# Endbericht

## zum Vorhaben

Thema:

**Verbundvorhaben: Lignin als nachwachsender Rohstoff für Anwendungen in der Elektronik**

Zuwendungsempfänger und ausführende Stelle:

**Fraunhofer-Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration (IZM)**
**Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung (IAP)**
**Technische Universität Berlin - FSP Technologien der Mikroperipherik**
**Universität Bayreuth - Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe**
**KSG Leiterplatten GmbH**
**KOENEN GmbH**
**TECNARO GmbH**
**H. Hiendl GmbH & Co. KG**
**LOEWE Opta GmbH**

Förderkennzeichen:

**08NR137** bzw. **22013708 (Projektleitung)**

Laufzeit:

**01.01.2012** bis **31.12.2014**

Datum der Veröffentlichung:

**08.09.2015**

Gefördert durch:

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages mit Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMEL) über die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) als Projektträger des BMEL für das Förderprogramm Nachwachsende Rohstoffe unterstützt. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

# Inhaltsverzeichnis

**Abbildungsverzeichnis** ..... **5**

**Tabellenverzeichnis** ..... **11**

**1 Thema und Gesamtziel des Projekts** ..... **13**

**2 Übersicht Arbeitspakete** ..... **15**

**3 Materialentwicklung** ..... **16**
3.1 Anforderungen für die geplanten Anwendungen (AP2) ..... 16
3.2 Materialentwicklung (AP3) ..... 21
3.2.1 Compoundierung/Granulatherstellung ..... 21
3.2.2 Modifizierung von Ausgangsstoffen (Materialentwicklung, Compoundierung, Granulatherstellung) ..... 27

**4 Entwicklung von Bohr- und Fräsplatten mit ligninbasierten Substraten** ..... **36**
4.1 Entwicklung der Presstechnologie (AP 4) ..... 36
4.2 Technologieerprobung und Materialcharakterisierung (AP 9) ..... 43

**5 Entwicklung von Siebdruckrahmen mit ligninbasierten Substraten** ..... **52**
5.1 Extrusion von Halbzeugen (AP 5) ..... 52
5.2 Fertigung und Test von Siebdruckrahmen (AP6) ..... 62
5.2.1 Bespannung mit feinerem Gewebe ..... 65
5.2.2 Bespannung mit kleinerer Rahmengröße ..... 67
5.2.3 Bespannung mit unterschiedlichem Gewebekleber ..... 69
5.2.4 Bespannung mit unterschiedlichem Rahmenkleber ..... 75
5.2.5 Bespannung mit neuen Materialien und dickeren Rahmenwänden ..... 84
5.2.6 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung der e-lignin -Rahmen ..... 89

**6 Entwicklung von Leiterplatten und Baugruppen mit ligninbasierten Substraten** ..... **91**
6.1 Entwicklung von Technologien zur Herstellung von Leiterplattensubstraten ..... 91
6.1.1 Extrusion (AP5) ..... 91
6.1.2 Herstellung aus Substraten aus chemisch modifizierten Ligninkomponenten ..... 101
6.2 Materialcharakterisierung (Leiterplatteneigenschaften) (AP 8) ..... 121
6.3 Leiterplattentechnologie (AP 7) ..... 124
6.3.1 Substratherstellung/ -formgebung ..... 124
6.3.2 Anbindung von Kupferfolien an das Lignin-Substrat ..... 131
6.3.3 Leiterplattenverarbeitung bei der KSG ..... 132
6.3.4 Prozessierung der Leiterplatte bei LOEWE ..... 141
6.4 Umweltbewertung (AP 8) ..... 148
6.4.1 Ziel und Untersuchungsrahmen ..... 148
6.4.2 Sachbilanz ..... 149
6.4.3 Wirkungsabschätzung und Bewertung ..... 152

**7 Aufbau Webserver und Netzwerk „Biokunststoffe und Elektronik“ (AP 1)** ..... **156**

**8 Anhang – Veröffentlichungen** ..... **164**

**9 Anhang – Tätigkeitsberichte der einzelnen Projektpartner** ..... **165**
9.1 Fraunhofer-Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration (IZM) (FKZ 22013708) ..... 166
9.2 Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung (IAP) (FKZ 22013611) ..... 167
9.3 Technische Universität Berlin - FSP Technologien der Mikroperipherik (FKZ 22013711) 168
9.4 Universität Bayreuth - Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe (FKZ 22013811) ..... 169
9.5 KSG Leiterplatten GmbH (FKZ 22013911) ..... 170

9.6 LOEWE (FKZ 22014011) ....171
9.7 KOENEN GmbH (FKZ 22014111) ....172
9.8 TECNARO GmbH (FKZ 22014211) ....173
9.9 Hiendl GmbH & Co. KG (FKZ 22014311) ....174

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Übersicht der Arbeitspakete ..... 15
Abbildung 2: Entwicklung der e-lignin-Rezepturen ..... 23
Abbildung 3: Das Modifizierungskonzept ..... 27
Abbildung 4: Molekulargewichtsverteilungen der verschiedenen Lignine L(Ex), L und L(Re), Extraktionsmittel: Aceton, T= 25°C ..... 30
Abbildung 5: 13C-NMR-Spektrum des hochmolekularen Lignins L(Re)_Aceton (oben) sowie des niedermolekularen Ligninextraktes L(Ex)_Aceton (unten) ..... 31
Abbildung 6: Synthese der Ligninacetate ..... 33
Abbildung 7: Molekulargewichtsverteilungen der verschiedenen Ligninacetate L(Ex)_Ac, L_Ac und L(Re)_Ac 33
Abbildung 8: 13C-NMR Spektrum von Lignin L (unten) sowie dessen Acetat L_Ac (oben) ..... 34
Abbildung 9: Thermogravimetrische Analyse von e-lignin 19 (links) und e-lignin 31 (rechts) ..... 37
Abbildung 10: Dynamische Differenzkalorimetrie von e-lignin 19 (links) und e-lignin 31 (rechts) „zweiter Aufheizzyklus“ ..... 38
Abbildung 11: Presswerkzeug (CAD-Zeichnung, links) und unterer Teil des Presswerkzeuges im gefüllten Zustand ..... 39
Abbildung 12: Gepresste Bohrunterlagen aus e-lignin 19 (links) und e-lignin 31 (rechts) ..... 39
Abbildung 13: Kraft-Verformungs-Diagramm für Bohrunterlagen aus e-lignin 19 (links) und e-lignin 31 (rechts) ..... 40
Abbildung 14: Bohrunterlage aus e-lignin 19 vor (oben) und nach (unten) der Quellung in destilliertem Wasser für 24 h ..... 41
Abbildung 15: REM-Aufnahmen der Oberfläche einer Bohrunterlage aus e-lignin 19 (obere Reihe) und e-lignin 31 (untere Reihe) (jeweils x50, x500) ..... 41
Abbildung 16: REM-Aufnahmen der Bruchfläche einer Bohrunterlage aus e-lignin 19 (obere Reihe) und e-lignin 31 (untere Reihe) (jeweils x50, x500) ..... 42
Abbildung 17: Aufbau Bohrpaket ..... 43
Abbildung 18: Testlayout I zur Charakterisierung Lignin-haltiger Bohrunterlagen, a) Daisy chain-Struktur (Durchmesser 0,5 mm), b) Bohrraster high end (Durchmesser 0,3 / 1,0 mm) ..... 45
Abbildung 19: Testlayout II zur Charakterisierung Lignin-haltiger Bohrunterlagen ..... 45
Abbildung 20: maximale Dickentoleranz Lignin-basierter Bohrunterlagen im Vergleich zu KSG-Referenzen ..... 46
Abbildung 21: Verwindung / Wölbung Lignin-basierter Bohrunterlagen im Vergleich zu KSG-Referenzen ..... 46
Abbildung 22: Oberflächenrauheit (Rz) Lignin-basierter Bohrunterlagen im Vergleich zu KSG-Referenzen ..... 46
Abbildung 23: Oberflächenhärte Lignin-basierter Bohrunterlagen im Vergleich zu KSG-Referenzen ..... 47
Abbildung 24: Visuelles Erscheinungsbild Bohrwerkzeug (Bohrdurchmesser bis 0,5 mm) nach erreichter Bohrer-Standzeit, a) V3 NF15 (Lignin-Standardmaterial), b) e-lignin 3, c) e-lignin 19, d) e-lignin 31 ..... 48
Abbildung 25: Visuelles Erscheinungsbild Bohrwerkzeug (Bohrdurchmesser 1,0 mm) nach erreichter Bohrer-Standzeit (Lignin-Standardmaterial, alle Lignin-basierten Bohrunterlagen) ..... 48
Abbildung 26: Visuelles Erscheinungsbild diverser Bohrunterlagen (Bohrdurchmesser bis 0,5 mm), a) KSG-Referenz, b) L V100 (Lignin-Standardmaterial), c) e-lignin 19, d) e-lignin 31 ..... 49
Abbildung 27: Visuelles Erscheinungsbild diverser Bohrunterlagen (Bohrdurchmesser 1,0 mm), a) e-lignin 19, b) e-lignin 31 ..... 49
Abbildung 28: Querschliffaufnahmen des Aufbaues diverser Bohrunterlagen, a) KSG-Referenz, b) e-lignin 19, c) e-lignin 26, d) e-lignin 31 ..... 50
Abbildung 29: mittlerer elektrischer Widerstand einer Durchkontaktierung in Abhängigkeit von der Art der Bohrunterlage, der Reinigungsart des Leiterplattenmaterials sowie des Alters des Bohrwerkzeuges ..... 50
Abbildung 30: NFC-Quadratrohr 30 x 30 x 5 mm ..... 52
Abbildung 31: Aufbau eines ersten Siebdruckrahmens mit Eckverbindern aus Aluminium ..... 53
Abbildung 32: 3-Punkt-Biegeversuch an NFC-Quadratrohr ..... 54
Abbildung 33: Ergebnisse der 3-Punkt-Biegeversuche am extrudierten Quadratrohr ..... 54
Abbildung 34: missglückter Extrusionsversuch e-lignin 20 ..... 55
Abbildung 35: Ergebnisse der 3-Punkt-Biegeversuche ..... 56

Abbildung 36: Ergebnisse der 3-Punkt Biegeversuche mit e-lignin 24 ..... 57
Abbildung 37: Extrusionsversuche e-lignin 28 ..... 58
Abbildung 38: extrudierte Profile 30 x 5 und 30 x 11,5 der Rezepturen e-lignin 29 und e-lignin 30 ..... 59
Abbildung 39: Ergebnisse der 3-Punkt-Biegeversuche mit e-lignin 29 und e-lignin 30 (30 x 5 mm) ..... 59
Abbildung 40: Ergebnisse der 3-Punkt-Biegeversuche mit e-lignin 29 und e-lignin 30 (30 x 11,5 mm) ..... 60
Abbildung 41: Draufsicht e-lignin 12 Rahmen ..... 64
Abbildung 42: Draufsicht e-lignin16 Rahmen ..... 64
Abbildung 43: Ecksicht e-lignin12 Rahmen ..... 64
Abbildung 44: Ecksicht e-lignin 16 Rahmen ..... 64
Abbildung 45: Ecksicht e-lignin12 Rahmen ..... 64
Abbildung 46: Ecksicht e-lignin 16 Rahmen ..... 64
Abbildung 47: Ecksicht e-lignin12 Rahmen ..... 64
Abbildung 48: Ecksicht e-lignin16 Rahmen ..... 64
Abbildung 49: Draufsicht e-lignin12 Profilrahmen ..... 65
Abbildung 50: Draufsicht e-lignin16 Profilrahmen ..... 65
Abbildung 51: Ecksicht e-lignin12 Rahmen ..... 65
Abbildung 52: Ecksicht e-lignin16 Rahmen ..... 65
Abbildung 53: Ecksicht e-lignin12 Rahmen ..... 65
Abbildung 54: Ecksicht e-lignin16 Rahmen ..... 65
Abbildung 55: Vergleich der Endspannungen von unterschiedlichen Rahmenmaterialien mit einem Gewebe 400-0,018 und 280-0,036 ..... 66
Abbildung 56: Typ 20: Spannungssimulation ..... 67
Abbildung 57: Typ 20: Durchbiegungssimulation ..... 67
Abbildung 58: Typ 10: Spannungssimulation ..... 67
Abbildung 59: Typ 10: Durchbiegungssimulation ..... 67
Abbildung 60: Vergleich der Endspannungen von unterschiedlichen Rahmengrößen mit einem Gewebe 400-0,018. ..... 68
Abbildung 61: ZYG1006 - Draufsicht ..... 70
Abbildung 62: ZYG1006 - Ecke ..... 70
Abbildung 63:KIWOBond 1006 - Draufsicht ..... 70
Abbildung 64:KIWOBond1006 - Ecke ..... 70
Abbildung 65: KIWOBond1001 Powergrip - Draufsicht ..... 70
Abbildung 66: KIWOBond1001 Powergrip - Ecke ..... 70
Abbildung 67: RemcoTop - Draufsicht ..... 70
Abbildung 68: RemcoTop - Ecke ..... 70
Abbildung 69:Vergleich der Endspannungen von unterschiedlichen Gewebeklebern mit einem Gewebe 400-0,018. ..... 71
Abbildung 70: Vergleich der Endspannungen von unterschiedlichen Gewebeklebern mit einem Gewebe 400-0,018. ..... 72
Abbildung 71: ZYG1006 - Draufsicht ..... 73
Abbildung 72: ZYG1006 - Ecke ..... 73
Abbildung 73: KIWOBond 1006 - Draufsicht ..... 73
Abbildung 74: KIWOBond1006 - Ecke ..... 73
Abbildung 75: KIWOBond1001 Powergrip - Draufsicht ..... 73
Abbildung 76: KIWOBond1001 Powergrip - Ecke ..... 73
Abbildung 77: RemcoTop - Draufsicht ..... 73
Abbildung 78: RemcoTop - Ecke ..... 73
Abbildung 79: Vergleich der Endspannungen von unterschiedlichen Gewebeklebern mit einem Gewebe 400-0,018. ..... 74
Abbildung 80: Vergleich der Endspannungen von unterschiedlichen Gewebeklebern während der Herstellung einer Siebdruckkopie ..... 75
Abbildung 81: HX168 ..... 77
Abbildung 82: e-lignin 24 ..... 77
Abbildung 83: Spannungsverlust über die Zeit ..... 77
Abbildung 84: Bohrloch für Druckeraufnahme ..... 78
Abbildung 85: Fertiges e-lignin 24 Sieb mit unterschiedlichen Layoutgrößen. ..... 78

Abbildung 86: Mit Silberpaste bedruckte Solarzelle ..... 78
Abbildung 87: 20µm Struktur, 1000x Vergrößerung ..... 79
Abbildung 88: 20µm Struktur, 300x Vergrößerung ..... 79
Abbildung 89: 20µm Struktur, 1000x Vergrößerung, 3D Darstellung ..... 79
Abbildung 90: 20µm Struktur, 300x Vergrößerung, 3D Darstellung ..... 79
Abbildung 91: 20µm Struktur, 1000x Vergrößerung, 3D Darstellung, Falschfarben ..... 79
Abbildung 92: 20µm Struktur, 300x Vergrößerung, 3D Darstellung, Falschfarben ..... 79
Abbildung 93: 30µm Struktur, 1000x Vergrößerung ..... 80
Abbildung 94: 30µm Struktur, 300x Vergrößerung ..... 80
Abbildung 95: 30µm Struktur, 1000x Vergrößerung, 3D Darstellung ..... 80
Abbildung 96: 30µm Struktur, 300x Vergrößerung, 3D Darstellung ..... 80
Abbildung 97: 30µm Struktur, 1000x Vergrößerung, 3D Darstellung, Falschfarben ..... 80
Abbildung 98: 30µm Struktur, 300x Vergrößerung, 3D Darstellung, Falschfarben ..... 80
Abbildung 99: 40µm Struktur, 1000x Vergrößerung ..... 81
Abbildung 100: 40µm Struktur, 300x Vergrößerung ..... 81
Abbildung 101:40µm Struktur, 1000x Vergrößerung, 3D Darstellung ..... 81
Abbildung 102: 40µm Struktur, 300x Vergrößerung, 3D Darstellung ..... 81
Abbildung 103: 40µm Struktur, 1000x Vergrößerung, 3D Darstellung, Falschfarben ..... 81
Abbildung 104: 40µm Struktur, 300x Vergrößerung, 3D Darstellung, Falschfarben ..... 81
Abbildung 105: 50µm Struktur, 1000x Vergrößerung ..... 82
Abbildung 106: 50µm Struktur, 300x Vergrößerung ..... 82
Abbildung 107: 50µm Struktur, 1000x Vergrößerung, 3D Darstellung ..... 82
Abbildung 108: 50µm Struktur, 300x Vergrößerung, 3D Darstellung ..... 82
Abbildung 109: 50µm Struktur, 1000x Vergrößerung, 3D Darstellung, Falschfarben ..... 82
Abbildung 110:50µm Struktur, 300x Vergrößerung, 3D Darstellung, Falschfarben ..... 82
Abbildung 111:60µm Struktur, 1000x Vergrößerung ..... 83
Abbildung 112:60µm Struktur, 300x Vergrößerung ..... 83
Abbildung 113:60µm Struktur, 1000x Vergrößerung, 3D Darstellung ..... 83
Abbildung 114: 60µm Struktur, 300x Vergrößerung, 3D Darstellung ..... 83
Abbildung 115: 60µm Struktur, 1000x Vergrößerung, 3D Darstellung, Falschfarben ..... 83
Abbildung 116:60µm Struktur, 300x Vergrößerung, 3D Darstellung, Falschfarben ..... 83
Abbildung 117: e-lignin 30-11mm ..... 86
Abbildung 118: e-lignin 30-11mm ..... 86
Abbildung 119:e-lignin 29-11mm ..... 86
Abbildung 120: e-lignin 29-11mm ..... 86
Abbildung 121: HX168-12mm ..... 86
Abbildung 122: HX168-12mm ..... 86
Abbildung 123: Spannungsverlust über die Zeit. ..... 87
Abbildung 124: e-lignin 30-11mm (unten) ..... 88
Abbildung 125: e-lignin 30-11mm (oben) ..... 88
Abbildung 126: e-lignin 29-11mm (unten) ..... 88
Abbildung 127: e-lignin 29-11mm (oben) ..... 88
Abbildung 128: HX168-12mm (unten) ..... 88
Abbildung 129:HX168-12mm (oben) ..... 88
Abbildung 130: REM-Aufnahmen der Granulate der Materialien e-lignin 21 (links) und e-lignin 24 (rechts) (x200) ..... 92
Abbildung 131: Thermogravimetrische Analyse von e-lignin 21 und e-lignin 24 ..... 93
Abbildung 132: Dynamische Differenzkalorimetrie von e-lignin 21und e-lignin 24 ..... 93
Abbildung 133: Dynamische Viskosität in Abhängigkeit der Temperatur von e-lignin 21und e-lignin 24 ..... 94
Abbildung 134: Kalibrierung von e-lignin 24 (links) und kalibrierte e-lignin 24-Folie (rechts) ..... 95
Abbildung 135: REM-Aufnahmen der Oberfläche der extrudierten Folie aus e-lignin 21 (x100), links: obere Folienseite, rechts: untere Folienseite ..... 96
Abbildung 136: REM-Aufnahmen der Oberfläche der extrudierten Folie aus e-lignin 24 (x100), links: obere Folienseite, rechts: untere Folienseite ..... 96
Abbildung 137: REM-Aufnahmen der Bruchflächen der extrudierten Folien aus e-lignin 21 (links) und e-lignin 24 (rechts) (x500) ..... 97

Abbildung 138: Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient (CTE) von e-lignin 21 (links) und e-lignin 24 (rechts) in alle drei Raumrichtungen ..... 98
Abbildung 139: Kupferkaschiertes Substratmaterial aus e-lignin 24 mit vereinzelten Lufteinschlüssen ..... 99
Abbildung 140: Herstellung von PA11 aus Rizinusöl ..... 101
Abbildung 141: Bild des tropischen Wunderbaums und seinen Samen (Ricinus communis) ..... 102
Abbildung 142 (links): Brabender-Kneter zur Herstellung der PA11/Lignin-Blends ..... 103
Abbildung 143 (rechts): Gemahlene Blends ..... 103
Abbildung 144 (links): Haake Mini-Jet zur Herstellung normgerechter Schulterstäbe mittels Spritzguss ..... 103
Abbildung 145 (rechts): Formprüfkörper ..... 103
Abbildung 146: Zugfestigkeiten von PA11-Blends, hergestellt mit unterschiedlichen Gehalten an L bzw. L_Ac ..... 104
Abbildung 147: Änderung des E-Moduls in Abhängigkeit der Anteile an Lignin L bzw. an Ligninacetat L_Ac ..... 105
Abbildung 148: Änderung der Bruchdehnung mit steigenden Gehalten an Lignin L oder Ligninacetat L_Ac ..... 105
Abbildung 149: REM-Aufnahmen von PA11-Lignin-Blends, hergestellt mit verschiedenen Gehalten an L (30%, 40%, 50%) ..... 106
Abbildung 150: Größenverteilungen der in den Blends enthaltenen Lignindomänen, Ligningehalte: 30%, 40% oder 50% (Lignin L) ..... 107
Abbildung 151: REM-Aufnahmen von PA11-Blends, hergestellt mit 40% des Ligninacetates L_Ac ..... 108
Abbildung 152: DSC-Kurven des mit 40% Ligninsubstrat (L) gefüllten Blends, 1. und 2. Zyklus, r= 10 K/min ..... 109
Abbildung 153: Zusammenhang zwischen der Kristallisationsenthalpie und den Gehalten an Lignin L bzw. dessen Acetat L_Ac ..... 109
Abbildung 154: TGA-Kurve des mit 50% Lignin L hergestellten Blends ..... 110
Abbildung 155: Ergebnisse rheologischer Untersuchungen an PA11/L- bzw. PA11/L_Ac-Blends, Frequenz sweep, Platte-Platte, T= 200°C ..... 111
Abbildung 156: Ausgewählte Ergebnisse mechanischer Untersuchungen an folgenden Polymermischungen: PA11/L(Ex), PA11/L, und PA11/L(Re); Ligningehalt: jeweils 40% ..... 112
Abbildung 157: REM-Aufnahmen folgender Blends: PA11/L(Ex) (A), PA11/L (B) und PA11/L(Re) (C), Ligningehalt: jeweils 40% ..... 113
Abbildung 158: Lichtmikroskopische Untersuchung an einem Dünnschnitt bestehend aus PA11/L(Ex), Ligningehalt: 40% ..... 114
Abbildung 159: 13C-CP-MAS-Spektren folgender Polymere: PA11 (blau), L(Ex) (rot), PA11/L(Ex) (schwarz) ..... 115
Abbildung 160: Relaxationsverhalten der Methylen- (links) und Methoxy-(rechts) Peaks, von PA11 und Lignin (rein) sowie im Blend ..... 115
Abbildung 161: Ausgewählte mechanische Ergebnisse folgender Polymermischungen: PA11/L(Ex)_Ac, PA11/L_Ac und PA11/L(Re)_Ac; Ligningehalt: jeweils 40% ..... 116
Abbildung 162: REM-Aufnahmen folgender Polymermischungen: PA11/L(Ex)_Ac (A), PA11/L_Ac (B) und PA11/L(Re)_Ac (C); 40% Ligningehalt ..... 117
Abbildung 163: Harzkomponenten ..... 119
Abbildung 164: Leiterplattenrohling ..... 119
Abbildung 165: Eindringtiefenverlauf bei Martens Härtemessung Material e61 ..... 122
Abbildung 166: Versuchsaufbau Peeltest (90°-Schälversuch) ..... 123
Abbildung 167: Oberflächenwiderstand (blau) und spezifischer Volumenwiderstand (rot) der untersuchten Substratmaterialien (links), geöffnete Messzelle (rechts) ..... 123
Abbildung 168: Lignin-Pressprofil ..... 125
Abbildung 169, Material- und Temperatureinfluss: e17@200°C (o.l.), e18@220°C (o.r.), e18m@220°C (u.l.), e25@220°C (u.r.) ..... 126
Abbildung 170: belastungsabhängige Martenshärtemessung (Vicker’s Härte oben, Eindringmodul unten) an ausgewählten Ligninsubstraten ..... 126
Abbildung 171: Feuchteaufnahme Lignin-basierter Leiterplattensubstrate nach DIN 53495 (links), Zusammensetzung der geprüften Materialien (rechts) ..... 128
Abbildung 172: Brennbarkeitsprüfung nach DIN 60249 waagerecht (rechts), Messwertvergleich ausgewählter Materialien (links) ..... 129
Abbildung 173: E-Glasfasergewebe im Querschliff (links), SE-Abb. mit Vergrößerung (rechts) ..... 129
Abbildung 174: chemische Bindung zwischen Glas und Polymer durch Aminosilane (Quelle: R. Schönholz, FED 2013, Vortragsband) ..... 130
Abbildung 175: Auflichtdokumentation des Anbindungsverhaltens GFM ..... 131

Abbildung 176: Auftrag von Ligninharz (unverdünnt) auf Kupferfolie (links), Aceton-verdünntes Harz (mitte, B-Stage), Kupferfolie nach Laminieren (rechts) mit Gaseinschlüssen ..... 132
Abbildung 177: Schälkraft verschiedener Substrat-Haftvermittler-Systeme (links), Materialzusammensetzung (rechts) ..... 132
Abbildung 178: Layout Test-Leiterplatte, links: B-Seite, rechts: L-Seite ..... 133
Abbildung 179: Layout Demonstrator-Leiterplatte, links: B-Seite, rechts: L-Seite ..... 133
Abbildung 180: Herstellungsprozess Lignin-basierter Leiterplatten ..... 134
Abbildung 181: Hülsenausreißkraft und Leiterzug-Abschälkraft von Leiterplatten aus Lignin-basiertem Epoxidharz in Abhängigkeit des Lignin-Gehaltes ..... 136
Abbildung 182: Visuelles Erscheinungsbild Lignin-basierter Epoxidharz-Substrate nach Abschältest, a) Lignin-Gehalt: 10%, b) Lignin-Gehalt: 40% ..... 136
Abbildung 183: Querschliffaufnahmen Lignin-basierter Epoxidharz-Leiterplatten im fertig gestellten Zustand ..... 136
Abbildung 184: extrudiertes Lignin (e-lignin 24): Querschliffaufnahme sowie visuelles Erscheinungsbild nach Abschältest ..... 137
Abbildung 185: Visuelles Erscheinungsbild von e-lignin 60 nach Bohrprozess und Direktmetallisierung ..... 137
Abbildung 186: Erscheinungsbild ungenügender Verbundhaftung polykondensierter Lignin-Substrate, a) Run 27, b) Run 31, c) Run 41/42, d) Run 43/44 ..... 138
Abbildung 187: Erscheinungsbild Delaminationen nach mechanischer bzw. thermischer Belastung polykondensierter Lignin-Substrate, a) Run 31, b) Run 32, c) Run 27 ..... 139
Abbildung 188: Erscheinungsbild austretender Chemikalienreste aus durchkontaktierten Bohrungen polykondensierter Lignin-Leiterplatten, a) Run 32, b) Run 27 ..... 139
Abbildung 189: Dimensionsänderung Lignin-basierter Leiterplatten im Vergleich zum Referenzmaterial FR4 ..... 140
Abbildung 190: e-lignin 17 / TUB run 32 KSG-Muster mit Test-Layout unterschiedlich getrocknet nach SAC-Reflow ..... 141
Abbildung 191: e-lignin 55 (Trocknung 3h 100°C) und e-lignin 56 (ohne Trocknung) nach SAC-Reflow ..... 143
Abbildung 192: e-lignin 53 (Trocknung 3h 100°C) und e-lignin 56 (ohne Trocknung) nach SnBiAg-Reflow und nach Montage im Betrieb ..... 143
Abbildung 193: Testleiterplatten aus FR4-Referenz Isola DE 104 (oben) und aus e-lignin IAP 2014/1 (LO 141 A-D) (unten) ..... 144
Abbildung 194: Serienleiterplatten aus e-lignin 62 im Serien-Nutzen bestückt ..... 144
Abbildung 195: Serienleiterplatte aus e-lignin 62 im Serien-Nutzen bestückt (Rückseite) ..... 145
Abbildung 196: e-lignin 62, Gewichtszunahme nach Trocknung 4h - 120 °C ..... 146
Abbildung 197: e-lignin 62, Gewichtszunahme nach SAC-Reflow ungetrocknet ..... 146
Abbildung 198: Serienleiterplatte e-lignin 62-2-6 im Nutzen und 62-2-11 funktional im Serien-Gerät ..... 147
Abbildung 199: Bestandteile einer Umweltbewertung ..... 148
Abbildung 200: Fertigung einer konventionellen Leiterplatte ..... 149
Abbildung 201: Fertigung der e-lignin Leiterplatte ..... 150
Abbildung 202: Schichtaufbau des e-lignin Laminates mit auflaminierter RCC-Folie (links) und Schichtaufbau des e-lignin Laminates mit Epoxy-Prepreg und Kupferfolie (rechts) ..... 151
Abbildung 203: Ausschnitt des modellierten Prozessplans in der Software GaBi ..... 152
Abbildung 204: Wirkungsabschätzung Humantoxizitätspotential ..... 154
Abbildung 205: Wirkungsabschätzung Versauerungspotential ..... 154
Abbildung 206: Wirkungsabschätzung Eutrophierungspotential ..... 154
Abbildung 207: Wirkungsabschätzung Treibhauspotential ohne $CO_2$-Senke für Lignin ..... 155
Abbildung 208: Wirkungsabschätzung Treibhauspotential mit $CO_2$-Senke für Lignin ..... 155
Abbildung 209: Wirkungsabschätzung Gesamte Frischwassernutzung ..... 155
Abbildung 210: Screenshot der Projektinternetseite e-lignin.de ..... 156
Abbildung 211: Screenshot der Datenbank für Anwendungen von nachwachsenden Rohstoffen in der Elektronik ..... 159
Abbildung 212: Detailansicht eines Eintrages in der Datenbank für Anwendungen von nachwachsenden Rohstoffen in der Elektronik ..... 160
Abbildung 213: Einverständniserklärung für die Produktdatenbank nachwachsender Rohstoffe in der Elektronik - Seite 1 ..... 161

Abbildung 214: Einverständniserklärung für die Produktdatenbank nachwachsender Rohstoffe in der Elektronik - Seite 2 ..... 162
Abbildung 215: Einverständniserklärung für die Produktdatenbank nachwachsender Rohstoffe in der Elektronik - Seite 3 ..... 163

# Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Anforderungsprofil an ligninbasierte Bohrunterleger ..... 17
Tabelle 2: Anforderungsprofil an ligninbasierte Leiterplattensubstrate aus Sicht der Weiterverarbeitung ..... 18
Tabelle 3: Übersicht über Siebrahmendimensionen unterteilt in unterschiedliche Applikationsbereiche. ..... 19
Tabelle 4: e-lignin Rezepturen für die Herstellung von Bohr-, Fräs- und Leiterplatten im Press- bzw. Extrusionsverfahren ..... 24
Tabelle 5: e-lignin Rezepturen zur Herstellung von Siebdruckrahmenprofilen im Extrusionsprozess ..... 25
Tabelle 6: e-lignin Rezepturen zur Herstellung von Leiterplatten im Pressverfahren ..... 26
Tabelle 7: Mechanische und thermische Eigenschaften der bei TECNARO spritzgegossenen Prüfkörper ..... 26
Tabelle 8: Elementaranalyse , OH-Zahlen sowie massenmittlere Molekulargewichte (Mw) der verschiedenen Lignine (L(Ex) und L(Re)), isoliert bei verschiedenen Temperaturen und mit verschiedenen Lösungsmitteln ..... 29
Tabelle 9: Tg-Werte und Zersetzungstemperaturen der verschiedenen Ligninfraktionen ..... 32
Tabelle 10: Ergebnisse der Elementaranalyse verschiedener Ligninacetate (L(Ex)_Ac, L_Ac sowie L(Re)_Ac) ..... 33
Tabelle 11: Ausgewählte Ergebnisse thermoanalytischer Untersuchungen an den Ligninacetaten L(Ex)_Ac, L_Ac und L(Re)_Ac ..... 34
Tabelle 12: Verarbeitete Materialien ..... 37
Tabelle 13: Probenübersicht Bohrunterlagen des Projektpartners Universität Bayreuth ..... 43
Tabelle 14: Rahmenbedingungen Bohrversuche ..... 44
Tabelle 15: Bohrparameter ..... 44
Tabelle 16: Testergebnisse Lignin-basierter Bohrunterlagen im Vergleich zu KSG-Referenzen ..... 47
Tabelle 17: Im Projektverlauf untersuchte Rezepturen ..... 54
Tabelle 18: Im weiteren Projektverlauf untersuchte Rezepturen ..... 57
Tabelle 19: Untersuchte Rezepturen und durchgeführten Versuche für den Bau von Siebdruckrahmen ..... 62
Tabelle 20: Versuchsparameter Siebdruckrahmen e-lignin 12 und e-lignin 16 ..... 63
Tabelle 21: Bespannung mit feinerem Gewebe: Versuchsparameter ..... 66
Tabelle 22: Versuchsparameter mit Typ10-Rahmen ..... 68
Tabelle 23: Bespannung mit unterschiedlichem Gewebekleber: Versuchsparameter ..... 69
Tabelle 24: Bespannung mit unterschiedlichem Gewebekleber nach der Kopie: Versuchsparameter ..... 72
Tabelle 25: Zug-Dehnungsversuche [N/mm2] ..... 76
Tabelle 26: Bespannung mit unterschiedlichem Rahmenkleber: Versuchsparameter ..... 76
Tabelle 27: Messwerte Abbildungsgenauigkeit ..... 84
Tabelle 28: Bespannung mit neuen Materialien und dickeren Rahmenwänden: Versuchsparameter ..... 85
Tabelle 29: Übersicht über alle Varianten der Siebdruckrahmen, erfolgversprechendste Kombination fett markiert ..... 89
Tabelle 30: Technische Daten e-lignin 30 ..... 89
Tabelle 31: Verarbeitete Materialien ..... 92
Tabelle 32:Ergebnisse der Zugversuche ..... 95
Tabelle 33: Ergebnisse der Durchschlagtests ..... 96
Tabelle 34: Ergebnisse der dielektrischen Messungen ..... 98
Tabelle 35: Ausgewählte Ergebnisse thermoanalytischer Untersuchungen, 2. Scan, r= 10 K/min, Ligningehalte: 40% ..... 118
Tabelle 36: Übersicht Pressversuche TU Berlin, Materialien und Parameter ..... 127
Tabelle 37: Probenübersicht Leiterplattensubstrate der Projektpartner ..... 133
Tabelle 38: Charakterisierung Lignin-basierter Leiterplatten (Teil I) ..... 134
Tabelle 39: Charakterisierung Lignin-basierter Leiterplatten (Teil II) ..... 135
Tabelle 40: Vergleichswerte e-lignin run 32 und FR4 nach 2 Jahren ..... 141
Tabelle 41 Bestückungsergebnisse Lignin-basierte Leiterplatten im Vergleich zur FR4-Referenz ..... 142
Tabelle 42: Material und Energieflüsse während der Herstellung des e-lignin Laminates ..... 151
Tabelle 43: Verbundvorhaben: Lignin als nachwachsender Rohstoff für Anwendungen in der Elektronik, Teilvorhaben 1 bis 9 ..... 165

# 1 Thema und Gesamtziel des Projekts

Langfristig sollen nachwachsende Rohstoffe als alternative Werkstoffe breitere Anwendung in der Elektronikindustrie für die dort eingesetzten fossilen, meist erdölbasierten Materialien finden. Seit 2000 werden vor allem von der japanischen Elektronikindustrie Entwicklungen von Verpackungen und Gehäusen bis hin zu einzelnen marktreifen Elektronikprodukten auf der Basis nachwachsender Rohstoffe durchgeführt. In Deutschland sind nur vereinzelte Versuche bekannt, pflanzenbasierte Materialien in der Elektronik in Serienprodukten zu etablieren. Waren bisher die Massenprodukte der kurzlebigen Konsumelektronik mit ihrem hohen Anteil an Kunststoffen Ausgangspunkt für Überlegungen zur Substitution der fossilen Werkstoffe durch nachwachsende Rohstoffe, so gibt es inzwischen auch aus anderen Elektronikbereichen Anstöße für derartige Entwicklungen. Sowohl als Hilfsmittel für die Fertigung als auch für Gehäuseteile größerer langlebiger Geräte und auch für großflächige Verdrahtungsträger gibt es aktuell Interesse für den Einsatz alternativer Werkstoffe – auch verbunden mit innovativen neuen Anwendungen.

Umfrageergebnisse zeigen, dass eine breite Akzeptanz für Anwendungen von nachwachsenden Rohstoffen in elektronischen Produkten vorhanden ist. Gegenwärtig existieren aber noch Fragen zur Langzeitstabilität und zur Qualitätssicherung bei den Ausgangsmaterialien, die beantwortet werden müssen. Es muss deutlich kommuniziert werden, dass Kompostierung von Elektronikprodukten wegen der engen Verbindungen der Kunststoffe mit anderen Werkstoffen in elektronischen Produkten kein Projektziel sein kann, sondern eine dem Verwendungszweck angepasste Langlebigkeit erforderlich ist.

Ursache für die bisherige eher geringe Verbreitung von Biokunststoffen in der Elektronik sind die hohen Materialanforderungen in diesem Bereich, z.B. bezogen auf deren thermische, thermo-mechanische sowie chemische Beständigkeit, die sich aus den Prozessbedingungen während der Produktfertigung und z.T. auch aus den Bedingungen während der Produktnutzung ergeben.

Die Forschungs- und Entwicklungsziele des Vorhabens konzentrieren sich auf verschiedene Anwendungen von ligninbasierten Materialien in der Elektronik. Das Projektkonsortium präsentiert für die Erstellung des Netzwerkes „Biokunststoffe und Elektronik“ sowie für die Bearbeitung der verschiedenen F&E-Aufgaben die gesamte Wertschöpfungskette von der Materialentwicklung über die Halbzeug- bis zur Endproduktherstellung einschließlich notwendiger, projektbegleitender Untersuchungen. Alle Kooperationspartner können in ihren Aufgabenbereichen auf langjährige Erfahrungen zurückgreifen:

| **Teil der Wertschöpfungskette** | **Partner** |
|---|---|
| Materialhersteller, Compounder: | Fraunhofer IAP<br>TECNARO |
| Halbzeughersteller (Materialverarbeitung): | Hiendl (Extrusion)<br>Universität Bayreuth (Pressen Prepregs und Platten) |
| Endprodukthersteller: | KSG (Leiterplatte - Nutzenformat)<br>TU Berlin (Leiterplatte - Kleinformat)<br>LOEWE Opta (Elektronikbaugruppe, elektrische Funktionseinheit)<br>Universität Bayreuth (Substrate) |
| Verbrauchsmaterial Elektronikhersteller: | KSG (Bohr- und Fräsunterlagen, Leiterplatte)<br>KOENEN (Rahmen für den Siebdruck) |
| Projektbegleitende Untersuchungen: | Fraunhofer IZM (Umweltverträglichkeit, Netzwerk, Projektleitung und -koordination)<br>TU Berlin (projektbegleitende Eigenschaftsprüfung, Zuverlässigkeit) |

Die Projektpartner sind:

| **Projektpartner** | **Kurzform im Bericht** |
|---|---|
| Leitung:<br>Fraunhofer-Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration (IZM) | Fraunhofer IZM |
| Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung (IAP) | Fraunhofer IAP |
| Technische Universität Berlin - Forschungsschwerpunkt Technologien der Mikroperipherik | TU Berlin, TUB |
| Universität Bayreuth - Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe | Uni Bayreuth, UB |
| KSG Leiterplatten GmbH | KSG |
| KOENEN GmbH | KOENEN |
| TECNARO GmbH | TECNARO |
| H. Hiendl GmbH & Co. KG | Hiendl |
| LOEWE Opta GmbH | LOEWE |

Hinweis:
Die LOEWE Opta GmbH hat im Projektzeitraum Insolvenz angemeldet. Die Arbeiten für e-lignin wurden im Rahmen von Werksverträgen mit LOEWE Technologies und dem Ingenieurbüro Birkner weiter geführt. Dadurch konnten alle Arbeitspakete wie geplant durchgeführt werden. Im vorliegenden Schlussbericht werden die Arbeiten des gesamten Projektzeitraums dargestellt ohne Aufteilung auf die verschiedenen Vertragszeiten.

