäß einem Wert von etwa 40µm.
- Die Fluggeschwindigkeit der freien Tropfen betrug je nach Spannungsamplitude zwischen 1,8 und 2,5 m/s.
- Bis zu einer Tropfenfrequenz von 10 kHz war ein stabiler Betrieb möglich.
- Bei allen Varianten wurde ein Satellitentropfen von etwa 10-20µm Durchmesser beobachtet.
- Die Varianten V1 bis V3 neigten verstärkt zum Einsaugen von Luft durch die Düse. Bei Variante V2 führte dies nach kurzer Zeit zum Ausfall, da sich Luftblasen in der Düsenvorkammer akkumulierten.
- Der Meniskus hatte eine vergleichsweise geringe, konstante laterale Ausdehnung um die Düse, was auf die hohe Flüchtigkeit des Mediums zurückzuführen war. Er hatte daher keinen störenden Einfluß auf den Tropfenabriß.

17.3 Erste Druckversuche

Um Einschätzen zu können, wie sich die Polymertropfen beim Auftreffen auf das Substrat verhalten und wie der Schichtaufbau erfolgt, welche Schichtdicken sich einstellen und wie sich unterschiedliche Benetzung auswirkt, wurde als nächstes 2,5%ige PATAC-Lösung in Toluol vorbereitet.

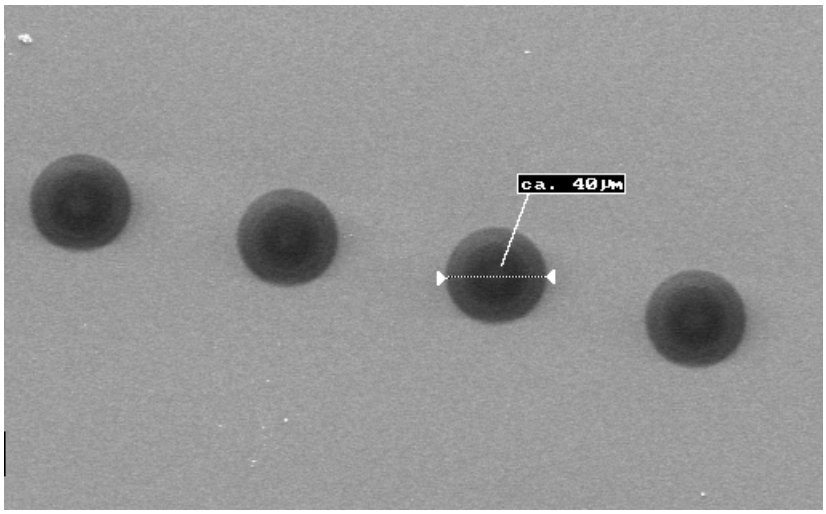


Abb.: 17.5 einzelne Druck-Tropfen

Diese Zusammensetzung setzt das TITK standardmäßig bei der subtraktiven Strukturierung ein, somit boten sich beste Vergleichsmöglichkeiten.

Als Substrate dienten Mikroskopier-Objektträger, die einer speziellen Reinigungsprozedur unter-zogen worden.
Bei unterschiedlichen Tropfenfrequenzen wurden die Objektträger vor dem Druckkopf manuell im Abstand von ca. 1 mm entlang geführt.

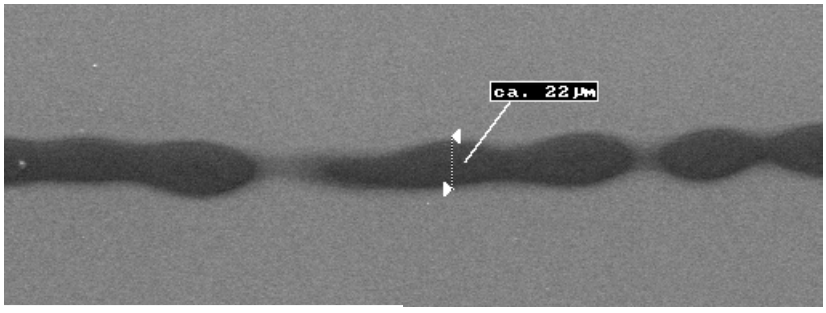


Abb. 17.6: Tropfenspuren

Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 17.5 bis 17.7 dokumentiert. Die Aufnahmen entstanden mit einem Rasterelektronenmikroskop bei 400facher Vergrößerung.
Abb.: 17.6 enthält gedruckte Polymerspuren, wobei die Tropfenfrequenz stetig gesteigert wurde.
Die Einzeltropfen bildeten kreisrunde Flecken identischer Größe. Die Flecken zeichneten sich durch einen hohen Kantenkontrast aus. Der Fleckendurchmesser entsprach im Wesentlichen dem Tropfendurchmesser. Das weist darauf hin, daß das Lösungsmittel unmittelbar nach dem Auftreffen verdunstet.
Abb.: 17.7 stellt Flecken im Querschnitt dar. Hier bestätigt sich eine harte Begrenzung der Einzelflecken. Es wird auch deutlich, daß die Oberflächenrauheit des getrockneten Polymers von der Schichtdicke abhängt, welche zum Rand hin abnimmt. Die mittlere Schichtdicke beträgt etwa 1 µm.

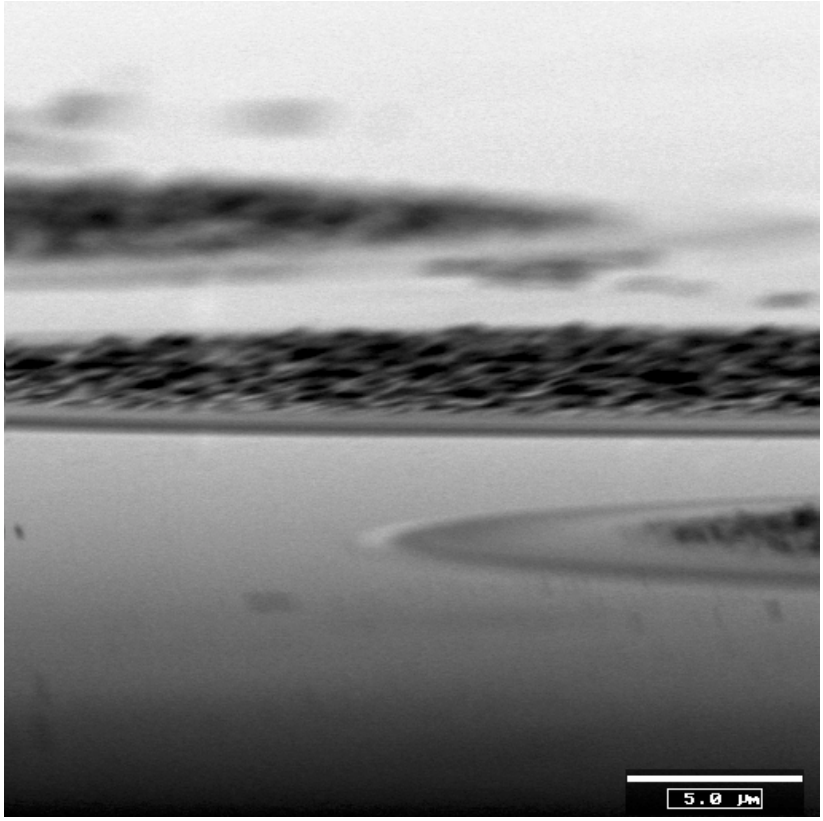


Abb. 17.7: Seitenansicht

Die Auswirkungen derartiger Oberflächen- und Kantenbeschaffenheiten sowie Schichtdickenschwankungen auf die Zielparameter der Polymerleiter sind teils vom Projektpartner TITK Rudolstadt untersucht und im Komplex III dargestellt worden.

17.4 Die Optimierung

Aus den Ergebnissen der Funktionstests der Druckköpfe ergab sich die Notwendigkeit einer Optimierung der Funktion.
Besonders das Vorhandensein von Satellitentropfen beeinträchtigt die Funktion und Zuverlässigkeit. Der Vergleich der Stroboskopaufnahmen mit der analytischen Simulation deckt

eine wahrscheinliche Ursache auf. Es wurde zu viel Volumen ausgestoßen. Dies kann wiederum an geometrischen oder dynamischen Fehlern im Mikrosystem liegen.
Die nächste Generation von optimierten Druckköpfen sollte ein verändertes Layout besitzen. Der Antrieb ist zu verkleinern, um die Pumpleistung zu reduzieren.

Weiterhin konnte anhand der Testergebnisse aus den 5 Düsenvarianten die Form V5-2 (siehe Abb.: 16.2) als Günstigste festgelegt werden. Diese wurde im optimierten Layout verwendet, wobei 5 neue Varianten V6-V10 mit verschiedenen Düseneinlauflängen und Kammergrößen festgelegt wurden.

Da Toluol das Epoxid anlöst verwendete man für die Montage des Piezoplättchens den stabileren Klebstoff Polytek.

Sobald die Tropfen enger lagen und die Flecken verliefen, verringerte sich die Bahnbreite. Das Verlaufen war ungleichmäßig und hatte eine starke Kantenwelligkeit zur Folge.
Erst bei einer vollständigen Aneinanderreihung der Tropfen reduzierten sich die Einschnürungen. Eine glatte bzw. steile Leiterbahnkante war jedoch nicht zu realisieren, wie die Unschärfen im unteren Teil von Abb.: 17.8 zeigen.

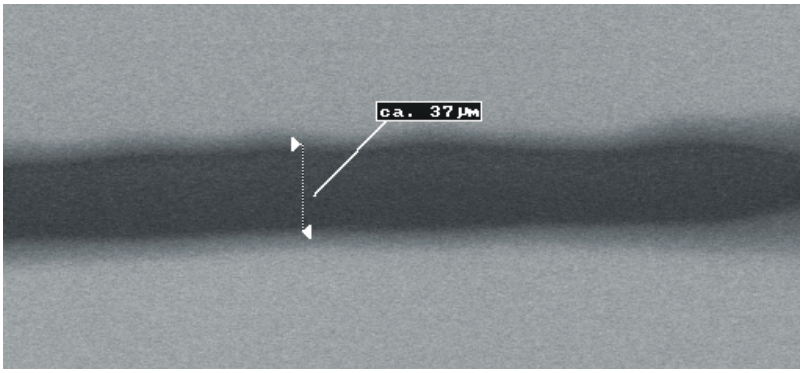
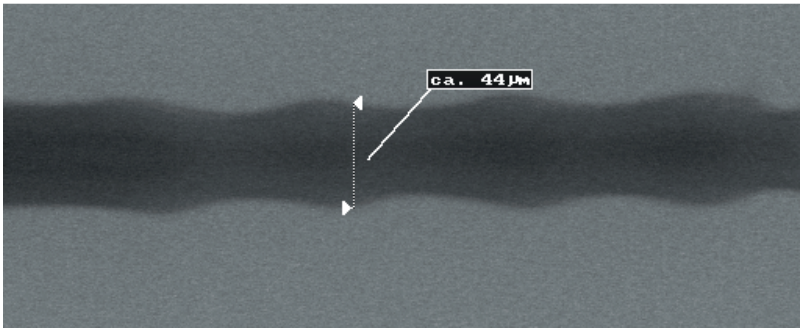


Abb. 17.8: Leiterbahnen nach der Optimierung



Die Ursache hierfür wird in den Benetzungseigenschaften des Substrates gesehen. Die größere Menge an Flüssigkeit bei höherer Tropfendichte verzögert das Verdunsten des Lösungsmittels, wodurch die Randbereiche der Spur stärker verlaufen. Die Frage der Benetzung am Substrat wird bei der Entwicklung dieser Drucktechnik eine entscheidende Rolle spielen.

Nach der Realisierung der optimierten Dosierköpfe und Charakterisierung durch oben beschriebene Tests hat sich gezeigt, daß bei Variante V8 mit Kammergröße 1.7 mm, Antriebsgröße 1.5 mm und Düsengeometrie 40x120 µm eine deutliche Verbesserung erreicht werden konnte. Weiterhin wurde die Düsenlänge während des Versuchsverlauf um 30 µm verkürzt, was zu einer Erniedrigung der Satellitentropfenbildung führte. Daraus resultierte eine höhere Zuverlässigkeit.
Folgende Parameter wurde nach der Optimierung für Variante V8 / 40x120 µm gemessen:

- Der Tropfendurchmesser liegt bei etwa 40µm.
- Die Fluggeschwindigkeit nach Spannungsamplitude zwischen 1,9 und 2,8 m/s.
- Bis zu einer Tropfenfrequenz von 5 kHz
- Es bilden sich weitere Satellitentropfen von etwa 10-20 µm Durchmesser.
- Bei einem bestimmten Amplitudenbereich von ca. 38-39 V lassen sich die Satellitentropfen vermeiden oder treten sehr selten auf. Diese „ideale“ Amplitude ist für einen

dauerhaften Betrieb nur mit großer Aufwendung einstellbar, weil die kleinste Veränderung der fluidischen Verhältnisse an der Düse, durch Verschmutzung oder Flüssigkeitseinlagerung verursacht, eine ziemlich radikale Änderung der Amplitude bewirkt.