# 2 Übersicht Arbeitspakete

Folgende Arbeitspakete wurden definiert:

**AP 1:** Aufbau eines Webservers und des Netzwerkes „Biokunststoffe und Elektronik“

**AP 2:** Formulierung der Materialanforderungen für die geplanten Anwendungen

**AP 3:** Materialentwicklung/Compoundierung/Granulatherstellung

**AP 4:** Entwicklung der Presstechnologie

**AP 5:** Entwicklung der Technologie für die Extrusion von stabförmigen und plattenförmigen Halbzeugen

**AP 6:** Fertigung von Siebdruckrahmen für die Elektronikindustrie basierend auf im Press- oder Extrusionsverfahren hergestellten Rahmen

**AP 7:** Leiterplatten- und Baugruppenherstellung

**AP 8:** Projektbegleitende Qualitätsprüfung und Material-/Prozessoptimierung unter Nachhaltigkeitsgesichtspunkten

**AP 9:** Test der neuen Materialien bei Anwendung in der Elektronikherstellung und –nutzung

**AP 10:** Projektmanagement

Abbildung 1 stellt die Beteiligung der Projektpartner an den jeweiligen Arbeitspaketen grafisch dar.

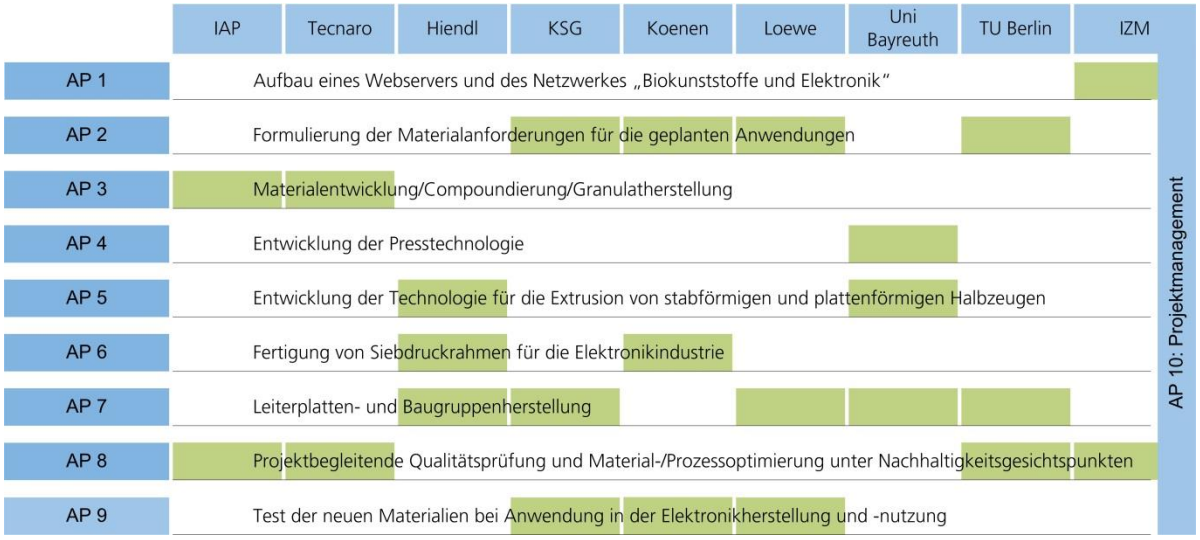



**Abbildung 1: Übersicht der Arbeitspakete**

# 3 Materialentwicklung

## 3.1 Anforderungen für die geplanten Anwendungen (AP2)

Die Anforderungen an die Materialentwicklung wurden zu Beginn des Projektes definiert. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die technischen und wirtschaftlichen Anforderungen, die ligninbasierte Bohr- und Fräsunterlagen erfüllen müssen. Obwohl diese Unterlagen im Fertigungsprozess einer Leiterplatte nur Hilfsmaterial darstellen, handelt es sich dabei um komplexe Systeme, deren optimiertes Eigenschaftsprofil einen maßgeblichen Einfluss auf die Qualität einer Leiterplatte hat. Entscheidende Kriterien einer Bohrunterlage sind eine sehr geringe Dickentoleranz sowie eine große Oberflächenhärte. Die Art und Dichte des eingesetzten Holzkerns wirkt sich sowohl auf die Qualität der Bohrlochwandung als auch auf die Standzeit der Bohrwerkzeuge aus. Das gegenwärtig verfügbare Sortiment an Bohrunterlagen unterteilt sich in zwei Qualitäten. Für die im Rahmen des Projektes zu entwickelnden ligninbasierten Bohrunterleger ist der Bohrunterleger mittlerer Qualität als Referenz zu betrachten. Gemeinsam mit dem Projektpartner LOEWE wurden die in Tabelle 2 zusammengefassten Mindestanforderungen an ein ligninbasiertes Substratmaterial für Leiterplatten formuliert. Die Anforderungen beziehen sich auf geometrische, mechanische und thermische Aspekte, deren Erfüllung zur Prozessierung und Bestückung einer Leiterplatte prinzipiell erforderlich sind. Auf die Formulierung der elektrischen und chemischen Anforderungen sowie die Vorgabe zur Einordnung des Ligninsubstrates in eine der existierenden IPC-Klassen wurde vorerst verzichtet.

**Verarbeitungsparameter (Assemblierung) bei LOEWE**

Bei LOEWE werden üblicherweise Substrate bis 1,6 mm Dicke und bis zu einer Größe von 250mm x 330 mm verarbeitet. Die maximale auftretende Verwindung / Verwölbung liegt bei Serienleiterplatten praktisch unter den spezifizierten 0,45%, es lässt sich jedoch auch der doppelte Wert noch verarbeiten. Es ist eine thermische Beständigkeit in bleifreien Lötprozessen mit Maximaltemperaturen von etwa 240°C erforderlich. Mechanisch sollte die Leiterplatte eben sein und im Reflowofen nicht weich werden, damit sie nicht zwischen die 3 mm langen Transportkettenstifte fällt.

Die Wasseraufnahme von üblichen Substraten liegt bei etwa 200-400 ppm, wobei flexible Leiterplatten mit Polyimid-Einlagen vorgetrocknet werden müssen. Der Leiterplattenschrumpf im ersten Reflowprozess liegt bei LOEWE zwischen 200 und 400 ppm. Für die Ligninsubstrate werden aktuell Messwerte für Wasseraufnahme und Schrumpf aufgenommen.

**Tabelle 1: Anforderungsprofil an ligninbasierte Bohrunterleger**

| **Kenngröße** | **Einheit** | **Bohrunterleger mittlerer Qualität** | **Bohrunterleger hoher Qualität** |
|---|---|---|---|
| Dicke | mm | 2,5 | 2,5 |
| Dickentoleranz | mm | Maximum: ± 0,20<br>Durchschnitt: ± 0,10 | Maximum: ± 0,10<br>Durchschnitt: ± 0,075 |
| Breitentoleranz | mm | ± 1,0 | ± 1,0 |
| Längentoleranz | mm | ± 1,0 | ± 1,0 |
| Dichte | kg/m³ | > 950 | 1050 ± 50 |
| Oberflächenhärte | Shore | > 70 | > 85 |
| Biegefestigkeit (längs und quer) | N/mm² | > 50 | > 55 |
| Querzugfestigkeit | N/mm² | > 1,2 | > 1,2 |
| Verwölbung | mm/m Kantenlänge | < 2 | < 1,5 |
| Holzmischung | | 100% Nadelholz<br>Frei von Eiche, Buche, Rinden | 100% Nadelholz<br>frei von Eiche, Buche, Rinden |
| Holzkern (Datenblatt und Patentanalyse) | | MDF<br>duroplastisches Harzsystem<br>Harzanteil: max. 20 Gew.-% | HDF<br>duroplastisches Harzsystem<br>Harzanteil: max. 5 Gew.-% |
| Bindemittel | | keine<br>(phenolfrei, formaldehydfrei) | phenolfrei, formaldehydfrei |
| Oberflächen-kaschierung | | Keine Ausbildung einer harzreichen Schicht an der Oberfläche der MDF-Platte | ausgehärtetes Melaminpapier (beidseitig, Kaschierungsdicke: ~ 0,10 mm) |
| Beschichtung | g/m² | - | 50-65 |
| Sandgehalt | % | < 0,02 | < 0,02 |
| Dickenquellung | % | < 10 | < 10 |
| Wasseraufnahme | % | < 15 | < 15 |
| Restfeuchte (herstellerbedingt) | % | ~ 4 | ~ 4-7 |
| Aschegehalt | % | k.A. | < 35 |
| Format | mm² | 610 x 460 | |
| Richtpreis | € / m² | 2,10 | 3,55 – 3,70 |

**Tabelle 2: Anforderungsprofil an ligninbasierte Leiterplattensubstrate aus Sicht der Weiterverarbeitung**

| **Kenngröße** | **Einheit** | **Endverarbeiter LOEWE** | **Leiterplattenhersteller KSG** |
|---|---|---|---|
| Substratdicke | mm | 1,2 – 1,6 mm<br>Toleranz: + 0,15 / -0,10 mm | ≥ 0,71 |
| Kupferdicke | µm | ≥ 18 | ≥ 18 |
| Format | mm² | z.B. 243 x 160,3<br>(Demonstrator max. 250x330) | 610 x 460 |
| Dickentoleranz | % | ± 10 | ± 10 |
| Verwindung / Verwölbung | % | maximal 0,45 | maximal 0,75 |
| Bohrdurchmesser | mm | 0,2 – 6,0 | 0,2 – 6,0 |
| Oberflächenfinish | | OSP<br>andere bei KSG verfügbare Endoberflächen<br>kein HAL bei LP mit vielen 400µm Finepitch Bauteilen | chem Sn, chem Ni/Au, OSP, galv Ni/Au, HAL, HAL Pb-frei verfügbar |
| Lötstoppmaske | | erforderlich | Gießlack grün, Drucklacke weiß, schwarz, bunt zur Verfügung |
| Temperaturbelastung | | 100 °C / 90 s<br>250 °C / 5 s<br>Wellenlöten Pb-frei ab LP-Oberkante aufwärts (LV 002) | 150 °C / 60 min<br>Aushärtung Lötstopplack |
| | | 130 °C / 90 s<br>260 °C / 5 s<br>Wellenlöten Pb-frei ab LP-Unterkante abwärts (LV 003) | 250 °C / max. 6 s<br>HAL |
| | | max. 240 °C<br>Reflowlöten Pb-frei<br>Lot SAC0307<br>Profil siehe Vortrag LOEWE (Kick-off-Meeting) | 270 °C / max. 6 s<br>HAL Pb-frei |
| | | max. 165 °C<br>Reflowlöten Pb-frei<br>Lot SnBiAg1<br>Profil siehe Vortrag LOEWE (Kick-off-Meeting) | |

**Anforderungen an Lignin-Siebdruckrahmen bei KOENEN**

Im Rahmen dieses Arbeitspaketes wurden die Anforderungen an einen Siebdruckrahmen aus Lignin erstellt, um das Teilziel dieses Projektes einen funktionieren Siebdruck mit Hilfe eines aus Lignin hergestellten Rahmens zu realisieren. Diese wurden in zwei Applikationsbereiche unterteilt. Zum einen

die Anwendung der Siebdruckrahmen für die Photovoltaikindustrie und zum anderen für den HighTech-Bereich. Folgende Dimensionen wurden für die unterschiedlichen Applikationen festgelegt:

**Tabelle 3: Übersicht über Siebrahmendimensionen unterteilt in unterschiedliche Applikationsbereiche.**

| | **Material** | **Außenmaß (mm)** | **Innenmaß (mm)** | **Dicke (mm)** | **Gewinde** | **Gewindeabstand (mm)** | **Gewicht (kg)** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Rahmen für Photovoltaikanwendungen | | | | | | | |
| Typ 10 | Alu-Guss | 355x355 | 304x304 | 25,5 | 4xM6 | 330x330 | 1,42 |
| Typ 19 | Alu-Guss | 450x450 | 379,5x379,5 | 25,5 | 4xM6 | 407x407 | 2,80 |
| Rahmen für HighTech-Anwendungen | | | | | | | |
| Typ 20 | Alu-Guss | 584x584 | 508x508 | 25,5 | 4xM6 | 533,4x533x4 | 4,50 |
| Typ 8 | VA-Profil | 540x540 | 480x480 | 30 | 4xM8 | 510x510 | 2,86 |

Folgende mechanische Anforderungen sind für den technischen Siebdruck notwendig:

Dimensionsstabilität:

- Hohe Rechtwinkligkeit
- Hohe Planparallelität max.: 100µm in der Diagonale
- Dickentoleranz: ±1mm

Diese drei Parameter sind sowohl wichtig für die Bespannung des Gewebes auf den Rahmen als auch für den Einbau des Siebes in die Siebdruckmaschine.

Verarbeitbarkeit des Materials:

- Oberfläche sollte einfach zu reinigen sein
- Oberfläche sollte glatt sein
- Abriebfest → geringe Partikelablösung
- Oberfläche aufrauhbar

Die Oberflächeneigenschaften haben einen großen Einfluss auf die Qualität der Verklebung des bespannten Gewebes. Ist die Oberfläche schlecht zu reinigen, können Verunreinigungen zwischen Gewebe und Rahmenmaterial vorliegen, welche eine ordentliche Haftung zwischen diesen verhindern. Dies hätte einen unnötigen Spannungsverlust zur Folge. Daher ist es wichtig, dass die Oberfläche bei der Reinigung abriebfest ist, um mögliche Partikelablösungen zu vermeiden. Diese Abriebfestigkeit ist sehr wichtig für den späteren Prozessablauf im Reinraum. Eine hohe Belastung führt zu Störstellen in der Gewebebeschichtung. Gleichzeitig sollte die Oberfläche durch abrasive Methoden wie z.B. Sandstrahlen oder Schleifpapier mechanisch verarbeitbar sein. Durch dieses Aufrauhen der Oberfläche kann eine bessere Haftung des Gewebeklebers und somit eine bessere Siebspannung erzielt werden.

Gewinde:

- Helicoil-Einsätze
- Abstandstoleranz: ±50µm

Der Einsatz von Helicoil-Gewinden ist für den Gebrauch der Rahmen in bestimmten Siebdruckeranlagen notwendig. Mit Hilfe dieser Gewindeeinsätze werden die Rahmen in eine Siebrahmenhalterung eingespannt.

Gewicht:

- Max. 4,5kg bei Typ 20

Das Gewicht der Lignin-Rahmen sollte 4,5 kg nicht überschreiten, da es sonst zu Handlingproblemen kommen kann. Aufgrund der geringeren Dichte von Lignin im Vergleich zu Aluminium ist diese Spezifikation ohne größere Anstrengungen einhaltbar.

Thermische Beständigkeit:

- Minimum Temperatur: -20°C
- Maximum Temperatur: +60°C
- Zeit beim Trocknen: 12Std. @ 60°C → Rahmen muss formstabil bleiben
- Temperaturzyklentest

Die thermischen Anforderungen reichen von -20°C bis +60°C. Diese Anforderungen sind aufgrund der unterschiedlichen Transportbedingungen und der maximal zulässigen Gewebeverklebungstemperatur gegeben. Eine Temperatur von >60°C führt zum Ablösen des Klebers vom Rahmen und somit dem Verlust der Funktionalität des Siebes.

Licht - Beständigkeit:

- UV (Belichter, Nachbelichter)
- UV-Lack Beständigkeit

Nachdem das Gewebe auf den Rahmen aufgebracht wurde, wird dieser gereinigt bevor er mit einem UV-sensiblen Material, der Emulsion, beschichtet wird. Der Rahmen ist dabei dem UV-Licht in voller Belichtungszeit ausgesetzt. Eine Beständigkeit gegenüber diesem UV-Licht ist daher notwendig.

Chemische Beständigkeit:

- Siebreiniger KSR58, 63, 64, 43
- Wigon SC200 (Dr. Wack Chemie)
- Aceton
- Isopropanol
- Ethanol
- Butylacetat
- Entfetter: Pregaprep, DuroEx
- Entschichter: Remco
- Emulsionen
- Wasser (max. 1 Std.: Quellverhalten)
- Siebfüller

Im Rahmen des Siebdruckprozesses wird das Sieb mit Hilfe von Chemikalien gereinigt. Damit das neue Material diesem Prozess standhält, ist es wichtig, dieses auf deren Beständigkeit gegenüber den obengenannten Chemikalien zu überprüfen.

Neben diesen Chemikalien ist die Beständigkeit gegenüber Wasser sehr wichtig. Wasser wird bei der Entfernung des Gewebes vom Rahmen nach dem Gebrauch verwendet. Für die Wiederverwertbarkeit des Rahmens muss eine rückstandsfreie Ablösung des Gewebes mit Hilfe eines Wasserstrahles (Waterjet) möglich sein.

Umweltverträglichkeit:

- Abbaubarkeit Materialien
- Recyclingfähigkeit

Die Eigenschaft von Lignin, welches ein nachwachsender Rohstoff ist, soll sich ebenso im Lignin-basierenden Siebrahmen widerspiegeln. Eine vollständige Recyclingfähigkeit dieser Rahmen wäre ein ökologischer Vorteil.

## 3.2 Materialentwicklung (AP3)

### 3.2.1 Compoundierung/Granulatherstellung

Im Rahmen des Forschungsprojektes wurden bei TECNARO Arbeiten zur Materialentwicklung, Compoundierung und Granulatherstellung durchgeführt. Durch das Compoundieren wurden Materialien erzeugt, die sich durch bestimmte mechanische, rheologische und thermische Eigenschaften auszeichnen, welche die Einzelkomponenten für sich alleine noch nicht in sich tragen und die sich erst durch ihre Kombination ergeben (materialwissenschaftliche Aspekte). Prinzipiell lassen sich auch die Herstellungskosten über die Compoundzusammensetzung steuern (wirtschaftliche Aspekte). Die Compoundentwicklung erfolgte im ständigen Dialog mit den weiterverarbeitenden Projektpartnern in der Mitte und am Ende der Wertschöpfungskette sowie auch in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer IAP, welches die von TECNARO bereitgestellten Lignine modifiziert und für die Materialentwicklung wiederum zur Verfügung gestellt hat. Die von den an der Bauteilherstellung beteiligten Projektpartnern erarbeiteten Ergebnisse sind immer direkt bei der Compoundentwicklung im Hinblick auf das Erreichen der Projektziele eingeflossen.

Folgende Arbeitsschwerpunkte waren im Projekt eingeschlossen:

- Auswahl und Bereitstellung geeigneter Lignine sowie Vorbehandlung der Lignine zur Verbesserung ihrer Verarbeitbarkeit. Die einzusetzenden Lignine wurden im Hinblick auf eine (thermo)plastische Verarbeitbarkeit und eine ausreichend große thermische Stabilität ausgewählt. Neben der direkten Verwendung der Lignine durch TECNARO erfolgte parallel mit den entwickelten Compounds auch eine Fraktionierung und Modifizierung der von TECNARO bereitgestellten Lignine durch das Fraunhofer IAP. Der Einsatz höhermolekularer Ligninfraktionen erfolgte unter dem Aspekt der Erhöhung der Wärmeformbeständigkeit des für die Leiterplattenherstellung bereitzustellenden Materials sowie im Hinblick auf die Erhöhung der thermischen Belastbarkeit der daraus herzustellenden Bauteile.

- Identifizierung geeigneter Additive: zu nennen sind hier u. a. Fließhilfsmittel zur Steuerung des rheologischen Verhaltens beim Extrusionsprozess, Entformungshilfsmittel, verarbeitungsverbessernde Hilfsmittel sowie flammhemmende Additive. Letztere wurden bei den entwickelten Materialien zur Herstellung von Leiterplatten im Pressverfahren eingesetzt. Die Wirksamkeit dieser Flammschutzmittel konnte durch entsprechende Untersuchungen bei den Projektpartnern an den Bauteilen nachgewiesen werden. Die Additive wurden immer unter dem Aspekt ausgewählt, Umweltbelastungen zu vermeiden, weshalb ausschließlich halogenfreie Flammschutzmittel eingesetzt wurden.

- Identifizierung geeigneter Blendpartner für Lignin: die Anforderungen an die einzusetzenden Polymere waren eine möglichst geringe Feuchtigkeitsaufnahmefähigkeit, eine möglichst hohe Wärmeformbeständigkeit, keine zu hohen Verarbeitungstemperaturen zur Vermeidung einer thermischen Schädigung des Lignins sowie die Beständigkeit gegenüber Lösungsmitteln und Chemikalien. Darüber hinaus wurde das Konzept der Biobasiertheit auch bei der Auswahl der

Blendpartner in den Fokus der Entwicklungsarbeiten gestellt, wobei folgende biobasierte Polymere neben dem eingesetzten Lignin bei der Compoundentwicklung in Betracht gezogen wurden:

1.) Nicht biologisch abbaubare Bio-Polymere:
- Bio-PE: Ein Vorteil der biobasierten Polyethylene ist ihre geringe Feuchtigkeitsaufnahme. Nachteilhaft sind jedoch deren geringe Wärmeformbeständigkeit sowie deren große Schwindung mit dem damit verbundenen Verzugspotenzial.
- Bio-PA: Bestimmte Bio-Polyamide sind wegen ihrer relativ geringen Feuchtigkeitsaufnahme und moderaten Verarbeitungstemperaturen interessant. Die Wärmeformbeständigkeit kann mittels mineralischer Verstärkungsfasern deutlich gesteigert werden.
- Bio-PET: Die relativ hohen Verarbeitungstemperaturen stellen jedoch eine Herausforderung für das Lignin dar. Aufgrund der thermischen Schädigung infolge thermolytischer Reaktionen des Lignins wurde dieser Ansatz im Rahmen des Projektes nicht weiter verfolgt.

2.) Biologisch abbaubare Bio-Polymere:
- PLA: Polylactide besitzen eine nur eingeschränkte Wärmeformbeständigkeit, die jedoch durch spezielle Verarbeitungsprozesse und Additivierung verbessert werden kann.
- PHB: Polyhydroxybutyrate zeichnen sich durch eine höhere Wärmeformbeständigkeit als PLA und PE aus.

Neben den biobasierten Polymeren wurden auch erdölbasierte Polymere wie z.B. Polypropylene bzw. technische Thermoplaste wie Polyamide oder PET in Betracht gezogen. Letztere haben bereits relativ hohe Verarbeitungstemperaturen, so dass hier bereits thermolytische Reaktionen des Lignins beobachtet werden konnten.

- Identifizierung geeigneter Fasern für die Entwicklung von Compounds für die Profil- und Plattenextrusion sowie für die Pressversuche zur Herstellung der Bohr-, Fräs- und Leiterplatten bei den Projektpartnern. Hierbei wurden sowohl Holz- als auch Glasfasern eingesetzt.
- Compoundierung, Granulierung und Herstellung von Pulvermischungen für die jeweilige Verarbeitungstechnologie bei den Projektpartnern einschließlich der Optimierung der Rezepturen nach den entsprechenden Verfahrenstests bei TECNARO (Spritzgießen) und den Partnern (Pressen, Extrusion). Die Rezepturoptimierung bezog sich auf die Festigkeiten beim Pressen, auf das Kriechverhalten, auf die Wärmeformbeständigkeiten (Leiterplattensubstrate) und dem Zerspanungsverhalten (Bohr- und Fräsunterlagen) sowie auf die Flammfestigkeit (gepresste Leiterplatten).
- Bereitstellung der entwickelten Materialien zur Weiterverarbeitung durch die entsprechenden Projektpartner und Betreuung der Anwender im Hinblick auf materialspezifische Belange:
    - e-lignin 3, e-lignin 6, e-lignin 19, e-lignin 26 und e-lignin 31 an die Universität Bayreuth zum Pressen von Bohr- und Fräsplatten.
    - e-lignin 10 an die Universität Bayreuth zum Pressen von Bohr-, Fräs- und Leiterplatten.
    - e-lignin 21 an die Universität Bayreuth zur Extrusion von Bohr- und Fräsplatten.
    - e-lignin 22 und 24 an die Universität Bayreuth zur Extrusion von Leiterplatten.
    - e-lignin 13, e-lignin 14, e-lignin 17, e-lignin 18, e-lignin 18 (modifiziert), e-lignin 25 und e-lignin 27 an das Fraunhofer IZM zum Pressen von Leiterplatten.
    - e-lignin 11, e-lignin 12, e-lignin 16, e-lignin 20, e-lignin 23, e-lignin 24, e-lignin 28, e-lignin 29 und e-lignin 30 an die Firma Hiendl zur Extrusion von Siebdruckrahmenprofilen.

Die Rezepturen wurden entsprechend ihrer Entwicklung / Produktion fortlaufend nummeriert. In der folgenden Abbildung 2 ist das generelle Vorgehen bei der Entwicklung der verschiedenen e-lignin-Rezepturen dargestellt. In den folgenden Tabellen Tabelle 4 bis Tabelle 7 sind die von TECNARO ausgewählten, versendeten und von den Partnern verwendeten und weiterverarbeiteten Compoundtypen zusammengestellt. Die Compoundentwicklung erfolgte stets unter Berücksichtigung der Anforderungen an die herzustellenden Bauteile. Während z.B. für die Siebdruckrahmenprofile eine hohe Kriechbeständigkeit und Steifigkeit erreicht werden musste, mussten die Leiterplattenträger den

thermischen Anforderungen des Lötprozesses entsprechen und sich dementsprechend durch ausreichend hohe Wärmeformbeständigkeiten auszeichnen.

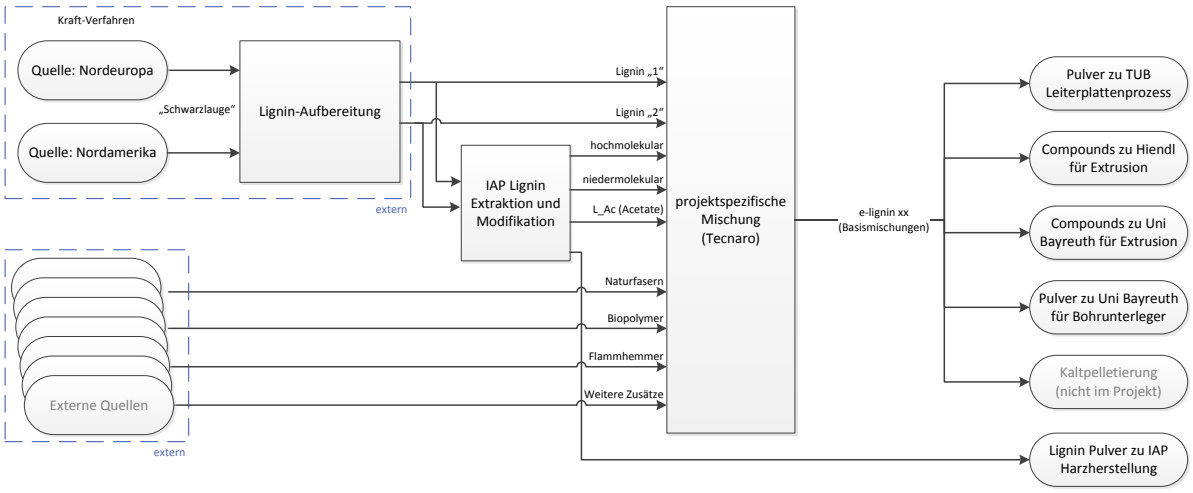



**Abbildung 2: Entwicklung der e-lignin-Rezepturen**

In Tabelle 4 sind die Rezepturen derjenigen Compoundtypen aufgeführt, die für die Versuche an der Universität Bayreuth entwickelt wurden. In diesen Rezepturen wurden Bioanteile von bis zu 100% realisiert. Durch mineralische Zuschlagstoffe, Glasfasern und weitere Additive haben sich bei der Rezepturentwicklung jedoch auch kleinere Bioanteile ergeben, was zum Erreichen der angestrebten Werkstoffeigenschaften jedoch unumgänglich war. Für die Herstellung von Bohr- und Fräsplatten im Pressverfahren wurden Rezepturen auf der Basis von Lignin und Holzfasern mit und ohne Zugabe von Additiven entwickelt. Bei der Entwicklung von Compounds für die Herstellung von Leiterplatten im Pressverfahren („e-lignin 10“) wurden zusätzlich halogenfreie Flammschutzmittel eingesetzt. Mit „e-lignin 21“ wurde ein Compound entwickelt, das für die Versuche zur Herstellung von Bohr- und Fräsplatten im Extrusionsverfahren eingesetzt wurde. Durch die anorganischen Zuschlagstoffe wurde die Polymermorphologie beeinflusst mit dem Ziel, ein gutes Anbohrverhalten zu realisieren. Das Compound „e-lignin 22“ wurde im Hinblick auf eine gute Wärmeformstabilität (siehe Tabelle 7) der aus diesem im Extrusionsprozess herzustellenden Leiterplatten entwickelt. Mit „e-lignin 24“ wurde schließlich ein Material generiert, welches erfolgreich zu Platten bzw. Folien extrudiert werden konnte und sich ebenfalls durch eine hohe Wärmeformstabilität (siehe Tabelle 7) auszeichnete.

Tabelle 5 zeigt die Rezepturen der Compoundtypen, die für die Extrusionsversuche bei der Firma Hiendl entwickelt wurden. Bei diesen Materialien haben sich Bioanteile zwischen 50 und 79% ergeben. Die ersten Compoundtypen für die Profilextrusion wurden unter Einsatz von Lignin, Polypropylen und Pflanzenfasern mit und ohne diverse Additiven realisiert. Mit dem Compound e-lignin 20 wurde schließlich ein Material entwickelt, welches aus Lignin, einem Biopolymer und Glasfasern zusammengesetzt war. Dieses Material war gekennzeichnet durch einen für Polymercompounds sehr hohen E-Modul von über 16.000 MPa, welcher im Hinblick auf die geforderte Steifigkeit für die Siebdruckrahmenprofile angestrebt wurde. Durch Zudosierung des Compounds „e-lignin 23“ direkt während des Extrusionsprozesses konnten aus diesem Material Profile hergestellt werden. Es hat sich darüber hinaus gezeigt, dass auch das Material „e-lignin 24“ zu Extrusionsprofilen weiterverarbeitet werden kann und sich durch einen relativ hohen E-Modul-Wert auszeichnet. Die entsprechenden Versuche sind bei der Firma Hiendl erfolgreich verlaufen. Mit dem Material „e-lignin 24“ wurde damit eine Rezeptur gefunden, die sowohl den Anforderungen der extrudierten Leiterplatten (hohe Wärmeformbeständigkeit) als auch der extrudierten Rahmenprofilen (hohe Steifigkeit) entsprach. Um die Schmelzestabilität beim Extrusionsprozess noch weiter zu erhöhen, wurden mehrere Lösungsansätze verfolgt. Im Vergleich zum Compound-Typ „e-lignin 24“ wurde beim Typ „e-lignin 29“ ein höhermolekulareres Biopolymer eingesetzt und bei „e-lignin 30“ wurden sowohl Glas- als auch Holzfasern eincompoundiert, wobei der Gesamtfasergehalt bei „e-lignin 30“ größer war als bei „e-lignin 24“. Die beiden Compoundtypen „e-lignin 29“ und „e-lignin 30“ konnten bei der Firma Hiendl erfolgreich zu Rahmenprofilen weiterverarbeitet werden und zeichneten sich durch eine gute

Schmelzestabilität bei der Verarbeitung und ebenfalls sehr hohe E-Moduli der aus ihnen hergestellten Bauteile aus.

Die Rezepturen für die Herstellung von Leiterplatten im Pressverfahren am Fraunhofer IZM sind in Tabelle 6 aufgeführt. Bei diesen wurde der Bioanteil zwischen 55 und 70% variiert. Die Zugabe von halogenfreien Flammschutzmitteln hat sich zum Erlangen der Flammfestigkeit als wichtig erwiesen, ging aber in den Rezepturen zwangsläufig mit einer Verkleinerung des Bioanteils einher. Die Materialien „e-lignin 18“ und „e-lignin 18 (modifiziert)“ wurden unter Einsatz der am Fraunhofer IAP isolierten höhermolekularen Ligninfraktion hergestellt mit dem Ziel, hierdurch eine erhöhte Wärmeformbeständigkeit im herzustellenden Bauteil zu realisieren. Bei diesen beiden Compoundtypen wurden aber unterschiedliche halogenfreie Flammschutzmittel eingesetzt.

In Tabelle 7 sind die Ergebnisse der mechanischen und thermischen Untersuchungen einiger Compounds aufgeführt. Die jeweiligen Ergebnisse der Versuche zur Herstellung der Bohr- Fräs- und Leiterplatten sowie der Siebdruckrahmenprofile aus den von TECNARO entwickelten Materialien und die generierten Eigenschaften dieser Bauteile sind in den entsprechenden Abschnitten der Projektpartner beschrieben.

**Tabelle 4: e-lignin Rezepturen für die Herstellung von Bohr-, Fräs- und Leiterplatten im Press- bzw. Extrusionsverfahren**

| **Empfänger:**<br>Fr. Simone Patermann, Universität Bayreuth | | | |
|---|---|---|---|
| **Rezepturbezeichnung** | **Bestandteile** | **Bioanteil** | **Daraus herzustellendes Bauteil (angewandtes Verfahren)** |
| **e-lignin 3** | Lignin 1<br>Additive<br>Faser 1 | 100% | Bohr- und Fräsplatten (Pressen) |
| **e-lignin 6** | Lignin 2<br>Additive<br>Faser 1 | 100% | Bohr- und Fräsplatten (Pressen) |
| **e-lignin 10** | Lignin 1<br>Additive<br>Faser 1<br>Flammschutz 1 | 70% | Bohr- und Fräsplatten (Pressen)<br>Leiterplatten (Pressen) |
| **e-lignin 19** | Lignin 1<br>Additive<br>Faser 1 | 100% | Bohr- und Fräsplatten (Pressen) |
| **e-lignin 21** | Lignin 1<br>Biopolymer<br>Additive | 70% | Bohr- und Fräsplatten (Extrusion) |
| **e-lignin 22** | Lignin 2<br>Biopolymer<br>Glasfasern | 70% | Leiterplatten (Extrusion) |
| **e-lignin 24** | Lignin 2<br>Biopolymer<br>Additive<br>Glasfasern | 60% | Leiterplatten (Extrusion) |
| **e-lignin 26** | Höhermolekulare Ligninfraktion vom IAP<br>Holzfasern | 100% | Bohr- und Fräsplatten (Pressen) |
| **e-lignin 31** | Höhermolekulare Ligninfraktion vom IAP (feingemahlen)<br>Holzfasern | 100% | Bohr- und Fräsplatten (Pressen) |

**Tabelle 5: e-lignin Rezepturen zur Herstellung von Siebdruckrahmenprofilen im Extrusionsprozess**

| **Empfänger:**<br>Dr. Ingo Wolffram, Hiendl GmbH | | | |
|---|---|---|---|
| **Rezepturbezeichnung** | **Bestandteile** | **Bioanteil** | **Daraus herzustellendes Bauteil (angewandtes Verfahren)** |
| **e-lignin 11** | Lignin 1<br>Faser 2<br>PP 1<br>Additive | 69% | Profile für Siebdruckrahmen (Extrusion) |
| **e-lignin 12** | Lignin 1 (mehr Lignin als bei e-lignin 11)<br>Faser 2<br>PP 1<br>Additive | 69% | Profile für Siebdruckrahmen (Extrusion) |
| **e-lignin 16** | Lignin 1<br>Faser 1<br>PP1<br>Additive | 69% | Profile für Siebdruckrahmen (Extrusion) |
| **e-lignin 20** | Lignin 1<br>Biopolymer<br>Additiv<br>Glasfasern | 55% | Profile für Siebdruckrahmen (Extrusion) |
| **e-lignin 23** | Biopolymer<br>Additive | 79% | Zum Beimischen bei der Verarbeitung von e-lignin 20 (Extrusion) |
| **e-lignin 24** | Lignin 2<br>Biopolymer<br>Additiv<br>Glasfasern | 60% | Profile für Siebdruckrahmen (Extrusion) |
| **e-lignin 28** | Lignin<br>Biopolymer<br>Additive<br>Glasfasern | 50% | Profile für Siebdruckrahmen (Extrusion) |
| **e-lignin 29** | Lignin 2<br>Biopolymer<br>Additive<br>Glasfasern | 60% | Profile für Siebdruckrahmen (Extrusion) |
| **e-lignin 30** | Lignin 2<br>Biopolymer<br>Holzfasern<br>Glasfasern | 70% | Profile für Siebdruckrahmen (Extrusion) |

**Tabelle 6: e-lignin Rezepturen zur Herstellung von Leiterplatten im Pressverfahren**

| **Empfänger:**<br>Hr. Ralf Schmidt, TU Berlin | | | |
|---|---|---|---|
| **Rezepturbezeichnung** | **Bestandteile** | **Bioanteil** | **Daraus herzustellendes Bauteil (angewandtes Verfahren)** |
| **e-lignin 13** | Lignin 2<br>Additive<br>Faser 1<br>Flammschutz 1 | 70,0% | Leiterplatten (Pressen) |
| **e-lignin 14** | Lignin 2<br>Additive<br>Faser 1<br>Glasfasern<br>Flammschutz 1 | 55,0% | Leiterplatten (Pressen) |
| **e-lignin 17** | Lignin 2<br>Additive<br>Faser 1<br>Flammschutz 1 | 64,7% | Leiterplatten (Pressen) |
| **e-lignin 18** | Höhermolekulare Ligninfraktion vom IAP<br>Additive<br>Faser 1<br>Flammschutz 1 | 64,7% | Leiterplatten (Pressen) |
| **e-lignin 18 modifiziert** | Höhermolekulare Ligninfraktion vom IAP<br>Additive<br>Faser 1<br>Flammschutz 2 | 64,7% | Leiterplatten (Pressen) |
| **e-lignin 25** | Höhermolekulare Ligninfraktion (vom IAP)<br>Additive<br>Holzfasern<br>Flammschutz 1 | 64,7% | Leiterplatten (Pressen) |
| **e-lignin 27** | Lignin 2<br>Holzfasern | 100% | Leiterplatten (Pressen) |

**Tabelle 7: Mechanische und thermische Eigenschaften der bei TECNARO spritzgegossenen Prüfkörper**

| **Rezeptur-bezeichnung** | **Herzustellendes Bauteil (angewandtes Verfahren)** | **E-Modul [MPa]** | **Bruch-spannung [MPa]** | **Bruch-dehnung [%]** | **HDT/B [°C]** | **VST A 50 [°C]** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **e-lignin 20** | Profile für Siebdruckrahmen (Extrusion) | 16.400 | 103 | 2,5 | 58 | – |
| **e-lignin 21** | Bohr- und Fräsplatten (Extrusion) | 6.960 | 49 | 2,9 | 52 | – |
| **e-lignin 22** | Leiterplatten (Extrusion) | 7.400 | 81 | 3,3 | 157 | – |
| **e-lignin 23** | (zum Beimischen bei der Extrusion von e-lignin 20) | 2.500 | 20 | 39 | 47 | – |
| **e-lignin 24** | Leiterplatten und Rahmenprofile (Extrusion) | 9.300 | 105 | 5,6 | – | 197 |
| **e-lignin 28** | Profile für Siebdruckrahmen (Extrusion) | 8.200 | 123 | 7,7 | _ | 167 |
| **e-lignin 29** | Profile für Siebdruckrahmen (Extrusion) | 10.000 | 137 | 9,5 | _ | 146 |
| **e-lignin 30** | Profile für Siebdruckrahmen (Extrusion) | 12.800 | 68 | 0,6 | _ | _ |

Die jeweiligen Ergebnisse der Weiterverarbeitungsversuche und die erzielten Eigenschaften sind in den entsprechenden Berichtsteilen beschrieben.

### 3.2.2 Modifizierung von Ausgangsstoffen (Materialentwicklung, Compoundierung, Granulatherstellung)

Das Teilvorhaben TV3 (Materialentwicklung/ Compoundierung/ Granulatherstellung) des Fraunhofer IAP enthielt folgende Schwerpunkte:

- Ligninfraktionierung und Modifizierung
- Auswahl geeigneter Ligninfraktionen für die einzelnen Teilaufgaben
- Tests zur Verarbeitbarkeit der unterschiedlichen Ligninfraktionen
- Charakterisierung aller Materialstufen sowie Erstellen einer fundierten Struktur-Eigenschafts-Beziehung

**Modifizierte Lignine - Das Prinzip**

Für die Untersuchungen stellte die TECNARO GmbH ein kommerziell erhältliches Softwood Kraft-Lignin (L) zur Verfügung. Da der Ligninmarkt nach wie vor sehr begrenzt ist, sollten mit Hilfe der Modifizierung des Ligninsubstrates L die Eigenschaften an die Erfordernisse im Bereich thermoplastische Verarbeitung für Applikationen in der Elektronik angepasst werden.

Modifizierung von Lignin lässt sich allgemein in zwei Kategorien untergliedern, physikalische und chemische Modifizierung. Der wesentliche Unterschied besteht in der Auswirkung des Modifizierungsverfahrens auf die Ligninstruktur. Während die physikalische Modifizierung lediglich Einfluss auf die Polymerzusammensetzung des Lignins nimmt, kommt es bei der chemischen Modifizierung zur Veränderung struktureller Merkmale. Für die physikalische Modifizierung bieten sich Extraktionsverfahren an, bei der chemischen Modifizierung haben sich Reaktionen wie Veresterungen, Veretherungen oder auch die Urethanbildung vielfältig bewährt. Im Rahmen dieses Projektes stand letztendlich die Veresterung zu Ligninacetaten (Ac) im Mittelpunkt. Ein ganz wesentlicher Aspekt dieser Untersuchungen besteht nun in der Kombination beider Modifizierungsvarianten mit dem Ziel, aus einem zur Verfügung gestellten Ligninsubstrat L eine Vielzahl an modifizierten Ligninen gewinnen zu können. Abbildung 3 fasst dieses Modifizierungskonzept grafisch zusammen.

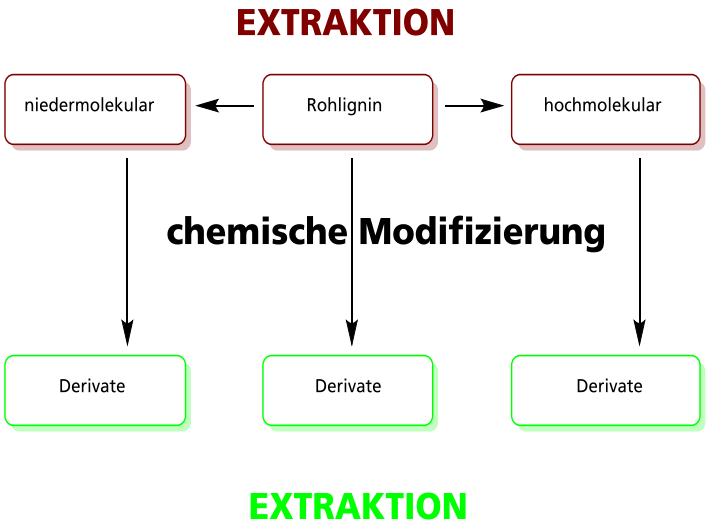



**Abbildung 3: Das Modifizierungskonzept**

Es ist außerdem vorstellbar, die Ligninderivate ebenfalls einer Extraktion zu unterwerfen, was den Umfang an Ligninderivaten zusätzlich vergrößert. Von diesem Schritt ist im Rahmen des Projektes jedoch kein Gebrauch gemacht worden.

### 3.2.2.1 Physikalisch modifizierte Lignine

**Das Extraktionsverfahren**

Das Auftrennen von Lignin in verschiedene Ligninfraktionen mittels Extraktion erfolgt im einfachsten Fall durch das Entfernen einer in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch löslichen Ligninfraktion (L(Ex)), es verbleibt unter diesen Bedingungen dann ein nichtlöslicher Rest (L(Re)). Die Löslichkeit der Ligninfraktionen wird neben dem Verknüpfungsmuster der Monomerbausteine in entscheidendem Maße von ihren Molekulargewichten mit geprägt. Aus diesem Grund sind für die lösliche Ligninfraktion ein geringeres und für die nichtlöslichen Bestandteile ein höheres Molekulargewicht als beim Rohlignin zu erwarten.

Die ersten Zwischenergebnisse haben gezeigt, dass die Wärmeformbeständigkeit des Rohlignins für Anwendungen im Bereich Bohrunterleger und Leiterplatten nicht ausreichend ist. Eine Verbesserung wird erwartet, wenn die Glasübergangstemperatur ($T_g$) des Lignins erhöht werden kann. Aus der Literatur ist bekannt, dass die $T_g$-Werte von Ligninen mit ihren mittleren Molekulargewichten, zum Beispiel $M_w$, korrelieren. Auf der Grundlage dieser Arbeitshypothese sollte ein Extraktionsverfahren entwickelt werden, welches eine Ligninfraktion mit möglichst hohem $T_g$-Wert liefert.

**Ligninfraktionierung - pH-Wert abhängige Fraktionierung**

Die Fraktionierung von Lignin kann sowohl im wässrigen Medium als auch mittels organischer Lösungsmittel durchgeführt werden. Die Auftrennung von Lignin in Wasser erfolgt über den pH-Wert der Lösung. Lignin löst sich bei vergleichsweise hohen pH-Werten (pH > 12) vollständig in Wasser. Durch sukzessive Zugaben von Säure lässt sich so schrittweise ein gewünschter oder vorgegebener pH-Wert einstellen. Die unter diesen Bedingungen gewonnene Ligninfraktion ist nachfolgend zu neutralisieren und zu trocknen. Es zeigte sich jedoch bei dem verwendeten Rohlignin, dass bereits 90% des gelösten Lignins bei einer pH-Änderung von pH 9 nach pH 7 ausfallen. Unter diesen Bedingungen ist eine reproduzierbare Auftrennung des Lignins in einzelne Fraktionen wesentlich schwieriger als bei den Extraktionsversuchen mit organischen Lösungsmitteln. Aus diesem Grund wurden keine detaillierteren Untersuchungen zur pH-induzierten Ligninfraktionierung durchgeführt.

**Ligninfraktionierung - Verwendung organischer Lösungsmittel**

Das zur Verfügung gestellte Rohlignin wurde mit Methanol (25°C, 40°C, 65°C), Ethanol (25°C, 40°C, 75°C), i-Propanol (25°C, 40°C, 85°C) sowie Aceton (25°C, 40°C, 56°C) bei den jeweils in Klammern angegebenen Temperaturen diskontinuierlich extrahiert. Es handelt sich im Wesentlichen um polar protonische Lösungsmittel, wohingegen Aceton zwar polar aber nicht protonisch ist. Die höheren Temperaturen sollten die Löslichkeit niedermolekularer Ligninfraktionen in den verschiedenen Lösungsmitteln zusätzlich verbessern, sodass möglichst hochmolekulare Ligninreste als Feststoffe gewonnen werden können. Für den Erfolg einer reproduzierbaren Stofftrennung ist eine konstante Extraktionstemperatur von besonderer Bedeutung. Die Feststoffe lassen sich problemlos durch Filtrieren von der flüssigen Phase trennen; diese Prozessfolge wird insgesamt dreimal durchgeführt. Die vereinigten Ligninlösungen können anschließend unter Vakuum eingeengt und die verbleibenden Ligninextrakte L(Ex) sowie die Restfraktionen L(Re) danach bei 80°C im Vakuum getrocknet werden.

### 3.2.2.2 Charakterisierung der Ligninfraktionen

#### Stoffliche Zusammensetzung und OH-Zahlen

Die stoffliche Zusammensetzung der verschiedenen Lignine ist mittels Elementaranalyse untersucht worden. Tabelle 8 fasst die wichtigsten Daten zusammen.

**Tabelle 8: Elementaranalyse , OH-Zahlen sowie massenmittlere Molekulargewichte (Mw) der verschiedenen Lignine (L(Ex) und L(Re)), isoliert bei verschiedenen Temperaturen und mit verschiedenen Lösungsmitteln**

| | T [°C] | C [%] | H [%] | O [%] | S [%] | Ausbeute [%] | OHZ [mg/g] | Mw [g/mol] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| L | 25 | 63,60 | 5,78 | 26,76 | 1,47 | ------- | 383 | 5360 |
| L(Ex)-MeOH | 25 | 65,49 | 6,13 | 26,14 | 1,12 | 39 | 412 | 1420 |
| | 40 | 65,63 | 6,15 | 26,14 | 1,14 | 44 | 419 | 1370 |
| | 65 | 65,36 | 6,14 | 26,12 | 1,12 | 43 | 424 | 1320 |
| L(Re)-MeOH | 25 | 62,87 | 5,64 | 28,40 | 1,76 | 61 | 336 | 8360 |
| | 40 | 62,60 | 5,65 | 28,48 | 1,83 | 56 | 329 | 8480 |
| | 65 | 62,38 | 5,80 | 28,41 | 1,84 | 57 | 349 | 10500 |
| L(Ex)-EtOH | 25 | 65,19 | 6,21 | 25,26 | 1,12 | 4 | 392 | 730 |
| | 40 | 65,69 | 6,34 | 25,11 | 1,06 | 25 | 409 | 750 |
| | 75 | 65,40 | 6,38 | 25,26 | 1,07 | 30 | 413 | 950 |
| L(Re)-EtOH | 25 | 62,47 | 5,76 | 27,44 | 1,50 | 96 | 416 | 4860 |
| | 40 | 61,78 | 5,62 | 27,00 | 1,64 | 75 | 400 | 6550 |
| | 75 | 61,65 | 5,84 | 27,50 | 1,65 | 70 | 347 | 7730 |
| L(Ex)-iProp | 25 | 65,04 | 6,33 | 24,97 | 1,12 | 1 | 394 | 790 |
| | 40 | 65,26 | 6,33 | 25,49 | 1,16 | 1 | 393 | 670 |
| | 85 | 66,97 | 6,30 | 24,72 | 1,04 | 15 | 388 | 620 |
| L(Re)-iProp | 25 | 62,62 | 5,68 | 26,46 | 1,50 | 99 | 383 | 4680 |
| | 40 | 62,58 | 5,65 | 27,04 | 1,50 | 99 | 378 | 4710 |
| | 85 | 62,39 | 5,72 | 26,85 | 1,58 | 85 | 397 | 6660 |
| L(Ex)-Aceton | 25 | 67,69 | 6,13 | 24,02 | 1,02 | 26 | 385 | 1320 |
| | 45 | 67,58 | 6,03 | 23,98 | 1,06 | 31 | 382 | 1420 |
| | 56 | 67,55 | 6,07 | 23,89 | 1,07 | 35 | 387 | 1390 |
| L(Re)-Aceton | 25 | 61,70 | 5,60 | 27,13 | 1,54 | 74 | 366 | 9340 |
| | 45 | 61,54 | 5,42 | 27,18 | 1,59 | 69 | 372 | 9520 |
| | 56 | 61,61 | 5,53 | 27,11 | 1,57 | 65 | 369 | 9630 |

Der Kohlenstoffgehalt aller Ligninextrakte L(Ex) ist größer als der der L(Re)-Proben. Beim Sauerstoff kehrt sich dieser Trend für alle Lösungsmittel und Extraktionstemperaturen jeweils um. Die nichtlöslichen Restfraktionen weisen einen höheren Schwefelgehalt gegenüber den niedermolekularen Ligninfraktionen auf. Das kann neben dem chemisch an Lignin gebundenen Schwefel auf den Verbleib geringer Mengen anorganischer Verunreinigungen in L(Re) zurückgeführt werden, die sich in den organischen Lösungsmitteln nicht lösen.

Die OH-Zahlen der niedermolekularen Fraktionen L(Ex)-MeOH sind merklich größer als die der hochmolekularen Ligninreste L(Re)-MeOH und sind auch im Vergleich zu allen anderen Ligninfraktionen deutlich höher. Methanol weist im Vergleich zu den anderen beiden Alkoholen die größere Azidität auf, das entspricht einem ausgeprägten Potenzial zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit geeigneten polaren Gruppen wie beispielsweise den phenolischen OH-Funktionen. Dadurch würde sich eine verbesserte Löslichkeit der niedermolekularen Fraktionen erklären lassen, was durch die hohen Ausbeuten experimentell letztendlich eine Bestätigung findet.

**GPC-Untersuchungen**

Erstrebenswert ist ein möglichst hohes Molekulargewicht der nichtlöslichen Restfraktionen L(Re). Hochmolekulare Lignine weisen erfahrungsgemäß höhere Verzweigungs-, bzw. Vernetzungsgrade auf, die dann wiederum höhere Glasübergangstemperaturen zur Folge haben sollten. Die gemessenen massenmittleren Molekulargewichte befinden sich ebenfalls in Tabelle 8.

Die nach der Extraktion mit Methanol bei 65°C verbleibende Restfraktion besitzt mit $M_w$ = 10500 g/mol das höchste Molekulargewicht. Das bedeutet im Vergleich zum Ligninsubstrat L fast eine Verdopplung des Wertes. Alle anderen Restfraktionen, isoliert mit Ethanol oder Isopropanol, sind durch deutlich geringere Molekulargewichte gekennzeichnet und kamen deshalb nicht für weitere Untersuchungen zur Anwendung.

Beim Ligninsubstrat L sowie den Aceton-Fraktionen L(Ex) und L(Re) handelt es sich um einheitliche Polymere (Abbildung 4).

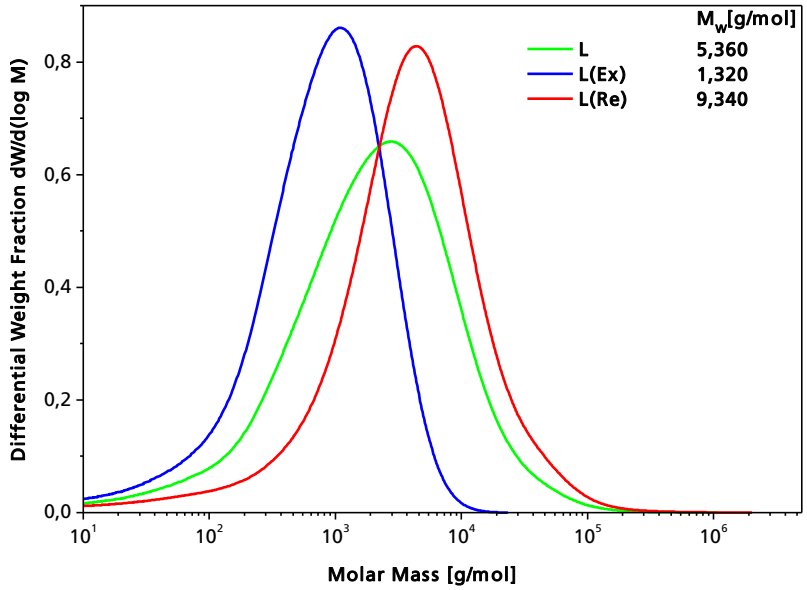



**Abbildung 4: Molekulargewichtsverteilungen der verschiedenen Lignine L(Ex), L und L(Re), Extraktionsmittel: Aceton, T= 25°C**

Neben der Abstufung in den Mw-Werten (L(Ex)= 1320 g/mol, L= 5360 g/mol und L(Re)= 9340 g/mol) zeigen die Kurven der einzelnen Ligninfraktionen jeweils ein monomodales Verteilungsmuster. Das ist für die Reproduzierbarkeit in den Stufen der nachfolgenden Verarbeitung wichtig und erleichtert auch die Interpretation von Kennwerten im Rahmen der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen wesentlich.

**NMR-Untersuchungen**

Die doch sehr ausgeprägten Unterschiede in der Polymerzusammensetzung der einzelnen Ligninfraktionen können mit Hilfe der $^{13}$C-NMR Spektroskopie nicht sichtbar gemacht werden (s. Abbildung 5).

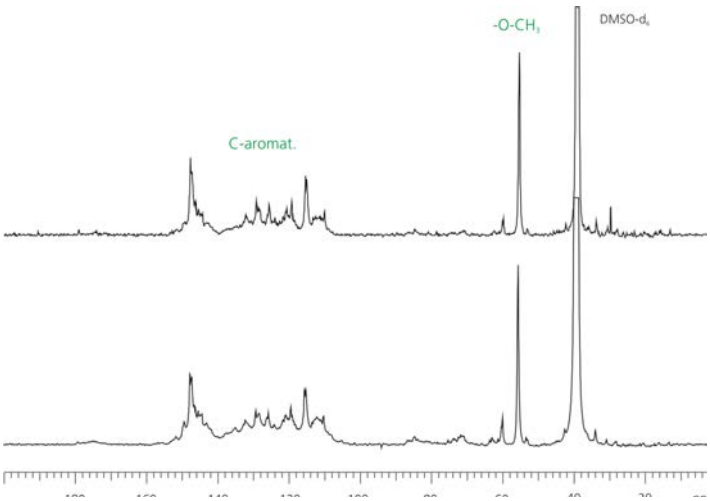



**Abbildung 5: 13C-NMR-Spektrum des hochmolekularen Lignins L(Re)_Aceton (oben) sowie des niedermolekularen Ligninextraktes L(Ex)_Aceton (unten)**

Die Peaks der aromatischen Signale weisen in beiden Fällen ein ähnliches Muster auf. Bei einigen Peaks des Ligninextraktes L(Ex) erscheint die Halbwertsbreite geringfügig reduziert, was auf eine Verringerung des mittleren Molekulargewichtes hindeutet. Beide Fraktionen sind offensichtlich durch mehr oder weniger dieselben Strukturelemente gekennzeichnet, ungeachtet der deutlichen Unterschiede in der Polymerzusammensetzung.

### Thermoanalytische Untersuchungen

Die Glasüberganstemperaturen konnten nicht von allen Ligninen ermittelt werden, das gilt insbesondere für die hochmolekularen Ligninfraktionen (s. Tabelle 9). Als Grund gelten die stark ausgeprägte Verzweigung bzw. partielle Vernetzung hochmolekularer Lignine im Vergleich zu den niedermolekularen Proben. In Bezug auf die Extraktionstemperatur lässt sich im Wesentlichen feststellen, dass mit zunehmenden Temperaturen die $T_g$-Werte steigen. Dabei gelangen hochmolekulare Ligninmoleküle, die sich bei den erhöhten Temperaturen lösen, zu den niedermolekularen Ligninen hinzu, woraus sich ihre höheren Tg-Werte erklären lassen. Bei den hochmolekularen Fraktionen verringert sich entsprechend der Anteil an diesen Ligninmolekülen, was dann ebenfalls zu einer Erhöhung der $T_g$-Werte bei den nicht löslichen Ligninen führt.

**Tabelle 9: Tg-Werte und Zersetzungstemperaturen der verschiedenen Ligninfraktionen**

| | T [°C] | Tg [°C] | Tz [°C] |
|---|---|---|---|
| **L** | 25 | 153,4 | 265,9 |
| **L(Ex)-MeOH** | 25 | 119 | 234 |
| | 40 | 141 | 233 |
| | 65 | ----- | 229 |
| **L(Re)-MeOH** | 25 | 169 | 265 |
| | 40 | ----- | 266 |
| | 65 | ----- | 264 |
| **L(Ex)-EtOH** | 25 | 78/157 | 195 |
| | 40 | 81/142 | 236 |
| | 75 | 97/152 | 214 |
| **L(Re)-EtOH** | 25 | 160 | 228 |
| | 40 | ----- | 262 |
| | 75 | ----- | 265 |
| **L(Ex)-iProp** | 25 | 64 | 154 |
| | 40 | 66 | 169 |
| | 85 | 75 | 167 |
| **L(Re)-iProp** | 25 | 151 | 241 |
| | 40 | 148 | 261 |
| | 85 | 173 | 258 |
| **L(Ex)-Acetat** | 25 | 90,4 | 249,1 |
| | 45 | 93,2 | 255,1 |
| | 56 | 99,8 | 253,7 |
| **L(Re)-Acetat** | 25 | 183,6 | 270,8 |
| | 45 | ----- | 271,3 |
| | 56 | ----- | 269,4 |

Die Zersetzungstemperaturen der niedermolekularen Ligninextrakte bewegen sich in einem Bereich zwischen 154°C und 255°C und die der hochmolekularen Lignine zwischen 228°C und 271°C. Für die thermoplastische Verarbeitung ist eine hohe Zersetzungstemperatur wünschenswert, da die Gefahr stark ausgeprägter Degradation dann verringert wird.

### 3.2.2.3 Chemisch modifizierte Lignine

**Synthese der Ligninacetate**

Lignin L sowie die mittels Aceton getrennten Ligninfraktionen L(Ex) und L(Re) wurden der chemischen Modifizierung unterworfen. Ihre Auswahl gründet sich in erster Linie auf die vergleichsweise hohe Ausbeute des niedermolekularen Extraktes L(Ex) in Kombination mit diesem Lösungsmittel. Für die geplanten Folgeschritte bis hin zu Polymerblends ist die Bereitstellung größerer Mengen der Lignine L(Ex), L und L(Re) sowie der sich davon ableitenden Acetate L(Ex)_Ac, L_Ac und L(Re)_Ac notwendig. Die chemische Modifizierung dieser Lignine erfolgte mit dem Ziel, die Vielfalt an Lignineigenschaften zu erhöhen. Als Modifizierungsvariante kam aufgrund experimenteller Vorteile die Veresterung mit einer aliphatischen Karbonsäure zur Anwendung. Neben der Ausprägung hydrophober Eigenschaften wird dadurch die Glasübergangstemperatur im Vergleich zu den jeweiligen Substraten verringert. Dieser Einfluss kann jedoch durch die Veresterung mit Essigsäure entsprechend den homologen Eigenschaften der Alkane gering gehalten werden. Die Darstellung der Acetate gelang entsprechend Abbildung 6.

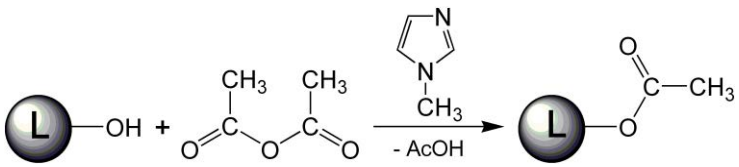



**Abbildung 6: Synthese der Ligninacetate**

Mit dieser Synthesemethode ließen sich Ausbeuten von 60%, 72% und 85% für die Acetate L(Ex)_Ac, L_Ac und L(Re)_Ac realisieren. Durch die Veresterung konnte auch eine vereinfachte Isolierung und Reinigung der Ligninderivate im Vergleich zu den entsprechenden Ligninen beobachtet werden.

### 3.2.2.4 Charakterisierung der Ligninacetate

#### Stoffliche Zusammensetzung

Die stoffliche Zusammensetzung ist im Wesentlichen durch geringere Schwefelwerte gekennzeichnet, 0,82-0,84%, wobei kein Einfluss der unterschiedlichen Lignine festzustellen ist (s. Tabelle 10). Eine mögliche Erklärung wäre partieller Schwefelverlust, initiiert durch die Bedingungen der chemischen Modifizierung selbst, sowie durch weitere Reinigungseffekte während und nach der Produktisolierung.

**Tabelle 10: Ergebnisse der Elementaranalyse verschiedener Ligninacetate (L(Ex)_Ac, L_Ac sowie L(Re)_Ac)**

| | C [%] | H [%] | N [%] | O [%] | S [%] |
|---|---|---|---|---|---|
| L(Ex)_Ac | 65,68 | 5,63 | 0,20 | 27,30 | 0,83 |
| L_Ac | 63,96 | 5,46 | 0,18 | 28,64 | 0,82 |
| L(Re)_Ac | 63,34 | 5,43 | 0,28 | 29,15 | 0,84 |

Für die Acetate gilt wie für die Ligninfraktionen L(Ex) und L(Re) selbst, das der Sauerstoffgehalt des hochmolekularen L(Re)_Ac größer ist als der des niedermolekularen Esters L(Ex)_Ac. Die Kohlenstoffwerte weisen den entgegengesetzten Trend auf. Sie differieren ebenfalls weit weniger als das bei den entsprechenden Ligninen zu beobachten ist. Diese Nivellierung ist auf das Einfügen der Acetatgruppen zurückzuführen, denn auch die OH-Zahlen von L(Ex), L und L(Re) weichen nur wenig voneinander ab.

#### GPC-Untersuchungen

Die Molekulargewichtsverteilungen der drei Ligninacetate sind im Wesentlichen ebenfalls durch monomodale Kurvenverläufe gekennzeichnet (s. Abbildung 7).

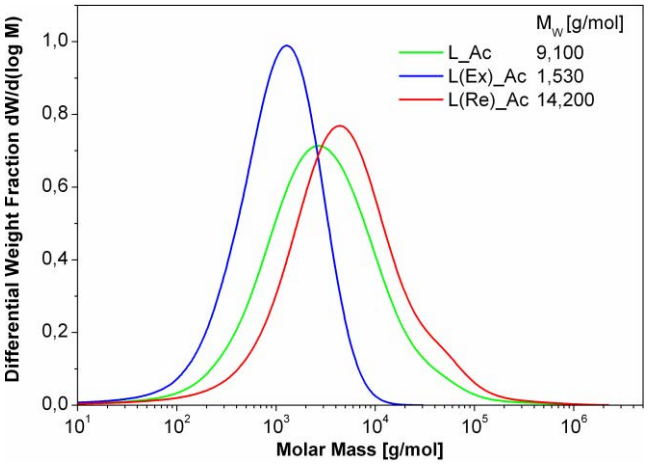



**Abbildung 7: Molekulargewichtsverteilungen der verschiedenen Ligninacetate L(Ex)_Ac, L_Ac und L(Re)_Ac**

Die Abstufung in den mittleren Molekulargewichten ist qualitativ der der Lignine L(Ex), L und L(Re) vergleichbar. Durch die chemische Modifizierung sowie die Isolierung und Reinigung der Ligninacetate kommt es offensichtlich zur Erhöhung der Molekulargewichte, wobei insbesondere L_Ac und L(Re)_Ac höhere Werte als L und L(Re) aufweisen. Diese Veränderungen in der Polymerzusammensetzung lassen sich auch auf unerwünschte Verluste von niedermolekularen Produktfraktionen zurückführen.

**NMR-Untersuchungen**

Abbildung 8 zeigt anhand von $^{13}$C-NMR Spektren die erfolgreiche Veresterung des Lignins L, was in erster Linie durch die Präsenz des $H_3C$-CO-Peaks bei ca. 1,5 ppm deutlich wird.

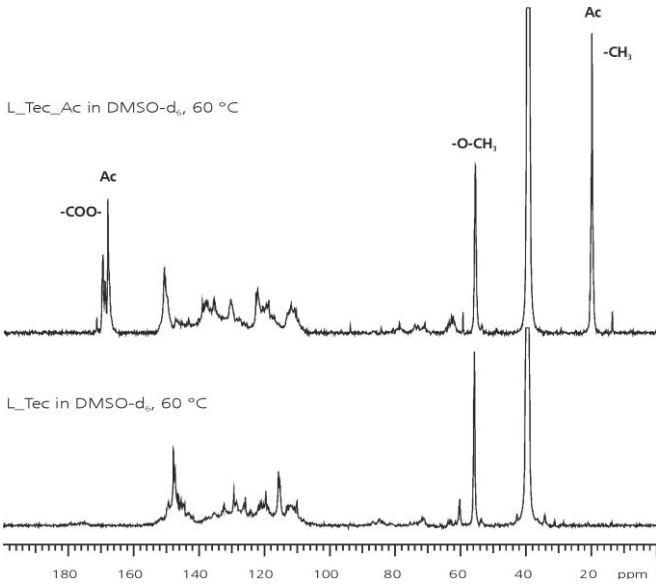



**Abbildung 8: 13C-NMR Spektrum von Lignin L (unten) sowie dessen Acetat L_Ac (oben)**

Einen weiteren Beweis für die gelungene Veresterung liefern die intensiven Peaks größer 160 ppm. Änderungen im Muster der phenolischen Signale lassen sich auch auf den Struktureinfluss der Acetatgruppen durch die Veresterung der phenolischen OH-Funktionen zurückführen.

**Thermoanalytische Betrachtungen**

Die Untersuchungen ergaben, dass die Glasübergangstemperaturen der Ligninacetate mit Ausnahme des veresterten Ligninextraktes L(Ex)_Ac geringer sind als die Tg-Werte der dazugehörigen Lignine (s. Tabelle 8).

**Tabelle 11: Ausgewählte Ergebnisse thermoanalytischer Untersuchungen an den Ligninacetaten L(Ex)_Ac, L_Ac und L(Re)_Ac**

| | Tg [°C] | Tz [°C] |
|---|---|---|
| L(Ex)_Ac | 91,4 | 308,5 |
| L_Ac | 120,9 | 289,1 |
| L(Re)_Ac | 145,8 | 289,9 |

Das bedeutet im Fall des acetylierten Ligninsubstrates L_Ac eine Verringerung des Tg-Wertes von 154°C auf 121°C ($\Delta$T= 33 K). Auch der hochmolekulare Ligninrest L(Re) wies in chemisch modifizierter Form (L(Re)_Ac) eine deutliche Abnahme dieses Kennwertes von 183°C auf 146°C auf ($\Delta$T= 37 K). Die annähernde Vergleichbarkeit der $T_g$-Daten von L(Ex) und L(Ex)_Ac, 90,4°C sowie 91,4°C ($\Delta$T= 1 K), ist auffallend. Eine Abnahme in den $T_g$-Differenzen zwischen veresterten und nicht veresterten Ligninen mit kleiner werdenden Molekulargewichten der Ligninsubstrate wird durch die experimentellen Fakten ($\Delta$T) zwar belegt. Der sich abzeichnende, stark nichtlineare Charakter dieser Korrelation sollte allerdings

durch eine geeignete Serie von Ligninen mit entsprechend abgestuften Molekulargewichten untermauert werden.

Die Zersetzungstemperaturen der Acetate sind mit 289°C - 308°C alle höher als die der nicht veresterten Lignine. Die Zunahme in der thermischen Stabilität kann in erster Linie auf das Blockieren der phenolischen OH-Gruppen zurückgeführt werden. In Bezug auf die Blendherstellung bedeutet dies ein geringeres Ausmaß an thermischer Degradation für die Ligninester.

# 4 Entwicklung von Bohr- und Fräsplatten mit ligninbasierten Substraten

## 4.1 Entwicklung der Presstechnologie (AP 4)

**Motivation**

Bei der Leiterplattenherstellung werden die Leiterplatten in kleinen, mit Platten abgedeckten Stapeln für Durchkontaktierungen gebohrt bzw. durch Konturenfräsen in die gewünschte Form gebracht. Die Kosten für diesen Fertigungsschritt werden durch den Verbrauch der Bohr- und Fräsunterlagen für die Deck- und Unterlage der Stapel wesentlich bestimmt. Die bisherigen eingesetzten Unterlagen bestehen aus einem duroplastischen Harzsystem und einer Holzmischung mit einem maximalen Harzanteil von 20 Gew. % bei Bohrunterlagen mittlerer Qualität. Gegenüber den gegenwärtig eingesetzten Materialien bietet der Einsatz von Lignin vor allem ökologische Vorteile aufgrund des nachwachsenden Rohstoffes und der damit verbundenen biologischen Abbaubarkeit, aber auch eine mögliche Energieersparnis durch niedrigere Verarbeitungstemperaturen und damit insgesamt günstigere Gesamtkosten.

**Zielsetzung**

Die im Projekt gefertigten Bohrunterlagen sollten dem Anforderungsprofil für derzeitig eingesetzte Materialien (harzbasiert) des Projektpartners KSG Leiterplatten GmbH so gut wie möglich entsprechen. Dazu gehörten insbesondere folgende Anforderungen:

- Gleichmäßige Plattendicken (Bohrunterlagen 2,5 mm ± 0,2 mm)
- Minimale Wölbungen (< 2 mm/m Kantenlänge)
- Ausreichende Dichte (>> 950 kg/m$^3$ (angestrebt: 1200 kg/m$^3$))
- Gute mechanische Eigenschaften (Biegefestigkeit > 40 N/mm$^2$)
- Gute Oberflächenbeschaffenheiten (Shore D > 70 und subjektiv: glatte Oberfläche)
- Eigenspannungsfreiheit
- Chemikalienbeständigkeit (Dickenquellung < 10%)
- Geringe thermische Ausdehnung

Die Haupteinflussgrößen dabei waren zum einen der Werkstoff Lignin selbst, der als thermoplastische Matrix dient und dem Füll- oder Verstärkungsstoffe zugesetzt werden (können) und zum anderen die im Pressprozess optimal einzustellenden Verfahrensparameter wie Temperatur, Druck, Heiz-/Kühlzeit, Entformungstemperatur und vieles mehr.

Die folgenden Ausführungen sind nur auf Bohrunterlagen (Dicke: 2,5 mm) bezogen. Fräsunterlagen mit einer Dicke von 10 mm waren zwar im Projekt angedacht, konnten aber mit Hilfe des vorhandenen Equipments nicht realisiert werden, da die hier vorgestellten Bohrunterlagen bereits bei maximaler Presskraft (bezogen auf die Fläche des Presswerkzeuges) gepresst wurden. Daher war die Presskraft nicht ausreichend, um die rund vierfache Menge an Material so stark zu verdichten, dass die Platten eine Dicke von 10 mm bei trotzdem guter Dichte von > 1 g/cm$^3$ erreicht haben. Fräsunterlagen können aber prinzipiell auf einer leistungsstärkeren Presse oder mit kleineren Abmaßen (kleineres Presswerkzeug) hergestellt werden. An der grundsätzlichen Machbarkeit besteht kein Zweifel, wenn das richtige Equipment vorhanden ist.

**Materialien**

Die zur Entwicklung der Presstechnologie in AP 4 benötigten Materialien wurden vom Projektpartner TECNARO zur Verfügung gestellt. Das hochmolekulare Lignin wurde am IAP hergestellt. An die Universität Bayreuth gingen im Projekt die in Tabelle 12 aufgelisteten Materialien in Form von Pulvermischungen.

**Tabelle 12: Verarbeitete Materialien**

| Rohstoff/ Rezeptur | e-lignin 3 | e-lignin 6 | e-lignin 10 | e-lignin 19 | e-lignin 26 | e-lignin 31 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Lignin 1 | 50% | 50% | 40% | 20% | | |
| Lignin 2 | | 50% | | | | |
| hochmoleku-lares Lignin | | | | | 20% | 20% (gemahlen) |
| Holzfasern | 50% | | 30% | 80% | 80% | 80% |
| Flammschutz | | | 30% | | | |

Die Bohrunterlagen aus e-lignin 3, 6 und 10 haben aufgrund ihres Matrixanteils von 50 bzw. 40% bessere Eigenschaften in Bezug auf Biegefestigkeit oder Wasseraufnahme gezeigt als die Compounds mit geringerem Matrix- bzw. deutlich höherem Füllstoffanteil (80%). Je größer aber der Anteil an thermoplastischem Lignin in den Bohrunterlagen ist, desto stärker schmilzt der Thermoplast beim Bohren durch die Reibungswärme auf. Daher wäre theoretisch ein Ligninanteil, der gegen Null geht, am sinnvollsten. Aufgrund des Anspruches im Projekt einen möglichst hohen Anteil an thermoplastischem Lignin zu verwenden, stellte die Mischung aus 20% Ligninpartikeln und 80% Holzfasern einen guten Kompromiss dar. Daher werden im Abschlussbericht nur die Bohrunterlagen aus e-lignin 19 und 31 diskutiert. Im Compound e-lignin 26 waren die hochmolekularen Ligninpartikel zu groß und schwer, so dass es zur Entmischung und zur inhomogenen Verteilung der Ligninpartikel und Holzfasern kam, was zu qualitativ schlechten Bohrunterlagen führte.

### Charakterisierung der Ausgangsmaterialien

Alle in Tabelle 12 genannten Materialien wurden zu Beginn mit Hilfe von TGA (Thermogravimetrische Analyse) und DSC (Dynamische Differenzkalorimetrie) charakterisiert. Die folgenden Abbildung 9 und Abbildung 10 zeigen nur die Ergebnisse der TGA- und DSC-Messungen von e-lignin 19 und 31. Das Material wurde bei der TGA-Messung unter Sauerstoffatmosphäre von Raumtemperatur bis 600 °C mit 10 °C/min aufgeheizt und bei der DSC-Messung unter Stickstoffatmosphäre zyklisch von Raumtemperatur bis 250 °C mit 10 °C/min aufgeheizt und abgekühlt. Die Graphen der DSC-Messung sind so zu verstehen, dass das endotherme Verhalten positiv nach oben und das exotherme negativ nach unten aufgetragen sind.