17.5 Versuchsaufbau

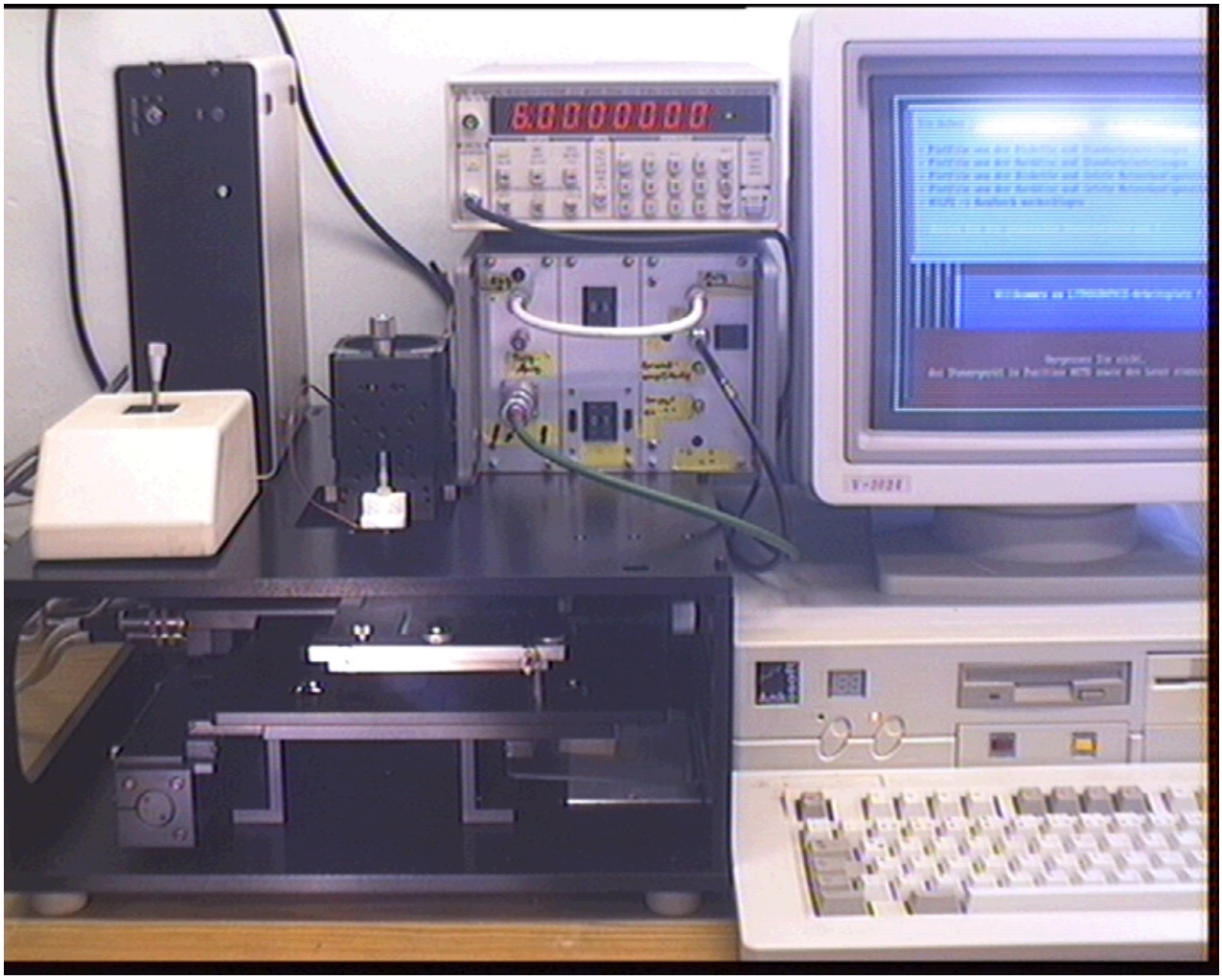


Abb. 17.9: Scantisch mit Steuerungen

Das Schreiben von Feinstleiterbahnen, welche die Anforderungen erfüllen, setzt einen Linearantrieb mit hoher Führungs- und Positioniergenauigkeit voraus. Für die gezeigten optimierten Leiterbahnen wird die nachfolgend beschriebene Plotvorrichtung verwendet.

Hardware:	x-y-Positioniertisch mit SM-Steuerung	
	Stellweg:	100 mm x 100 mm
	Auflösung:	1 µm
	Geschwindigkeit:	0...32 mm/s
Software:	Koordinatensteuerung aus Plot-Dateien beliebiger CAD-Vorlagen	

Ein Problem, das beim Druck von beliebigen Strukturgeometrien auftritt, ist die Geschwindigkeitsmodulation der Druckfrequenz. Das heißt, daß die Tropfenfolgefrequenz an die Vorschubgeschwindigkeit des Plotters angepaßt werden muß, um eine gleichmäßige Leiterbahnbreite auch bei Richtungswechsel des Scantisches zu gewährleisten. Das Problem ist nur durch einen elektronischen Eingriff in die Tischsteuerung und eine zusätzliche mathematische bzw. soft-

waremäßige Datenverarbeitung zu lösen. Für erste Druckversuche kann auf diese aufwendige Operation verzichtet werden. Zum Feststellen der wichtigsten Eigenschaften der Leiterzüge bezüglich Form und Leitfähigkeit sind geradlinige Bahnen ausreichend. Diese können mit konstanter Tischgeschwindigkeit gedruckt werden.

Die kontinuierliche Medienzufuhr wird über einen Standard-Luer-Verbinder an der Rückseite des Fluidkonnektors und einem PTFE-Schlauch realisiert, welcher die Polymerlösung aus einem Vorratsbehälter entnimmt.
Ein solcher Behälter wurde zusammen mit dem Fluidkonnektor an dem X-Y-Plotter des Projektpartners TITK Rudolstadt installiert. Zur Distanzanpassung brachte man eine Z-Verstellung zwischen Druckkopf und Substrat an.
Der Behälter mußte zur Umgebung abgedichtet werden, wegen der schnellen Verdunstung von Toluol. Daraus erwuchs das Problem des statischen Druckes. Wie in Abschnitt 2.3 erwähnt, sollte das Medium nicht unter Druck stehen. In der Tintendrucktechnik werden Höhenunterschiede zwischen Kopf und Vorratstank üblicherweise durch angepaßte Kapillarsysteme im Tank kompensiert. Das war hier nicht möglich, daher wurde der Tank auf gleichem Niveau zum Druckkopf an der Vorrichtung befestigt.
Desweiteren wurde ein Gerät zur elektrischen Ansteuerung des Druckkopfes mit den entsprechenden Parametern hergestellt und dem TITK für die dortigen Druckversuche zur Verfügung gestellt.

Komplex V : Anpassung des DOD-Verfahrens zum Drucken von leitfähigen Dispersionen und von Lötstoppmasken bzw. Isolierschichten sowie Bemerkungen zur Technik des kontinuierlichen Feinstleiterdrucks, (Continious-Jet-Prinzip)

Die in Komplex V vorgeplante erweiterte Adaptation des Systems auf kontinuierliches Drucken fand keine Anwendung bei den Leiterbahnen. Die Adaptation war nicht notwendig, weil das Drop-on-Demand Drucken eine ausreichende Qualität geliefert hat. Mit der Tropfenfrequenz bis ca. 5 kHz lassen sich problemlos die geforderten Druckgeschwindigkeiten erreichen und bei optimaler Anpassung der Plotvorrichtung an die Tropfenfrequenz werden bei Leiterbahnen die unerwünschten Unebenheiten unter die akzeptable Grenze minimiert.

Einen weiteren Grund für das Aussetzen des geplanten kontinuierlichen Druckes stellt das Ausscheiden des Partners Technofinish aus dem Projekt aufgrund der Insolvenz dar. Als neues Mitglied beteiligte sich der Industriepartner LPKF Motion and Control GmbH aus Suhl. In gemeinsamer Beratung mit allen Partnern wurde Komplex V in zwei wesentliche Arbeitspakete neu unterteilt, für die folgende neue Aufgaben und Forderungen definiert wurden:

- AP 18 Anpassung des DOD- Verfahrens an das leitfähige Polymer BAYTRON.

  Im Rahmen dieser Aufgabe waren die AP 15 und 16 von Komplex IV für ein neu vorbereitetes Medium nochmals durchzuführen. Anhand der höheren Viskosität und dem thixotropen Verhalten der Polymerlösung waren auch die weiter beschriebenen Optimierungsprozesse durchzuführen.

- AP 19 Drucken von Isolationsschichten auf elektrisch leitende Strukturen.

  Die Forderungen und Teilaufgaben in dieser Arbeitsetappe wurden von dem Partner LPKF formuliert. Der industrielle Ansatz des Druckverfahrens besteht im Drucken der Lötstoppmasken auf mit Kupfer beschichtete Platinen. Als Medium wird in diesem Fall ein verdünnter Lötstopplack benutzt. Da dieses Medium „extreme“ fluidische Eigenschaften besitzt, wurden von der TU-Ilmenau Entwicklungsrichtungen vorgeschlagen, die die Möglichkeiten und Realisierbarkeit des reproduzierbaren Druckens von Lötstopplacken deutlich machen sollen.

AP 18 Anpassung des Druckkopfes an die Polymersuspension BAYTRON

Die oben beschriebenen Entwicklungs-, Optimierungs- und Realisierungsprozesse sowie Charakterisierung und Testversuche wurden ausschließlich mit der Polymerlösung PATAC durchgeführt. Aufgrund der besseren Leitfähigkeit wurde im Laufe des Projektes von TITK die neu entwickelte Polymerlösung BAYTRON (verdünnt mit 15% Isopropanol bzw. 50% Glycerin) bevorzugt. Es wurden vom TITK mehrere Varianten mit verschiedenen Lösungsmitteln vorbereitet, charakterisiert und der TU Ilmenau für weitere Druckversuche zur Verfügung gestellt. (siehe Komplex 3).

Obwohl die neuen Polymerlösungen sehr große Unterschiede in den fluidischen Eigenschaften und im Druckverhalten im Vergleich zum PATAC aufwiesen, wurden im ersten Schritt Vorversuche des Druckens mit allen entwickelten Druckkopf-Varianten V1-V10 durchgeführt. Die verwendeten Köpfe funktionierten nicht reproduzierbar, also mit BAYTRON nicht optimal.

Die Gründe liegen vor allem in der höheren Viskosität von mehr als 45 mPas (20°C), die einen höheren fluidischen Widerstand verursacht. Das gelieferte BAYTRON ist eine Suspension aus newtonscher Flüssigkeit und kleinen Partikeln bis 500 nm Größe, die ein nichtnewtonsches Verhalten der gesamten Lösung verursachen. Weil es sich um eine neue Zusammensetzung von BAYTRON handelt, stehen keine Daten über ein mögliches thixotropes Verhalten zur Verfügung und können im theoretischem Modell nicht berücksichtigt werden. Das Verhalten dieser Partikel führt zur erschwerten Erzeugung erster Tropfen nach dem Einschalten des Druckkopfes und kann Verstopfungen an der Düse hervorrufen, die Einfluß auf die Bildung der Satellitentropfen während des Betriebes nehmen.

18.1 Optimierung

Bei der Optimierung der Strukturform der Pumpen wurde dieselbe Vorgehensweise wie bei PATAC durchgeführt. Aufgrund der fluidischen Eigenschaften der BAYTRON-Lösungen wurden zusätzliche Optimierungsschritte nötig, mit deren Hilfe man die Lösungsviskosität reduzieren und die Partikelgröße begrenzen konnte. Folgende Optimierungsmaßnahmen wurden mit dem Projektpartner TITK geplant.

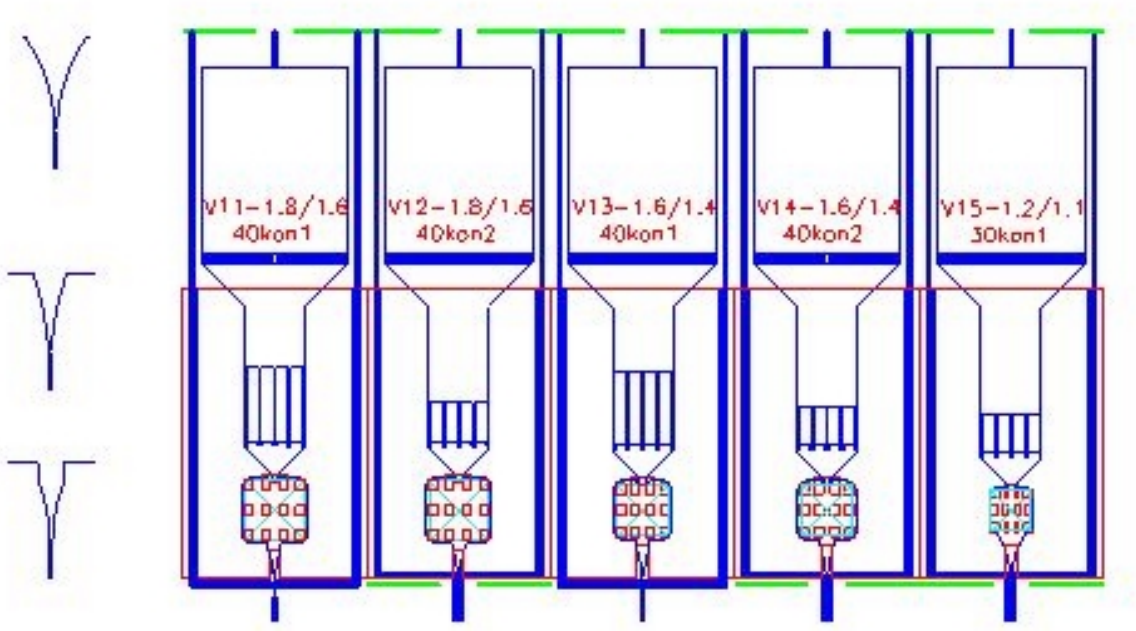


Abb.: 18.1 angepaßte Varianten

- Weitere Optimierung der Pumpenform.

Die entwickelten Varianten sind in Abb. 18.1 dokumentiert. Ausgangspunkt war die ursprüngliche Pumpenform mit optimierter Antriebs- und Kammergröße (siehe Komplex IV, Simulation). Bei Einhaltung der geforderten Tropfengröße und daraus resultierenden Düsendurchmessern war es notwendig die Form des Düsenzulaufs zu verändern. Auf der linken Seite des Bildes sind drei verschiedene konische Formen gezeigt. Weitere Optimierungen erfolgen durch Verkürzen des Zulaufswiderstandes, was ein schnelleres Nachfließen der Flüssigkeit und höhere Druckfrequenzen ermöglicht.

- Die Filtration der Lösungen durch einen 200 nm großen Filter begrenzte die Partikelgröße, wodurch sich das Verhalten der Flüssigkeit an das newtonsche Model annähert.

- Verwendung neuer BAYTRON- Lösungen mit reduzierten Viskositäten und erhöhten Benetzungsspannungen gegenüber dem bedrucktem Substrat.

Es wurde eine breite Variantenvielfalt der verschiedenen Lösungen vom TITK vorbereitet und in Zusammenarbeit mit der TU Ilmenau getestet. Die Testergebnisse sind ausführlich in Komplex III dokumentiert

- Heizung des Mediums.

Für die Heizung wurde ein neuer Pumpenkonnektor aus Aluminium konstruiert. (siehe Abb. 18.2). Das Aluminium besitzt eine gute Wärmeleitfähigkeit sowie eine gute chemische Beständigkeit. Die Wärmequelle ist durch den an der Seite angeschraubte Heizstab mit Temperatursteuerung realisiert (Pfeil). Für gute Handhabbarkeit wurde die Befestigung der Pumpe mit einem Federelement realisiert. Dadurch wird die Pumpe auf den Konnektor aufgepreßt und erhält einen guten Wärmeübergang.

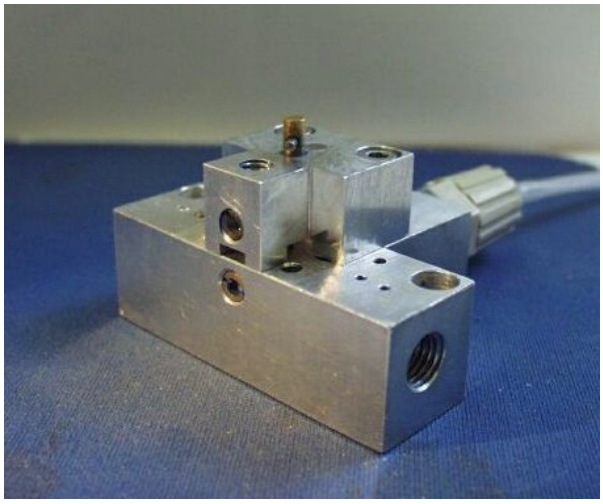


Abb. 18.2: Konnektor für Temperaturversuche

18.2 Optimierung der Satellitentropfenbildung mit CFDRC Software.

Die Satellitentropfenbildung war während der Vorversuchsphase der am häufigsten zu beobachtende Effekt im Düsenbereich. Diese Erscheinung zeigt sich trotz Verkleinerung der Membran und des Antriebes. Die eventuelle Ursache des Satellitenstrahls liegt zum Einen in der Dynamik des Druckaufbaus in der Kammer aufgrund des Antriebsimpulses, zum Anderen an der unsymmetrischen dreiecksförmigen Geometrie der Düse und nicht zuletzt an der Anlagerung der ausgestoßene Flüssigkeit an der Stirnfläche der Pumpe.

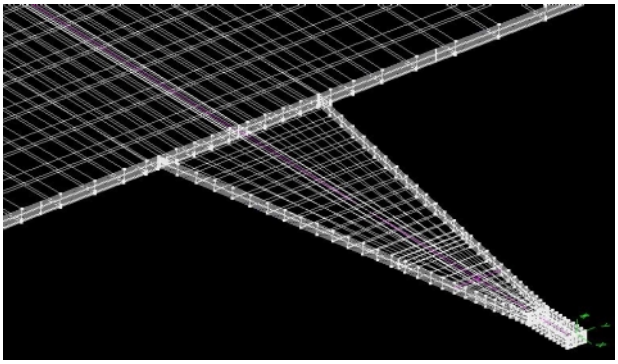


Abb.: 18.3 Softwaresimulation

Mit dem an der TU Ilmenau selbstentwickelten analytischen Simulationsverfahren zur Berechnung der strömungsmechanischen Parameter der Mikropumpe lassen sich die Druckverhältnisse und Geschwindigkeitsverteilung in der Pumpe gut berechnen, allerdings sind die Aussagen bezüglich der Tropfenbildung nur auf das ausgestoßene Volumen und die Geschwindigkeit am Düsenrand begrenzt. Deshalb wurde eine neue Software der Firma CFD Research and Consulting zur Entwicklung eines FEM-Modelles verwendet.

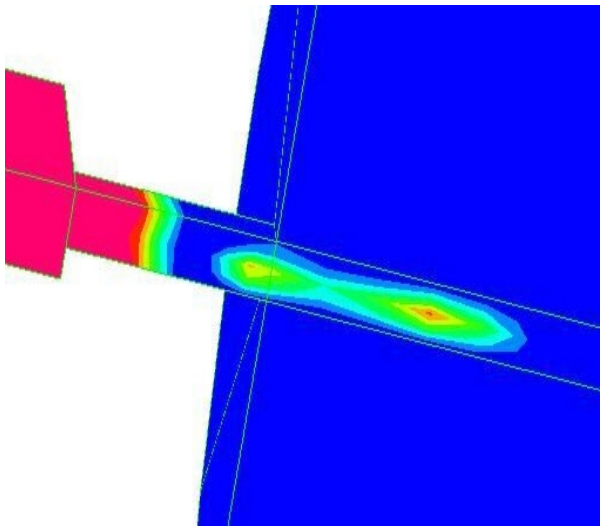
Die Software besteht aus drei verschiedenen Modulen: GEOM, ACE und VIEW. Das GEOM Modul ist ähnlich dem herkömmlichen CAD Programm und dient zur Herstellung der geometrischen Form des Models, Vernetzung und Definieren der mit der Gestalt verbundenen Randbedingungen wie Zufluß, Ausfluß und Symmetrieebenen. ACE ist ein Solver- Modul. Nach dem Einlesen der vernetzten Geometrie aus dem GEOM- Modul und Festlegen der fluidischen und rechnerischen Randbedingungen (Dichte, Viskosität, Position des Meniskus, Berechnungsmethode, usw..) werden mit Hilfe der Navier-Stokes-Gesetze Energie und Maße, sowie Gleichgewichtsgleichungen der Strömungsparameter (Druck, Geschwindigkeit) berechnet. Die Berechnung wird zusätzlich in VIEW – Modul grafisch oder vektoriell dargestellt und ausgewertet.
Die verwendete Version von CFDRC besitzt zwei zusätzliche Optionen, die die Tropfenmodellierung bei Mikropumpen ermöglichen und bessere Ergebnisse gewinnen lassen. VOF (Free Volume Surface) Option erlaubt die Berechnung und Darstellung der fliegenden Tropfen mit Berücksichtigung der Einflüsse von Oberflächen-, Benetzungspannung, Kapillarität und Marangoni Effekte. Für Herstellung und Vernetzung von vereinfachten Modellen wurde die MIKROMESH- Option verwendet. Diese ermöglicht eine zeitgünstige Vernetzung der mikrotechnischer Komponenten.

Es wurde ein Model mit folgenden Parametern vorbereitet:

Geometrie:	Version der Pumpe	V13/ 1.7, 1.5
	Strukturierte Vernetzung mit	10070 Knoten
		7330 Elementen
Flüssigkeitsdaten:	dynamische Viskosität	23 mPas
	Dichte	1,2 g/mm3
	Öberflächenspannung	40 Nm
	Benetzungswinkel	15°

Berechnungseinstellungen:
Transiente Simulation
Upwind spatial Solver
100 Iteration pro Schritt

In Rahmen dieser Berechnung wurden die Flüssigkeitseigenschaften und geometrischen Daten festgehalten, wobei nur die Impulsform geändert wurde. Ausgangspunkt ist ein Rechteckimpuls. Die Tropfenfrequenz von 500 Hz und Antriebsspannung von 95 V übernimmt man von den praktischen Versuchen, wobei während der Optimierung die Zeitkonstanten und die Neigung der steigende und fallende Flanke geändert worden waren. Der Einfluß dieser Parameter läßt sich in VIEW optisch gut bewerten. Das Beispiel von der Tropfenbildung mit und ohne Satellitentropfen ist in den folgenden Bildern dargestellt.



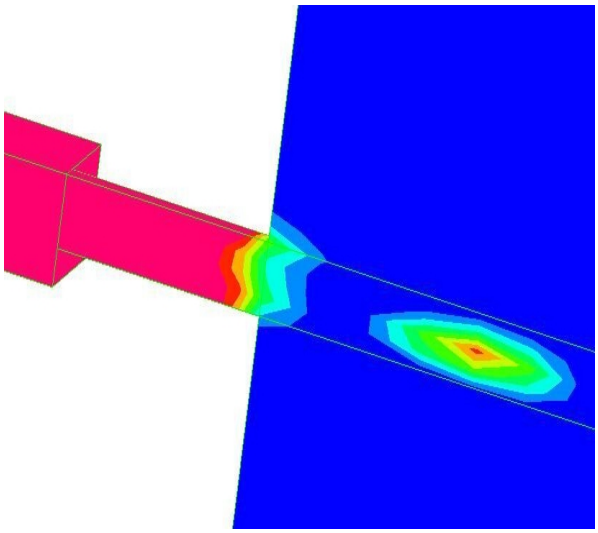


Abb. 18.4 und 18.5 : Tropfenbildung bei verschiedenen Antriebsimpulsen

Aufgrund dieser Vereinfachungen findet man keine komplette Übereinstimmung mit realen Werten. Trotzdem lassen sich die Tendenzen für die Impulsoptimierung erkennen und Veränderungen für den Antriebsimpuls können abgeleitet werden. Auf Abb. 18.6 ist eine optimierte Form des Antriebsimpulses zu sehen. Aus der Simulation läßt sich ableiten, daß die steigende Flanke idealerweise eine senkrechte Richtung haben müsste, um den Förderdruck schneller aufzubauen. Der Impuls sollte dann für Zeit T = 0,12 ms (für angewendete BAYTRON Werte) auf der maximaler Amplitude U verweilen bis sich der aufgebaute Druck in bewegte Tropfen umwandelt. Die fallende Flanke darf nur allmählich abnehmen (ca. 2 ms) um das Nachfließen der Flüssigkeit durch kapillarische Kräfte zu ermöglichen und so das Ansaugen von Luft durch die Düse in die Kammer zu verhindern.

18.3 Charakterisierung und Testversuche

Mit den oben beschriebenen Optimierungsmaßnahmen wurden fortlaufend eine Reihe von Tests durchgeführt. Aus den vorbereiten Lösungen vorangegangener Benetzungstests fiel die Wahl auf die Polymerlösungen BAYTRON PH + 50% Ethandiol und BAYTRON P + 15% Isopropanol aufgrund der besten Konturenbildung und geeigneten leitfähigen und fluidischen Eigenschaften für die Versuche mit neuer Pumpengestalt. Nach dem Drucktest und der stroboskopischen Charakterisierung führte die Auswertung der Pumpenvariante V 12/1.8 ;1.5 zu einer optimalen Lösung.

Abb. 58 Antriebssignal für die Piezokeramik

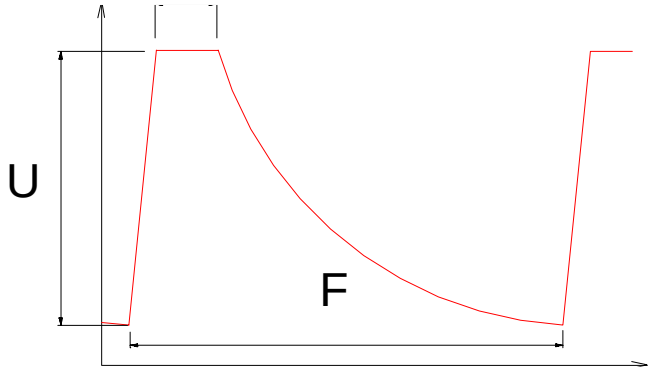


Abb. 18.6 Antriebssignal für die Piezokeramik

Die Filtration hat zur deutlichen Reduzierung der Verstopfungen im Düsenbereich und am Zulaufswiderstand geführt.

Bei der Heizung des Druckkopfes wurde die maximale Versuchstemperatur stufenweise von Raumtemperatur bis auf 70°C eingestellt. Bei dieser Temperatur reduzierte sich die Viskosität um ca. die Hälfte auf 23 mPas. Die Temperatur liegt unterhalb der Curie-Temperatur von Piezokeramik, woraus kein negativer Einfluß auf die Funktion des Antriebes hervorgeht. Während der Testphase hat sich gezeigt, daß diese Vorgehensweise für die Reduzierung der Viskosität nicht geeignet ist, weil das zu schnelle Verdunsten des Verdünners im Düsenbereich Verstopfungen hervorrufen kann.

Zusammen mit der Veränderung der Pumpenform und Impulsoptimierung wurde die Satellitentropfenbildung für begrenzte Zeitperioden von einigen Minuten verhindert. Nach diesen Perioden findet eine Ansammlung der Flüssigkeit, verursacht durch mikroskopische Oberflächenunebenheiten, statt und es ist eine grundsätzliche Säuberung der Oberfläche notwendig.

Folgende Parameter wurden für Variante V 12/1.8 ;1.5 ermittelt:

- Der Tropfendurchmesser — ca. 40µm fliegende Tropfen; 48 – 69µm auf dem PET Folie
- Die Fluggeschwindigkeit — ca. 1,3 m/s.
- Tropfenfrequenz — bis 500 Hz bei Impuls 0.12 ms

Die Auswertung der gedruckten Muster ist in Komplex III, Absatz Leiterbahninspektion beschrieben.

AP 19 Drucken von Isolationsschichten auf Leiterstrukturen

19.1 Anforderungen an die Isolationsschicht bzw. die Druckköpfe

Die Herstellung der Isolationsschichten (Lötstoppmasken) auf leitenden Strukturen ist bereits in der Elektronikindustrie ein weit verbreitetes, durch lithographische Übertragung oder Siebdruck realisiertes Verfahren. Der Impuls für die Entwicklung des direkten Drucks von Lötstoppmasken liegt in einer höheren Flexibilität und niedrigen Material- und Herstellungskosten dieses Verfahrens. Wegen der längeren Bearbeitungszeit und der begrenzte Genauigkeit kann die Anwendung vor allem für den Prototypenbau und die Kleinserien vorgesehen werden.

Aus der Aufgabenstellung folgen die Anforderungen, sowohl große Flächen als auch scharfe Kanten mit Lack zu bedecken, um eine vollständige Isolation zu gewährleisten. Für die obengenannten existierenden Verfahren wurden die Anforderungen an die Schichtgeometrie, zusammen mit Lackeigenschaften definiert. Es ließen sich folgende Parameter ableiten:

Es wird auf einem strukturierten Kupfer-Substrat gedruckt. Die zu bedruckende Fläche beträgt ca. 100 cm^2, die Tiefe der gefrästen Nuten ca. 200µm und Breite der Nuten kann von 100 bis 300µm variieren. Das Beispiel des strukturierten Substrats ist in Abb. 19.1 gezeigt.