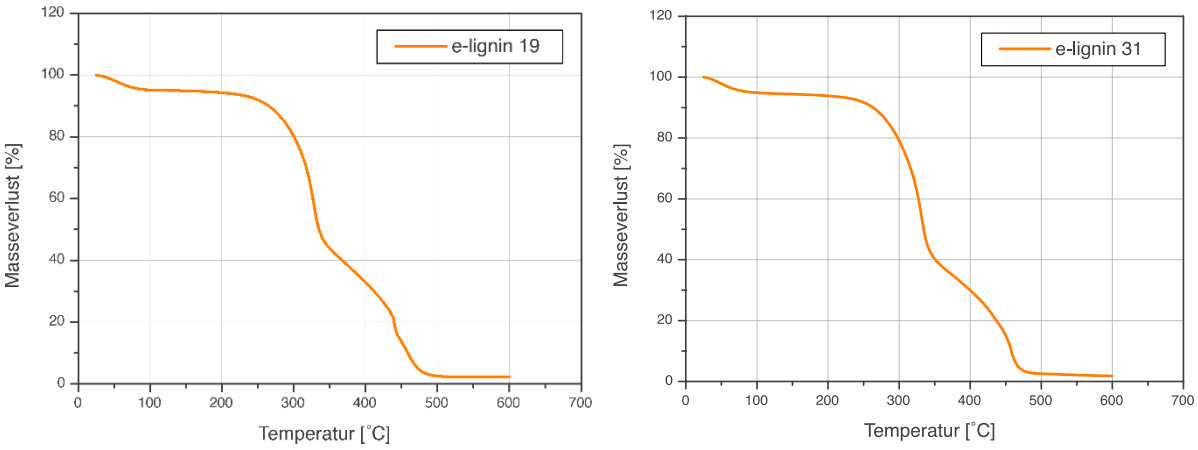



**Abbildung 9: Thermogravimetrische Analyse von e-lignin 19 (links) und e-lignin 31 (rechts)**

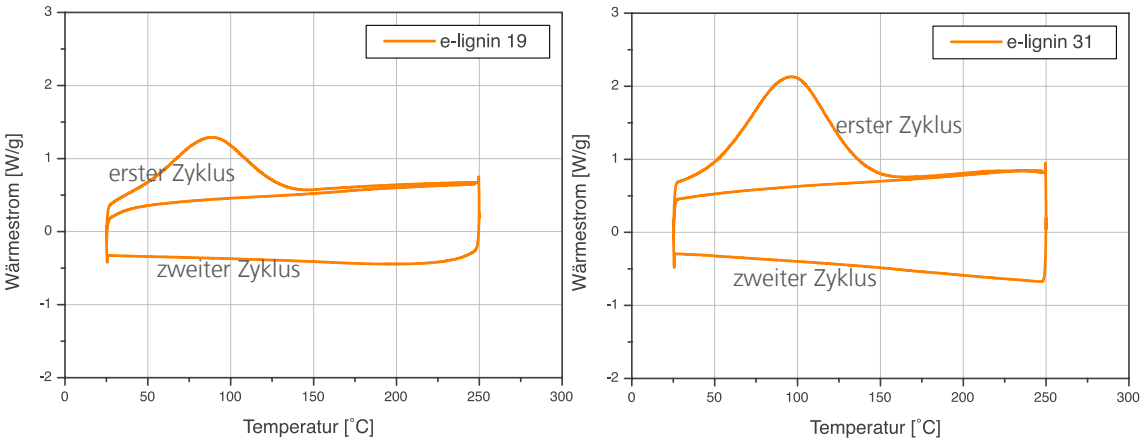



**Abbildung 10: Dynamische Differenzkalorimetrie von e-lignin 19 (links) und e-lignin 31 (rechts) „zweiter Aufheizzyklus“**

Abbildung 9 zeigt, dass die Kurvenverläufe von e-lignin 19 und e-lignin 31 nahezu identisch sind, obwohl man durch das höhermolekulare Lignin in e-lignin 31 eine Zersetzung bei höheren Temperaturen erwartet hätte als bei e-lignin 26. Die Messkurven beider Materialien zeigen, dass diese im ersten Schritt bis etwa 80 °C zunächst Feuchtigkeit verlieren. Daran schließt sich ein Plateau bis etwa 220 °C an, bei dem die Materialien relativ stabil sind. Bei Erhöhung der Temperatur über 250 °C nimmt die Zersetzung der Materialien stetig zu und sowohl die Holzfasern, als auch Bestandteile des Lignins verbrennen, was zu einem zunehmend starken Kurvenabfall und damit Masseverlust führt. Bei etwa 475 °C ist dann nahezu das gesamte Material verbrannt. Beim späteren Pressen von e-lignin 19 und e-lignin 31 sollten somit zur Sicherheit 200 °C nicht deutlich überschritten werden.

Der Kurvenverlauf der DSC-Messungen von e-lignin 19 und e-lignin 31 (Abbildung 10) ist sehr ähnlich. Der Unterschied besteht aber darin, dass der Wärmestrom und damit die notwendige einzubringende Energie in das System beim hochmolekularen Lignin in e-lignin 31 höher sind als bei e-lignin 19. Ansonsten ist im ersten Aufheizzyklus jeweils ein Peak erkennbar, der analog zur TGA-Messung die Feuchtigkeitsabgabe bei Erwärmung des Materials beschreibt. Nachdem die Feuchtigkeit aus dem Material ausgetreten ist, ist auch kein weiterer Peak im zweiten Aufheizzyklus mehr erkennbar. Es ist also aufgrund der komplexen Zusammensetzung des Lignins kein Glasübergang bei e-lignin 19 und e-lignin 31 messbar. Dies entspricht ebenfalls den zuvor gemessenen Ergebnissen von e-lignin 3, 6, 10 und 26.

## Pressversuche

Zur Entwicklung der Presstechnologie wurde ein entsprechendes Presswerkzeug mittels CAD-Programm konstruiert und anschließend gefertigt (Abbildung 11). In Absprache mit den Projektpartnern wurden die Maße des Werkzeuges auf 225 mm x 300 mm festgelegt, was halb so groß ist wie die zur Zeit gängigen Abmaße von eingesetzten Bohrunterlagen (z.B. FR4-Platten). Das Presswerkzeug wurde als Stempelwerkzeug ausgelegt, so dass die Dicke der Platten variabel einstellbar ist. Für die Bohrunterlagen wurde im Projekt eine Dicke von 2,5 mm angestrebt.

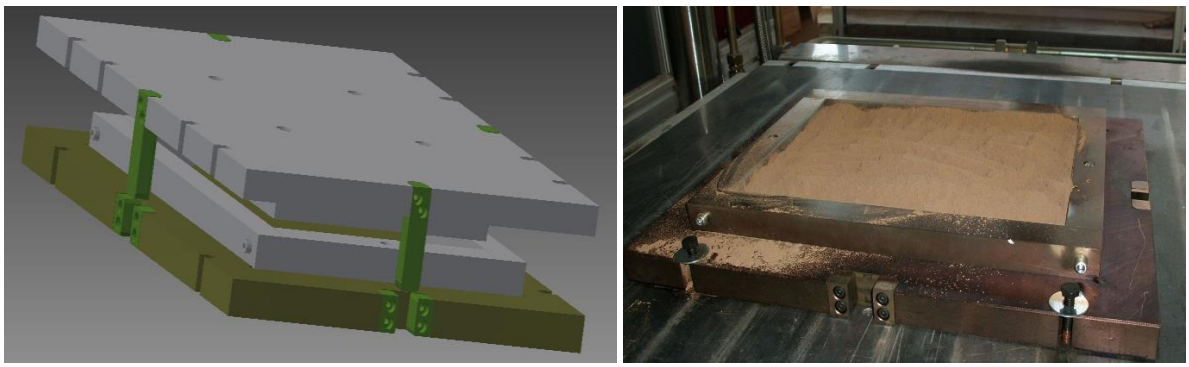


**Abbildung 11: Presswerkzeug (CAD-Zeichnung, links) und unterer Teil des Presswerkzeuges im gefüllten Zustand**

Im ersten Zwischenbericht wurde ausführlich über die Entwicklung der Presstechnologie mit Hilfe von e-lignin 3 berichtet. Ausgehend von diesen Erkenntnissen und den Verarbeitungsparametern von e-lignin 3 wurden Vorversuche zum Verpressen der Materialien e-lignin 19 und e-lignin 31 durchgeführt. Kritisch war hier insbesondere der geringere Anteil an Lignin-Matrix (20%) im Vergleich zum Holzfaseranteil (80%). Während der Vorversuche wurden insbesondere Druck und Temperatur, aber auch die Materialmenge, die Vorwärmzeit, die Presszeit, die Abkühlzeit, der Abkühldruck und die Art der Materialverteilung in engem Rahmen variiert. Nach den Vorversuchen und der folgenden Optimierung des Pressvorgangs zeigten sich die besten Ergebnisse für Bohrunterlagen aus e-lignin 19 bei folgenden Einstellungen:

- 135 bar (bezogen auf Fläche des Presswerkzeugs)
- 160 °C
- 216 g Material
- 20 min Vorwärmen
- 10 min Standzeit (= Pressvorgang)
- schnelle Entformung aus dem Werkzeug
- präzise Materialverteilung

E-lignin 31 konnte bei nahezu den gleichen Einstellungen optimal verpresst werden. Aufgrund der hochmolekularen Ligninfraktion im Compound erhöhte sich aber die Presstemperatur auf 200 °C und reduzierte sich die Vorwärmzeit auf 10 min. Das hochmolekulare Lignin ist in den Bohrunterlagen im Vergleich zur sonst braunen Farbe des Lignins in Form von relativ großen schwarzen Partikeln erkennbar (Abbildung 12).

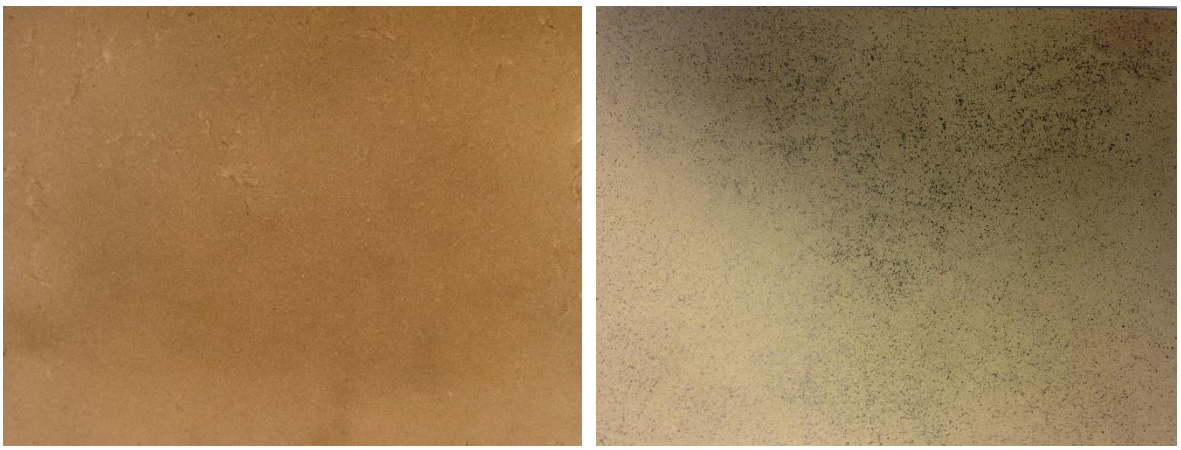


**Abbildung 12: Gepresste Bohrunterlagen aus e-lignin 19 (links) und e-lignin 31 (rechts)**

Insgesamt konnten mit den ermittelten Einstellungen dem Anforderungsprofil in der Zielsetzung entsprechende Bohrunterlagen von 2,5 mm ± 0,2 mm mit geringer Verwölbung und einer Dichte > 1

g/m³ mit zunächst objektiv betrachtet ausreichend glatter Oberfläche im Pressprozess hergestellt werden.

**Charakterisierung der Bohrunterlagen aus e-lignin 19 und e-lignin 31**

Für eine Charakterisierung der gepressten Bohrunterlagen aus e-lignin 19 und e-lignin 31 wurden Dreipunktbiegeversuche (DIN EN ISO 178; 0,5 N Vorkraft, 1 mm/min Prüfgeschwindigkeit) durchgeführt, sowie die Wasseraufnahme (DIN EN ISO 62, 24 h in dest. Wasser bei 23 °C) der Unterlagen bestimmt. Weiterhin konnte mit Hilfe von REM-Aufnahmen die morphologische Struktur der Bohrunterlagen analysiert werden. Die aussagekräftigen Bohrversuche mit verschiedenen Bohrdurchmessern, die zeigen, in wie weit die gepressten Platten aus e-lignin 19 und e-lignin 31 als Bohrunterlagen einsetzbar sind, wurden beim Projektpartner KSG durchgeführt.

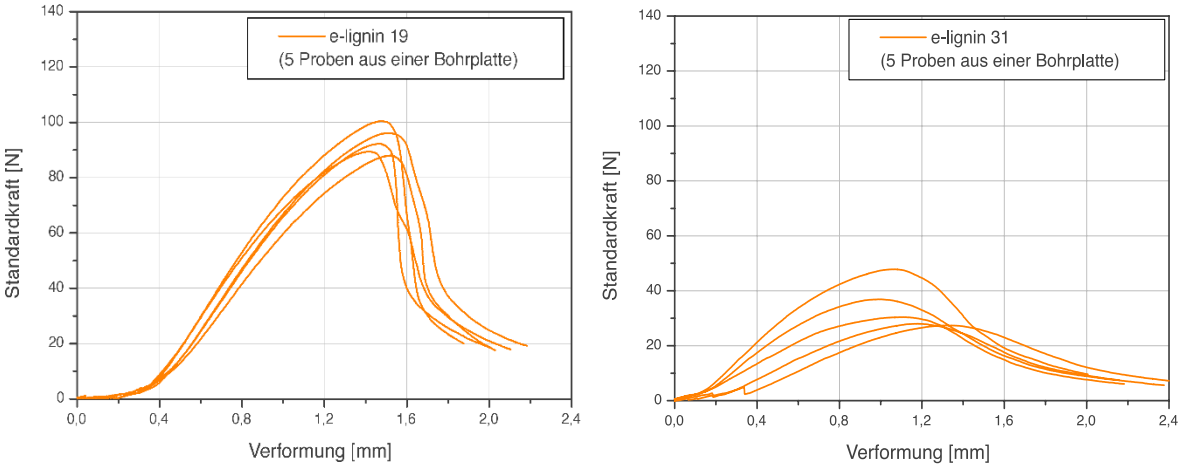



**Abbildung 13: Kraft-Verformungs-Diagramm für Bohrunterlagen aus e-lignin 19 (links) und e-lignin 31 (rechts)**

Über die Standardkraft und die Verformung (Abbildung 13) lassen sich mit Hilfe des Auswerteprogramms die durchschnittliche Biegefestigkeit (MPa) und die durchschnittliche Biege-Bruchdehnung (%) berechnen. Diese ergaben sich für e-lignin 19 zu 31,8 MPa bzw. 1,8%. Damit erreicht die Bohrunterlage aus e-lignin 19 aufgrund ihres hohen Holzanteils von 80% und nur wenig versteifender Matrix (20%) nicht ganz die Biegefestigkeit etablierter Bohrplatten, die in der Literatur mit 35 – 45 MPa angegeben werden. Das Projektziel, Bohrunterlagen mit einer Biegefestigkeit von > 40 MPa herzustellen, wurde damit also nicht ganz erreicht. Noch deutlich schlechter sind die Ergebnisse für e-lignin 31 mit 10,7 MPa und 2,2%. Die hochmolekularen Ligninpartikel wurden zwar gemahlen, sind aber im Vergleich zum Lignin in e-lignin 19 noch immer sehr groß. Dadurch ist keine gute Matrix-/Füllstoffanbindung gegeben und die Bohrunterlage hält insbesondere nur durch reine Presskraft zusammen. Dies zeigt sich dann entsprechend in den Ergebnissen.

Die Wasseraufnahme wird mit Hilfe der Formel für die Dickenquellung berechnet. Dafür sind die Masse der Ausgangsprobe ($m_1$), sowie die Masse der Probe nach dem Versuch ($m_2$) notwendig. Nach 24 h in destilliertem Wasser bei 23 °C zeigte die Bohrunterlage aus e-lignin 19 eine Dickenquellung von 113% und die aus e-lignin 31 106%. Diese Werte liegen aufgrund des identisch hohen Holzanteils von 80% und der damit verbundenen starken Feuchtigkeitsaufnahme in einem ähnlich hohen Bereich. Im Vergleich dazu wies e-lignin 3 mit 50% Ligninmatrix und 50% Holzfasern nur eine Dickenquellung von ca. 30% auf. Abbildung 14 zeigt beispielhaft die Probe aus e-lignin 19 vor und nach der Quellung. Etablierte Bohrplatten liegen je nach Material in einem weiten Bereich zwischen 9 und 45%. Das optimistische Projektziel, in einem ähnlichen Bereich wie duroplastische Bohrunterlagen landen zu können, wurde damit mit einem Holzanteil von 80% erwartungsgemäß nicht erreicht.

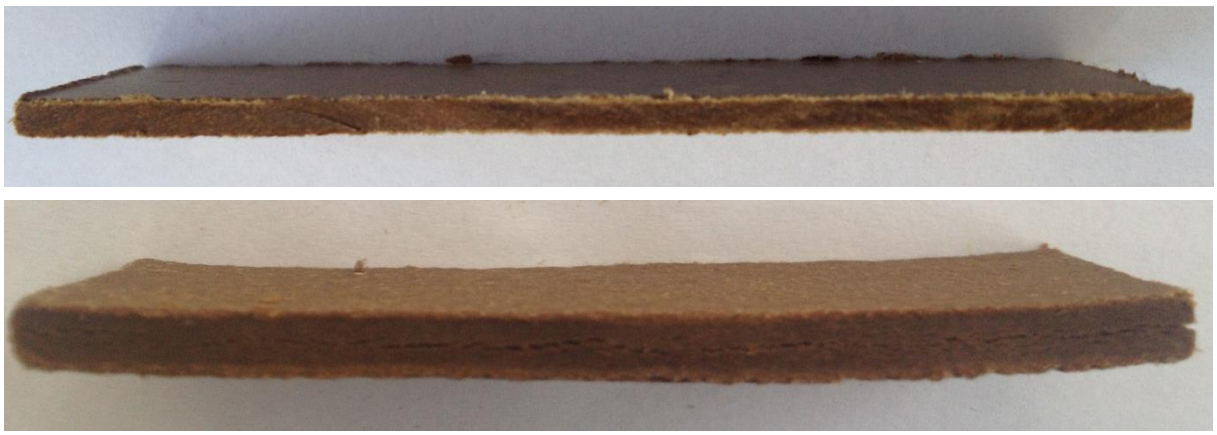


**Abbildung 14: Bohrunterlage aus e-lignin 19 vor (oben) und nach (unten) der Quellung in destilliertem Wasser für 24 h**

Die Abbildung 15 zeigt die optischen Eigenschaften der gepressten Bohrunterlagen aus e-lignin 19 und e-lignin 31 bei je 50- und 500-facher Vergrößerung. Die Oberflächengüte ist im Vergleich zur Bohrunterlage aus e-lignin 3 (50/50) rauer, und damit auch als schlechter zu bewerten. Der Grund dafür liegt im relativ geringen Anteil an Lignin, durch den sich nur eine sehr dünne Schicht Thermoplast auf die Ober- und Unterseite der Bohrunterlagen zum „versiegeln“ der Holzfasern bildet. Je mehr Fasern sehr dicht an der Randschicht liegen bzw. in sie hinein oder sogar leicht aus ihr heraus ragen, desto rauer ist die Oberfläche bei mikroskopischer Betrachtung.

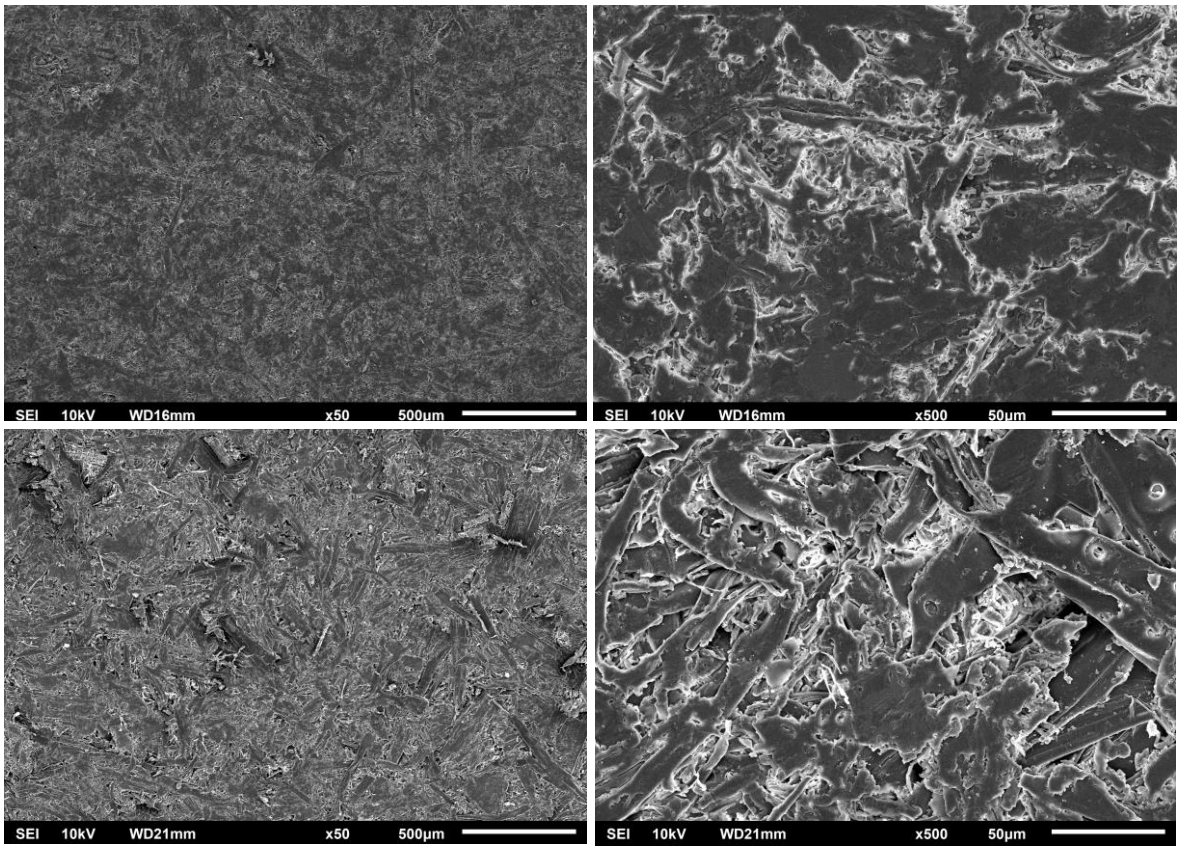



**Abbildung 15: REM-Aufnahmen der Oberfläche einer Bohrunterlage aus e-lignin 19 (obere Reihe) und e-lignin 31 (untere Reihe) (jeweils x50, x500)**

Der im Vergleich zu den zuvor untersuchten Materialien geringere Lignin-Anteil ist auch dafür verantwortlich, dass die Matrix/Holzfaseranbindung nicht über die gesamte Fläche der Bohrunterlage optimal ist. Dadurch werden beim Durchbrechen der Bohrunterlage vereinzelt Holzfasern nicht gebrochen, sondern nur aus der Matrix heraus gezogen. Das wird insbesondere bei e-lignin 31 noch

deutlicher, da die Faser-/Matrixanbindung durch die großen hochmolekularen Ligninpartikel schlechter ist als bei e-lignin 19. Diese sind deutlich in Abbildung 16 (untere Reihe, orangene Pfeile) erkennbar.

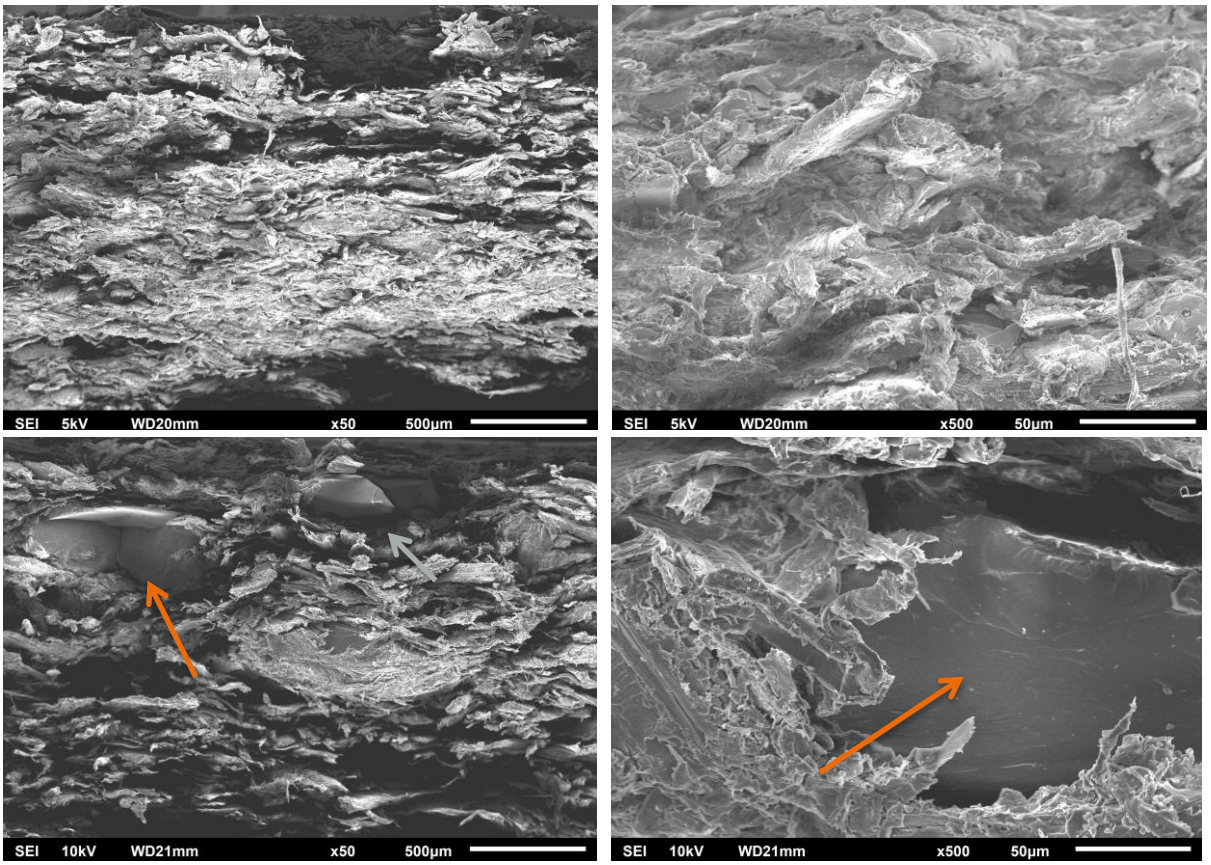



**Abbildung 16: REM-Aufnahmen der Bruchfläche einer Bohrunterlage aus e-lignin 19 (obere Reihe) und e-lignin 31 (untere Reihe) (jeweils x50, x500)**

Die Bohrversuche mit verschiedenen Bohrdurchmessern, die zeigen sollen, ob die gepressten Platten aus e-lignin 19 oder e-lignin 31 als Bohrunterlagen einsetzbar sind, wurden beim Projektpartner KSG durchgeführt. Mit Verweis auf die Arbeiten von KSG kann an dieser Stelle aber bereits vorweg genommen werden, dass die Ergebnisse der Bohrunterlagen aus e-lignin 19 und e-lignin 31 aufgrund des höheren Holzanteils von 80% im Vergleich zu den Bohrunterlagen aus e-lignin 3 mit 50% bessere Ergebnisse lieferten. Trotzdem kam es insbesondere bei kleinen Bohrdurchmessern (< 1 mm) zu Materialanhaftungen am Bohrer. Grund dafür sind die 20% thermoplastische Ligninmatrix, die durch die hohe Reibungswärme des Bohrers aufschmilzt. Im Vergleich zu einem Duroplasten ist dies ein typisches Verhalten für einen Thermoplast, auch bei geringerem Anteil im Compound. Daher könnte dieser Effekt zwar theoretisch durch eine weitere Reduktion des Ligninanteils reduziert, aber nicht vollständig vermieden werden.

## Zusammenfassung

Am vielversprechendsten waren die Bohrunterlagen aus den Materialien e-lignin 19 und e-lignin 31. Beide Compounds waren zu 20% aus thermoplastischem Lignin und zu 80% aus Holzfasern zusammengesetzt, wobei das hochmolekulare Lignin in e-lignin 31 vom Projektpartner IAP synthetisiert wurde. Die Bohrunterlagen konnten bei 135 bar, 160 °C bzw. 200 °C bei e-lignin 31 und 10 min Standzeit verzugsfrei hergestellt werden. Die Biegefestigkeit von 31,8 MPa der Bohrunterlage aus e-lignin 19 liegt nur wenig unter der von etablierten Bohrunterlagen. Aufgrund des geringeren Anteils an Lignin von 20% im Vergleich zu Bohrunterlagen aus e-lignin 3 mit 50% Matrix ist die Oberflächengüte und die Qualität der Bruchflächen beider Materialien etwas schlechter, insbesondere von e-lignin 31. Der relativ hohe Anteil an Holzfasern (80%) bedingt eine hohe Feuchtigkeitsaufnahme und damit eine Quellung der Bohrplatten von 106% bzw. 113%, was deutlich über dem Wert von etablierten Bohrplatten (9 - 45%) liegt. Hinsichtlich der Verwendung der Pressplatten als Bohrunterlagen würde es

sich wie erwähnt positiv auf die Eigenschaften auswirken, wenn der Anteil an Holz noch weiter erhöht werden würde, allerdings steht dies dem Projektziel, eine möglichst große Menge an Lignin einzusetzen, entgegen und wurde daher im Projekt auch nicht umgesetzt. Zudem wird das oben genannte Problem des Aufschmelzens der thermoplastischen Matrix bei Bohrdurchmessern < 1 mm auch bei sehr geringen Mengen Lignin nicht komplett verschwinden. Der Einsatz des vom Projektpartner synthetisierten hochmolekularen Lignins in e-lignin 31 führte zu keinen besseren mechanischen und thermischen Eigenschaften im Vergleich zu e-lignin 19. Grund dafür war die schlechte Faser-/Matrixanbindung der großen Ligninpartikel mit den Holzfasern. Zudem trug das hochmolekulare Lignin trotz des höheren Glasübergangs im Vergleich zum Lignin in e-lignin 19 nicht dazu bei, den „Schmiereffekt“ an den Bohrern wesentlich zu verbessern (siehe Ausführungen des Projektpartners KSG).

Die Presstechnologie wurde von der Universität Bayreuth ausschließlich zur Herstellung von Bohrunterlagen, nicht Substratmaterialien, entwickelt. Zwar wurden auch zu Projektbeginn Platten aus e-lignin 10 (40% Lignin, 30% Holzfasern, 30% Flammschutzmittel) entsprechend gefertigt, aber erste Tests bewiesen schnell, dass ein solches Compound die Anforderungen an ein Substratmaterial zur Herstellung von Leiterplatten nicht erfüllt. Daher wurde der Ansatz nicht nur Bohrunterlagen, sondern auch Substratmaterialien im Pressprozess herzustellen, nicht weiter verfolgt. Stattdessen wurden die Substratmaterialien ausschließlich durch Folienextrusion hergestellt (siehe 6.1.1, Seite 91, AP 5). Das Pressen von Substratmaterial wurde jedoch mit Hilfe des Verfahrens des Vakuum-Laminierpressens vom Projektpartner TU Berlin weiter verfolgt (siehe 6.3.3).

## 4.2 Technologieerprobung und Materialcharakterisierung (AP 9)

Im Rahmen des Verbundvorhabens wurden von der Universität Bayreuth aus den in Tabelle 13 zusammengefassten Lignin-Rezepturen Bohrunterlagen hergestellt und seitens KSG umfangreichen Bohrversuchen sowie einer entsprechenden Materialcharakterisierung unterzogen.

Auf Grund der technischen Schwierigkeiten beim Verpressen von Lignin-Mischungen mit Holzfasergehalten größer 80% (siehe Kapitel 4.1) musste auf den Test derartiger Bohrunterlagen verzichtet werden. Als Alternative wurden Versuche zur Herstellung und Weiterverarbeitung eine Bohrunterlage aus 80% Holzfasern und 20% einer höhermolekularen Lignin-Fraktion des Projektpartners IAP Golm durchgeführt. Dabei sollte untersucht werden, ob sich das Eigenschaftsprofil einer Bohrunterlage nicht nur durch die Erhöhung des Holzfaseranteils, sondern auch durch eine höhere Glasübergangstemperatur des als Bindemittel genutzten Lignins weiter verbessern lässt. Abbildung 17 zeigt zum besseren Verständnis den in allen Bohrversuchen genutzten Sandwich-Aufbau aus Bohrabdecker, Leiterplattenmaterial und Bohrunterlage.

**Tabelle 13: Probenübersicht Bohrunterlagen des Projektpartners Universität Bayreuth**

| Probe | Holzfaser-Gehalt [%] | Lignin-Gehalt [%] | Lignin-Material |
|---|---|---|---|
| e-lignin 3 | 50 | 50 | Standard |
| e-lignin 19 | 80 | 20 | Standard |
| e-lignin 26 | 80 | 20 | höhermolekular |
| e-lignin 31 | 80 | 20 | höhermolekular, zerkleinert, klassiert |

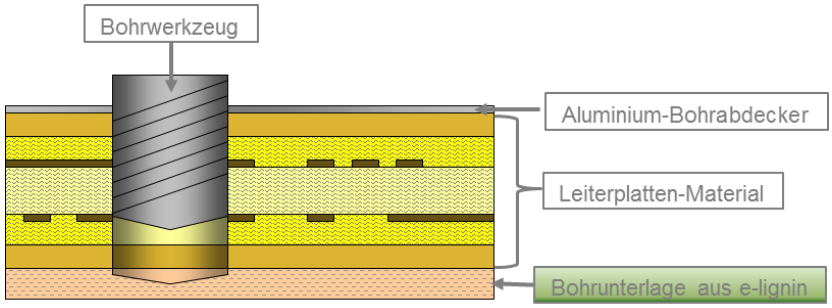



**Abbildung 17: Aufbau Bohrpaket**

Um den Einfluss einer Lignin-basierten Bohrunterlage auf ein gebohrtes Leiterplattenmaterial überhaupt erfassen bzw. visualisieren zu können, wurden diverse Bohrversuche mit den nachfolgend zusammengefassten Rahmenbedingungen (Tabelle 14, Tabelle 15, Abbildung 18) durchgeführt. Alle Versuchsparameter wurden so gewählt, dass sie eine maximale Belastung für das Bohrwerkzeug und damit auch für die Bohrunterlage darstellen.

**Tabelle 14: Rahmenbedingungen Bohrversuche**

| Kriterium | Parameter |
|---|---|
| Leiterplatten-Material | 4-Lagen-Multilayer (Gesamtdicke: 1,4 mm)<br>6-Lagen-Multilayer (Gesamtdicke: 2,4 mm)<br>Standard-FR4 (ungefüllt), harzreiche Prepregs, dünne Glasfasern<br>Kupferkaschierung der Innenlagen: 70 µm |
| Paketierung Leiterplatten-Material | einfach bis dreifach |
| Werkzeug | Standard-Bohrer / Neuwerkzeuge |
| Bohrdurchmesser | 0,3 mm / 0,5 mm / 1,0 mm |
| Bohrraster<br>Abstand Bohrwand / Bohrwand | *Standard*<br>0,9 mm (Ø 0,3 mm)<br>0,6 mm (Ø 1,0 mm)<br>*high end*<br>0,3 mm (Ø 0,3 mm / 1,0 mm)<br>*Daisy chain-Struktur*<br>1,5 mm (Ø 0,5 mm)<br>*Teststreifen für Schliffentnahme*<br>45°, 1000 / 2000 / 3000 / 4000 Hub |

**Tabelle 15: Bohrparameter**

| Kenngröße | Einheit | Bohr-Ø: 0,3 mm | Bohr-Ø: 0,5 mm | Bohr-Ø: 1,0 mm |
|---|---|---|---|---|
| Drehzahl | U/min | 125.000 | 95.000 | 48.000 |
| Vorschub | m/min | 2,6 | 3,0 | 4,1 |
| Rückhub | m/min | 6,0 | 10,0 | 20,0 |
| maximale Bohrerstandzeit | Hub | 2.000 | 3.000 | 4.000 |

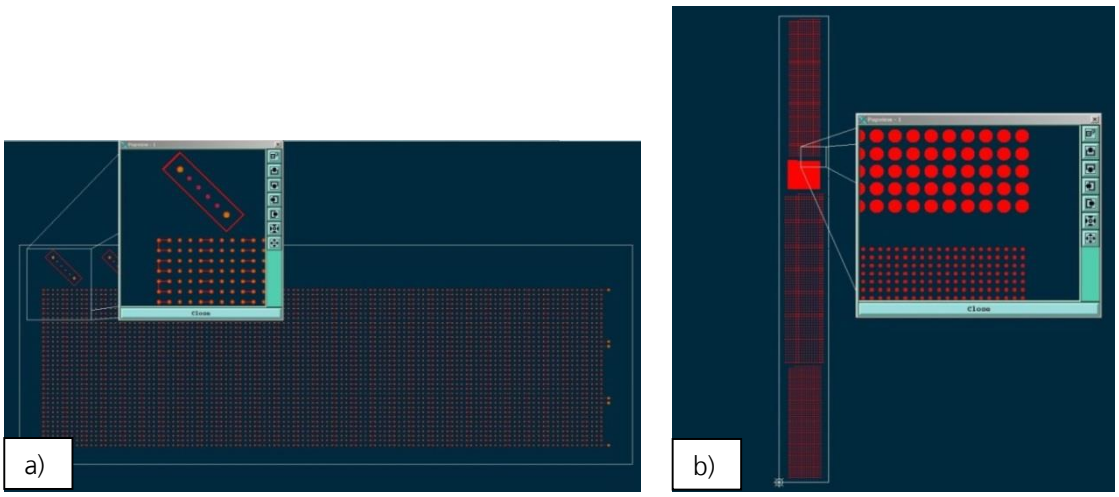



**Abbildung 18: Testlayout I zur Charakterisierung Lignin-haltiger Bohrunterlagen, a) Daisy chain-Struktur (Durchmesser 0,5 mm), b) Bohrraster high end (Durchmesser 0,3 / 1,0 mm)**

Nach den ersten Bohrversuchen wurde festgestellt, dass es mit den gewählten Testschaltungen nicht möglich war, das Risikopotential einer Lignin-haltigen Bohrunterlage zu quantifizieren und damit fundiert beurteilen zu können. Aus diesem Grund wurde eine weitere Testplatine entwickelt (Abbildung 19), über die der mittlere elektrische Widerstand einer einzelnen Durchkontaktierung ermittelt werden konnte. Ziel war es, die Beeinflussung des Widerstandswertes einer Durchkontaktierung durch

- eventuelle Harzrückstände des Bohrunterlegers,
- den Alterungszustand des Bohrwerkzeuges sowie
- die chemische Reinigung der Bohrlochwandung nach dem Bohrprozess zu untersuchen.

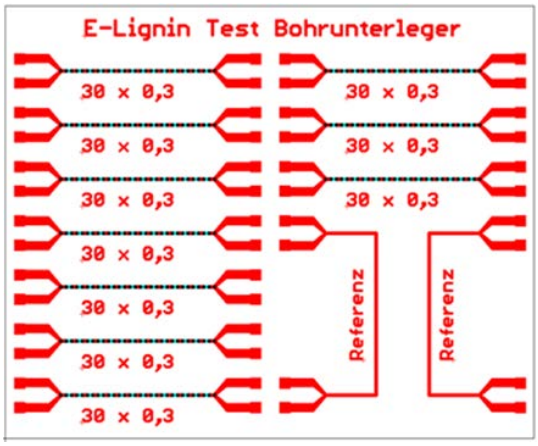



**Abbildung 19: Testlayout II zur Charakterisierung Lignin-haltiger Bohrunterlagen**

Der Untersuchungsumfang Lignin-haltiger Bohrunterlagen beinhaltete die Ermittlung ihrer mechanischen Kenngrößen (Abbildung 20 bis Abbildung 23), die Beurteilung des visuellen Erscheinungsbildes von Bohrwerkzeug, Leiterplattenmaterial und Bohrunterlage im Vergleich zu den KSG-Referenzen sowie die Vermessung der Daisy chain-Strukturen auf elektrische Funktionalität.