Die üblichen Strukturen haben Bahnbreiten größer 100µm.

Die Freistellung zwischen zwei bedeckten Flächen soll eine Mindestbreite von 50µm besitzen. Diese wird von der wellenförmigen Struktur der Lackbahnkontur sowie auch von den Bewegungsparametern des Tisches beeinflußt.

Die Mindestparameter für die geforderte Lackschichtdicke auf den Leiterzügen ist in Abb. 19.2 dargestellt. Als allgemeine Forderung kann von einer durchschnittlichen Dicke von 15µm ausgegangen werden.

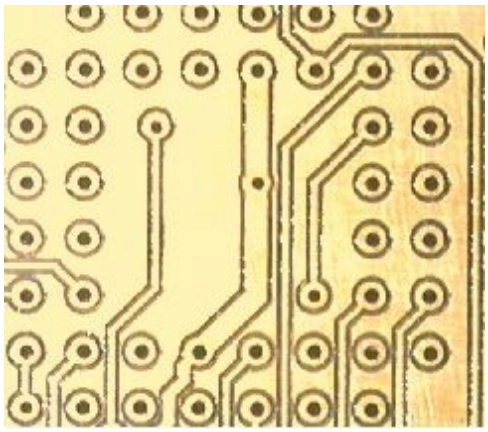


Abb.: 19.1: strukturiertes Kupfer-Substrat

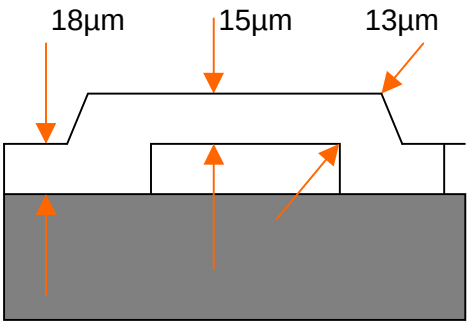


Abb. 19.2: Anforderung an die Schichtdicke

Es wurde ein Standard Lötstopplack für die Druckversuche verwendet, um die elektrische und chemische Belastbarkeit zu gewährleisten. Nach vorherigen Recherchen und einer Beratung mit den Lackherstellern wurde von dem Partner LPKF der Lötstopplack SD 2154 E der Firma Peters empfohlen. Dieser Lack ist gekennzeichnet durch eine Viskosität von 2500 mPas, Partikelgröße bis 1µm, Verdünnbarkeit bis zu 60%, gute Haftung, Kratzfestigkeit und gute Konturenschärfe.

Die Zielsetzung ist es, Lackspuren zu drucken, deren Breite zwischen 100µm und 200µm liegt. Dementsprechende Versuche waren notwendig, um zu testen, ob die Druckköpfe für eine derartige Anwendung geeignet sind, ob der Lack den Ansprüchen genügt und unter welchen Bedingungen die Aufgabenstellung realisiert werden kann.

Wegen der extrem hohen Viskosität des Lackes wurde eine Veränderung der Flüssigkeit als auch der Druckkopfparameter notwendig. Der Lack wurde auf eine Viskosität von 50 mPas mit Verdünner UV 5000 modifiziert und zusätzlich mit Verzögerer ZU 5100 stabilisiert.

Die neuen Druckköpfe wurden nach den in AP 1.4 (Simulation) bis AP 2.3 (Technologieablauf) beschriebenen Etappen vorbereitet. Als Eingangsgröße für die Simulation wurde von der Forderung der Linienbreite (100µm) ausgegangen und Lackviskosität und Dichte angepaßt. Die gesamte Gestalt der Pumpe wurde übernommen und nach den Berechnung ergaben sich folgende Geometrie- und Antriebswerte:

Geometrie:

Düsenkanal:	Breite: 90 µm	Pumpenkammer:	Größe: 3.3 x 3.3 mm
	Länge: 120 µm		Tiefe: 55 µm
Dämpfungskanal:	**Breite: 120 µm**		
	Länge: 400 µm		
Piezoelement:	laterale Größe: 3,2 x 3,2 mm		

Betriebsparameter

Impulsamplitude:	100 V
Tropfengeschwindigkeit:	1,2 m/s

Für die Druckuntersuchungen an den Lacken wurden neue Geometrievarianten V 16 –20 realisiert. Die Düsenbreite variiert zwischen 90-110 µm, Kammergröße von 3,0 x 3,0 bis 3,5 x 3,5 mm. Der Piezoelementgröße wird entsprechend der Kammergröße angepaßt. Die Antriebsgröße ist nach vorherigen Erfahrungen verkleinert worden, um der erwarteten Satellitentropfenbildung entgegenzuwirken.

19.2 Druckversuche für Linien und Flächen

Die Testversuche wurden mit dem verdünnten Lötstopplack Peters SD 2154 E durchgeführt. Der Lack wurde in folgendem Verhältnis Lack – Verdünnung- Verzögerer = 1:4:1 auf die Viskosität von 50 mPas gemischt. Während der Untersuchungsphase hat sich die Pumpenvariante V 16 / 3,2 – 90 x 110 mit Düsengröße 90µm als geeignetste erwiesen und die Mehrzahl der Versuche mit modifizierter Antriebsspannung und Impulsbreite wurden mit diese Variante durchgeführt. Es wurden folgende Parameter bei Raumtemperatur erreicht.

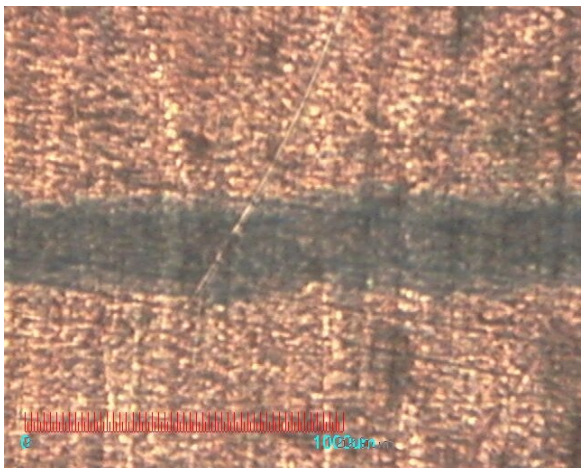
Betriebsparameter:

Antriebsfrequenz:	200 Hz	Impulsbreite:	150µs
Antriebsspannung:	140V		

Gedruckte Muster:

Linienbreite:	200µm	Liniendicke:	2µm
Liniendicke in dem Eckenbereich:	3-4µm		

Die Abb. 19.3 und 19.4 zeigen die Ausschnitte der erzeugten linien- und flächenförmigen Strukturen. Für beide Testversuche ergibt sich die Tischgeschwindigkeit von 32 mm/s aus der erreichten Tropfenfrequenz. Der eingestellte Abstand der Linien bei der Flächenerzeugung beträgt 200µm.



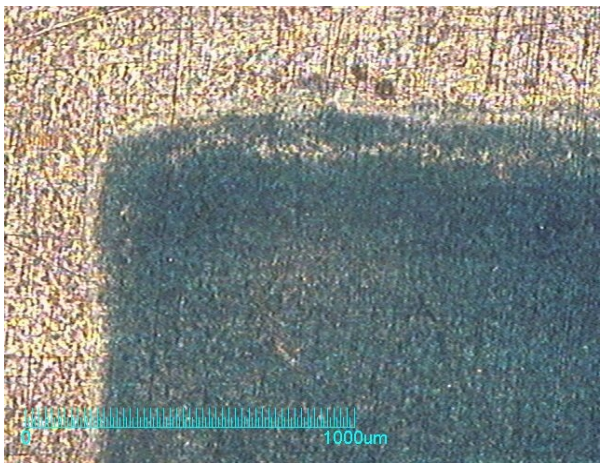
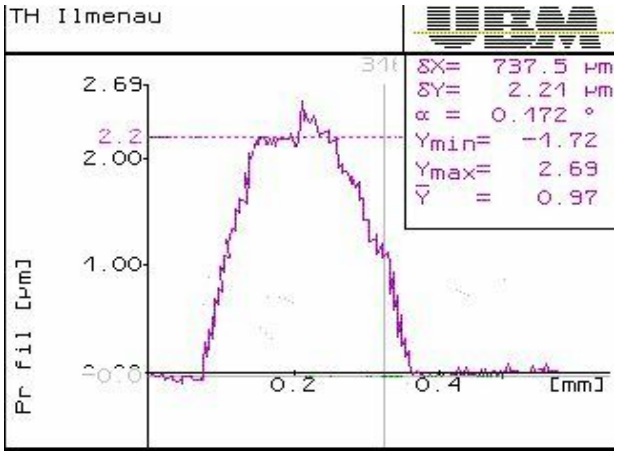


Abb. 19.3: erhöhte Kante der gefühlten Fläche Abb. 19.4. Linie (230µm breit, 2µm dick)

Obwohl sich das Drucken der Lackbahnen und Flächen als realisierbar erwiesen hat, treten beim Drucken häufig Probleme auf, die die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit des Druckbildes beeinflussen. So erreichen die Parameter die erforderten Werte nur selten. Diese Probleme folgen aus der Natur des Lackes und der extremen Anpassung der fluidischen Eigenschaften an die Parameter des Druckkopfes durch starke Verdünnung.

Aus den Tests werden drei deutliche Mängel bewertet:

1. Lacklinien verlaufen auf dem Substrat. Die bedruckte Oberfläche des Substrates besteht aus einer rillenförmigen Struktur. Der stark verdünnte Lack wird durch kapillarische Kräfte in diese Rillen gezogen und damit wird die Linie zwischen 190 – 230 mm breit, obwohl der Durchmesser der fliegenden Tropfen nur 100 mm beträgt.



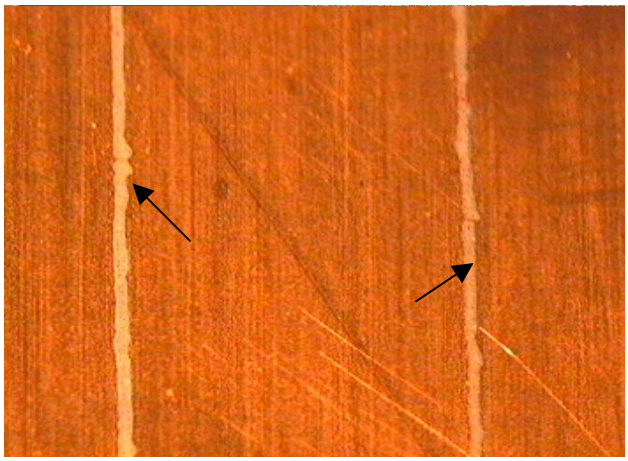


Abb. 19.5: Schichtdicke des Lackbahn- Einfluß der Klusterbildung Abb. 19.6: gedruckte Leiterbahnen

2. Die Schichtdicke der erzeugten Linien ist unregelmäßig und für die Isolationszwecke zu dünn. In der Abbildung 19.5 ist die mit dem Laserfokusgerät UBM gemessene Schichtdicke der einzelnen Tropfen gezeigt. Die Dicke beträgt ca. 2µm. Die Ursachen liegen sowohl im höheren Mischverhältnis als auch im Breitlaufen des Mediums. Die unregelmäßige Schichtdicke wird durch Entmischung im Vorratstank und darauffolgende Klusterbildung im Druckkopf verursacht.

3. Verstopfung der Düse. Dieses Problem hängt mit dem Entmischen des Lackes und der anschließenden Clusterbildung innerhalb der Kammer zusammen. Es wird vermutet, daß die Ablagerung der Lackpartikel im Düsenkanal selbst und an der Stirnseite der Pumpe zu den Verstopfungen beiträgt.

Die zur Zeit auf dem Markt verfügbaren Lötstopplacke besitzen ähnliche fluidische Eigenschaften, so daß die Beseitigung der oben genannten Mängel durch Ersetzen des Lackes nicht möglich ist. Die Entwicklung neuer Lacke liegt außerhalb des Rahmens dieses Projekts.

Es bestehen andere Möglichkeiten, die erwähnten Mängel zu eliminieren; z. B. Aufheizung des Substrats bzw. Verstärkung der Antriebskräfte der Pumpenmembran durch Verwenden eines Piezostapels anstelle des Bimorphes. Für beide Methoden wurden konstruktive Anpassungen vorgenommen und Tests durchgeführt. Die erreichten Parameter, inklusive des kurz gefaßten Überblicks zum Polymerdrucken, sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Lösung	Druckkopfvariante		Erreichte Parameter	
2,5% PATAC + Toluol	Kammergröße Piezogröße Düsenbreite Düsenlänge	1,7 x 1,7 mm 1,5 x 1,5 mm 40µm 90µm	Tropfenfrequenz Antriebsspannung Antriebsimpuls Linienbreite	5000 Hz 38V 100µs 44 – 52µm
BAYTRON P + 15% Isopro- panol	Kammergröße Piezogröße Düsenbreite Düsenlänge	1,8 x1,8 mm 1,5x1,5 mm 40µm 100µm	Tropfenfrequenz Antriebsspannung Antriebsimpuls Linienbreite	500 µm 95 V 120 µs 48-69µm
Peters SD 2154 1 Lack 4 Verdünnung 1 Verzögerer	Kammergröße Piezogröße Düsenbreite Düsenlänge	3,2 x 3,2 mm 3,0 x 3,0 mm 90µm 110µm	Tropfenfrequenz Antriebsspannung Antriebsimpuls Linienbreite Liniendicke	200 140 150 190-230µm 2µm
Peters SD 2154 *(Aufheizung des Substrates)*	Kammergröße Piezogröße Düsenbreite Düsenlänge	3,2 x 3,2 mm 3,0 x 3,0 mm 90µm 110µm	Tropfenfrequenz Antriebsspannung Antriebsimpuls Linienbreite Liniendicke	200 140 150 130-140µm 3µm

AP 20-21 Konzeption des Gerätesystems zum Leiterplattendruck mit Tintenstrahlköpfen

Die Firma LPKF fertigt und vertreibt seit vielen Jahren kleine Anlagen zur Prototypenfertigung von Leiterplatten, sogenannte Fräsplotter. Dabei wird das Leiterbild direkt aus den CAD – Daten durch mechanische Fräsen hergestellt. Die bereits in der Einleitung vorgestellte Entwicklung der Anforderungen an die Strukturgrößen auf modernen Leiterplatten machen jedoch zunehmend Probleme. Selbst mit Spezialfräsern können keine Leiterzugstärken unter 100 µm erreicht werden. Außerdem bietet sich die Möglichkeit weitere Funktionen, wie Lötstopplack- und Bestückungsdruck als Option mit den Systemen anzubieten.

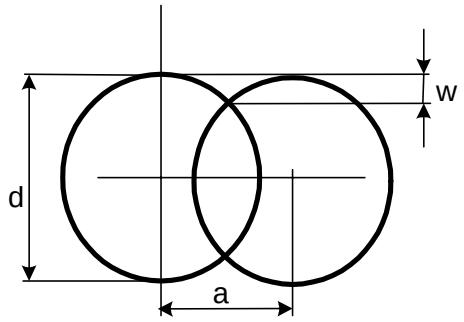
Ein Ziel des Projektes war es daher zu untersuchen, ob und wie es möglich ist, einen Druckkopf zu entwickeln, der feinere Strukturen zuläßt und der als Option nachgerüstet werden kann. Über die dabei erzielten Ergebnisse wurde bereits in den Komplexen III und IV berichtet.
Darüber hinaus war es notwendig, den Druckkopf mit hoher Präzision zu bewegen.

Abb.: 20.1 Standardfräsplotter der Fa. LPKF

20.1 Anforderungen an die Antriebstechnik

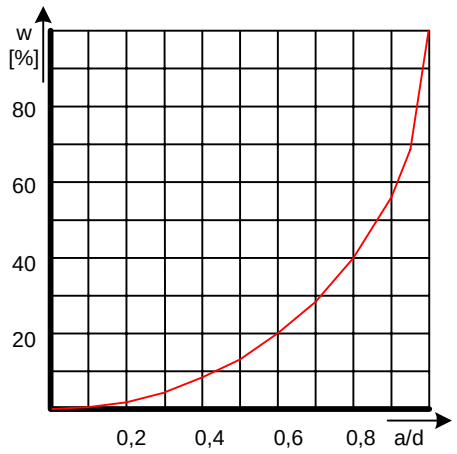
Um Leiterzüge oder Lötstopplack mit der erforderlichen Genauigkeit auf Basismaterial aufzutragen mußte der Druckkopf bzw. der Laserkopf für die Aktivierung relativ zur Leiterplatte mit einer geeigneten konstanten Geschwindigkeit bewegt werden. Die Genauigkeitsanforderungen leiten sich dabei vorrangig aus der Strukturgröße des Leiterplattenlayoutes ab.

Versuche haben gezeigt, daß für eine ausreichende Qualität der erzeugten Leiterbahnen die Auflösung und Reproduzierbarkeit des Bewegungssystems mindestens 20 x feiner als die feinste Leiterstruktur sein muß. Das bedeutet, daß zur Erzeugung von 50 µm Strukturen die Auflösung des Antriebssystems mindestens 2,5 µm betragen sollte. Die absolute Genauigkeit ist für Prototypleiterplatten nicht so kritisch, da bei manueller Bestückung kleine Fehler ausgeglichen werden können. Für die Fertigung von Kleinserien muß jedoch sicher auf 1/10 der Strukturgröße positioniert werden, da sonst eine automatische Bestückung nicht mehr möglich ist.



Werden die Linien aus kreisrunden Punkten (Laserpulse oder Farbtropfen) zusammengesetzt, so ergibt sich ein Zusammenhang aus Punktdurchmesser, Fahrgeschwindigkeit und Kantenwelligkeit.

Bild 20.2: Kantenwelligkeit bei Überdeckung zweier Punkte
(d – Punktdurchmesser, a – Punktabstand,
w – Kantenwelligkeit)1



Nebenstehendes Diagramm zeigt den Zusammenhang zwischen dem Verhältnis von Punktabstand und Punktdurchmesser zur Kantenwelligkeit. Bei vorgegebener Welligkeit und bekannter Pulsfrequenz kann somit die Geschwindigkeit der Bewegung berechnet werden.

Bild: 20.3 : Welligkeit der Kanten als Funktion vom Punktabstand

Für die Fahrgeschwindigkeit des Antriebssystems ergibt sich somit:

Punktdurchmesser	50 µm			200 µm		
Welligkeit \ Pulsfrequenz	100 Hz	1000 Hz	5000 Hz	100 Hz	1000 Hz	5000 Hz
	in mm/s	**in mm/s**	**in mm/s**	**in mm/s**	**in mm/s**	**in mm/s**
2 %	1	10	50	4	40	200
5 %	1,5	15	75	6	60	300
10 %	2,25	22,5	112,5	9	90	450
20 %	3	30	150	12	120	600

Läßt man eine große Welligkeit in den Kanten zu, werden sehr hohe Fahrgeschwindigkeiten möglich, was für hohen Durchsatz von Interesse sein kann. Da mit einem Tintenstrahlkopf bis etwa 1 kHz erreicht werden, sind Fahrgeschwindigkeiten bis ca. 120 mm/s sinnvoll.

Wird die Geschwindigkeit zu den Tabellenwerten verringert, so erhält man bessere Kanten trägt aber gleichzeitig mehr Farbe auf und es besteht die Gefahr, daß die Farbe stärker verläuft.

20.2 Anforderungen an die Steuerungstechnik

Die Erzeugung von beliebigen Geometrische Figuren sowohl mit dem Tintenstrahlkopf als auch mit dem Laser kann prinzipiell auf zwei Arten erfolgen:

1. durch zeilenweise Abscannen der Fläche, d.h. es wird wie bei einer Fernsehbildröhre immer die gesamte Fläche überfahren und an Positionen , an denen Strukturen entstehen sollen werden Pulse gesetzt.

2. durch Abfahren der Geometrieelemente, d.h. der Antrieb muß die entlang der Geometriekanten fahren bzw. Flächen mäanderförmig füllen.

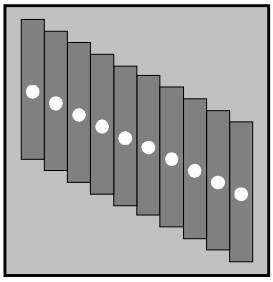
Für den ersten Fall des Abscannens sind die Anforderungen an die Antriebsmechanik geringer, da nur zeilenförmig mit konstanter Geschwindigkeit gefahren werden muß. Ein Patterngenerator generiert im richtigen Moment die Ansteuerimpulse, so daß das gewünschte Bild entsteht.

Die CAD – Daten des Layouts sind, wie bei der Darstellung auf einem Graphikbildschirm, in flächenhafte Pixel umzuwandeln, die dann mit einer geeigneten Elektronik zeilenweise an den Druckkopf oder die Lasersteuerung übertragen werden müssen.
Erfolgt die Erzeugung der Strukturen durch Abfahren der Geometrieelemente (Variante 2), so müssen die CAD – Daten in ähnlicher Weise, wie beim jetzigen mechanischen Fräsen aufbereitet werden. Die Antriebssysteme müssen mit der vorgegebenen Geschwindigkeit exakte Bahnen abfahren, was höhere Anforderungen an die Qualität und Dynamik des Systems stellt. Neben dem Einfluß auf die Anforderungen an des Antriebssystem hatte die gewählt Variante erhebliche Auswirkungen auf den Durchsatz. Wird mit einen Druckkopf, der nur eine Düse besitzt, gedruckt, so ergeben sich für eine Standard – Euroleiterplatte folgende Bearbeitungszeiten:

Punktdurchmesser:	50 µm	Welligkeit:	10 %	->	35.600 s (d.h. fast 10 Stunden)
	200 µm		10 %	->	2.100 s (etwa 35 Minuten)

Der Durchsatz bei Anwendung von Variante 2 hängt stark von der Struktur der Leiterplatte ab. Sie ist sicher deutlich kürzer, da nur vorhandene Leiterzüge und PADs abgefahren werden müssen.

Zur Verkürzung der Bearbeitungszeit kann bei Anwendung eines Tintenstrahldruckkopfes statt einer Düse eine Anordnung von mehreren Düsen verwendet werden. Aufgrund der Kopfgeometrie kommt dabei nur eine zeilenförmige Anordnung in Frage.



Da nach jetzigem Erkenntnisstand jede Düse ein eigenes Trägerplättchen benötigt, müssen diese seitlich zu einer Zeile versetzt werden. Für die Ansteuerung bedeutet das, daß jede Düse an einem anderen Ort ist und entsprechend unterschiedlich angesteuert werden muß.

Bild 20.4: Anordnung von mehreren Düsen in einem Druckkopf

AP 21 Konzeption des Plottersystems mit Tintenstrahldruckkopf

Ziel einer späteren Anwendung des Tintenstrahldruckkopfes mit den vorgenannten Eigenschaften ist eine optionale Erweiterung der LPKF Fräsplotter.
Zunächst muß untersucht werden, ob der derzeitige Aufbau für den zusätzlichen Anschluß des Druckkopfes geeignet ist. Das betrifft sowohl die mechanische Konstruktion, als auch die dynamischen Eigenschaften und das Steuerungskonzept.

21.1. Mechanischer Aufbau der bisherigen Systeme

Da die Fräsplotter für die Fertigung von Prototypleiterplatten entwickelt wurden, erfüllen sie zunächst die Anforderungen bezüglich der Bewegungsbereiches.
Die mechanische Auflösung des Systems reicht in der Regel nicht für die Herstellung von 50 µm Strukturen aus, da mit der derzeitigen Konstellation von Spindel und Schrittmotor Schrittauflösungen von 5...8 µm erreicht werden. Außerdem haben die im Halbschritt betrieben Schrittmotoren durch Reibung eine zusätzliche Unsicherheit in der Positionierung von 1 bis 2 Schritten, so daß die Reproduzierbarkeit im Bereich +/- 10...15 µm liegen kann.
Da das Führungssystem seit Verwendung gegossener Trägersysteme eine ausreichende Genauigkeit besitzt, ist es ausreichend eine genauere elektronische Ansteuerung der Motoren zu wählen. Das kann durch Mikroschrittbetrieb der Motoren oder durch den Einsatz von geregelten Servomotoren für gehobenere Anwendungen erfolgen.

Die konstruktiver Erweiterung des Plotters erfordert folgende Komponenten:

- Eine Kopfkonstruktion, die mit dem relativ geringen Platz in den verschiedenen Plottersystemen auskommt

- Ein Kopfwechselsystem, daß einen einfachen Anschluß und Austausch der Köpfe an die verschiedenen beweglichen y-Schlitten der unterschiedlichen Plotter erlaubt.
  Ein einfaches Wechselsystem ist auch erforderlich, da Teile oder der ganze Kopf Verschleißteile sind. Außerdem wird es verschiedene Köpfe für verschiedene Anwendungen geben müssen.

- Eine Reinigungsstation die automatisch die Reinigung verstopfter Düsen realisieren kann und eventuell als Parkposition dient, wenn das System nicht benutzt wird.

21.2 Steuerung des Plotters mit Tintenstrahlkopf

Die z.Zt. in den Plottersystemen verwendete Steuerung ist eine 2 oder 3-achsen Schrittmotorsteuerung, die 2 Phasen- oder 5 Phasen Schrittmotoren bewegen kann. Lediglich ein Signalprozessor (DSP) organisiert die gesamte Steuerung, d.h. Kommunikation mit der Außenwelt, Kommandointerpretation, Bahnplanung und -berechnung, sowie die Ansteuerung des Fräskopfes. Das System erlaubt derzeit bei 100%-tiger Auslastung des DSP Bahngeschwindigkeiten bis etwa 30 mm/s mit Auflösungen von 5.. 8µm. Schnittstellen, die den Anschluß des Druckkopfes oder einer Zusatzelektronik für einen Druckkopf erlauben würden, gibt es nicht. Deshalb wurde als Schwerpunkt der Steuerungsentwicklung zunächst ein völlig neues Konzept der Plottersteuerung entwickelt, das einerseits den erhöhten Anforderungen an Präzision und Dynamik aber auch den neuen Forderungen der Informationsverarbeitung neuer Zusatzkomponenten, wie Tintenstrahldruckköpfen gerecht wird.

Das Hauptmodul (SMCU II) wurde deshalb mit ausreichend Rechenleistung und hoher Flexibilität entworfen. Vier Signalprozessoren sind für folgende Aufgaben vorgesehen:

- Kommunikation mit der Umwelt, Kommandointerpretation und Systemüberwachung, dazu gehören auch Zusatzmodule und die technologische Umgebung

- Bahnplanung, Bahnberechnung und Synchronisierung der Achsen. Dieser DSP ist auch für die Synchronisierung des Druckkopfes oder des Strukturierungslasers zuständig
- Zwei getrennt DSP für je eine Bewegungsachse. Sie steuern die Leistungstransistoren direkt an, so daß durch Software deren Funktion bestimmt werden kann. Es können sowohl 2 Phasen- und 3 Phasenschrittmotoren, DC – Servomotoren, als auch AC – Motoren angesteuert werden. Die Motorsteuerung kann sowohl in offener Steuerkette für Schrittmotoren mit Mikroschrittsteuerung oder in Verbindung mit je einem inkrementalen Meßsystem in geschlossener Steuerung betrieben werden.

Die Bahninformationen wurde in der Vergangenheit in Form von Schritt- und Richtungsimpulsen an die einzelnen Bewegungsachsen übertragen, was mit steigender Auflösung und Geschwindigkeit zu Problemen mit der Grenzfrequenz und der Abtastrate der Prozessoren führte.

In dem neuen Konzept wird eine neue Strategie verfolgt, die Polynomstücke berechnet und den Achsrechnern übergibt, so daß es keine Einschränkungen in der Geschwindigkeit mehr gibt.