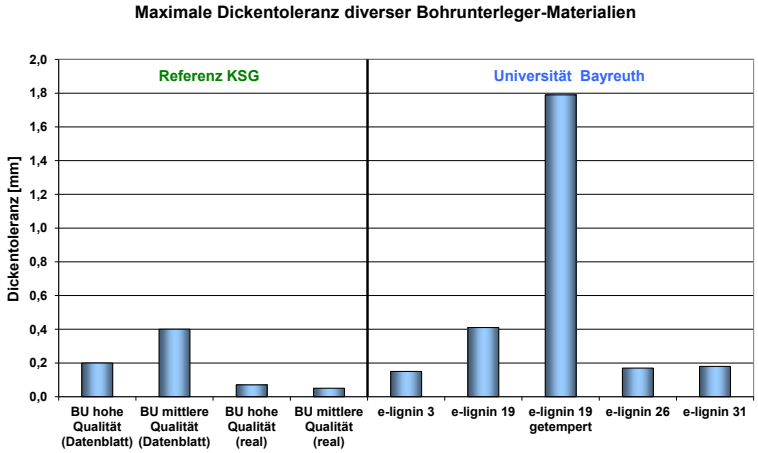



**Abbildung 20: maximale Dickentoleranz Lignin-basierter Bohrunterlagen im Vergleich zu KSG-Referenzen**

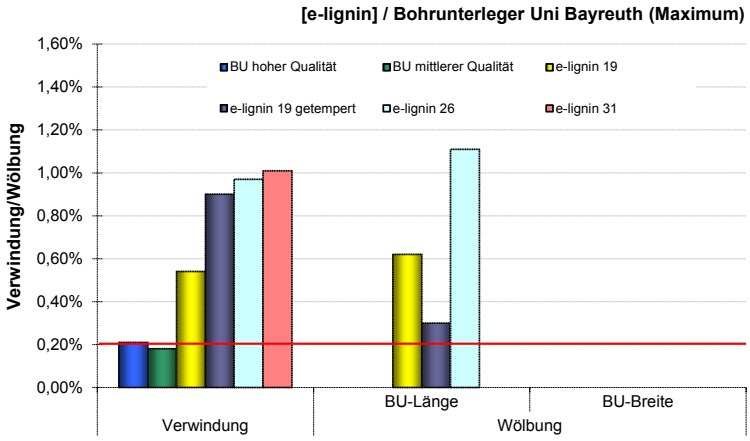



**Abbildung 21: Verwindung / Wölbung Lignin-basierter Bohrunterlagen im Vergleich zu KSG-Referenzen**

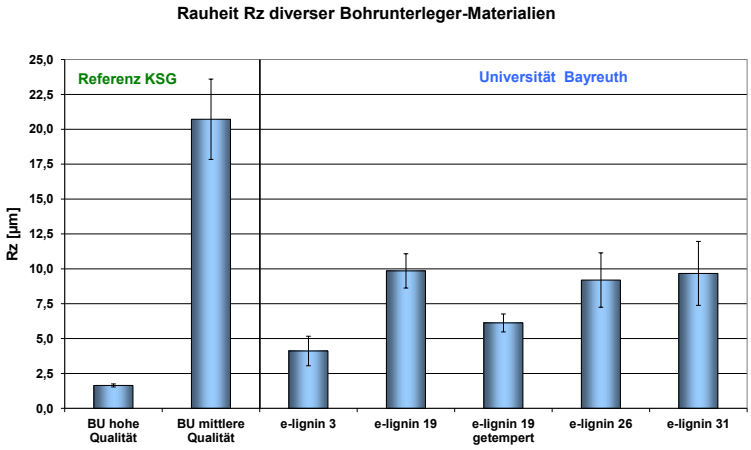



**Abbildung 22: Oberflächenrauheit (Rz) Lignin-basierter Bohrunterlagen im Vergleich zu KSG-Referenzen**

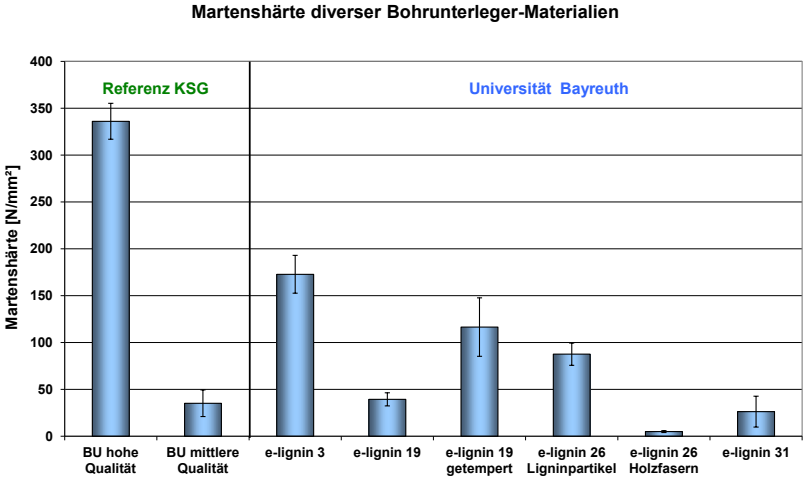



**Abbildung 23: Oberflächenhärte Lignin-basierter Bohrunterlagen im Vergleich zu KSG-Referenzen**

Tabelle 16 gibt eine Zusammenfassung der wichtigsten Untersuchungsergebnisse der getesteten Bohrunterlagen. Die nachfolgenden Abbildungen (Abbildung 24 bis Abbildung 27) geben eine Übersicht über das visuelle Erscheinungsbild der Bohrwerkzeuge sowie Lignin-basierter Bohrunterlagen im Vergleich zu einer KSG-Bohrunterlage mittlerer Qualität.

**Tabelle 16: Testergebnisse Lignin-basierter Bohrunterlagen im Vergleich zu KSG-Referenzen**

| Kriterium | Anforderung KSG | KSG-Bohr-unterlage hoher Qualität | KSG-Bohr-unterlage mittlerer Qualität | e-lignin 19 | e-lignin 26 | e-lignin 31 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Bohrerverschleiß / Bohrerbruch | vorzeitiger Verschleiß und Bohrerbruch unzulässig | erfüllt | erfüllt für Bohr-Ø ≥ 0,5 mm | | | |
| Bohrlochverun-reinigung durch Verschmierung des Bohrunterlage-Bindemittels | unzulässig | keine | | keine sicher belastbaren Anzeichen | | |
| Rückstände am Bohrwerkzeug (Ø ≤ 0,5 mm) | unzulässig | keine | | vorhanden | | |
| Visuelles Erscheinungsbild der Bohrunterlage nach dem Bohrprozess | Anschmelzen sowie starke Ausbrüche der Bohrkante unzulässig | i. O. | | leichte Lignin-Auf-schmierungen | starke Aufschmie-rungen auf Lignin-Partikeln Ausbrüche der Holz-fasermatrix | leichte Lignin-Aufschmie-rungen |
| Funktionsfähig-keit der Daisy chain-Strukturen | elektrischer Ausfall unzulässig | i. O. | | | | |
| Innenlagen-Anbindung | Anbindungs-fehler unzulässig | i. O. | | Stichprobenkontrolle i. O. | | |

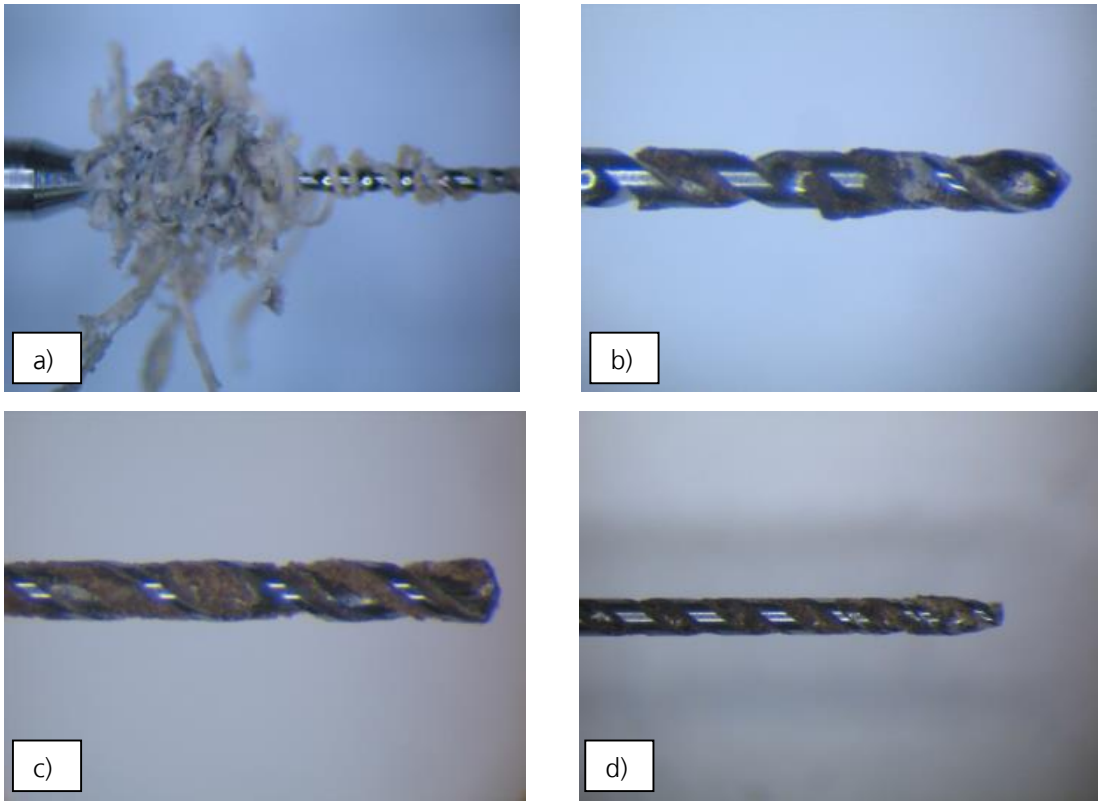



**Abbildung 24: Visuelles Erscheinungsbild Bohrwerkzeug (Bohrdurchmesser bis 0,5 mm) nach erreichter Bohrer-Standzeit, a) V3 NF15 (Lignin-Standardmaterial), b) e-lignin 3, c) e-lignin 19, d) e-lignin 31**

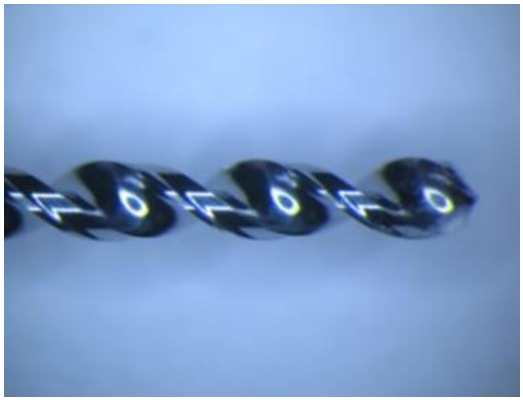


**Abbildung 25: Visuelles Erscheinungsbild Bohrwerkzeug (Bohrdurchmesser 1,0 mm) nach erreichter Bohrer-Standzeit (Lignin-Standardmaterial, alle Lignin-basierten Bohrunterlagen)**

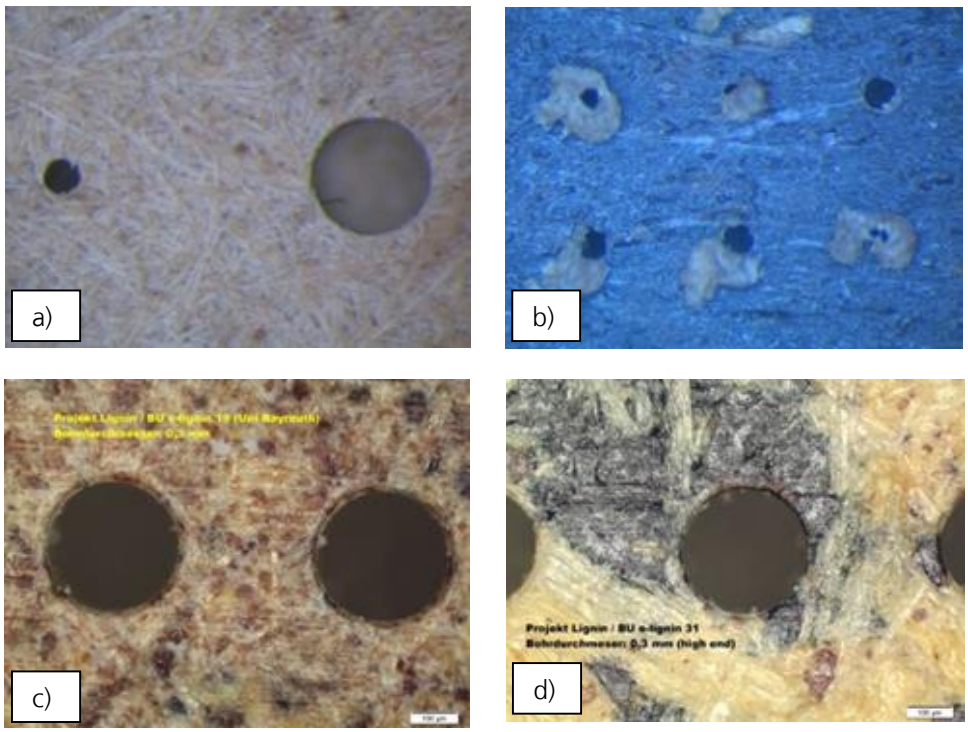



**Abbildung 26: Visuelles Erscheinungsbild diverser Bohrunterlagen (Bohrdurchmesser bis 0,5 mm), a) KSG-Referenz, b) L V100 (Lignin-Standardmaterial), c) e-lignin 19, d) e-lignin 31**

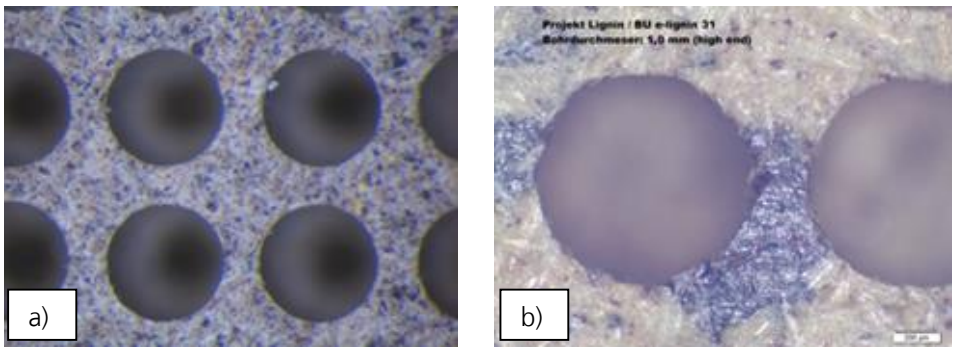



**Abbildung 27: Visuelles Erscheinungsbild diverser Bohrunterlagen (Bohrdurchmesser 1,0 mm), a) e-lignin 19, b) e-lignin 31**

Abbildung 25 und Abbildung 27 lassen die Schlussfolgerung zu, dass Lignin-basierte Bohrunterlagen bei größeren Bohrdurchmessern ähnlich belastbar sind wie Standard-Bohrunterlagen. Der im größeren Durchmesserbereich geringere Wärmeeintrag über das Bohrwerkzeug in die Bohrunterlage unterdrückt den thermoplastischen Charakter des Lignins. Bei der wesentlich höheren Belastung der Bohrunterlage im Bohrdurchmesserbereich ≤ 0,5 mm zeigen sich dagegen gravierende Unterschiede zwischen Standard- und Lignin-basierten Bohrunterlagen (Abbildung 24, Abbildung 26).

Abbildung 28 zeigt eine Darstellung des Aufbaus Lignin-basierter Bohrunterlagen im Vergleich zu einer KSG-Bohrunterlage mittlerer Qualität. Es wird deutlich, dass die Bohrunterlage aus e-lignin 19 einen relativ ähnlichen Aufbau zur KSG-Referenz aufweist. Die Bohrunterlagen der höhermolekularen Lignin-Fraktion (e-lignin 26 /31) weisen dagegen starke Inhomogenitäten auf, die die Funktionsfähigkeit einer Bohrunterlage signifikant beeinträchtigen.

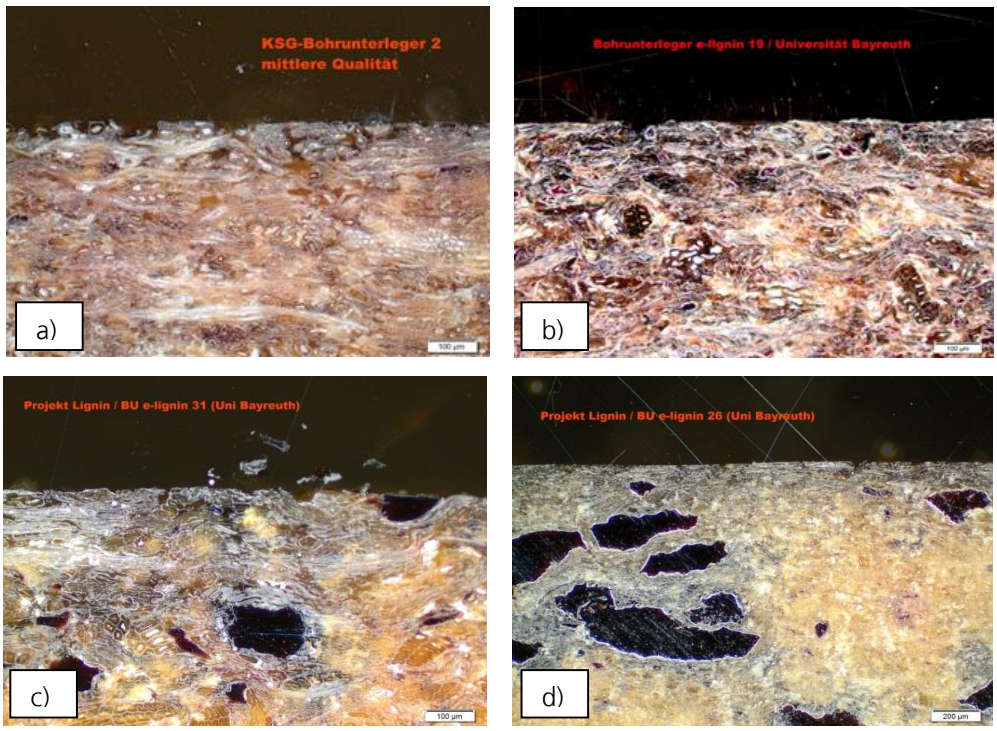



**Abbildung 28: Querschliffaufnahmen des Aufbaues diverser Bohrunterlagen, a) KSG-Referenz, b) e-lignin 19, c) e-lignin 26, d) e-lignin 31**

Für eine quantitative Beurteilung des Risikopotentials Lignin-haltiger Bohrunterlagen wurden diverse Abhängigkeiten des mittleren elektrischen Widerstandes einer einzelnen Durchkontaktierung untersucht (Abbildung 29).

**Abbildung 29: mittlerer elektrischer Widerstand einer Durchkontaktierung in Abhängigkeit von der Art der Bohrunterlage, der Reinigungsart des Leiterplattenmaterials sowie des Alters des Bohrwerkzeuges**

Bei der Untersuchung stellte sich heraus, dass die Art der Bohrunterlage keinen signifikanten Einfluss auf den mittleren elektrischen Widerstand einer Durchkontaktierung ausübt. Der Alterungszustand des Bohrwerkzeuges bewirkt keine signifikante Erhöhung des mittleren Widerstandswertes. Eine chemische Reinigung der Bohrlochwandung führt sowohl bei Lignin-basierten als auch bei Standard-Bohrunterlagen zur Verringerung des mittleren Widerstandswertes einer Durchkontaktierung. Aus diesen, erstmal positiv zu bewertenden Ergebnissen kann jedoch nicht eindeutig geschlussfolgert werden, ob Lignin-basierte Bohrunterlagen wirklich keinen negativen Einfluss auf das gebohrte Leiterplattenmaterial ausüben oder ob die gewählte Messgröße zur Quantifizierung des Risikopotentials Lignin-haltiger Bohrunterlagen nicht sensibel genug reagiert.

**Zusammenfassung der Projektergebnisse**

Aus Lignin-Rezepturen mit einem Holzfasergehalt von 80% können Bohrunterlagen hergestellt werden, deren mechanische Kenngrößen im Bereich der Werte einer gegenwärtig bei KSG getesteten Bohrunterlage liegen.

Alle Lignin-haltigen Bohrunterlagen zeichnen sich gegenwärtig noch durch eine unzulässig starke Verwindung und Wölbung aus. In welchem Umfang diese Verwindung vom Versuchspresswerkzeug des Projektpartners Universität Bayreuth oder vom Materialsystem an sich abhängt, ist schwer abzuschätzen. Es sollte aber davon auszugehen sein, dass sich durch die Nutzung einer entsprechenden Industriepresse die Verwindung bzw. Wölbung Lignin-basierter Bohrunterlagen reduzieren lässt.

Kritisch sind aus KSG-Sicht die an den Bohrwerkzeugen im kleineren Durchmesserbereich zu beobachtenden Lignin-Rückstände einzuschätzen. Dies weist darauf hin, dass eine Lignin-haltige Bohrunterlage die grundlegenden Aufgaben einer Bohrunterlage

- Resistenz gegen auftretende Bohrtemperaturen ohne Schmiereffekte,
- hervorragende Zerspanungseigenschaften und Reinigungswirkung des Faserkerns,
- Reinigung der Nuten des Bohrers durch körnigen Bohrabfall,
- kein Schmieren des Bindemittels → kein Kleben des entharzten Bohrgutes in den Spiralnuten, des Bohrers → Verringerung der Gefahr von Bohrerbruch sowie
- keine Bohrlochverunreinigung durch Harzverschmierung

nur in einem gewissen Umfang erfüllen kann.

Aus einer Bohrunterlage verschleppte Harzreste stellen für einen Leiterplattenhersteller – insbesondere bei der Fertigung hochwertiger Mehrlagenschaltungen – ein zu hohes potentielles Risiko dar. Eine derartige Bohrunterlage könnte aus präventiven Gründen für die Fertigung dieses Produktsegmentes nicht freigegeben werden.

Mit den im Rahmen des Projektes bei KSG genutzten Testschaltungen ist es nicht möglich, das Risikopotential Lignin-haltiger Bohrunterlagen eindeutig zu quantifizieren und damit fundiert beurteilen zu können. Eine Erhöhung des Holzfaser-Anteils von 80% auf 90% führt auf Grund des thermoplastischen Charakters von Lignin wahrscheinlich zu keiner signifikanten Verringerung dieses Risikofaktors.

Der Einsatz einer höhermolekularen Lignin-Fraktion führt durch ihre höhere Glasüberganstemperatur zu verbesserten Bohrergebnissen im Durchmesserbereich ≤ 0,5 mm. Dieses Lignin müsste jedoch kostenintensiv gemahlen und klassiert werden, um unzulässige Inhomogenitäten in der Bohrunterlage zu vermeiden.

Für ein eingeschränktes Spektrum einfacher, durchkontaktierter Leiterplatten (Bohrdurchmesser ≥ 0,5 mm, maximale Kupferstärke 50 µm, keine metallisierte Fräskanten) wäre der Einsatz einer Lignin-basierten Bohrunterlage unter der Voraussetzung eines wirtschaftlichen Einkaufspreises und bei Akzeptanz eines gewissen Risikopotentials prinzipiell denkbar und könnte in einem Feldversuch getestet werden.

Die geschätzten, circa 20% höheren Kosten eines entsprechend aufbereiteten Lignin-Materials reduzieren gegenwärtig die wirtschaftliche Attraktivität Lignin-basierter Bohrunterlagen.

# 5 Entwicklung von Siebdruckrahmen mit ligninbasierten Substraten

## 5.1 Extrusion von Halbzeugen (AP 5)

Im Rahmen des Projekts „Lignin als nachwachsender Rohstoff für Anwendung in der Elektronik“ wurde von der Firma Hiendl das Teilprojekt „ Herstellung von Profilen aus nachwachsenden Rohstoffen für die Siebdruckrahmenfertigung“ bearbeitet. Die Durchführung des Teilprojekts erfolgte in Zusammenarbeit mit den Firmen TECNARO und Koenen. Die Firma TECNARO lieferte die Rohstoffe und die Firma Koenen verarbeitete die von der Firma Hiendl extrudierten Profile zu Siebdruckrahmen. In dem bei der Firma Koenen durchgeführten Prüfzyklus wurde dann die Eignung der Profile für die Herstellung von Siebdruckrahmen überprüft. Anschließend wurden Rezepturoptimierungen durchgeführt, um die Profile an die Anforderungen der Siebdruckrahmenherstellung anzupassen. Die Optimierung der Rezepturen wurde in Zusammenarbeit mit der Firma TECNARO durchgeführt.

Als Extrusionswerkzeug wurde ein Quadratrohr mit den Abmessungen 30 x 30 x 5 mm verwendet, da dieses Profil den Anforderungen für die Siebdruckrahmenherstellung am besten entspricht (Abbildung 30).

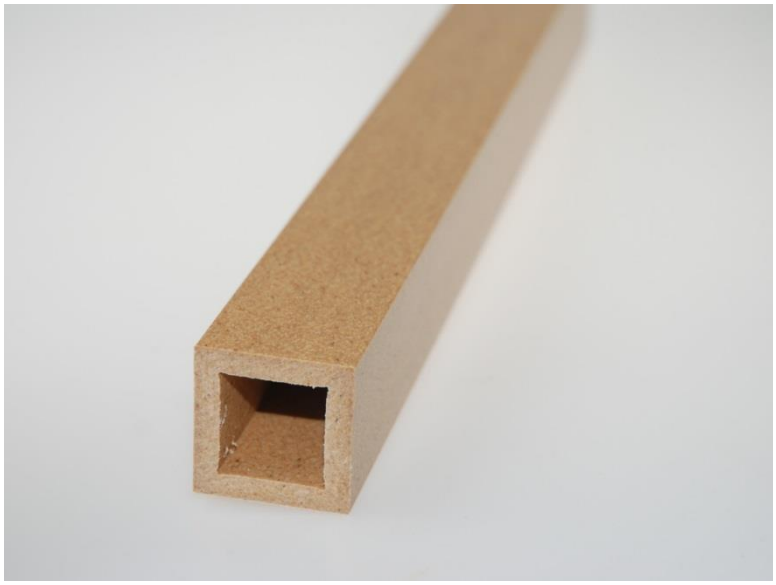


**Abbildung 30: NFC-Quadratrohr 30 x 30 x 5 mm**

Im Rahmen des Teilprojekts wurden verschiedene Rezepturen zu Profilen verarbeitet. Die hergestellten Profile wurden dann der Firma KOENEN für den Bau von Siebdruckrahmen zur Verfügung gestellt. Für einen ersten orientierenden Versuch wurde zu Projektstart ein Profil der Rezeptur H58 extrudiert und bei der Firma KOENEN untersucht. Als Eckverbinder wurden Aluwinkel mit einer Schenkellänge von 40 mm verwendet (Abbildung 31).

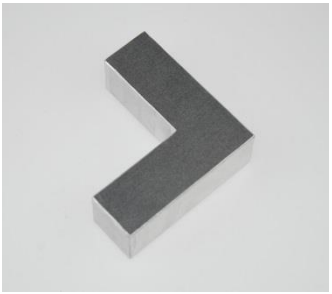
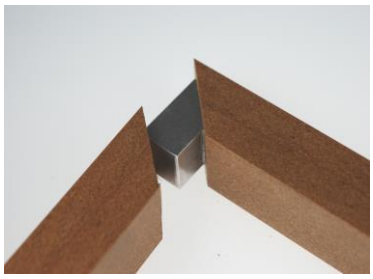



**Abbildung 31: Aufbau eines ersten Siebdruckrahmens mit Eckverbindern aus Aluminium**

Es wurde eine Rahmengröße von 584 x 584 mm gewählt, da dies eine der üblichsten Größen bei Siebdruckrahmen ist. Der montierte Rahmen wurde bei der Firma KOENEN bespannt und mit einem Alurahmen gleicher Größe verglichen.

Als Ergebnis wurde folgendes festgestellt:

Der Rahmen hat sich nach dem Bespannen deutlich verzogen und ist für Anwendungen im Bau von Siebdruckrahmen nicht geeignet. Als mögliche Ursache für den Verzug konnte folgendes ermittelt werden:

1. Zu geringes Biege-E-Modul des Materials
2. Zu geringes Widerstandsmoment des Profils
3. Ausführung der Steckverbindung

Für die weiterführenden Untersuchungen wurde der Schwerpunkt auf folgende Gesichtspunkte gelegt:

1. Optimierung der Steckverbindung – Erhöhung der Schenkellänge der Steckverbinder von 40 mm auf 60 mm
2. Extrusion weiterer Materialien und Klassifizierung über 3-Punkt-Biegeversuche hinsichtlich der Eignung für den Bau von Siebdruckrahmen

Um die Werkstoffe und daraus extrudierten Profile hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften vergleichen und einordnen zu können, wurden an den Profilen 3-Punkt-Biegeversuche durchgeführt (Abbildung 32). Für mechanische Klassifizierung wurde der 3-Punkt-Biegeveruche ausgewählt, da dabei am besten die Belastung bei der Herstellung von Siebdruckrahmen simuliert wird.

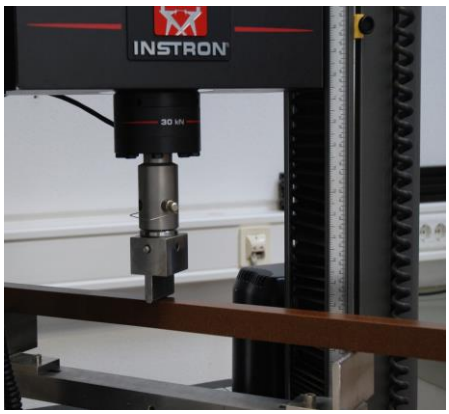



**Abbildung 32: 3-Punkt-Biegeversuch an NFC-Quadratrohr**

Im Projektverlauf wurden im ersten Schritt folgende Rezepturen untersucht (siehe Tabelle 17).

**Tabelle 17: Im Projektverlauf untersuchte Rezepturen**

| Nr. | Bezeichnung | Zusammensetzung | Hersteller |
|---|---|---|---|
| 1 | H58 | 70% Holzfaser – 30% PP+Haftvermittler | Hiendl |
| 2 | e-lignin 12 | 69% Holzfaser+Lignin – 31% PP+Haftvermittler | TECNARO |
| 3 | e-lignin 16 | 69% Holzfaser+Lignin – 31% PP+Haftvermittler | TECNARO |
| 4 | H58 + 10% e-lignin 12 | | TECNARO / Hiendl |
| 5 | H168 | 70% Holzfaser – 30% PP+Haftvermittler | Hiendl |
| Die Rezepturen e-lignin 12 und 16 unterscheiden sich in der Teilchengröße der verwendeten Holzfasern.<br>H58 und H168 unterscheiden sich in der Teilchengröße der verwendeten Holzfaser und in der Art des verwendeten Polymers. | | | |

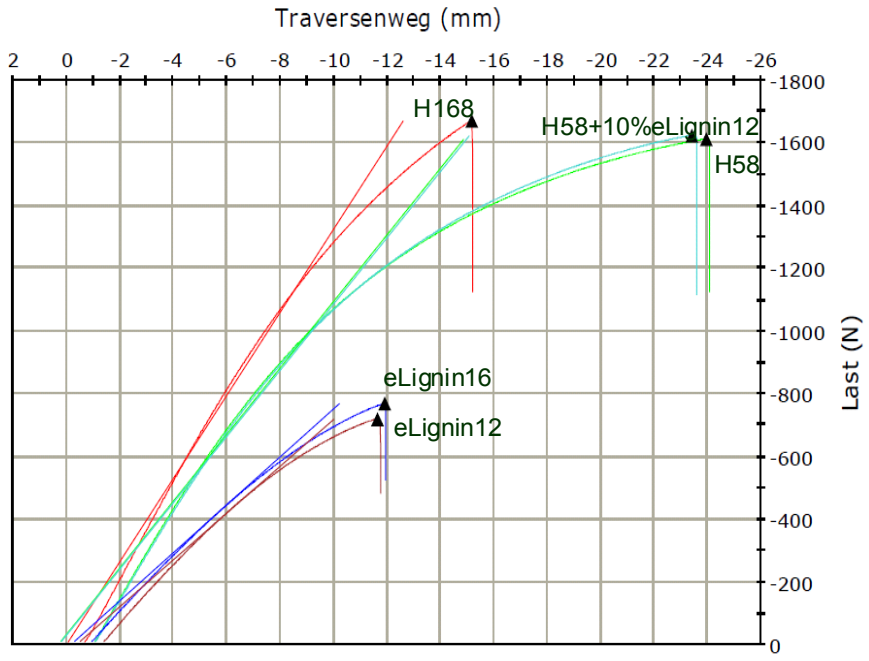



**Abbildung 33: Ergebnisse der 3-Punkt-Biegeversuche am extrudierten Quadratrohr**

Abbildung 33 zeigt die Ergebnisse der 3-Punkt-Biegeversuche am extrudierten Quadratrohr. Es kann folgendes festgehalten werden:

- e-lignin 12 und e-lignin 16 sind im Biegeversuch kaum unterscheidbar
- H58 und H58+10%e-lignin 12 sind ebenso kaum unterscheidbar
- Biegefestigkeit und Biege-E-Modul sind bei H168 am höchsten
- Biegefestigkeit und Biege-E-Modul sind bei e-lignin 12/16 am niedrigsten

Von allen extrudierten Materialien wurden Profile an die Firma Koenen geschickt. Wenn man die Ergebnisse der Firma Koenen mit den Daten aus den mechanischen Prüfungen verknüpft, erhält man wichtige Informationen über Optimierungsmöglichkeiten und Verbesserungspotential.

Zusammengefasst konnten bei diesen Versuchen der Firma Koenen folgende Ergebnisse erzielt werden:

- Nach damaligem Stand konnte mit der Rezeptur H168 die beste resultierende Endspannung des bespannten Siebdruckrahmens erzielt werden (13,3 N/cm).
- Der angestrebte Zielwert von 18 N/cm konnten nicht erreicht werden (mit einem vergleichbarem Alu-Rahmen wird eine Siebspannung von 29 N/cm erzielt)
- Die Siebspannung nimmt mit Zeit ab – nach einer Lagerung von drei Monaten bei Raumtemperatur sank die Siebspannung von 13,3 N/cm auf 9,5 N/cm
- Dies liegt zum einen an dem Biege-E-Modul und Zeitstandsverhalten des verwendeten Materials sowie an den Eckverbindern

In den folgenden Untersuchungen sollte nun in Zusammenarbeit mit der Firma TECNARO ein Material entwickelt werden, das ein deutlich besseres Eigenschaftsprofil hinsichtlich Biege-E-Modul und Biegefestigkeit aufweist. Im weiteren Projektverlauf wurde von der Firma TECNARO ein neues Material zur Verfügung gestellt, das neben einem Biopolymer und Lignin auch Glasfaser enthält (e-lignin 20). Der Zusatz von Glasfaser soll für ein höheres Biege-E-Modul und eine höhere Biegefestigkeit sorgen und gleichzeitig auch das Zeitstandsverhalten positiv beeinflussen, damit die Abnahme der Siebspannung mit der Zeit deutlich reduziert wird.

Im Verlauf der Extrusionsversuche mit dem Material e-lignin 20 zeigte sich leider, dass e-lignin 20 mit einer auf Naturfaserwerkstoffe ausgelegten Werkzeugtechnik nicht extrudiert werden konnte. Unabhängig von den gewählten Extrusionsparametern zeigte die Schmelze keine ausreichende Stabilität bzw. Festigkeit, um das Quadratrohr zu extrudieren. Das Werkzeug und die Werkzeugnachfolge wurden aus diesem Grund für den nächsten Schritt so umgestaltet, dass der Aufbau ähnlich war, wie man ihn bei der Verarbeitung von Standardkunststoffen verwendet. Doch auch mit der angepassten Werkzeugtechnik konnte e-lignin 20 nicht extrudiert werden, die Schmelzestabilität reichte nicht aus um einen Hohlkörper zu extrudieren. Abbildung 34 zeigt einen solchen missglückten Extrusionsversuch.

**Abbildung 34: missglückter Extrusionsversuch e-lignin 20**

Um die Extrudierbarkeit von e-lignin 20 zu verbessern, wurde uns das Material e-lignin 23 (Biopolymer + Additive) zur Verfügung gestellt. Es wurden Extrusionsversuche mit folgenden Mischungsverhältnissen durchgeführt und untersucht:

- e-lignin 20: e-lignin 23 = 2 : 1
- e-lignin 20: e-lignin 23 = 1 : 1

Es konnte festgestellt werden, dass sich die Extrudierbarkeit der Profile mit steigendem Anteil an e-lignin 23 verbesserte. Die Prozessstabilität konnte durch den Zusatz von e-lignin 23 in beiden Fällen aber nicht signifikant verbessert werden. Die extrudierten Profile waren für die Herstellung von Siebdruckrahmen ungeeignet. Es konnten aber Probekörper entnommen werden, die für eine mechanische Charakterisierung verwendet wurden.

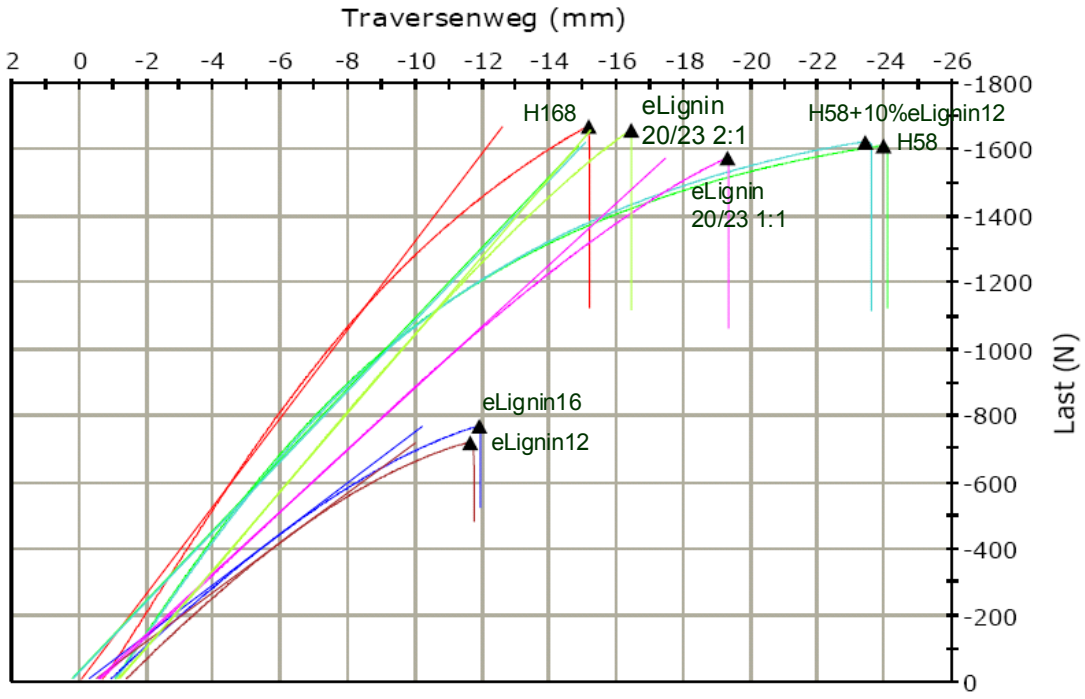



**Abbildung 35: Ergebnisse der 3-Punkt-Biegeversuche**

Die Auswertung der Prüfungen ergab, dass die mechanischen Eigenschaften, wie z.B. Biege-E-Modul und Biegefestigkeit, mit steigendem Anteil an e-lignin 23 gesunken sind. Die Kurvenverläufe waren vergleichbar mit den bisher untersuchten Rezepturen (siehe Abbildung 35). Somit war auch bei der Fertigung der Siebdruckrahmen keine Verbesserung zu erwarten.