Übersicht der Funktionsgruppen

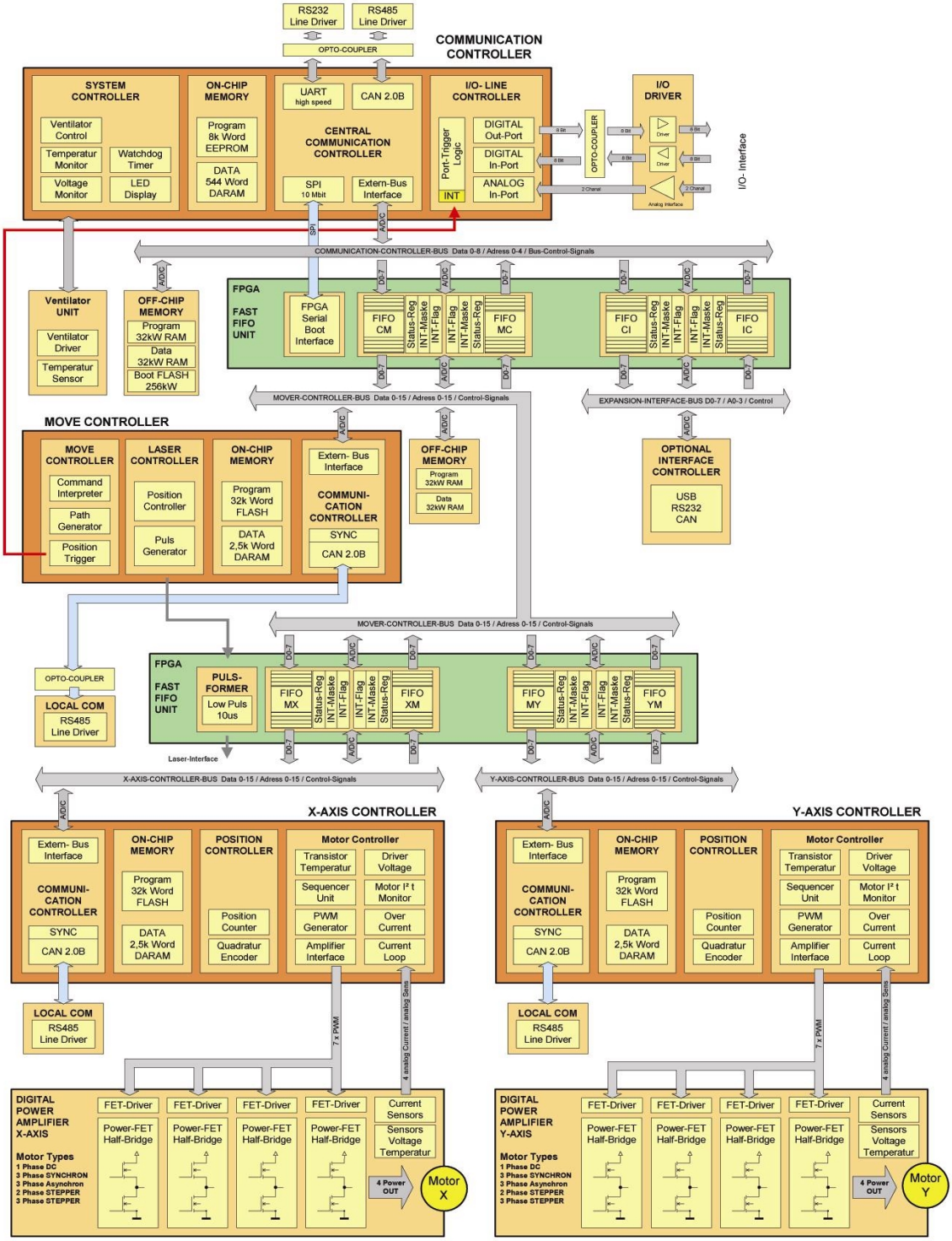


Bild 21.1: Blockbild des Basismoduls der neuen Steuerung

Um möglichst vielen Anwendungen gerecht zu werden, wurden folgende Schnittstellen implementiert:

1. RS232 – Standardinterface zur Kommunikation mit dem PC

2. CAN – Bus - Interface als Industrieschnittstelle zum Anschluß käuflicher Erweiterungsbaugruppen

3. Interface zur Kopfsteuerung. Es basiert auf der Hardware des CAN – Busses, arbeitet aber mit einem eigenen Softwareprotokoll

4. 2 Anschlüsse für Motoren mit Endschaltersignalen und Anschlußmöglichkeit für Positionsencoder

5. IO – Port mit 8 galvanisch entkoppelten Ein- und Ausgängen für binäre Funktionsgruppen

6. ein internes Expansionsinterface zur Erweiterung der Funktionalität, z.B. mit weiter Schnittstellen o.ä.

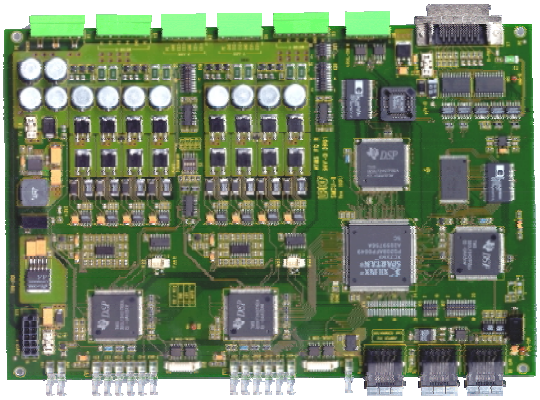


Abb.: 21.2: Erstes Labormuster der Basis platine der neuen Steuerung.

Während die Funktion der Hardware in der Laufzeit des Projektes nachgewiesen werden konnte wird die Softwareentwicklung weit über die Laufzeit hinaus gehen.

Bei der Weiterführung des Projektes muß eine spezielle Ansteuerelektronik für den Kopf entwickelt werden, die mit den vorhandenen Betriebsspannungen und Informationen der Anlage auskommt und die den Anforderungen eines Mehrdüsenkopfes gerecht wird.

Die Versuchsköpfe mit einer Düse wurden mit Laboraufbauten angesteuert, die in dieser Form in Zukunft nicht verwendbar sind.

Komplex VI : Außenstromlose Metallisierung

AP 22 - 24 : Untersuchungen zur außenstromlosen Metallisierung in chemischen Metallisierungsbädern bei Variation verschiedener Parameter

Das schließt ein

- Einarbeitung von verschiedenen Metallkomplexen in PATAC und in andere Polymere mit dem Ziel, die katalytische Wirkung dieser Zusätze nach Einwirkung der Laserstrahlung zu nutzen
- Test der Haftfestigkeit der metallisierten Feinstleiterbahnen
- Finden der optimalen Bedingungen für das Erzeugen von Leiterstrukturen befriedigender Kantenschärfe, für zukünftige Applikation im HF-Bereich

22.1 Zum Grundprinzip der außenstromlosen Metallisierung

Die außenstromlose Metallisierung von Kunststoffen gehört bereits zu den industriell genutzten Techniken. Deshalb kann bzgl. der zur Verstärkung notwendigen Bäder auf kommerziell erhältliche Ansätze zurückgegriffen werden. Das besondere dieses Arbeitskomplexes besteht darin, Feinstleiterstrukturen, die mittels Laserstrahlungen als aktivierte Prästruktur generiert wird, außenstromlos zu metallisieren, möglichst ohne signifikante Verbreiterung der Leiterstruktur. Es werden Leiterzugbreiten und Leiterabstände < 40 µm angestrebt und sicher erreicht.
Ein solches Metallisierungsbad besteht im Minimum aus einem Metallsalz und einem reduzierenden Zusatz. Dabei werden Kupfersalze als Quelle für das aufzubringende Kupfer benutzt. Als reduzierender Zusatz dient häufig Formaldehyd. Das Standardredoxpotential E^0 hängt vom pH-Wert der Lösung ab. Für Formaldehyd gilt hier die folgende Beziehung:

$$HCOO^- + 0.5\ H_2 + H_2O + e^- \leftrightarrow HCHO + 2\ OH^-$$

$$(pH = 14,\ E° = -1.070\ V)$$

Für Cu (II) lautet die entsprechende Gleichung

$$Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu° \ (E° = +0.340\ V).$$

In Verbindung mit den vorgenannten Gleichungen muß der pH-Wert für das als Reduzierungsreagenz benutzte Formaldehyd etwa 12 sein.

Der gesamte Prozeß des außenstromlosen Metallisierens kann mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$Cu^{2+} + 2\ HCHO + 4\ OH^-\ 2e^- \leftrightarrow Cu° + H_2 + 2H_2O + 2HCO_2^-\ .$$

Dieser Naßphasenprozeß beinhaltet die Cu-Beschichtung auf katalytisch aktiven Oberflächen. Die katalytischen Zentren auf der zu metallisierenden Oberfläche sind gewöhnlich Palladiumkeime, die durch laserinduzierte Pränukleirung in dünnen Filmen gebildet werden, die die Palladiumkomplexe enthalten. In unserem Falle enthalten die dünnen Filme in der Regel außerdem ein Präpolymeres, das unter Lasereinwirkung unlöslich wird. Das Polymere bewirkte u.a. die Erhöhung der Haftung der strukturierten Palladiumkomplexschicht, d. h. der Feinstleiterstruktur, auf dem Polymersubstrat sowie eine glatte bzw. scharfe Kantenstruktur der Leiterflächen.

Für die Bildung von aktivierten Palladiumatomen während der Bestrahlung des Films wurde in der Literatur z. B. das folgende Reaktionsschema vorgeschlagen.

$$nK_2Pd(C_2O_4)_2 \bullet 2H_2O \xrightarrow[300\ K°]{h\nu} Pd°_n + 2n\ CO_2 + 2n\ H_2O + n\ K_2C_2O_4$$

Folgende Palladiumkomplexe wurden eingesetzt:

1. Palladiumacetylacetonat $Pd(acac)_2$ $(CH_3COCH=C(CH_3)O)_2Pd)$

2. Dipalladiumtris(dibenzylidenaceton)-Chloroformkomplex
$Pd_2(DBA)_3$, $C_6H_5CH=CHCOCH=CHC_6H_5)_3Pd_2 \cdot CHCl_3$

Als lasermodifizierbares Präpolymer wurden in der ersten Serie von Experimenten PETAC Poly(1,2-bis-ethylthioacetylen) $((C_2H_5S)C=C(SC_2H_5))_n$ mit dem Polymerisationsgrad ($8 < n < 53$) eingesetzt.
In einer zweiten Serie von Experimenten wurde Palladiumacetat $Pd(ac)_2$ $(Pd(CH_3COO)_2)$ mit einem Melaminderivat (MMD) genutzt.

In beiden Serien wurden daraus aus verdünnten Lösungen mittels Spin-Coating dünne Schichten auf Polyimid- (Kapton) oder Polyesterfolie erzeugt. Durch lokale Lasereinwirkung wurden darin Vorstufen von Leiterbahnen oder Elektrodenstrukturen generiert, in denen die Palladiumkeime quasi als Katalysatoren für die außenstromlose Metallisierung dienten, letztlich um Leiterstrukturen mit ausreichend hoher Leitfähigkeit zu erzeugen.
Die Strukturisierung der Polymer/Palladiumkomplexschicht erfolgte überwiegend mit dem Excimerlaser Compex 205 bei λ = 248 nm und einer Chrommaske. Teils wurde ein Direktschreibverfahren unter Applikation eines Argon-Ionen-Lasers bei λ = 488 nm angewandt.

Für die Kupfermetallisierung wurde das Metallisierungsbad Doduprint 505 verwendet. Die Metallisierung erfolgte gewöhnlich bei Zimmertemperatur.

Serie I: Untersuchungen zur Erzeugung von Feinstleiterstrukturen in Schichten, die PETAC (Poly-bis-ethylthioacetylen) enthielten.

Zur außenstromlosen Metallisierung wurden in einer ersten Versuchsreihe (mit AR-Laser) den Polybisalkylthioacetylen (PATAC)-Lösungen Palladiumkomplexe in Konzentrationen von 5 und 10 Masse% (bezogen auf PATAC) zugegeben, wobei die Komplexe Palladium-Acetylacetonat und Tris(Dibenzylidenaceton)-Dipalladium getestet wurden.

Auf Kapton- und PET-Substraten wurden dünne Schichten aus folgenden Lösungen mittels eines SIMEX-Rakels hergestellt

1. Chloroformlösungen von $(CH_3COCH=C(CH_3)O)_2Pd$ (0.5%) mit PETAC (5%)
2. Chloroformlösungen von $(C_6H_5CH=CHCOCH=CHC_6H_5)_3Pd_2$ (0.5%) mit PETAC (5%)
3. Chloroformlösungen von $(OC_6H_5CONHCH_2CH(CH_3)NHCOC_6H_5O)Cu$ (0.5%) mit PETAC (5%)
4. Chloroformlösungen von $((C_6H_5)_3P)_2PdCl_2$ (0.5%) mit PETAC (5%)

22.2 Bestrahlung/Strukturierung mit Argon-Ionen-Laser bei 488 nm

Die Schichtdicke betrug für das Strukturieren mit Argon-Ionen-Laser ca. 5 µm. Die Schreibgeschwindigkeit lag bei 20 mm/s.
Nach der Erzeugung der Vorstrukturen mit PD-Keimen wurde die Hälfte der Proben 5 min im Sauerstoffplasma behandelt, um den Prozeß der Metallabscheidung zu befördern. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.1 zusammengefaßt.

Tabelle 22.1: Ergebnisse der Kupferabscheidungen nach Ar-Ionenlaser-Bestrahlung mit λ = 488 nm

Laser - energie MW	Laserbehandlung von Schichten aus den Lösungen				Plasma-Nachbehandlung Ja(+)	Ergebnis nach Metallisierung in Cu-Bad
	1	2	3	4		
50	+	+	+	+	+	_
					_	_
100	+	+	+	+	+	Gute Schichtbildung aber wenig reproduzierbar
					_	_
150	+	+	+	+	+	zu dick und porös, Ablöseeffekte
					_	_
200	+	+	+	+	+	zu dick und porös, Ablöseeffekte
					_	_
300	+	+	+	+	+	zu dick und porös, Ablöseeffekte
					_	_

Die konvertierten Strukturen wurden in einem außenstromlosen Kupferbad (Doduprint 505) der Firma AMI DODUCO entwickelt. Mit Hilfe der Versuche wurde nachgewiesen, daß mit Ar-Laser-Bestrahluung unter den genannten Bedingungen eine außenstromlose Metallisierung möglich ist. Wie jedoch aus der Tabelle hervorgeht, ist das Ergebnis uneinheitlich und nicht befriedigend. Es schied sich ausschließlich bei den plasmabehandelten Proben ausreichend Cu ab. Die Abscheiderate ist in den mit PETAC versetzten Schichten sehr gering, so daß Verweilzeiten > 2 h erforderlich waren. D. h. diese Variante der strukturierten Metallisierung ist unwirtschaftlich.

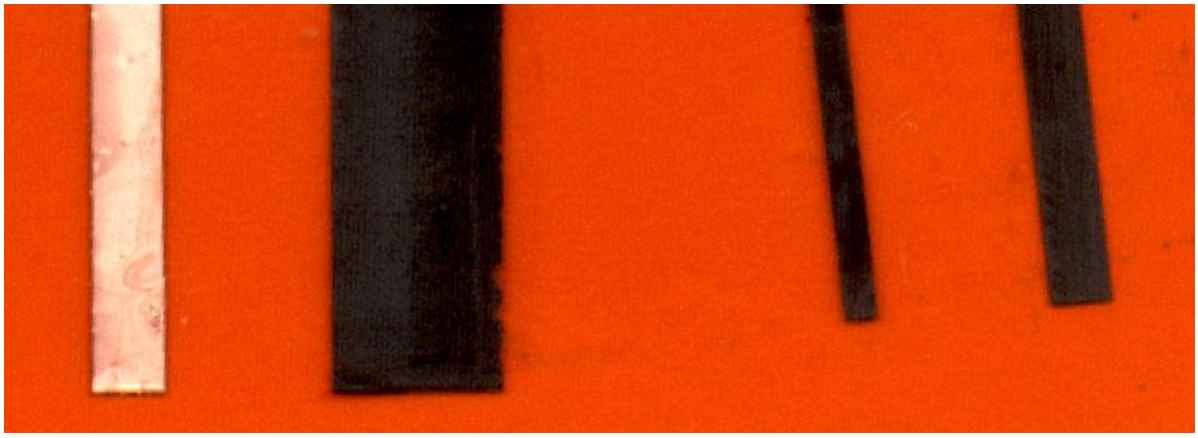


Abb.: 22.1 Durch Ar-Ionen-Laserstrahl modifiziertes PATAC mit Einarbeitung von Metall

Komplexen (links mit Cu metallisiert)

22.3 Bestrahlung/Strukturierung und Aktivierung mit Excimer-Laser bei 248 nm

In einer weiteren Experimentserie wurden ähnliche Proben mit einem Excimer-Laser der Wellenlänge 248 nm bestrahlt. Um eine Feinstruktur zu erzielen, kam eine Schattenmaske (Chrommaske) zum Einsatz.
Als Substratmaterialien wurden Polyimid- (Kapton) und PET-Folien von 125 µm Dicke benutzt. Die in Chloroform gelösten Substanzen wurden mittels Spincoater aufgeschleudert. In Ausnahmefällen wurden dickflüssigere Lösungen aufgepinselt.
Die aufgeschleuderten Schichten schwankten in ihrer Dicke je nach Lösungskonzentration zwischen 130 bis 270 nm und von 80 bis 100 nm. Nach der Laserbelichtung wurden alle Proben in ein Kupferbad zur außenstromlosen Metallisierung getaucht. Die Laserparameter wurden mehrfach variiert. Ein Optimum zeichnete sich bei folgenden Leistungsparametern ab:

Laserausgangsleistung pro Einzelimpuls:	20 - 30 mJ/cm²
Laserfrequenz:	7 Hz
Bestrahlungsdauer:	5 – 7 s.

Die einzelnen Parameter und Ergebnisse sind in Tabelle 22.2 zusammengefaßt.

Tabelle 22.2 Experimentelle Ergebnisse bei Excimerlaser-Aktivierung mit λ = 248 nm
$Pd(adac)_2$ = Palladiumacetylacetonat; $Pd_2(DBA)_3$ = Dipalladium tris(dibenzylidenaceton)

Metall-Komplex in Lösung	Substrat	Schicht-dicke	Laserenergie	Verweildauer im Kupferbad	Ergebnis der Behandlung im Cu-Bad
$Pd(acac)_2$ (2 %)	Kapton PET	250 nm 150 nm	20 mJ/cm^2 20 mJ/cm^2	1 min 1 min	+ +
$Pd_2(DBA)_3$ (0.8%)	PET	140 nm	20 mJ/cm^2	45 min	+
$Pd_2(DBA)_3$ (0,5%) + PETAC (0,0035%)	Kapton PET	120 nm 90 nm	20 mJ/cm^2 20 mJ/cm^2	45 min 40 min	+ +
$Pd_2(DBA)_3$ (0.27%) + PETAC (0.007%)	Kapton PET		20 mJ/cm^2 20 mJ/cm^2	24 Stunden 24 Stunden	- -
$Pd_2(DBA)_3$ (1 %) + PETAC (0.01%)	PET		20 mJ/cm^2 20 mJ/cm^2	20 min 24 Stunden	- -
$Pd_2(DBA)_3$ (0,5 %) + PETAC (0.01%)	PET		20 mJ/cm^2 20 mJ/cm^2	24 Stunden 24 Stunden	- -
$Cu(acac)_2$ (2 %)	Kapton PET		20 mJ/cm^2 20 mJ/cm^2	24 Stunden 24 Stunden	- -
$Cu(acac)_2$ (4,7 %)	Kapton PET		20 mJ/cm^2 20 mJ/cm^2	24 Stunden 24 Stunden	- -
$Cu(acac)_2$ (0,5%) + $Pd(acac)_2$ (1 %)	Kapton PET		20 mJ/cm^2 20 mJ/cm^2	1 min 1 min	+ +
$Cu(acac)_2$ (1%) + $Pd(acac)_2$ (1 %)	Kapton PET		20 mJ/cm^2 20 mJ/cm^2	1 min 1 min	+ +
$Cu(acac)_2$ (0,9%) + $Pd(acac)_2$ (0,25 %)	Kapton PET		20 mJ/cm^2 20 mJ/cm^2	1 min 1 min	+ +

Die Proben wurden in der Regel am gleichen Tag im Doduprint 505-Bad metallisiert, an dem die strukturierte Bestrahlung und Pd^0-Freisetzung erfolgte. Versuche zeigten, daß die Proben überwiegend auch 2-3 Tage zwischengelagert werden können, ohne die anschließende außenstromlose Metallisierung im Doduprint 505-Bad (bei Zimmertemperatur) signifikant zu erschweren.
Im Rahmen des Verbundprojektes wurden 4 laseraktivierte Proben zur Metallisierung auf dem Postweg zu LPKF geschickt.
Folgende Proben (Schichten auf Kaptonsubstrat, hergestellt aus Chloroformlösung, strukturiert-aktiviert mit λ = 248 nm) wurden übersandt:

Probe 1: $Pd(acac)_2$, c = 1,8%
Probe 2: $Cu(acac)_2$, c = 0,9% und $Pd(acac)_2$, c = 0,4%
Probe 3: $Cu(acac)_2$, c = 2% [$Cu(acac)_2$ = Kupferacetylacetonat]
Probe 4: $Cu(ac)_2$, c = 0,5% [$Cu(ac)_2$ = Kupferacetat]

Dort wurden die Proben 2-3 Tage nach der im TITK erfolgten strukturierenden und aktivierenden Laserbestrahlung in einem Cu-Metallisierungsbad der Fa. MacDermid,
Typ XD 6157-T, das in dieser Fa. für den additiven Cu-Aufbau ihrer Musterstrukturen verwendet wird, behandelt.

Ergebnis der Metallisierungsexperimente bei LPKF:

Probe 1: Die Metallisierung sprang nach ca. 20 sec an. Die Blasenbildung deutet auf eine schlechte Haftung hin.
Probe 2: analog Probe 1 – Bei beiden Proben ist keine exakte Linientrennung zu erkennen, dies deutet auf eine unvollständige Laserablation hin (Überwachungsproblematik generell bei fine-lines)
Probe 3: Selbst nach 1 h Expositionszeit konnte keine Metallisierung erzielt werden.
Probe 4: analog Probe 3

Die Proben 3 und 4 waren auch in dem im TITK verwendeten Bad Doduprint 505 nicht metallisierbar. Die Proben 1 und 2 ließen sich im TITK gut metallisieren (mit Doduprint 505 bei 25°C) einschließlich guter Linientrennung. Auch zeigten sich keine Haftungsprobleme. Generell zeigte sich jedoch bei den Tesaband-Haftungstests, daß die metallisierten Strukturen besser haften, wenn in den Schichten in geringer Konzentration ein Präpolymeres enthalten ist.

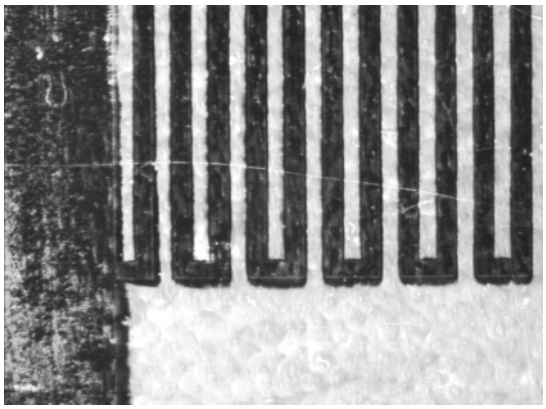


Abb.: 22.2 Verkupferte Feinstleiterstrukturen hergestellt über eine Beschichtung aus Pd (acac)2 in 1,8%iger Chloroformlösung (ohne Polymer)

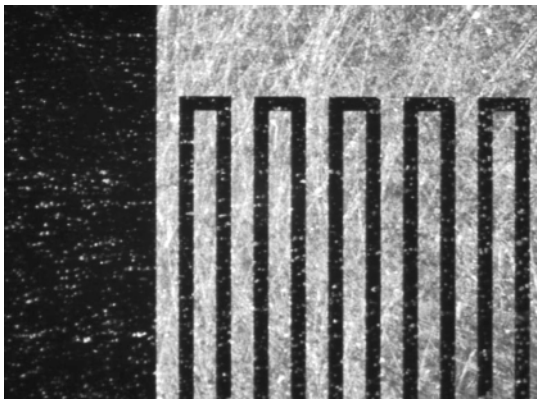
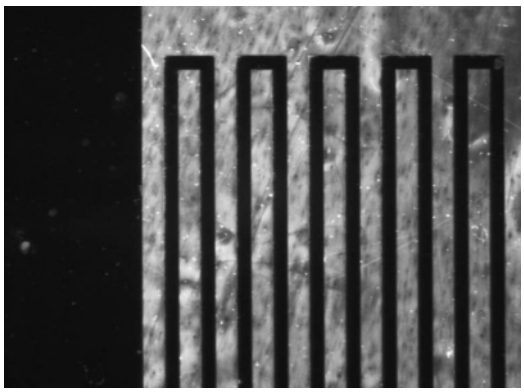


Abb.: 22.3 Verkupferte Feinstleiterstrukturen hergestellt ausgehend von einer 140 nm dicken Beschichtung aus Pd2(DBA)3 in 0,8%iger Chloroformlösung (ohne Polymer)



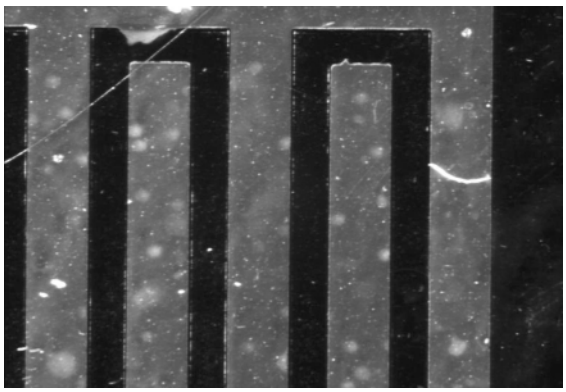
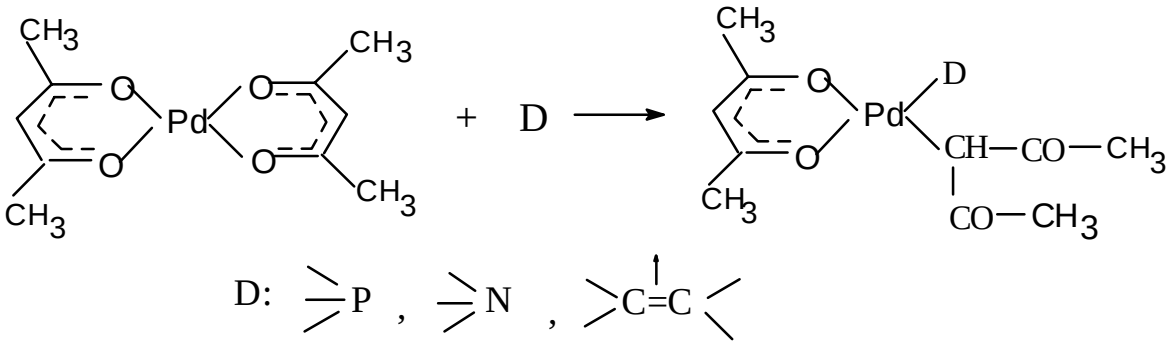


Abb.: 22.4 – 22.5 verschiedene Feinstleiterstrukturen aus Kupfer, hergestellt mit Hilfe von $Pd_2(DBA)_3$ (0.5%)links ohne und rechts mit PETAC (0.0035%) in der Lösung

22.4 Diskussion der Ergebnisse der Laser- und Badbehandlung in Gegenwart von PETAC

Die Anregung erfolgte bei Applikation des Excimerlasers mit λ = 248 nm in Impulsen von ca. 20 ns Dauer. Aus den experimentellen Ergebnissen geht hervor, daß eine Energiedichte von 20 mJ/cm² zu guten Ergebnissen führt. Oft kann auch mit 30 mJ /cm^2 mit Erfolg gearbeitet werden. Eine höhere Energiedichte bringt in der Regel ein schlechteres Ergebnis, was sich unter Umständen darin bemerkbar macht, daß eine längere Verweildauer im Bad notwendig ist oder daß die Metallisierung gar nicht möglich wird. Bei einer Arbeitsfrequenz von 7 Hz wurde nach 5 - 7 Sekunden Bestrahlungsdauer das beste Ergebnis erzielt. Diese Laserbehandlung führt optimal zur Freisetzung des Palladiums (Photo-Fragmentation), was als Katalysator für die anschließende Metallisierung mit Kupfer wirkt.
PETAC in Konzentrationen höher als 0,0035% in der Lösung verhindert diesen Prozeß, vermutlich weil PETAC entsprechen der nachfolgenden Reaktion einen stabileren Pd-Komplex formt.