**Tabelle 18: Im weiteren Projektverlauf untersuchte Rezepturen**

| Nr. | Bezeichnung | Zusammensetzung | Hersteller |
|---|---|---|---|
| **1** | H58 | 70% Holzfaser – 30% PP + Haftvermittler | Hiendl |
| **2** | e-lignin 12 | 69% Holzfaser + Lignin – 31% PP + Haftvermittler | TECNARO |
| **3** | e-lignin 16 | 69% Holzfaser + Lignin – 31% PP + Haftvermittler | TECNARO |
| **4** | H58 + 10% e-lignin 12 | | TECNARO / Hiendl |
| **5** | H168 | 70% Holzfaser – 30% PP + Haftvermittler | Hiendl |
| **6** | e-lignin 20 | Biopolymer, Lignin (55%) - Additive (5%) – Glasfaser (40%) | TECNARO |
| **7** | e-lignin 20: e-lignin 23 (1:1) | | TECNARO |
| **8** | e-lignin 20: e-lignin 23 (2:1) | | TECNARO |

Im nächsten Projektschritt wurde von der Firma TECNARO die Rezeptur e-lignin 24 (Biopolymer, Lignin (59,5%) – Additive (0,5%) - Glasfaser (40%)) zur Verfügung gestellt, die bereits an der Uni Bayreuth positiv im Bereich der Folienextrusion getestet wurde. In den durchgeführten Untersuchungen sollte nun geprüft werden, ob sich die Ergebnisse aus dem Bereich der Folienextrusion auf die Extrusion eines Hohlkörpers, in diesem Fall einem Quadratrohr, übertragen lassen.

Die mit dem Material e-lignin 24 durchgeführten Extrusionsversuche konnten mit folgendem Ergebnis abgeschlossen werden:

- e-lignin 24 ist extrudierbar
- Prozessstabilität ist nicht ausreichend für eine stabile Prozessführung

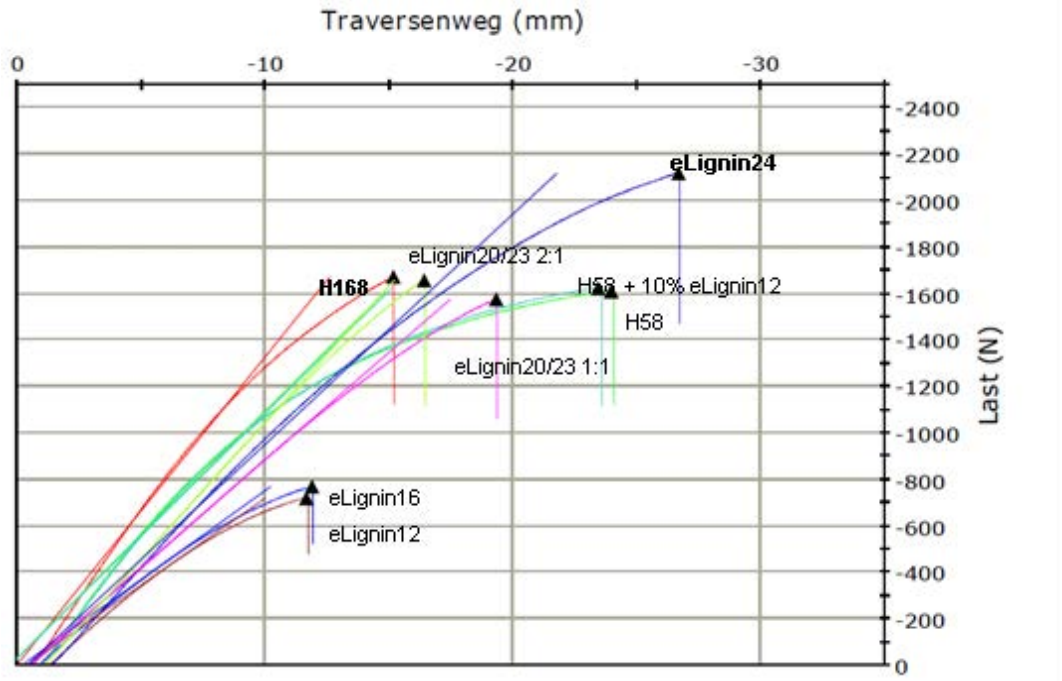



**Abbildung 36: Ergebnisse der 3-Punkt Biegeversuche mit e-lignin 24**

Die Auswertung der mechanischen Eigenschaften (siehe Abbildung 36) lieferte folgendes Ergebnis:

- Bei e-lignin 24 konnte die bisher höchste Biegefestigkeit aller untersuchten Rezepturen ermittelt werden
- Biege-E-Modul e-lignin 24 ist aber niedriger als bei H168
- Prozessstabilität muss noch erhöht werden

| Biege-E-Modul |
|---|
| **H168** |
| eLignin 20/23 (2:1) |
| H58 |
| **eLignin 24** |

| Biege-Festigkeit |
|---|
| **eLignin 24** |
| **H168** |
| eLignin 20/23 (2:1) |
| H58 |

| Prozeßstabilität |
|---|
| **H168** |
| H58 |
| **eLignin 24** |
| eLignin20/23 (1:1) |

Grundsätzlich kann aber festgestellt werden, dass die Rezeptur e-lignin 24 die beste Kombination an Eigenschaften aller bisher untersuchten e-lignin-Rezepturen zeigt. Diese Rezeptur kann als Basis für weitere Optimierungsschritte verwendet werden.

Eine erste Optimierungsschleife mit e-lignin 28 war leider nicht erfolgreich, da die Rezeptur aufgrund mangelnder Schmelzestabilität nicht extrudiert werden konnte (siehe Abbildung 37).

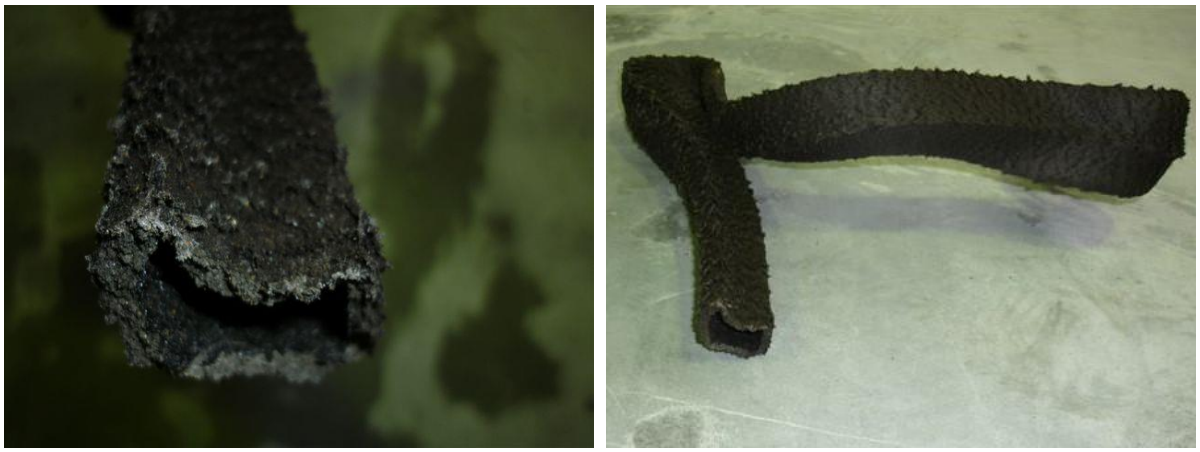


**Abbildung 37: Extrusionsversuche e-lignin 28**

Für den weiteren Projektablauf wurde in Abstimmung mit den Projektpartnern TECNARO und KOENEN folgende Vorgehensweise festgelegt:

- Optimierung der Rezeptur **e-lignin 24**
- **e-lignin 29** – Verwendung eines höhermolekularen Biopolymers zur Erhöhung der Schmelzestabilität
- **e-lignin 30** – Einarbeitung von Holzfasern zusätzlich zu den Glasfasern zur Erhöhung der Schmelzestabilität
- Erhöhung der Wandstärke des Quadratrohrs von 30 x 5 mm auf 30 x 11,5 mm
    - Verzicht auf die Aluminium-Eckwinkel und Montage der Rahmen ausschließlich durch Kleben
    - Weitere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften

Als Ergebnis der Extrusionsversuche mit e-lignin 29 und e-lignin 30 kann festgehalten werden, dass beide Rezepturen extrudiert werden konnten (Abbildung 38). Die Prozessstabilität konnte ebenfalls deutlich erhöht werden.

**Abbildung 38: extrudierte Profile 30 x 5 und 30 x 11,5 der Rezepturen e-lignin 29 und e-lignin 30**

Die Auswertung der mechanischen Eigenschaften lieferte sehr gute Ergebnisse. Diese konnten auch durch die Firma KOENEN beim Bau von Siebdruckrahmen bestätigt werden konnten.

Zur besseren Übersichtlichkeit sind in den folgenden Abbildungen von der Ausgangssituation nur die Kurven der Rezepturen H168 und e-lignin 24 dargestellt, da diese im bisherigen Projektverlauf die beste Kombination an Eigenschaften (Biege-E-Modul, Biegefestigkeit und Prozessstabilität) gezeigt haben. Abbildung 36 zeigt die Kurvenläufe der übrigen Rezepturen

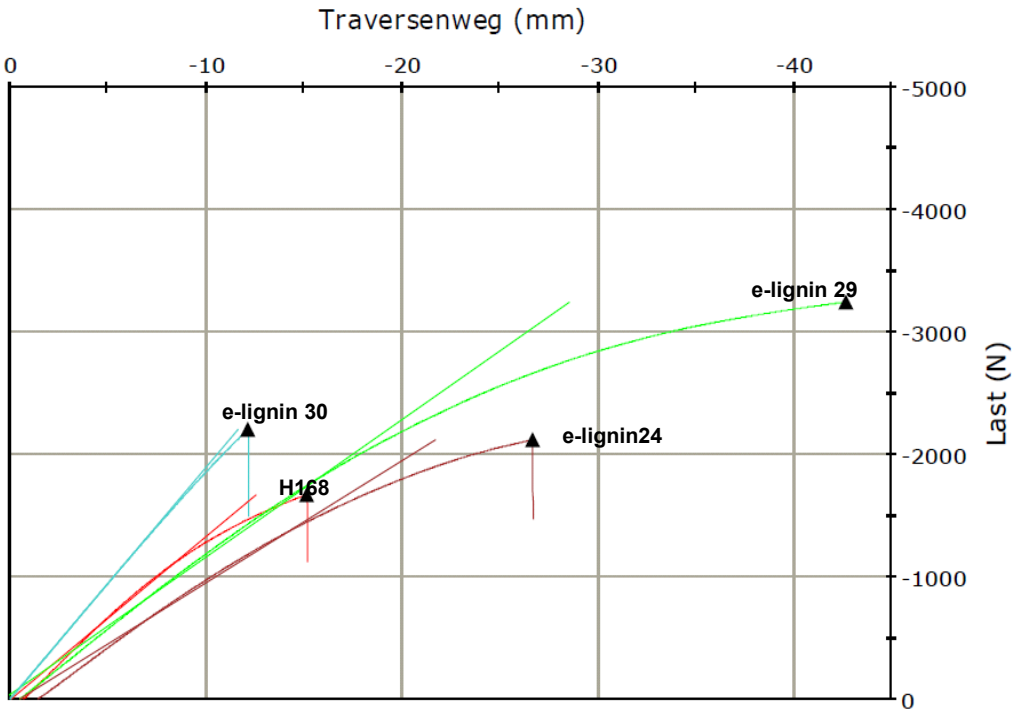



**Abbildung 39: Ergebnisse der 3-Punkt-Biegeversuche mit e-lignin 29 und e-lignin 30 (30 x 5 mm)**

Bei der Rezeptur e-lignin 29 kam es auch bei einer Durchbiegung von ca. 45 mm nicht zum Bruch, so dass der Versuch abgebrochen werden musste, da das Profil Kontakt mit der Schutzvorrichtung hatte.

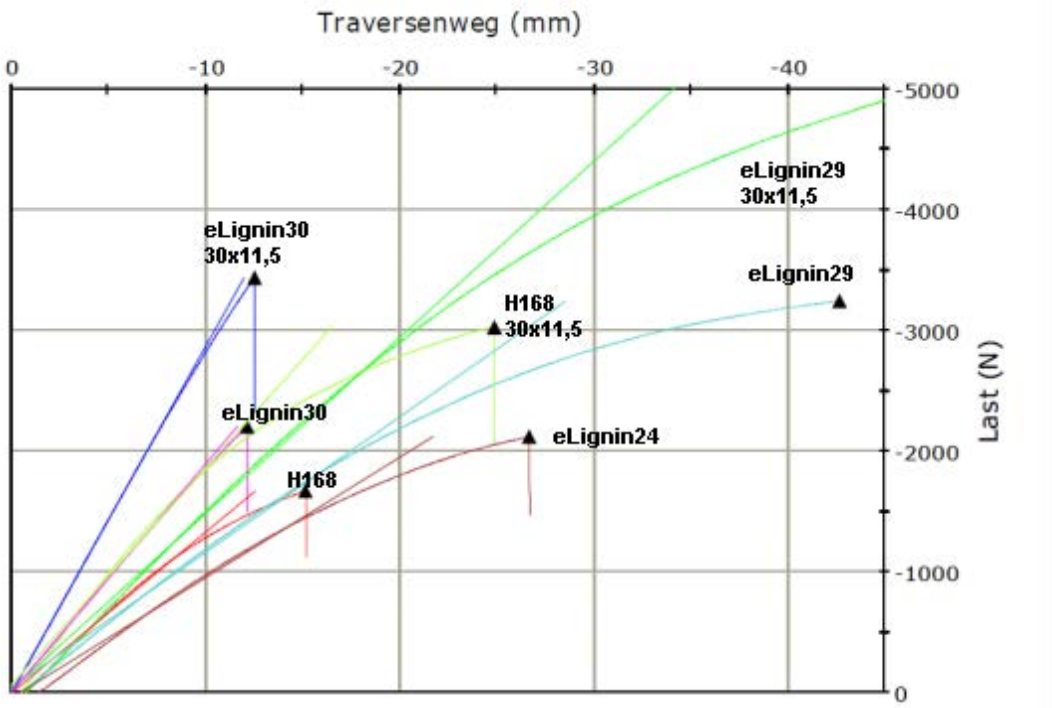



**Abbildung 40: Ergebnisse der 3-Punkt-Biegeversuche mit e-lignin 29 und e-lignin 30 (30 x 11,5 mm)**

Bei der Rezeptur e-lignin 29 (30 x 11,5 mm) kam es bei einer Durchbiegung von ca. 45 mm ebenfalls nicht zum Bruch, so dass der Versuch abgebrochen werden musste, da das Profil Kontakt mit der Schutzvorrichtung hatte.

Als Ergebnis der Auswertung der mechanischen Eigenschaften kann folgendes Zusammengefasst werden:

| Biege-E-Modul (N/mm²) | |
|---|---|
| | eLignin30 (30x11,5) (11.000 N/mm²) |
| | eLignin30 (30x5) (7.270 N/mm²) |
| | H168 (30x11,5) (6.900 N/mm²) |
| | eLignin29 (30x11,5 ) (5.630 N/mm²) |

| Biege-Festigkeit | |
|---|---|
| | eLignin29 (30x11,5) |
| | eLignin30 (30x11,5) |
| | eLignin29 (30x11,5) |
| | H168 (30x11,5) |

Mit den Rezepturen e-lignin 29 und e-lignin 30 konnten deutliche Verbesserung hinsichtlich Biegefestigkeit und Biege-E-Modul erreicht werden.
Besonders das E-Modul, das einen deutlichen Einfluss auf die Kurz-und Langzeitfestigkeit des Siebdruckrahmens hat, konnte von 2880 N/mm² (e-lignin 12) bei Projektbeginn auf 11.000 N/mm² (e-lignin 30) bei Projektende gesteigert werden. Dies entspricht einer Steigerung von 282%. Die Kombination von Holzfasern mit Glasfasern brachte eine deutliche Steigerung der mechanischen Eigenschaften.

Auch beim Projektpartner KOENEN konnten die neuen Rezepturen positiv getestet werden. Mit dem Material e-lignin 30 konnte am Siebdruckrahmen eine Endspannung von 18,3 N/cm gemessen werden und somit wurde das Projektziel *„Bau eines Siebdruckrahmens mit einer Endspannung von 18 N/cm“* erreicht. Auch die Langzeitstabilität der Spannung wurde als sehr positiv bewertet, da die Spannung im Vergleich zu bisherigen Versuchen stabil blieb.

Neben den positiven Eigenschaften der glasfaserverstärkten Werkstoffe bei der Steigerung der mechanischen Eigenschaften, haben diese aber den Nachteil, dass Glasfasern sehr abrasiv sind. Aus diesem Grund müssen Schnecke und Zylinder des Extruders und Extrusionswerkzeug durch spezielle

Beschichtungen gegen Verschleiß geschützt werden. Nur dann sind diese Werkstoffe für den Serieneinsatz verwendbar.

Zusammenfassend kann folgendes festgestellt werden:

- Im Rahmen des Projekts wurden insgesamt zwölf Rezepturen untersucht
- Als entscheidende Kriterien für einen Einsatz im Bau von Siebdruckrahmen konnten folgende Faktoren ermittelt werden:
    - Hohes Biege-E-Modul, das für eine hohe Kurz- und Langzeitfestigkeit sorgt (kein Abnehmen der Siebspannung im Lauf der Zeit)
    - Stabile Eckverbindung, damit es zu keinen Verwerfungen der Bespannung kommt
- Die Weiterentwicklung der Rezeptur e-lignin 24 zu e-lignin 29 bzw. e-lignin 30 brachte eine deutliche Verbesserung hinsichtlich Biege-E-Modul, Biegefestigkeit und Prozessstabilität
- Durch die Erhöhung der Wandstärke von 5 mm auf 11,5 mm konnten die mechanischen Eigenschaften ebenfalls deutlich verbessert werden. Außerdem konnte dadurch auch auf die Eckverbinder als Alu verzichtet werden, so dass der Rahmen komplett aus einem Biopolymer besteht
- Das Biege-E-Modul konnte im Vergleich zur Ausgangssituation um 282% gesteigert werden, so dass das Material für den Einsatz im Bau von Siebdruckrahmen geeignet wäre
- Mit der Kombination Erhöhung der Wandstärke und Extrusion mit der Rezeptur e-lignin 30 konnte mit dem Bau eines Siebdruckrahmens mit einer Endspannung von 18,3 N/cm schließlich das Projektziel 18 N/cm erreicht werden.

Nachfolgende Tabelle 19 gibt eine Übersicht über die untersuchten Rezepturen und durchgeführten Versuche.

**Tabelle 19: Untersuchte Rezepturen und durchgeführten Versuche für den Bau von Siebdruckrahmen**

| Nr | Bezeichnung | | Zusammensetzung | Bio-Anteil | Biege-E-Modul [N/mm²] |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | H58 | 30x5 | 70% Holzfaser-30%PP+Additve | 70% | 4.100 N/mm² |
| 2 | e-lignin 12 | 30x5 | 69% Lignin/Holzfaser – 31% PP/Haftvermittler | 69% | 2.880 N/mm² |
| 3 | e-lignin 16 | 30x5 | 69% Lignin/Holzfaser – 31% PP/Haftvermittler | 69% | 2.950 N/mm² |
| 4 | H58 +10% e-lignin 12 | 30x5 | | 70% | 4.080 N/mm² |
| 5 | H168 | 30x5 | 70% Holzfaser - 30% PP+Additve | 70% | 5.120 N/mm² |
| 6 | e-lignin 20 | 30x5 | Biopolymer-Lignin-Glasfaser (nicht extrudierbar) | 55% | nicht extrudierbar |
| 7 | e-lignin 20: 23 (1:1) | 30x5 | Biopolymer-Lignin-Glasfaser: Biopolymer-Additive (1:1) | 67% | 4.540 N/mm² |
| 8 | e-lignin 20: 23 (2:1) | 30x5 | Biopolymer-Lignin-Glasfaser: Biopolymer-Additive (2:1) | 63% | 3.570 N/mm² |
| 9 | e-lignin 24 | 30x5 | Biopolymer-Lignin-Glasfaser-Additive | 60% | 3.830 N/mm² |
| 10 | e-lignin 28 | 30x5 | Biopolymer-Lignin-Glasfaser-Additive | 50% | nicht extrudierbar |
| 11 | e-lignin 29 | 30x5 | Biopolymer-Lignin-Glasfaser-Additive | 60% | 4.330 N/mm² |
| 12 | e-lignin 29 | 30x11,5 | Biopolymer-Lignin-Glasfaser-Additive | 60% | 5.630 N/mm² |
| 13 | e-lignin 30 | 30x5 | Biopolymer-Lignin-Glasfaser-Holzfasern | 70% | 7.270 N/mm² |
| 14 | e-lignin 30 | 30x11,5 | Biopolymer-Lignin-Glasfaser-Holzfasern | 70% | 11.000 N/mm² |

## 5.2 Fertigung und Test von Siebdruckrahmen (AP6)

Im Rahmen dieses Projektes wurden unterschiedliche Rahmenmaterialien zur Herstellung von Siebdruckrahmen evaluiert. Die einzelnen dafür notwendigen Komponenten, wie beispielsweise der Rahmenkleber, der Gewebekleber, das verwendete Gewebe und die Rahmengröße bzw. Dimension wurden genauer hinsichtlich der Siebspannungsqualität evaluiert.

In ersten Versuchen (siehe Tabelle 20) wurden Siebrahmen aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt, um Schwachstellen bei der Produktion aufzuzeigen. Dabei wurde das Material e-lignin12 und e-lignin16 bei der Firma Hiendl als Rahmenschenkel extrudiert. Die Verarbeitung dieser Rahmenschenkel, d.h. das Zuschneiden, das Einbringen von Alu-Eckverbinder und das Verkleben der Rahmen wurde durch die Firma Koenen vorgenommen. Die Rahmenschnittflächen mit einem Holzkleber verleimt.

**Tabelle 20: Versuchsparameter Siebdruckrahmen e-lignin 12 und e-lignin 16**

| | LIGNIN Rahmen | LIGNIN Rahmen |
|---|---|---|
| **Ligninart:** | e-lignin12 | e-lignin16 |
| **Rahmengröße:** | 584 x 584 mm | 584 x 584 mm |
| **Rahmenprofil:** | 30 x 30 mm | 30 x 30 mm |
| **Rahmenkleber:** | Ja | Ja |
| **Kleberfläche:** | Angeschliffen | Angeschliffen |
| **Grundierung für Kleber:** | Ja | Ja |
| **Gewebematerial:** | VA 280-0,036 | VA 280-0,036 |
| **Arbeitsgang:** | Rahmen angeschliffen<br>Rahmen grundieren<br>Rahmen Bespannen<br>Rahmen Entspannen<br>Rahmen Ausschneiden<br>Spannung messen | Rahmen angeschliffen<br>Rahmen grundieren<br>Rahmen Bespannen<br>Rahmen Entspannen<br>Rahmen Ausschneiden<br>Spannung messen |
| **Vorspannung:** | 35 N/cm | 35 N/cm |
| **Endspannung:** | 7,5 N/cm | 7,3 N/cm |

**Ergebnisse**

- e-lignin12 und e-lignin16 dünsten über mehrere Wochen aus. Der Geruch ist unangenehm.
- Die Eckverbindungen sind sehr gut abgeschlossen. Es ist kein Spalt aufgrund der Holzverleimung erkennbar.
- Nach der Bespannung ist eine deutlich ausgeprägte Wellenbildung des Gewebes bei beiden Materialien erkennbar. Dies deutet auf eine Verbiegung des Rahmenmaterials aufgrund der Spannungskräfte durch das Gewebe hin. Im Vergleich zu e-lignin12 und e-lignin16 weisen die HX-Materialien eine geringere Wellenbildung aus.
- Die Eckverbindungen bleiben auch nach der Bespannung stabil. Es sind keine Spalten erkennbar
- Im Vergleich zum ersten Test ohne Holzverleimung bei denen die Endspannung 3 N/cm aufwies, weisen die Ligninrahmen eine Endspannung von 7,3-7,5 N/cm auf. Die Holzverleimung konnte somit die Endspannung der Rahmen verdoppeln.
- Die Endspannung für die Materialien HX58 und HX168 betragen 7,6 bzw. 10,2 N/cm und sind zusammen mit den Werten für die Materialien e-lignin12 und e-lignin16 dargestellt. Im Vergleich dazu weisen die Ligninrahmen e-lignin12 und e-lignin16 eine Endspannung von 7,3-7,5 N/cm auf.
- Trotz der erhöhten Endspannung von 10,2 N/cm ist noch kein Druckversuch möglich. Eine Endspannung von größer als 18 N/cm ist notwendig für einen ordentlichen Druck.

**Vor Bespannung**

**Abbildung 41: Draufsicht e-lignin 12 Rahmen**

**Abbildung 42: Draufsicht e-lignin16 Rahmen**

**Abbildung 43: Ecksicht e-lignin12 Rahmen**

**Abbildung 44: Ecksicht e-lignin 16 Rahmen**

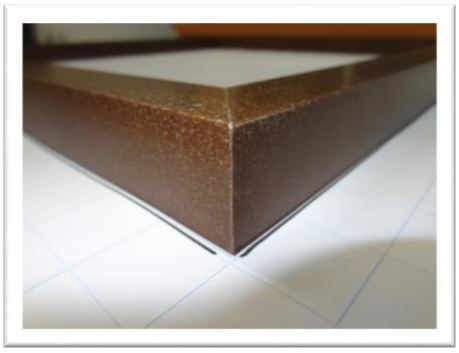


**Abbildung 45: Ecksicht e-lignin12 Rahmen**

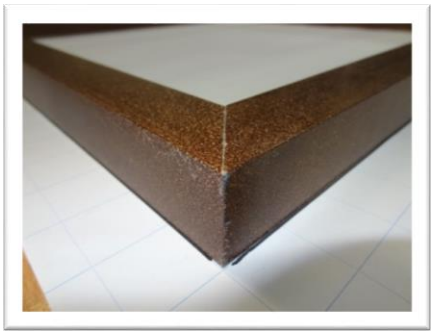


**Abbildung 46: Ecksicht e-lignin 16 Rahmen**

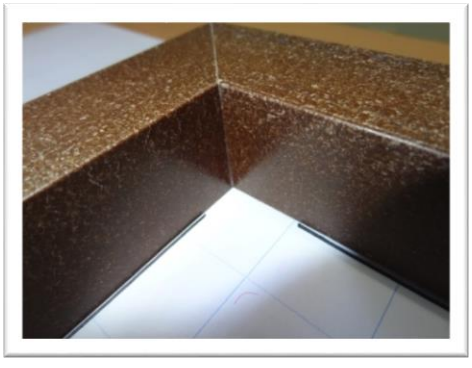


**Abbildung 47: Ecksicht e-lignin12 Rahmen**

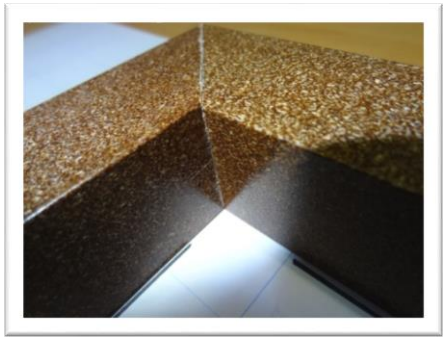


**Abbildung 48: Ecksicht e-lignin16 Rahmen**

**Nach Bespannung**

**Abbildung 49: Draufsicht e-lignin12 Profilrahmen**

**Abbildung 50: Draufsicht e-lignin16 Profilrahmen**

**Abbildung 51: Ecksicht e-lignin12 Rahmen**

**Abbildung 52: Ecksicht e-lignin16 Rahmen**

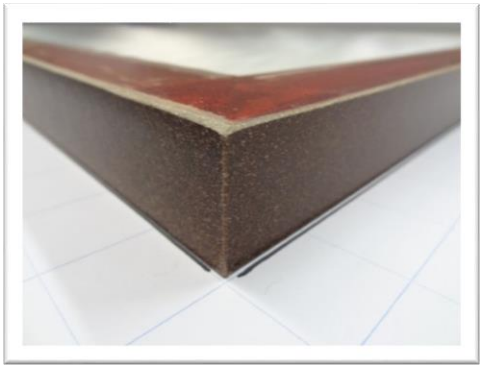


**Abbildung 53: Ecksicht e-lignin12 Rahmen**

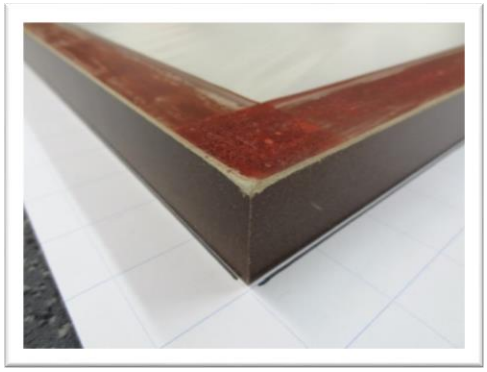


**Abbildung 54: Ecksicht e-lignin16 Rahmen**

### 5.2.1 Bespannung mit feinerem Gewebe

In einem weiteren Schritt wurde ein feineres Gewebe auf die Rahmen der unterschiedlichen Materialien bespannt. Als Gewebe wurde ein 400-0,018 mit einer Drahtstärke von 18µm verwendet. Durch den kleineren Durchmessers des Drahtes (vgl. 36µm) ergibt sich eine niedrigere Endspannung auf dem Sieb. Durch diese treten kleinere Spannkräfte auf den Rahmen auf. Mit Alu-Profilrahmen werden mit diesem Gewebe Endspannungen von 18-22 N/cm erreicht. In nachstehender Tabelle 21sind die Versuchsparameter zusammengefasst.

**Tabelle 21: Bespannung mit feinerem Gewebe: Versuchsparameter**

| | NFC Rahmen | NFC Rahmen | | |
|---|---|---|---|---|
| **Material:** | **HX58** | **HX168** | **e-lignin12** | **e-lignin16** |
| **Rahmengröße:** | 584 x 584 mm | | | |
| **Rahmenprofil:** | 30 x 30 mm | | | |
| **Rahmenkleber:** | Ja | | | |
| **Kleberfläche:** | Angeschliffen | | | |
| **Grundierung für Kleber:** | Ja | | | |
| **Gewebematerial:** | VA 400-0,018 | | | |
| **Arbeitsgang:** | Rahmen angeschliffen<br>Rahmen grundieren<br>Rahmen bespannen<br>Rahmen entspannen<br>Rahmen ausschneiden<br>Spannung messen | | | |
| **Vorspannung:** | 23 N/cm | | | |
| **Endspannung:** | 7,4 N/cm | 10,6 N/cm | 5,8 N/cm | 7,8 N/cm |

Die nächste Abbildung 55 zeigt die gemessenen Endspannungen mit einem 400-0,018 Gewebe auf Rahmen aus unterschiedlichen Materialien. Erkennbar ist, dass die erreichten Endspannungen sich nicht unwesentlich vom 230er Gewebe geändert haben.

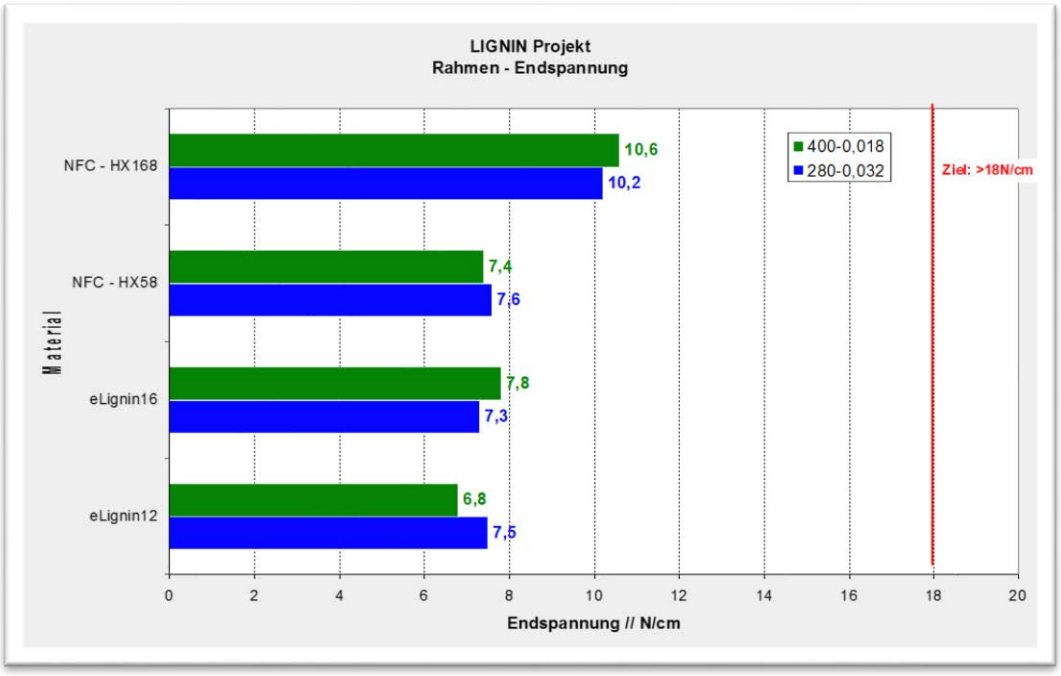



**Abbildung 55: Vergleich der Endspannungen von unterschiedlichen Rahmenmaterialien mit einem Gewebe 400-0,018 und 280-0,036**

Die Versuche haben gezeigt, dass das Gewebe keinen größeren Einfluss auf die Endspannung des Siebes hatte. D.h. die unterschiedlichen Zugkräfte beim Gewebe konnten nicht so umgesetzt werden, wie es bei einem Alu-Profil-Rahmen üblich ist.

Um die genaue Ursache für dieses Verhalten zu finden, wurden in einem weiteren Versuch kleinere Rahmen bespannt.

### 5.2.2 Bespannung mit kleinerer Rahmengröße

In den nächsten Versuchen wurden kleinere Rahmen vom Typ10 mit 400-0,018 Gewebe bespannt. Nach Simulationen (siehe nachstehende Abbildung 56 bis Abbildung 59) dieser Rahmen mit einer bestimmten Vorspannung ergibt sich entsprechend der kürzeren Rahmenschenkel eine geringere Durchbiegung. Aus den Simulationen ergibt sich eine um 45% geringere Durchbiegung bei dem kleineren Typ10 Rahmen im Vergleich zu Typ 20 (40% kürzeren Schenkellänge).

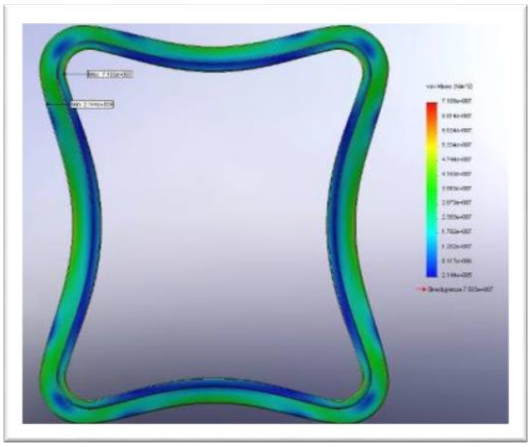


**Abbildung 56: Typ 20: Spannungssimulation**
©Ludwig Gutter & Sohn GmbH & Co. KG

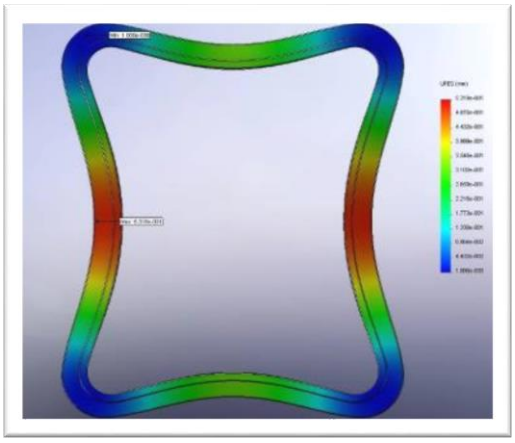


**Abbildung 57: Typ 20: Durchbiegungssimulation**
©Ludwig Gutter & Sohn GmbH & Co. KG

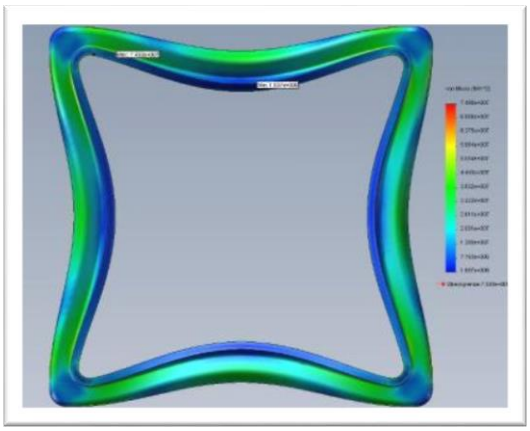


**Abbildung 58: Typ 10: Spannungssimulation**
©Ludwig Gutter & Sohn GmbH & Co. KG

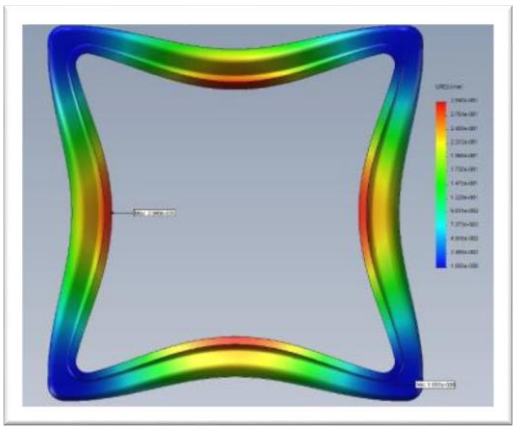


**Abbildung 59: Typ 10: Durchbiegungssimulation**
©Ludwig Gutter & Sohn GmbH & Co. KG

Folgende Versuchsparameter geben die Versuche mit Typ10-Rahmen wieder. Abbildung 60 zeigt die resultierende Endspannung. Diese unterscheiden sich nicht signifikant vom Typ 20 Rahmen.

**Tabelle 22: Versuchsparameter mit Typ10-Rahmen**

| | NFC Rahmen | NFC Rahmen | | |
|---|---|---|---|---|
| **Material:** | **HX58** | **HX168** | **e-lignin12** | **e-lignin16** |
| **Rahmengröße:** | 355 x 355 mm | | | |
| **Rahmenprofil:** | | | | |
| **Rahmenkleber:** | Ja | | | |
| **Kleberfläche:** | Angeschliffen | | | |
| **Grundierung für Kleber:** | Ja | | | |
| **Gewebematerial:** | VA 400-0,018 | | | |
| **Arbeitsgang:** | Rahmen angeschliffen<br>Rahmen grundieren<br>Rahmen Bespannen<br>Rahmen Entspannen<br>Rahmen Ausschneiden<br>Spannung messen | | | |
| **Vorspannung:** | 23 N/cm | | | |
| **Endspannung:** | 7,5 N/cm | 10,0 N/cm | 7,1 N/cm | 7,4 N/cm |

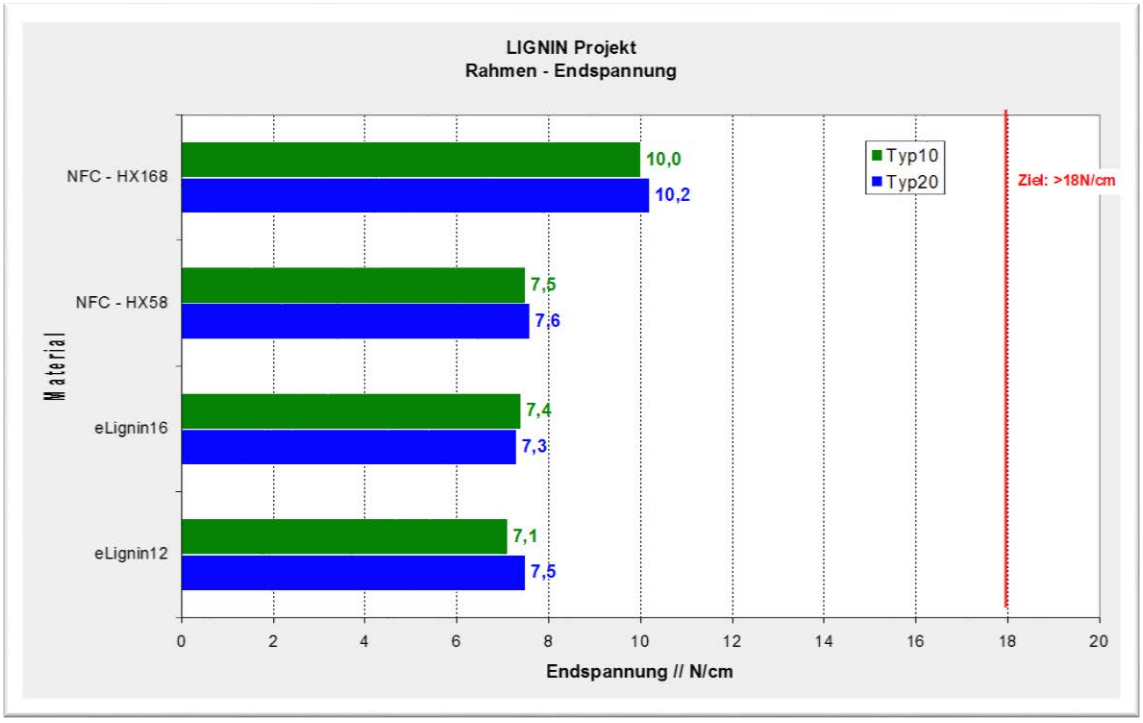



**Abbildung 60: Vergleich der Endspannungen von unterschiedlichen Rahmengrößen mit einem Gewebe 400-0,018.**

**Diskussion:**

Aufgrund der Tatsache, dass weder die Versuche mit einem feineren Draht und somit geringeren Endspannung (kleiner wirkende Kräfte), noch die Versuche mit einem kleineren Rahmen eine maßgebliche Verbesserung aufgezeigt hat, konnte die Ursache für die schwache Spannung eingegrenzt werden.

In allen Versuchen wurde jeweils immer ein spezieller Gewebekleber verwendet. Dies ist der einzige Parameter, welcher konstant gehalten wurde. Die Ergebnisse legen nahe, dass aufgrund einer zu geringen Haftung vom Gewebe auf den Rahmenmaterialien dieser Kleber nachgibt und somit die Siebspannung fällt.

### 5.2.3 Bespannung mit unterschiedlichem Gewebekleber

Aufgrund der Vorversuche wurden in nachfolgendem Test mehrere Gewebekleber untersucht. In Betracht gezogen wurden sechs unterschiedliche Kleber. Zwei von diesen haben gar keine Haftung auf dem Rahmen gezeigt, so dass diese aus der Auswertung gefallen sind. Verwendet wurde der stabilere HX168 Rahmen (hohe Durchbiegestabilität) in Typ10 Format (geringere Durchbiegung als Typ20) zusammen mit einem 400-0,018 Feingewebe (kleinere Zugkräfte).

**Tabelle 23: Bespannung mit unterschiedlichem Gewebekleber: Versuchsparameter**

| | **NFC Rahmen** | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Material:** | **HX168** | **HX168** | **HX168** | **HX168** |
| **Kleber:** | ZYG1006 | K-Bond 1006/HMT | K-Bond Powergrip | R-TOP |
| **Rahmengröße:** | 355 x 355 mm | | | |
| **Rahmenprofil:** | quadratisch | | | |
| **Rahmenkleber:** | Ja | | | |
| **Kleberfläche:** | Angeschliffen | | | |
| **Grundierung für Kleber:** | Ja | | | |
| **Gewebematerial:** | VA 400-0,018 | | | |
| **Arbeitsgang:** | Rahmen angeschliffen<br>Rahmen grundieren<br>Rahmen Bespannen<br>Rahmen Entspannen<br>Rahmen Ausschneiden<br>Spannung messen | | | |
| **Vorspannung:** | 23 N/cm | | | |

**Abbildung 61: ZYG1006 - Draufsicht**

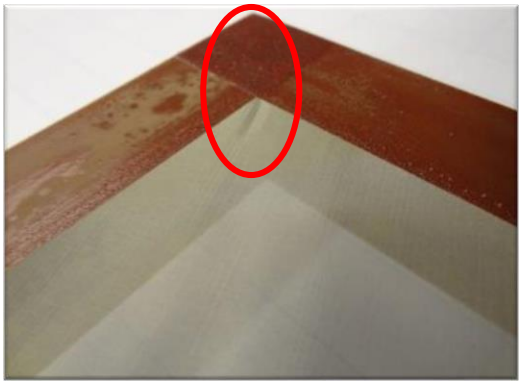


**Abbildung 62: ZYG1006 - Ecke**

**Abbildung 63:KIWOBond 1006 - Draufsicht**

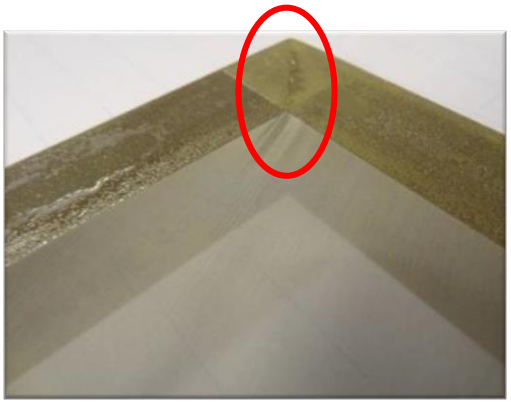


**Abbildung 64:KIWOBond1006 - Ecke**

**Abbildung 65: KIWOBond1001 Powergrip - Draufsicht**

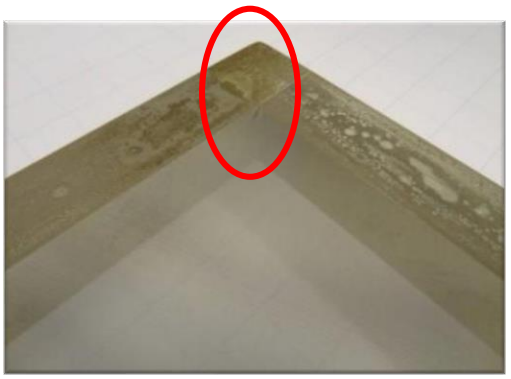


**Abbildung 66: KIWOBond1001 Powergrip - Ecke**

**Abbildung 67: RemcoTop - Draufsicht**

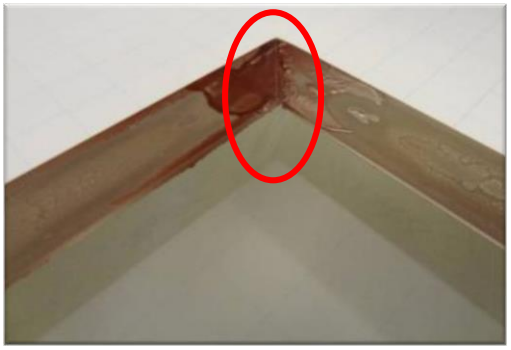


**Abbildung 68: RemcoTop - Ecke**

Erkennbar ist, dass jeder Kleber eine Ecke mit einer kleinen Gewebeverwerfung an der Ecke aufweist. Diese Verwerfungen sind im Vergleich zu den ersten Versuchen signifikant geringer ausgeprägt. Die nachstehende Abbildung zeigt die resultierende Endspannung.

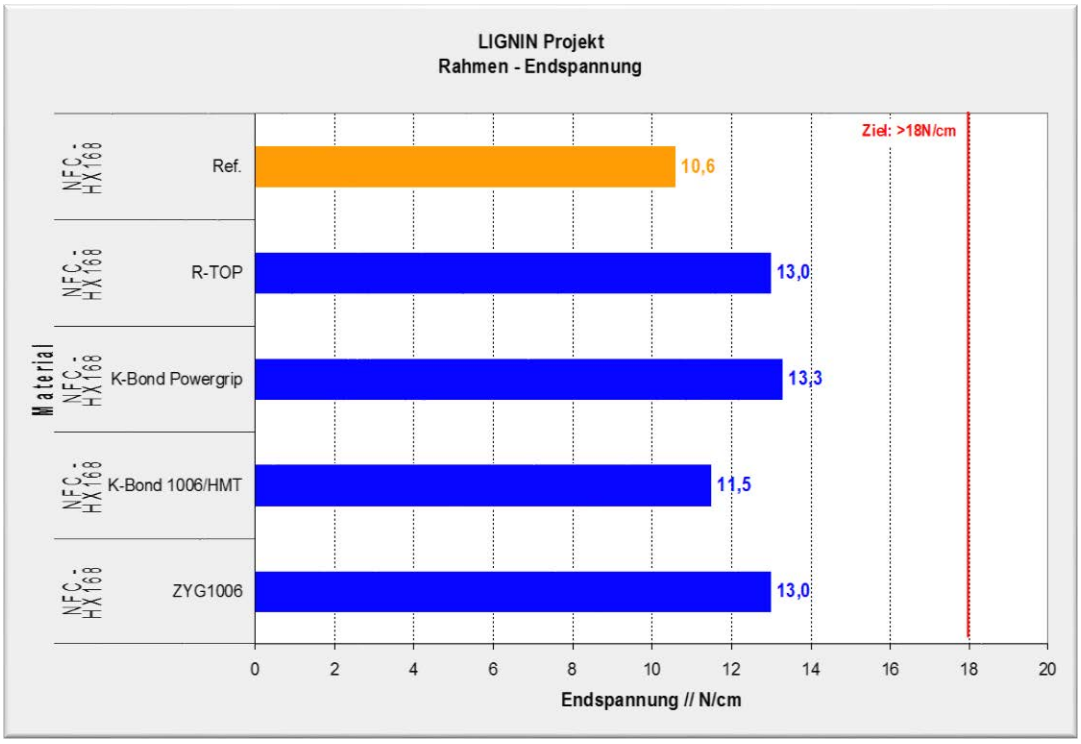



**Abbildung 69:Vergleich der Endspannungen von unterschiedlichen Gewebeklebern mit einem Gewebe 400-0,018.**

**Diskussion:**

Im Vergleich zum Referenzkleber konnten mehrere Kleber mit besserer Haftung auf dem Rahmen evaluiert werden. Die Spannung konnte somit von 10,6 N/cm auf 13,3 N/cm mit dem K-Bond Powergrip Kleber verbessert werden. Dies entspricht einer 25% Steigerung. Das primäre Ziel von 18N/cm, welches sich bei diesem Gewebe mit gleichen Bespannungsparametern auf einem Alu-Rahmen einstellt, konnte nicht erreicht werden.

Die Verwerfung des Gewebes an den Ecken der Rahmen deutet darauf hin, dass sich eventuell der Rahmen verbiegt, wie in Abbildung 13.0 schematisch dargestellt ist (grün). Durch die Zugkräfte (rote Pfeile) des Gewebes in x- und y-Richtung verbiegen sich die Rahmenschenkel nach innen (grün dargestellt), die wirkenden Spannungen an den Ecken sind hier am größten (siehe letzter Bericht). Aufgrund dieser Verbiegung kommt es zu einem Nachlassen der Siebspannung in den Ecken und somit zu dieser Verwerfung. Ein weiterer Grund für diese Verwerfung kann in einem Nachgeben der Eckverbindungskleber liegen. Dies soll in einem weiteren Kleberevaluationstest mit Prüflingen genauer untersucht werden.

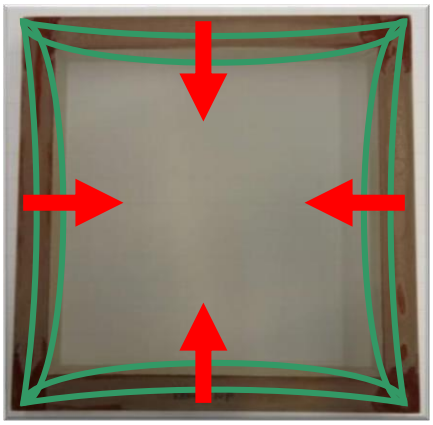


**Abbildung 70: Vergleich der Endspannungen von unterschiedlichen Gewebeklebern mit einem Gewebe 400-0,018.**

### Bespannung mit unterschiedlichem Gewebekleber nach der Kopie

Aufgrund der Vorversuche wurden in nachfolgendem Test mehrere Gewebekleber untersucht. In Betracht gezogen wurden 4 unterschiedliche Kleber. Verwendet wurde der stabilere HX168 Rahmen (hohe Durchbiegestabilität) in Typ10 Format (geringere Durchbiegung als Typ20) zusammen mit einem 400-0,018 Feingewebe (kleinere Zugkräfte).

Nach der Bespannung der Rahmen mit unterschiedlichem Gewebekleber und Herstellung der Siebdruckkopie mit einem Layout für die Solarzellenmetallisierung wurden Bilder aufgenommen. Diese sind in den Abbildung 71 bis Abbildung 78 dargestellt.

**Tabelle 24: Bespannung mit unterschiedlichem Gewebekleber nach der Kopie: Versuchsparameter**

| | **NFC Rahmen** | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Material:** | **HX168** | **HX168** | **HX168** | **HX168** |
| **Kleber:** | ZYG1006 | K-Bond 1006/HMT | K-Bond Powergrip | R-TOP |
| **Rahmengröße:** | 355 x 355 mm | | | |
| **Rahmenprofil:** | quadratisch | | | |
| **Rahmenkleber:** | Ja | | | |
| **Kleberfläche:** | Angeschliffen | | | |
| **Grundierung für Kleber:** | Ja | | | |
| **Gewebematerial:** | VA 400-0,018 | | | |
| **Arbeitsgang:** | Rahmen angeschliffen<br>Rahmen grundieren<br>Rahmen Bespannen<br>Rahmen Entspannen<br>Rahmen Ausschneiden<br>Spannung messen | | | |
| **Vorspannung:** | 23 N/cm | | | |

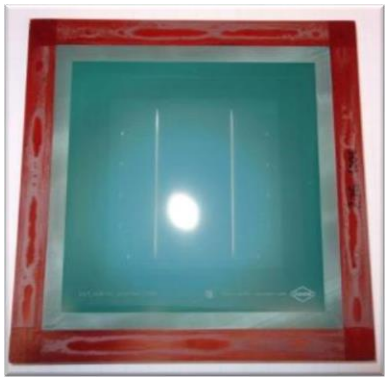


**Abbildung 71: ZYG1006 - Draufsicht**

**Abbildung 72: ZYG1006 - Ecke**

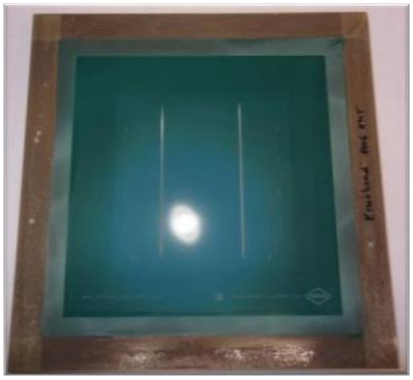


**Abbildung 73: KIWOBond 1006 - Draufsicht**

**Abbildung 74: KIWOBond1006 - Ecke**

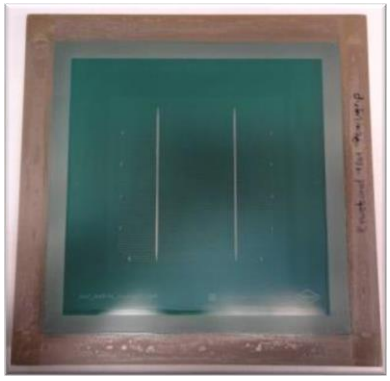


**Abbildung 75: KIWOBond1001 Powergrip - Draufsicht**

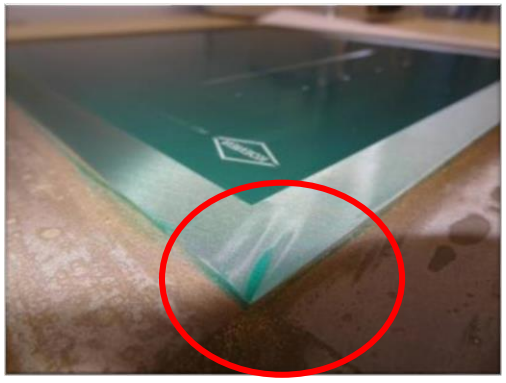


**Abbildung 76: KIWOBond1001 Powergrip - Ecke**

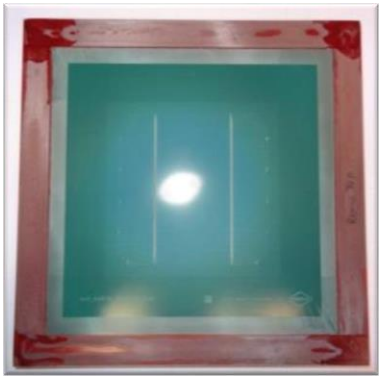


**Abbildung 77: RemcoTop - Draufsicht**

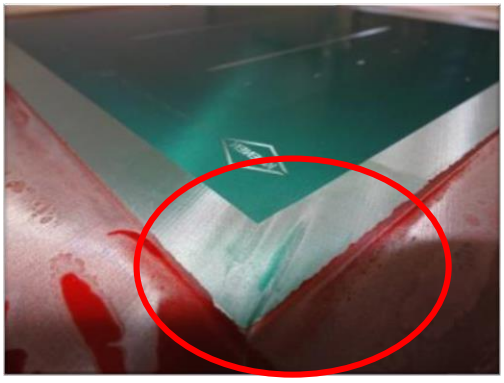


**Abbildung 78: RemcoTop - Ecke**

Erkennbar ist, dass jeder Kleber eine Ecke mit einer kleinen Gewebeverwerfung aufweist. Diese Verwerfungen sind im Vergleich zu den ersten Versuchen signifikant geringer ausgeprägt.

Die Rahmen wurden in den normalen Produktionsablauf eingesteuert. Hiermit sollte festgestellt werden, wie stabil die Rahmen auf die herrschenden Temperaturprozesse (4x40°C á 30min) und die Gewebeverklebung auf die Belichtung mittels UV-Licht reagiert.

Die nachstehende Abbildung zeigt die resultierende Endspannung vor Herstellung der Siebdruckkopie.

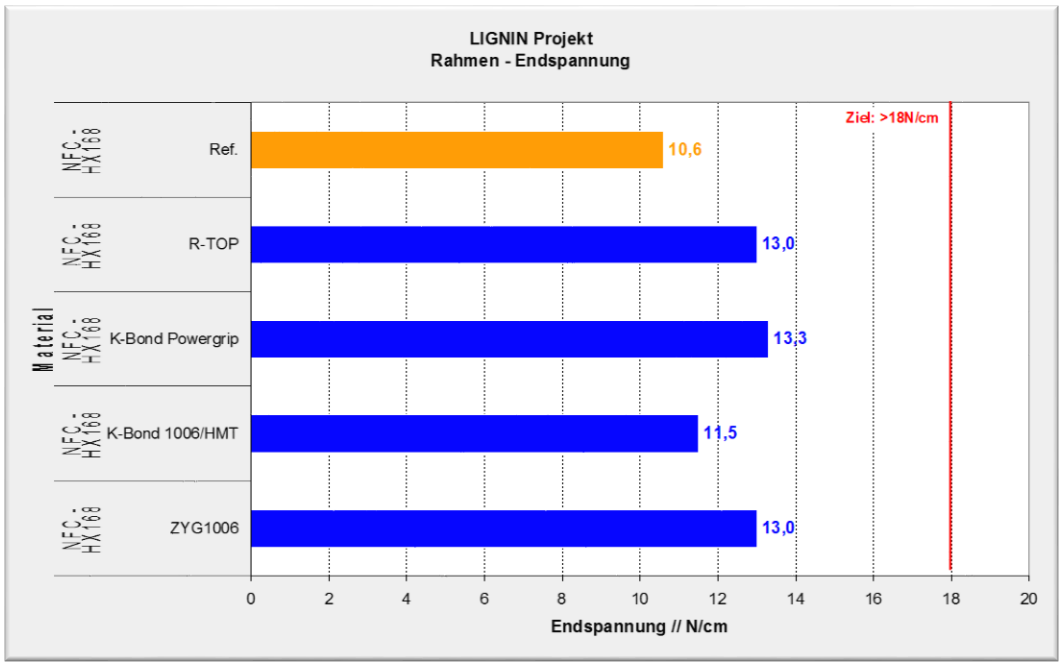



**Abbildung 79: Vergleich der Endspannungen von unterschiedlichen Gewebeklebern mit einem Gewebe 400-0,018.**

### Siebspannungsverlauf nach der Kopie

Im Anschluss wurden die Siebe mit einer Siebkopie hergestellt. Gewählt wurde ein Layout für die Metallisierung von Solarzellen. Die Metallisierungen für Solarzellensiebe stellen eine hohe Herausforderung für das Sieb dar, weil hier sehr feine Strukturen (40-60µm) mit einer hohen Siebspannung realisiert werden müssen.

Die nachstehende Abbildung zeigt die resultierende Endspannung während der Herstellung der Siebdruckkopie und 3 Monate danach.

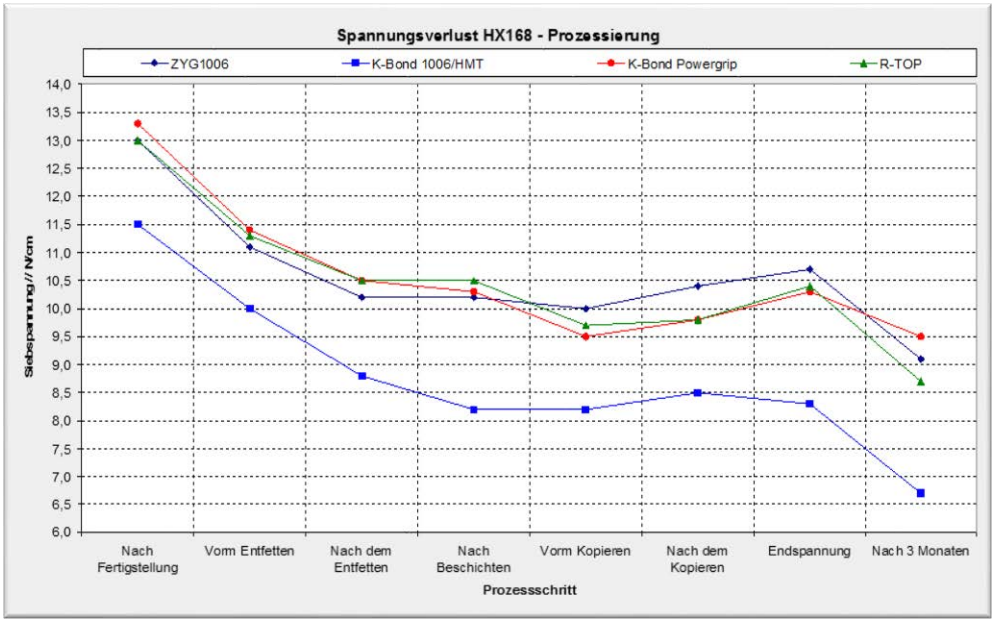



**Abbildung 80: Vergleich der Endspannungen von unterschiedlichen Gewebeklebern während der Herstellung einer Siebdruckkopie**

Erkennbar ist, dass die Siebspannung von allen Sieben mit unterschiedlichen Klebern über die Zeit sinkt. Während die Siebspannung direkt nach der Fertigstellung der Bespannung zwischen 11,5 N/cm und 13,5 N/cm betragen hat, so ist diese nach einer Woche nicht planmäßiger Ruhezeit um 1,5 N /cm abgefallen (Vergleich „Vor und Nach Entfetten“). Der Entfettungsprozess beinhaltet einen Trockenschritt bei 40°C genauso wie der anschließende Beschichtungsprozess. Nach diesem kam es allerdings nicht zu einem Siebspannungsverlust. Genauso wie nach dem Kopieren der Layouts. Daher kann ein Temperatur- und UV-Einfluss auf die Verklebung ausgeschlossen werden. Es ist ersichtlich, dass es beim Einsatz der Reinigungschemikalie zu einem Spannungsabfall kommt.

Nach Fertigstellung wurden die Siebe drei Monate bei Raumtemperatur gelagert und anschließend nochmals vermessen. Die gemessenen Endspannungen sind nun im Bereich von 6,7 N/cm und 9,5 N/cm.

**Diskussion:**

Die Aufnahme der Siebspannungen über die Zeit hat gezeigt, dass diese unabhängig vom verwendeten Kleber in gleicher Größe abnimmt. Während des Prozessierens der Siebdruckkopie kam es kaum zu einem Spannungsverlust. Dies ist mit der relativ kurzen Bearbeitungszeit von einem Tag begründbar.

Zusammenfassend kann nun folgendes festgestellt werden. Da es sich um das gleiche Rahmenmaterial mit dem gleichen Gewebe und der gleichen Siebbespannung handelt, und alle Kleber den gleichen Siebspannungsverlust aufzeigen, bleiben nur noch zwei Parameter übrig, die für diesen stetigen Spannungsverlust verantwortlich sind, nämlich das Material an sich und die Eckverbindung. Das Material verbiegt sich aufgrund der angelegten Siebspannung stetig, so dass die Siebspannung nicht mehr aufrechterhalten kann.

### 5.2.4 Bespannung mit unterschiedlichem Rahmenkleber

Aufgrund der Vorversuche wurden in nachfolgenden Untersuchungen unterschiedliche Kleber für die Verklebung der Rahmen getestet. Als Rahmenmaterial wurde HX168 und e-lignin 24 getestet. Beide Materialien weisen eine hohe Biegesteifigkeit auf. Wobei das e-lignin 24 eine 30% bessere Biegesteifigkeit aufweist.

Anschließend wurden zwei Siebe zum Drucken fertig prozessiert und ein Drucktest durchgeführt.

**Versuchsparameter:**

Zunächst wurden die Rahmenkleber in Zusammenarbeit mit der Universität Bayreuth genauer untersucht. Hierfür wurden vier unterschiedliche Klebersysteme ausgesucht und anhand von HX168 oder e-lignin 24 Prüfstäben vorbereitet.

Folgende Materialien wurden verwendet:
E05, PC, PE, PG. E05 ist dabei die Referenz. PC steht für Pattex Classic. PG steht für Pattex Glas und PE ist ein zweikomponenten Epoxykleber.

Die Kleberfläche wurde bei 200mm$^2$ so gut wie möglich konstant gehalten.

Die Zug-Dehnungsversuche wurden von der Universität Bayreuth durchgeführt.

Das Ergebnis des Versuches zeigt (siehe nachstehende Tabelle), dass der Kleber „PC“ im Vergleich zu allen anderen Materialien die besten Werte aufgezeigt. Daher wurden die Rahmen für die weiteren Versuche mit diesem Kleber hergestellt.

**Tabelle 25: Zug-Dehnungsversuche [N/mm2]**

| Probe // N/mm$^2$ | E05 | PC | PG | PE |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 2,84 | 6,17 | 1,5 | 1,24 |
| 2 | 0,93 | 5,89 | 2,27 | 0,89 |
| 3 | 3,18 | 9,05 | 2,72 | 1,41 |
| Mittelwert | 2,3 | 7,0 | 2,2 | 1,2 |
| Median | 2,8 | 6,2 | 2,3 | 1,2 |

Die Rahmen wurden mit folgenden Parametern fertiggestellt.

**Tabelle 26: Bespannung mit unterschiedlichem Rahmenkleber: Versuchsparameter**

| | Rahmen aus HX168 und e-lignin24 |
|---|---|
| Rahmenkleber: | **PC** |
| Gewebekleber: | **K-Bond Powergrip** |
| Rahmengröße: | **355 x 355 mm** |
| Rahmenprofil: | **quadratisch** |
| Rahmenkleber: | **Ja** |
| Kleberfläche: | **Angeschliffen** |
| Grundierung für Kleber: | **Ja** |
| Gewebematerial: | **VA 400-0,018** |
| Arbeitsgang: | **Rahmen angeschliffen**<br>**Rahmen grundieren**<br>**Rahmen Bespannen**<br>**Rahmen Entspannen**<br>**Rahmen Ausschneiden**<br>**Spannung messen** |
| Vorspannung: | **23 N/cm** |

**Ergebnisse:**

In untenstehenden Abbildungen sind Rahmen aus den Materialien HX168 und e-lignin 24 zu sehen. Auffallend ist, dass die übliche Gewebeverwerfung an Ecken in den vergangenen Versuchen nicht mehr ausgeprägt ist. Das Gewebe ist über die gesamte Rahmenfläche glatt und zeigt keine Wellen auf.

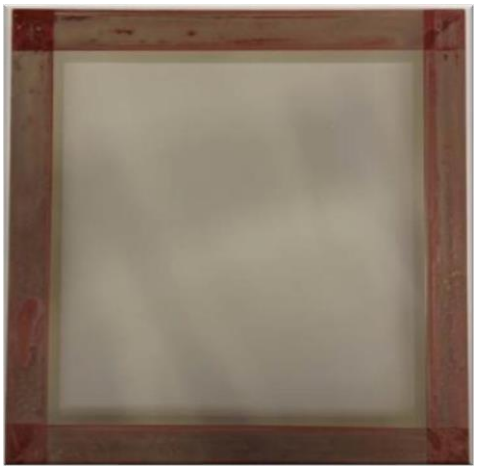


**Abbildung 81: HX168**

**Abbildung 82: e-lignin 24**

Die nachstehende Abbildung zeigt die resultierende Endspannung. Die Spannungen liegen bei 12-14 N/cm. Dies ist keine besonders hohe Steigerung gegenüber letzten Versuchen. Ein Vergleich dieser Siebspannung über die Zeit zeigt, dass die neue Rahmenverklebung einen geringeren Spannungsabfall aufweist, als der alte Rahmenkleber. D.h. der neue Kleber konnte diesen Abfall verringern (2N vs. 4N).

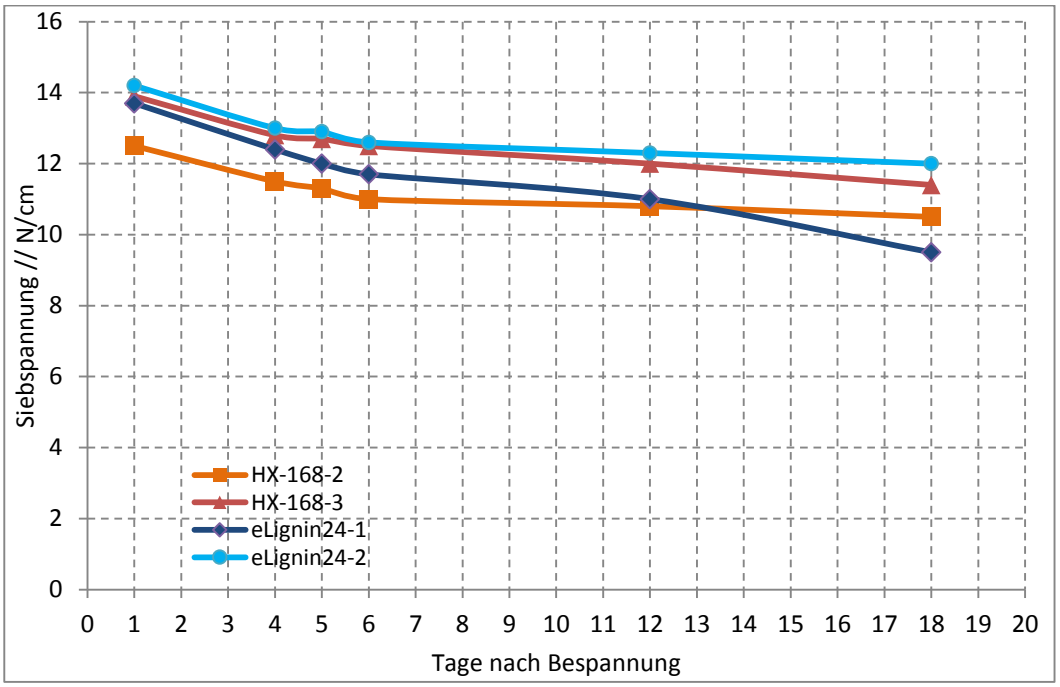



**Abbildung 83: Spannungsverlust über die Zeit**

Am 12. Tag wurden an jeweils einem Sieb pro Material Bohrungen für die Aufnahme im Drucker gesetzt. Die Bohrung ist in nachstehender Abbildung dargestellt. Nach der Bohrung der Bohrlöcher ist ein damit einhergehender erhöhter Spannungsabfall nach dem 12. Tag feststellbar gewesen.

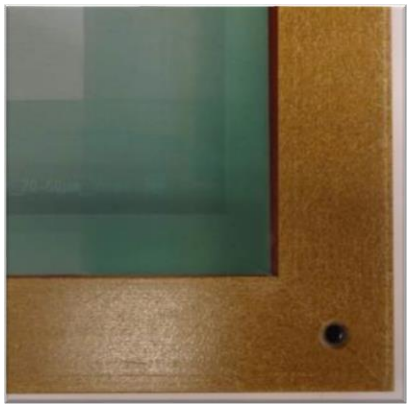


**Abbildung 84: Bohrloch für Druckeraufnahme**

Danach wurden die Siebe mit einer Druckkopie fertiggestellt. Ein fertiges Sieb ist in folgender Abbildung 85 dargestellt. Die Druckkopie weist unterschiedliche Strukturöffnungen von 20µm bis 60µm auf. Hier dargestellt ist ein typisches Layout für Solarzellen. Zwei breite Strukturen für die Busbars der Solarzelle und viele feinere Strukturen senkrecht zu den Busbars verlaufend. Anschließend wurde das Sieb mit einer Silberpaste bedruckt. Abbildung 86 zeigt eine Übersichtsaufnahme einer bedruckten Siliziumsolarzelle.

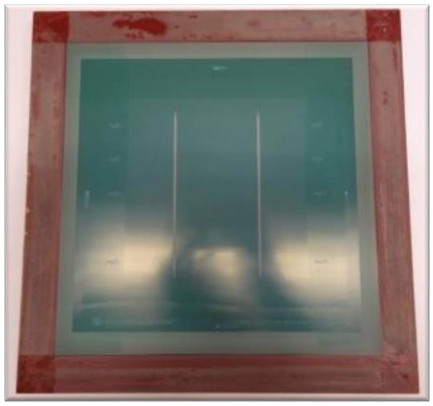


**Abbildung 85: Fertiges e-lignin 24 Sieb mit unterschiedlichen Layoutgrößen.**

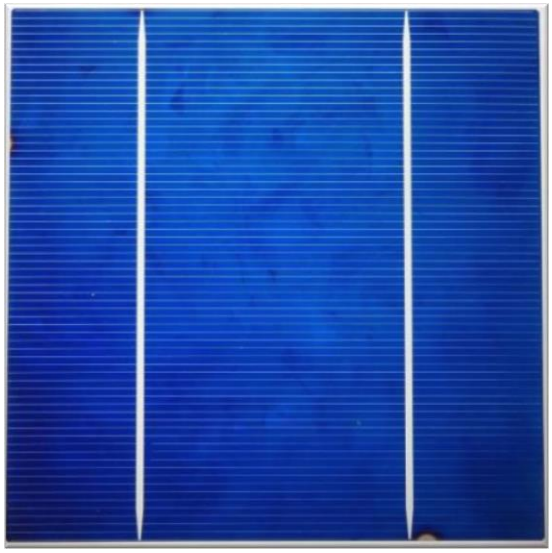


**Abbildung 86: Mit Silberpaste bedruckte Solarzelle**

In den nachstehenden Abbildung 87 bis Abbildung 116 sind die einzelnen gedruckten Strukturen für 20µm bis 60µm dargestellt.