Aus der Literatur ist bekannt, daß die Stärke der kovalenten Bindung für Palladiumliganden wächst in der Reihe Pd-O, PdCl < Pd-N < Pd-S, Pd-C . Dies ist auch in der zeitlichen Änderung des Elektronenspektrums von $Pd_2(DBA)_3$ mit PETAC in Chloroformlösung zu sehen (Abb. 22.6). Eine geringer Zusatz von PETAC ist jedoch nützlich und notwendig, um eine gute Schichthomogenität und -qualität zu erreichen. Dies macht sich auch in der Konturenschärfe und Qualität der metallisierten Feinstleiter-Elektrodenstruktur und in der Haftungsfestigkeit der Leiterstrukturen auf dem Substrat positiv bemerkbar.

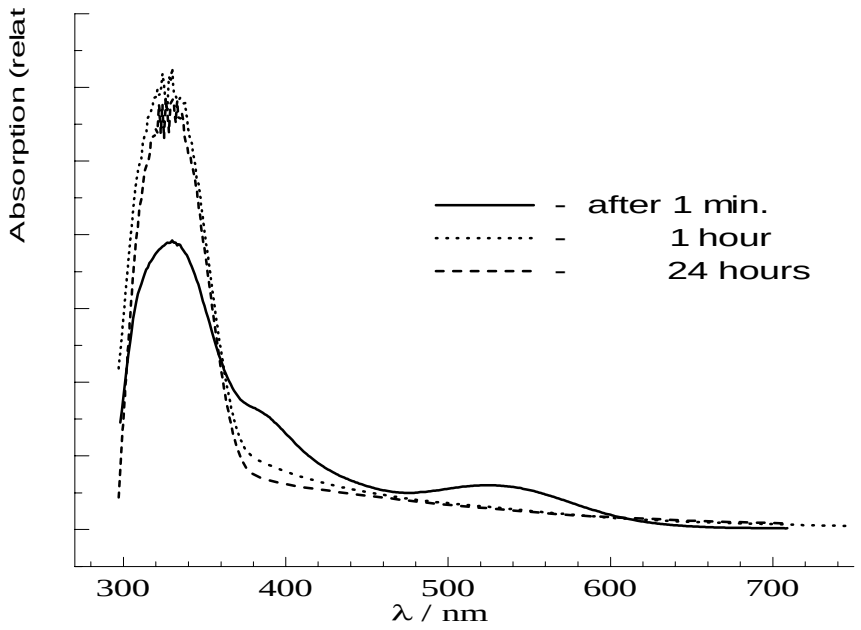


Abb. 22.6 Elektronenspekrtum von $Pd_2(DBA)_3$ ($4.5 \cdot 10^{-3}$ M) mit PETAC ($4.5 \cdot 10^{-3}$ M) in Chloroformlösung nach verschiedenen Lagerzeiten

Serie II: Untersuchungen zur Erzeugung von Cu-Feinstleiterstrukturen in Schichten, die ein Melamin-Derivat zur Bildung vernetzter Polymerstrukturen enthielten

Ein Grundanliegen bei der Erzeugung von vorstrukturierten und für die Metallisierung aktivierten Feinstleiterstrukturen mittels Laser besteht darin, die Strukturen durch ein unlösliches Polymer zu fixieren. Dadurch wird es u.a. möglich, daß die dünne palladiumkomplexhaltige Schicht an den Stellen, an denen keine Leiterzüge und Kontaktflächen gebraucht werden, vor der Behandlung im Metallisierungsbad wieder abgelöst werden kann. Deshalb haben wir palladiumhaltige Präpolymerlösungen kreiert, die einerseits die Herstellung von homogenen Nanoschichten mit guter Schichtqualität gestatten und andererseits unter lokaler Laserstrahleinwirkung an den strahlungsexponierten Stellen sowohl das Palladium freisetzen als auch über eine vernetzte Polymerstruktur die Palladiumkeime in der Feinstleiterprästruktur fixieren. Ist dies geschehen, so kann das vom Laser nicht beeinflußte Schichtmaterial wieder abgelöst und eventuell für die Beschichtung anderer Substrate wieder verwendet werden.
Es hat sich gezeigt, daß einige Melaminderivate die Bedingungen erfüllen, die photolytische Freisetzung des Palladiums aus der Komlpexverbindung nicht zu behindern und eine vernetzte Struktur aufzubauen, in der das Palladium fixiert wird. Das Polymernetzwerk zeichnet sich außerdem durch eine hohe Beständigkeit gegenüber wässrigen und basischen Lösungen aus, was für die Weiterbehandlung der Prästrukturen bzw. für deren Umwandlung in Cu-Feinstleiterstrukturen von Nutzen ist. Außerdem hat das mittels Laserstrahlung in der Nanoschicht erzeugte polymere Netzwerk die Aufgabe, für eine feste Haftung zwischen der Leiterstruktur und dem Polymersubstrat zu sorgen.

Experimentell wurde wie folgt vorgegangen:

Auf Polyimid- bzw. Kaptonfolie wurde mittels eines Spincoaters eine Tetrahydrofuranlösung eines Palladium(II)acetat-Salzes (2%) bzw. eines Palladium(II)acetat-Salzes (2%) mit Melaminderivat (0.35%, 0.6%, 1%) aufgebracht. Es wurden je nach gewählten Schleuderparametern und Konzentrationen Schichtdicken zwischen 55 und 75 nm erzielt. Hauptsächlich wurde mit 3000 Umdrehungen/min gearbeitet. Die Strukturierung erfolgte mittels Chrommasken und einem Excimerlaser bei λ = 248 nm. Die Impulslänge betrug ca. 20 ns, bei einer Impulswiederholungsfrequenz von 7 Hz wurde insgesamt 5 s bestrahlt.
Nach der Bestrahlung wurde entweder das Substrat mit der vorstrukturierten Schicht direkt in das zu Beginn des Kapitels beschriebene Metallisierungsbad gegeben oder es wurden zuvor

die nicht von der Laserstrahlung beeinflußten Schichtteile durch Tauchen und Bewegen im Lösungsmittel THF entfernt. Es zeigte sich, daß die Laserstrahlung im Falle des Schichtaufbaus mittels des Melaminderivates die Feinstleitervorstruktur gut auf dem Polymersubstrat fixiert hatte, so daß auch nach dem Waschprozeß die Umwandlung der Feinstleitervorstruktur in die Kupfer-Feinstleiterstruktur mit Erfolg vorgenommen werden konnte. Die Proben wurden innerhalb von 1 Minute ausreichend durch das Kupferbad metallisiert, wobei die Abbildung der Maskenstruktur nur unwesentlich durch die Verkupferung verbreitert wurde. Die auf diesem Wege realisierten minimalen Leiterzugbreiten lagen bei ca. 15 µm (22 9). Die Haftfestigkeit erwies sich als ausreichend hoch, was mittels eines Tesafilm-Klebestreifentests geprüft wurde.

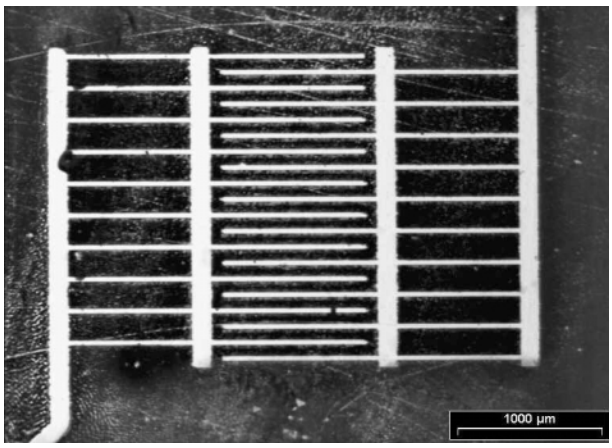


Abb. 22.7 zeigt eine Feinstleiterstruktur aus Kupfer auf Polyimidsubstrat, die ausgehend von einer 60 nm-Schicht generiert wurde. Die Nanoschicht ist aus einer THF-Lösung aufgebracht worden, die 2% eines Palladiumacetetkomplexes und 0,6% eines Melaminderivates enthielt. Die strukturierte Aktivierung erfolgte mit λ = 248 nm, die Metallisierung geschah mit dem Standardbad DUDOPRINT 505.

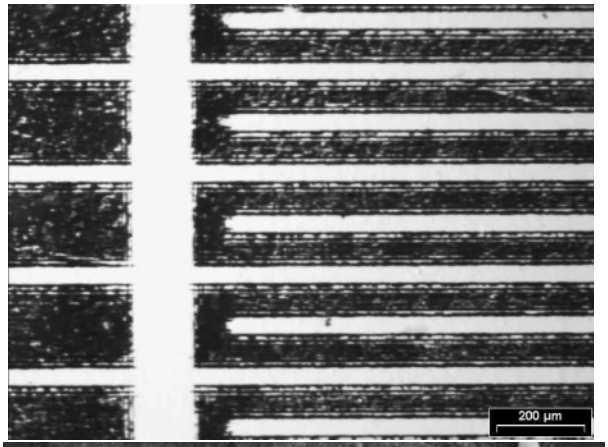


Abb. 22.8 zeigt einen stärker vergrößerten Ausschnitt aus der Feinstleiterstruktur der Abb. 22.7

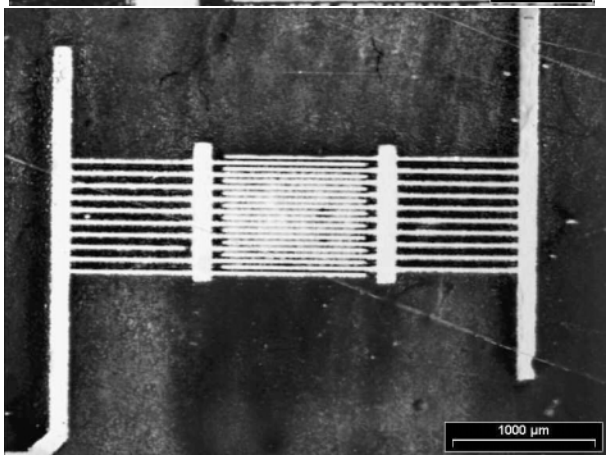


Abb. 22.9a

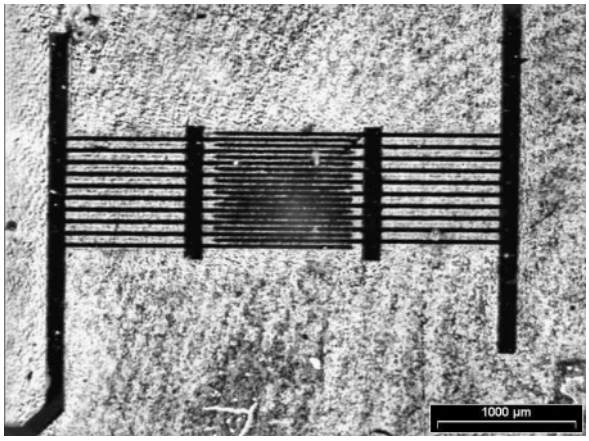


Abb. 22.9b

Die Abbildung 22.9a und 22.9b zeigt eine feiner strukturierte Elektrodenstruktur, wobei von den gleichen Schichten ausgegangen wurde wie in Abbildung 22.8. In Abbildung 22.9a zeigt die helle Struktur die Isolierkanäle und die schwarzen Flächen sind mit Kupfer bedeckt. Die minimale Leiterzugbreite beträgt in diesen Abbildungen 16,5 µm.

VII. Gesamteinschätzung

Die Zielstellungen der einzelnen Komplexe und Arbeitspakete wurden erreicht bzw. übertroffen. Das heißt, es exisitieren jetzt wenigstens zwei Technologien zur Herstellung von Feinstleiterstrukturen (Lasertechnik und Tintenstrahldrucktechnik) sowie zumindest zwei Varianten zur außenstromlosen Metallisierung von lasergenerierten Prästrukturen zu kupfermetallisierten Feinstleiterstrukturen. Die in Zwischenberichten festgestellten Verfahrensschwachpunkte wurden beseitigt. Das heißt, es wurden auch die notwendigen Verbesserungen und Optimierungen der Labor-Technologie mit Erfolg vorgenommen.

Das bedeutet jedoch nicht, daß die Möglichkeiten der Verfahren bereits voll ausgelotet wurden. In einem Anschlußprojekt wäre es sicher möglich, die momentane Grenze bezüglich des Generierens von Feinstleiterstrukturen mit der Tintenstrahltechnik, die gegenwärtig für nicht vorstrukturierte Substrate bei ca. 40 µm liegt, auf ca. 30 µm zu senken. Dazu müßte u.a. der negative Einfluß von äußeren Schwingungen, hervorgerufen durch den Plotter selbst oder durch die Vakuumpumpe für die Substratansaugung untedrückt werden. D.h. in Folgeprojekten muß u.a. über schwingungsdämpfende Elemente nachgedacht werden.

Die feinsten Leiterstrukturen wurden mittels Lasertechnik erzeugt. Sowohl im Direkt-schreibverfahren mittels Argonionlaser als auch mittels Maskentechnik und Excimerlaser liegt die untere Strukturgrenze bei Arbeit mit Normaloptik bei ca.15 µm. Mit geborgter Spezialoptik und Justierhilfen wurden sogar 5µm-Strukturen und minimale Leiterzugabstände von 1 µm erreicht. Für die sichere Erzeugung von Feinstleiterbahnen mittels Excimerlaser und Maskentechnik sind Präzisionsoptiken und dreidimensionale Justiermöglichkeiten im µm-Breich notwendig. Das dazu gehörige abbildende UV-Objektiv ist problemspezifisch anzupassen und zu dimensionieren.

Insgesamt kann die Projektzielstellung als gut erfüllt eingeschätzt werden.

Die Zusammenarbeit der Projektpartnern von der TU Ilmenau und dem TITK funktionierte in der Regel sehr gut. Gleiches kann bezüglich der Mitwirkung von Herrn Dr. John (TechnoFinish) und später von Dr. Blank (LPKF) als sachkundige Projektpartner aus der Industrie gesagt werden.