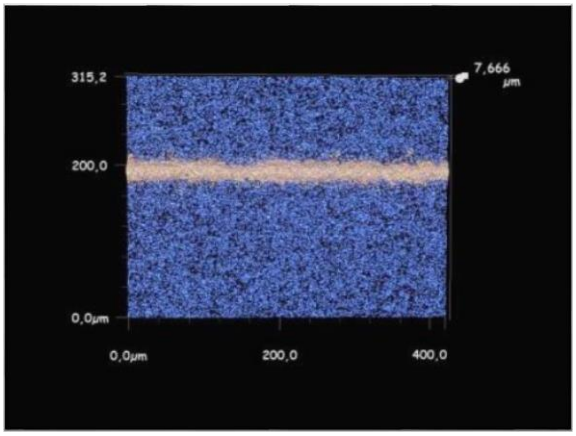



**Abbildung 87: 20µm Struktur, 1000x Vergrößerung**

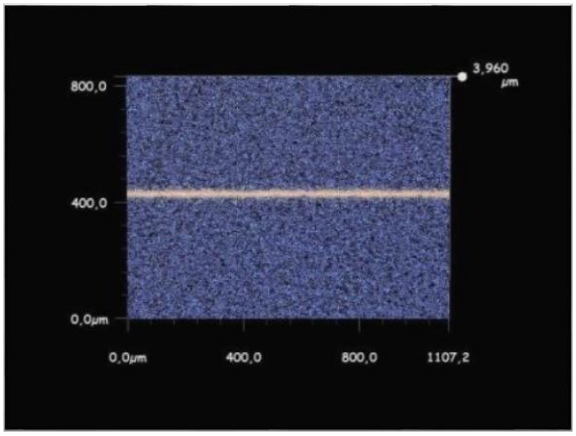



**Abbildung 88: 20µm Struktur, 300x Vergrößerung**

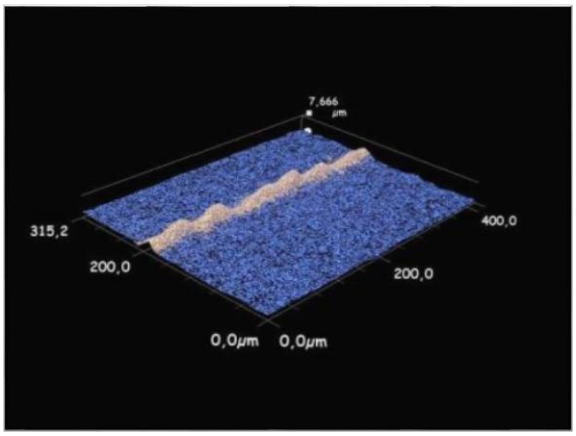



**Abbildung 89: 20µm Struktur, 1000x Vergrößerung, 3D Darstellung**

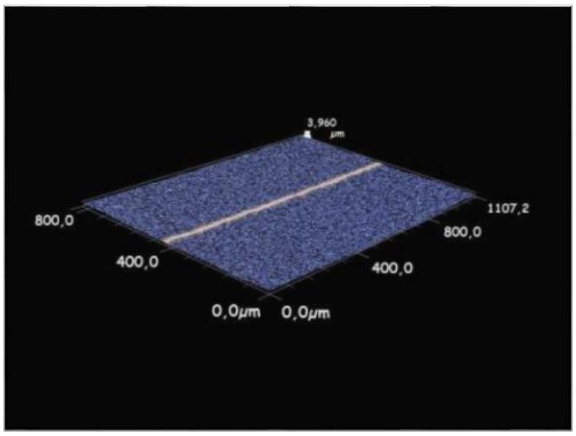



**Abbildung 90: 20µm Struktur, 300x Vergrößerung, 3D Darstellung**

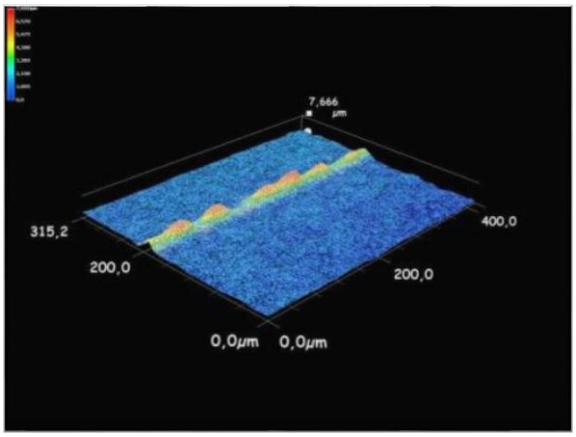



**Abbildung 91: 20µm Struktur, 1000x Vergrößerung, 3D Darstellung, Falschfarben**

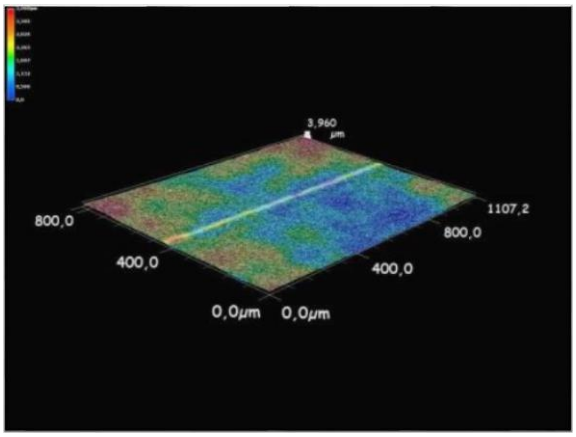



**Abbildung 92: 20µm Struktur, 300x Vergrößerung, 3D Darstellung, Falschfarben**

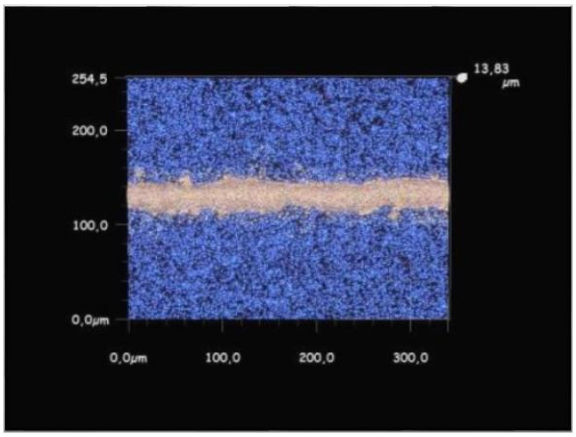



**Abbildung 93: 30µm Struktur, 1000x Vergrößerung**

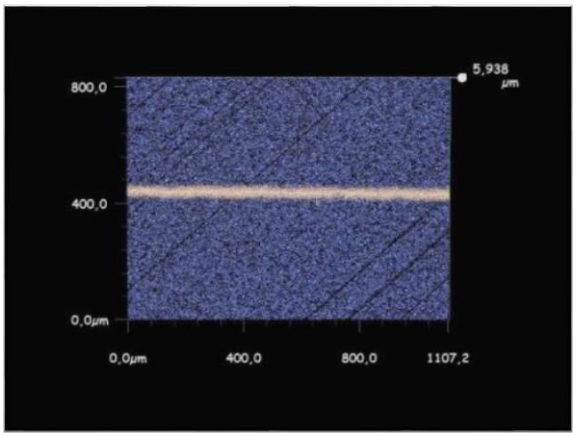



**Abbildung 94: 30µm Struktur, 300x Vergrößerung**

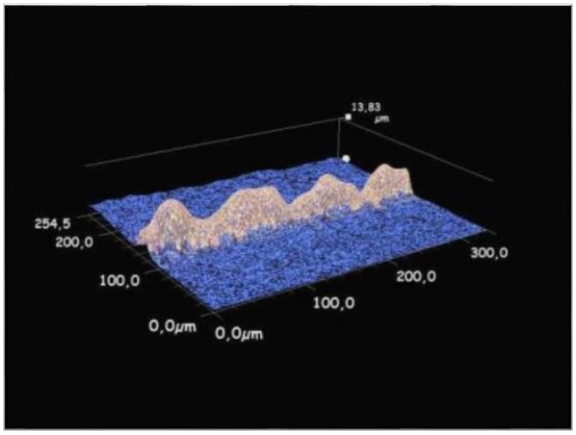



**Abbildung 95: 30µm Struktur, 1000x Vergrößerung, 3D Darstellung**

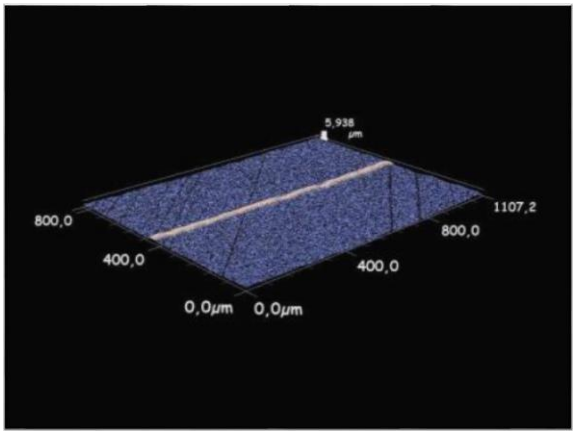



**Abbildung 96: 30µm Struktur, 300x Vergrößerung, 3D Darstellung**

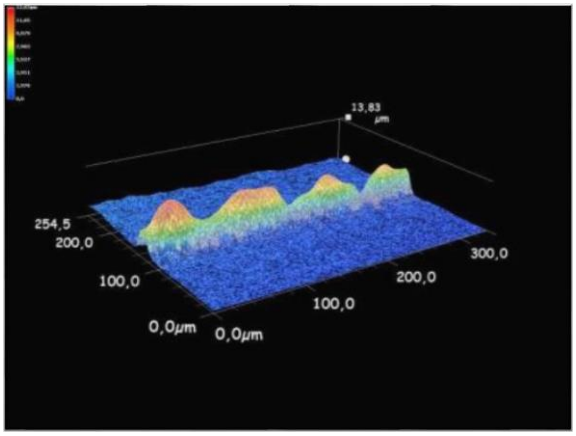



**Abbildung 97: 30µm Struktur, 1000x Vergrößerung, 3D Darstellung, Falschfarben**

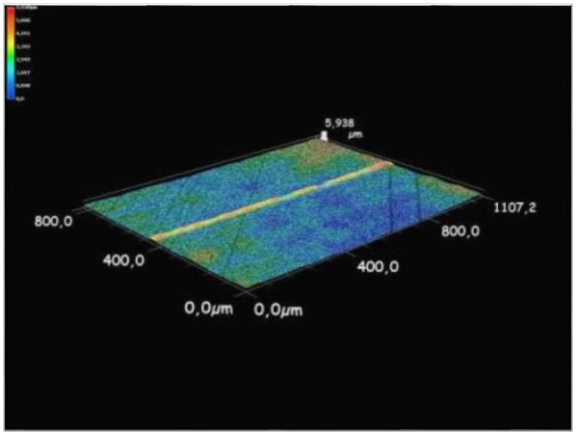



**Abbildung 98: 30µm Struktur, 300x Vergrößerung, 3D Darstellung, Falschfarben**

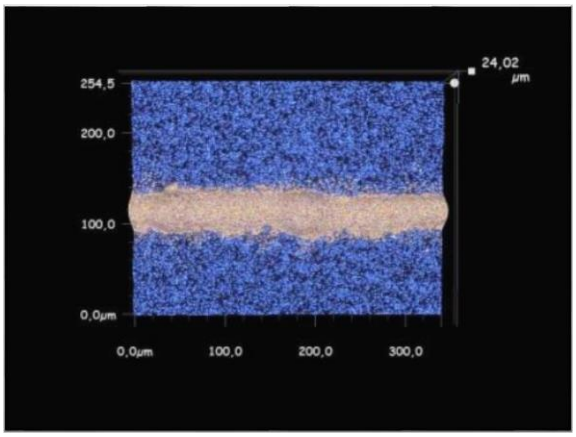



**Abbildung 99: 40µm Struktur, 1000x Vergrößerung**

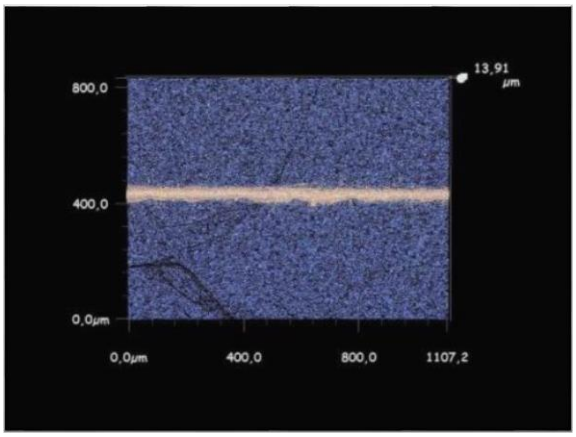



**Abbildung 100: 40µm Struktur, 300x Vergrößerung**

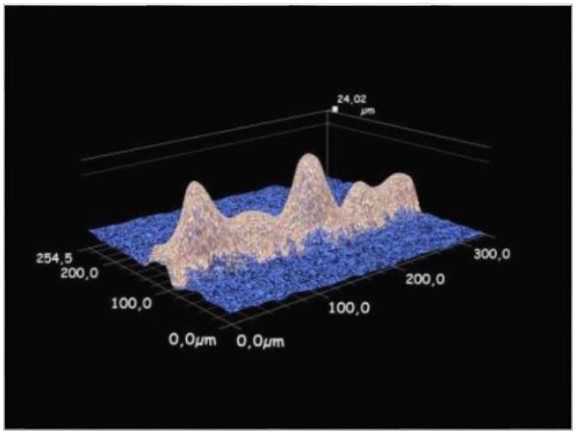



**Abbildung 101:40µm Struktur, 1000x Vergrößerung, 3D Darstellung**

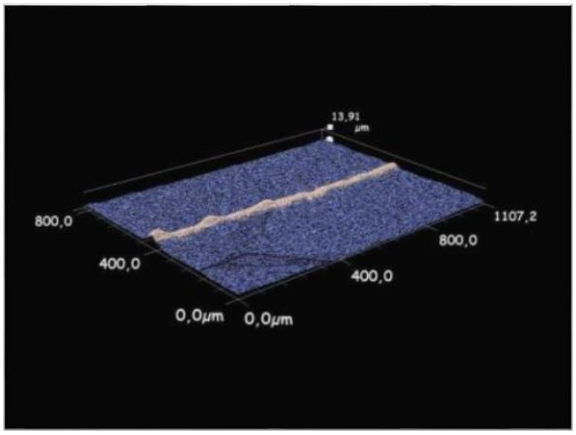



**Abbildung 102: 40µm Struktur, 300x Vergrößerung, 3D Darstellung**

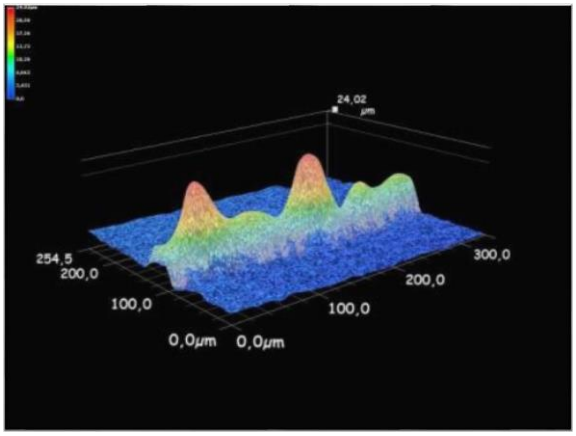



**Abbildung 103: 40µm Struktur, 1000x Vergrößerung, 3D Darstellung, Falschfarben**

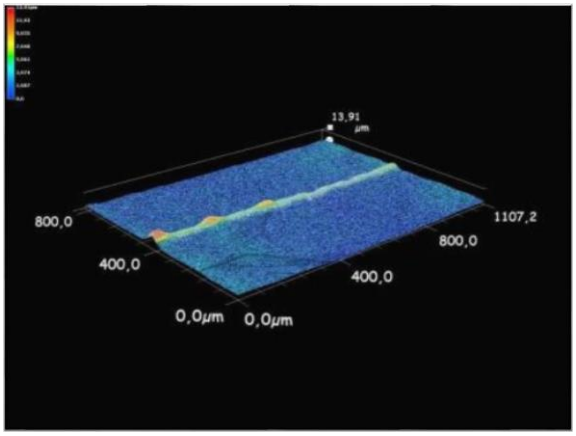



**Abbildung 104: 40µm Struktur, 300x Vergrößerung, 3D Darstellung, Falschfarben**

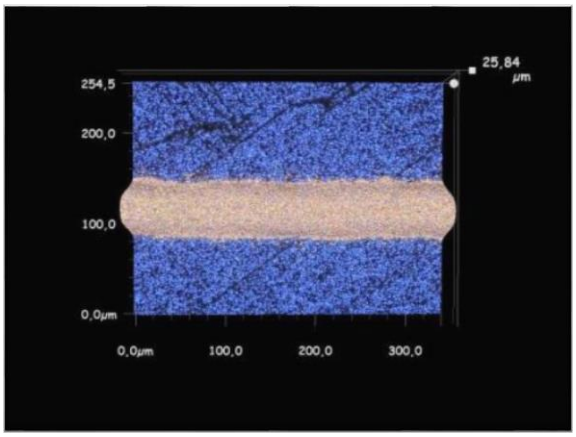



**Abbildung 105: 50µm Struktur, 1000x Vergrößerung**

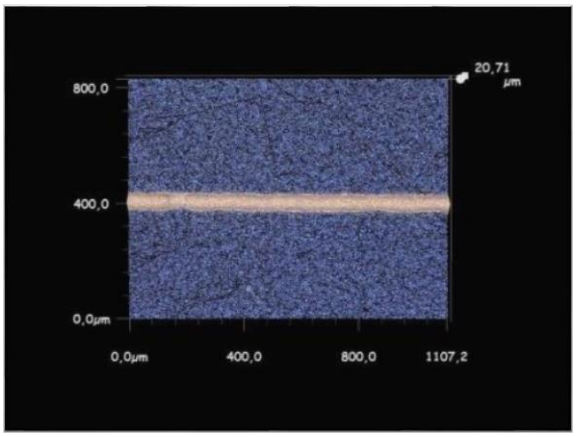



**Abbildung 106: 50µm Struktur, 300x Vergrößerung**

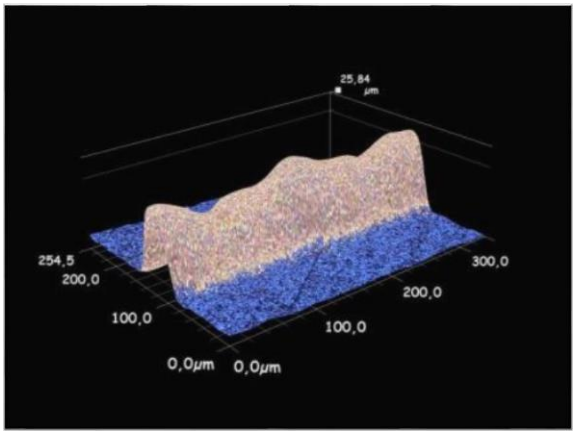



**Abbildung 107: 50µm Struktur, 1000x Vergrößerung, 3D Darstellung**

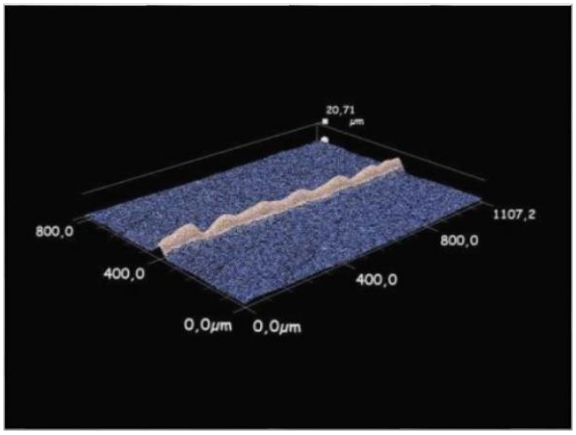



**Abbildung 108: 50µm Struktur, 300x Vergrößerung, 3D Darstellung**

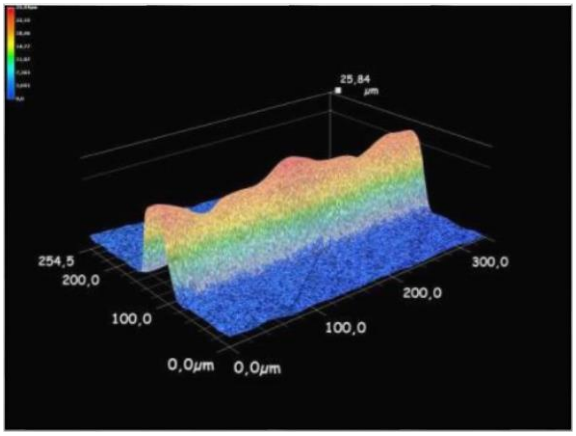



**Abbildung 109: 50µm Struktur, 1000x Vergrößerung, 3D Darstellung, Falschfarben**

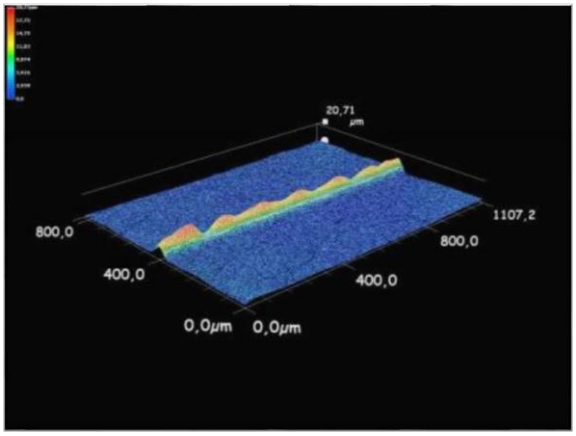



**Abbildung 110:50µm Struktur, 300x Vergrößerung, 3D Darstellung, Falschfarben**

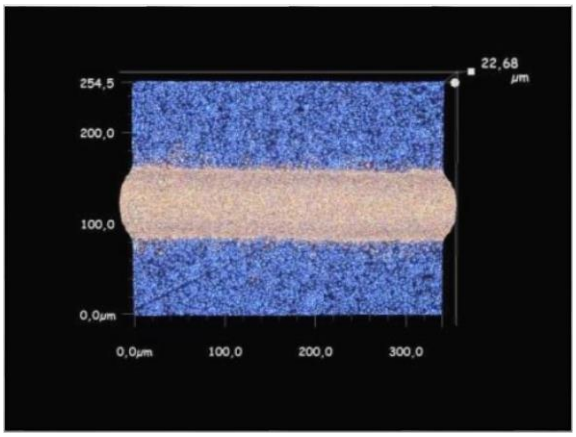



**Abbildung 111:60µm Struktur, 1000x Vergrößerung**

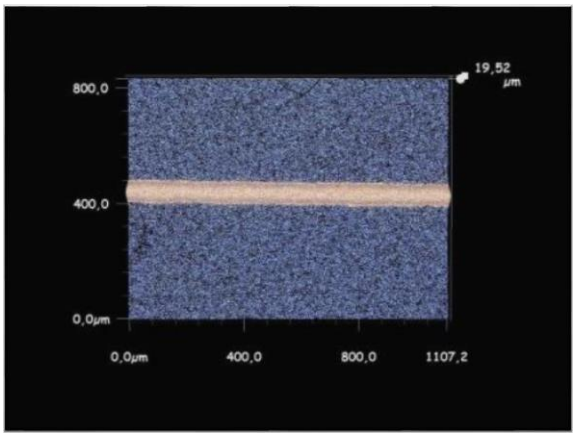



**Abbildung 112:60µm Struktur, 300x Vergrößerung**

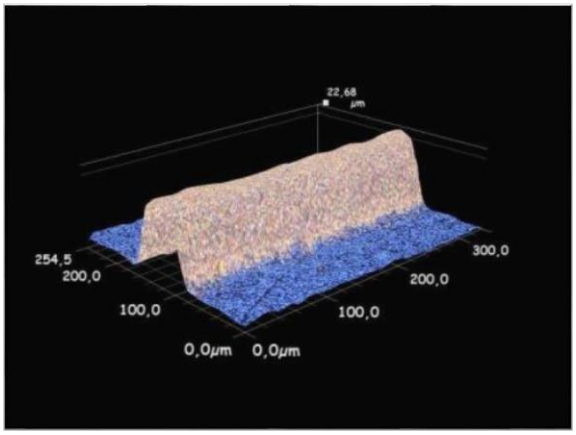



**Abbildung 113:60µm Struktur, 1000x Vergrößerung, 3D Darstellung**

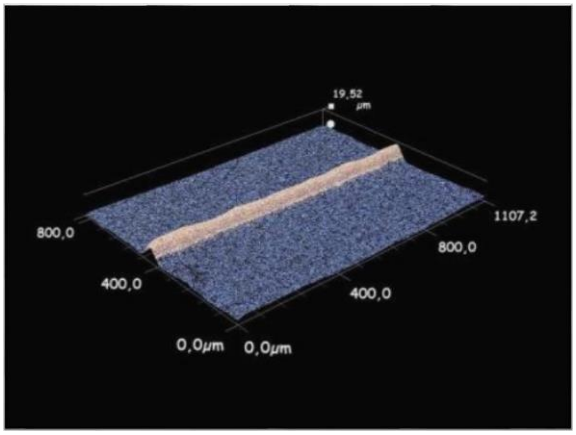



**Abbildung 114: 60µm Struktur, 300x Vergrößerung, 3D Darstellung**

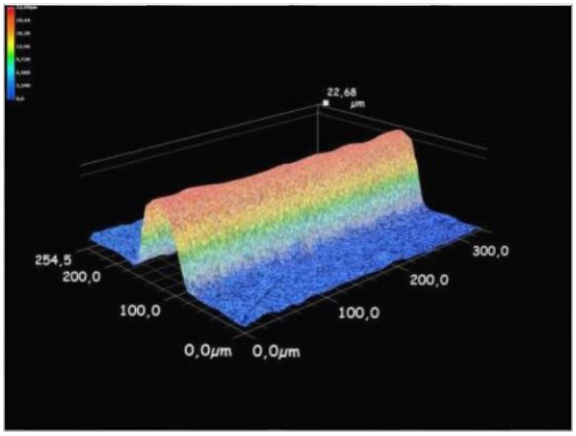



**Abbildung 115: 60µm Struktur, 1000x Vergrößerung, 3D Darstellung, Falschfarben**

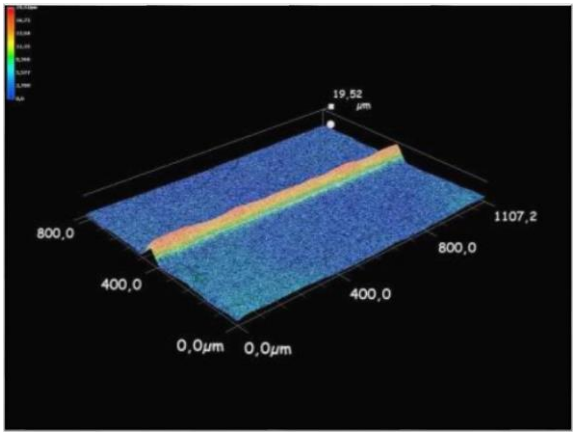



**Abbildung 116:60µm Struktur, 300x Vergrößerung, 3D Darstellung, Falschfarben**

In nachstehender Tabelle 27 sind die gemessenen Werte der unterschiedlich breiten Strukturen dargestellt.

**Tabelle 27: Messwerte Abbildungsgenauigkeit**

| | 20µm | 30µm | 40µm | 50µm | 60µm |
|---|---|---|---|---|---|
| Höhe (max) / µm | 7,6 | 13,9 | 24,0 | 25,8 | 22,7 |
| Höhe (min) / µm | 1,0 | 5,9 | 10,2 | 19,0 | 20,0 |
| Höhendifferenz / µm | 6,6 | 8,0 | 13,8 | 6,8 | 2,7 |
| Breite / µm | 22,7 | 36,0 | 50,5 | 57,8 | 75,2 |
| Welligkeit | mittel | mittel | hoch | mittel | gering |
| mittlere Aspekt Ratio | 0,19 | 0,28 | 0,34 | 0,39 | 0,28 |

Generell kann festgestellt werden, dass der Druck für ein Sieb mit einer Siebspannung <14N/cm sehr gut ist.

Erfreulicherweise konnten alle Strukturgrößen drucktechnisch realisiert werden. Die gedruckten Strukturen sind generell etwas breiter als die Strukturgrößen im Sieb, was nicht ungewöhnlich ist. Ein sehr gutes Maß für die Qualität der gedruckten Struktur ist die Welligkeit. Die Welligkeit wird aus der maximalen und minimalen gedruckten Strukturhöhe berechnet. Eine zu hohe Welligkeit bedeutet, dass hier mehr kostbare Silberpaste unnötigerweise auf den leitenden Strukturen ist, als für den elektrischen Transport notwendig ist.

Die 60µm Struktur weist hier eine sehr geringe Welligkeit auf. Diese Welligkeit steigert sich mit kleiner werdender Strukturgröße (Ausnahme bildet hier die 40µm Struktur).

Ein weiteres Maß für die Qualität der Struktur ist das Verhältnis zwischen Höhe und Breite, dem sog. Aspekt Ratio. Je höher dieser Wert ist, desto höher ist die Struktur bei gleichzeitiger geringer Breite. Dies wiederrum bedeutet für die Solarindustrie geringere Abschattungsflächen und somit eine erhöhte aktive Solarzellenfläche. Die hier ermittelten Werte sind sehr gut.

**Diskussion:**

Sowohl das e-lignin 24 als auch das HX168 Material haben gute Druckergebnisse trotz der geringen Siebspannung gezeigt. Die Siebspannungen sind vergleichbar. Jedoch gab es beim e-lignin 24 Material viel weniger bis gar keine Gewebeverwerfungen an den Ecken. D.h. der Kleber hat hier eine bessere Haftung mit dem e-lignin 24 Material wiedergegeben als mit dem HX168 Material.

### 5.2.5 Bespannung mit neuen Materialien und dickeren Rahmenwänden

Aufgrund der Vorversuche wurden in nachfolgenden Untersuchungen neue Materialien mit dickerer Rahmenaußenwand (11 bzw. 12mm statt 5mm). Durch die dickeren Außenwände entfallen die Alu-Eckwinkel. Gleichzeitig vergrößerten sich die Klebefläche der Ecken und die Rahmenschenkelstabilität.

**Versuchsparameter:**

Für diesen Versuch wurden drei Materialien zur Verfügung gestellt. e-lignin 29, e-lignin 30 und HX189. Diesen wurden auf die richtige Rahmengröße zugeschnitten und mit Hilfe des vorher evaluierten Rahmenklebers „PC“ verklebt.

Die Rahmen wurden mit folgenden Parametern fertiggestellt.

**Tabelle 28: Bespannung mit neuen Materialien und dickeren Rahmenwänden: Versuchsparameter**

| | Rahmen aus HX189, e-lignin 29 und e-lignin 30 |
|---|---|
| Gewebekleber: | **K-Bond Powergrip** |
| Rahmengröße: | **355 x 355 mm** |
| Rahmenprofil: | **Quadratisch, 30x30x11/12mm** |
| Rahmenkleber: | **PC** |
| Kleberfläche: | **Angeschliffen** |
| Grundierung für Kleber: | **Ja** |
| Gewebematerial: | **VA 400-0,018** |
| Arbeitsgang: | **Rahmen angeschliffen**<br>**Rahmen grundieren**<br>**Rahmen Bespannen**<br>**Rahmen Entspannen**<br>**Rahmen Ausschneiden**<br>**Spannung messen** |
| Vorspannung: | **23 N/cm** |

**Ergebnisse:**

In untenstehenden Abbildung 117 bis Abbildung 122sind Rahmen aus den Materialien e-lignin 29, e-lignin 30 und HX189 zu sehen. Auffallend ist, dass die übliche Gewebeverwerfung an Ecken in den vergangenen Versuchen nicht mehr ausgeprägt ist. Das Gewebe ist über die gesamte Rahmenfläche glatt und zeigt keine Wellen auf.

**Abbildung 117: e-lignin 30-11mm**

**Abbildung 118: e-lignin 30-11mm**

**Abbildung 119:e-lignin 29-11mm**

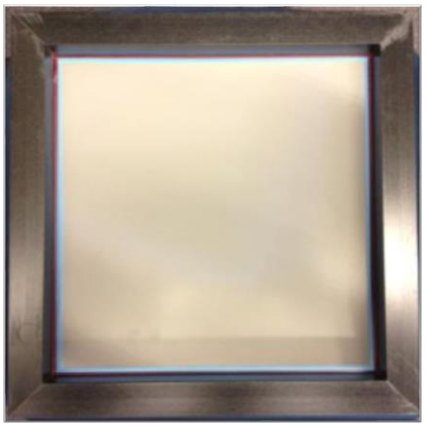


**Abbildung 120: e-lignin 29-11mm**

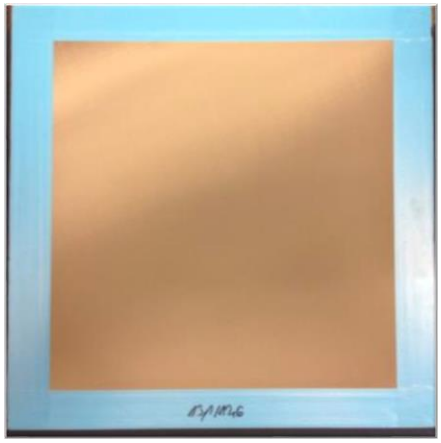


**Abbildung 121: HX168-12mm**

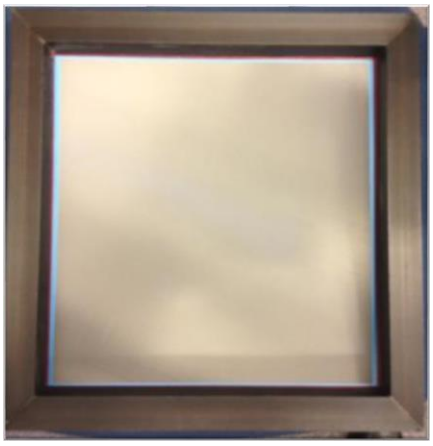


**Abbildung 122: HX168-12mm**

Die nachstehende Abbildung 123 zeigt die resultierende Endspannung. Die Spannungen liegen bei 13-18 N/cm (e-lignin 30: 17,8; e-lignin 29: 15,9; HX189: 13,1). Dies ist eine besonders hohe Steigerung gegenüber letzten Versuchen. Ein Vergleich dieser Siebspannung über die Zeit zeigt, dass die neuen Rahmen mit dickeren Außenwänden kaum einen Spannungsabfall aufweisen

Der Spannungsanstieg nach der Fertigstellung der Siebe ist auf die vollflächige Abdeckung des Siebgewebes mit Beschichtungsmaterial zurückzuführen. Der Rahmen e-lignin 30 schafft dadurch einen Spannungswert von 18,3 N/cm und erfüllt somit die Zielvorgabe von 18 N/cm.

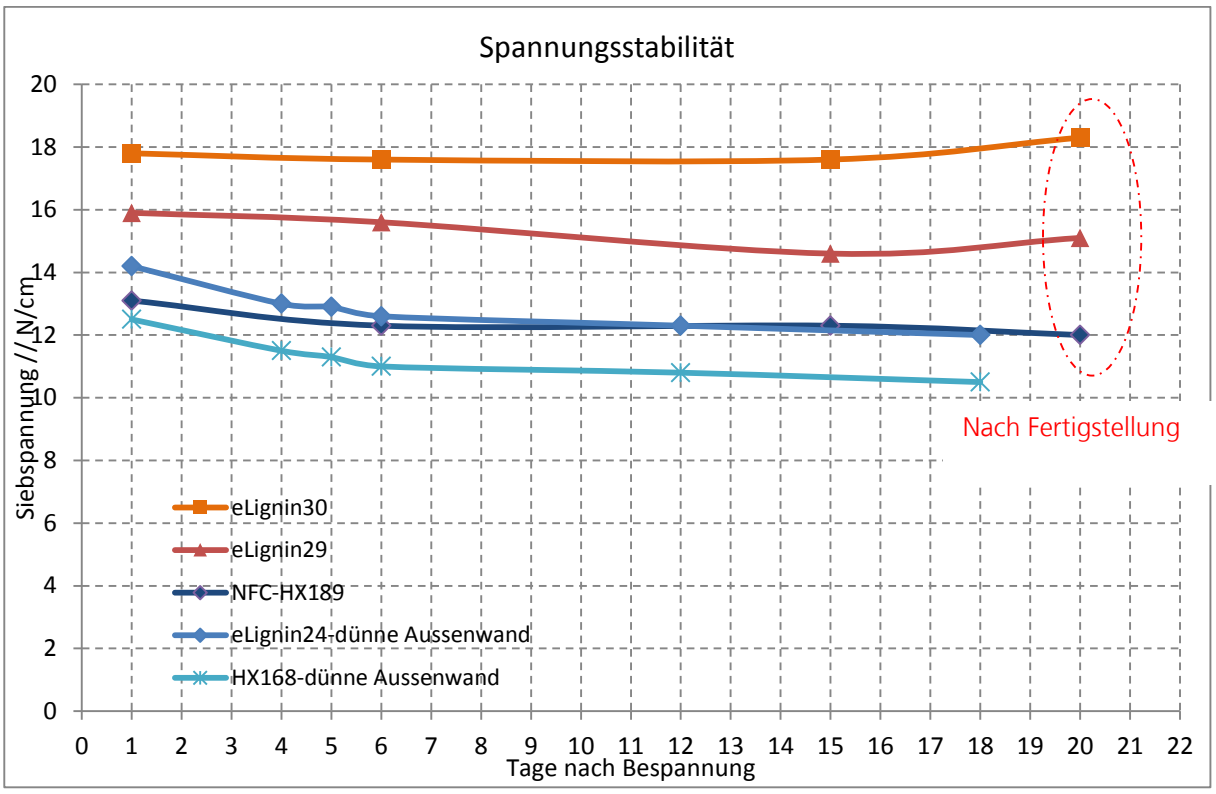



**Abbildung 123: Spannungsverlust über die Zeit.**

In nachstehenden Abbildungen sind die fertiggestellten Siebrahmen der unterschiedlichen Materialien zu sehen.

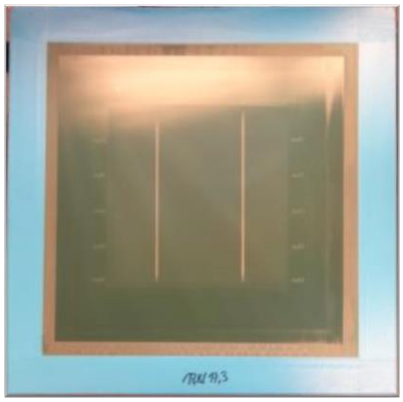


**Abbildung 124: e-lignin 30-11mm (unten)**

**Abbildung 125: e-lignin 30-11mm (oben)**

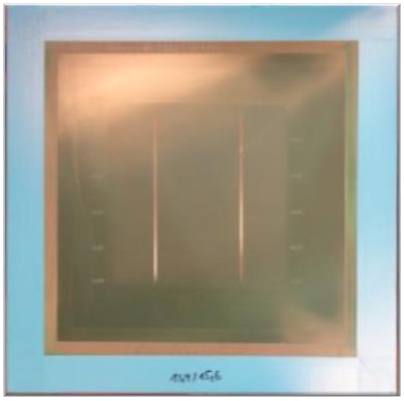


**Abbildung 126: e-lignin 29-11mm (unten)**

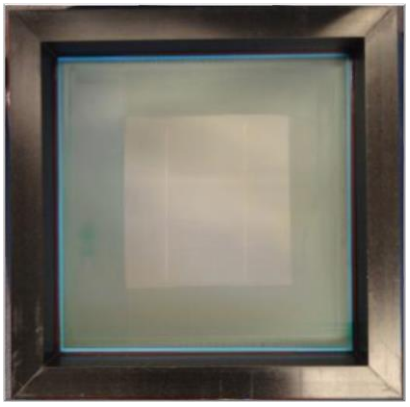


**Abbildung 127: e-lignin 29-11mm (oben)**

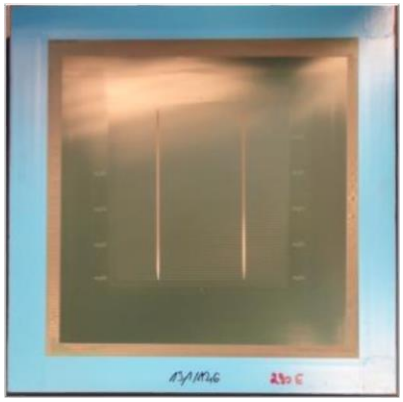


**Abbildung 128: HX168-12mm (unten)**

**Abbildung 129:HX168-12mm (oben)**

**Diskussion:**

Im Vergleich zu den Rahmen mit dünnen Außenwänden ergibt sich eine positive Spannungssteigerung durch die dickeren Außenwände. Die größere Klebefläche bewirkt eine bessere Haftung als die alte Lösung mit einer dünnen Außenwand und einem Alu-Eckwinkel. Die dickeren Rahmenschenkel tragen ebenso zum verbesserten Ergebnis bei.

Die Langzeitstabilität der Materialien e-lignin 29 und eLigin30 sind sehr gut. Die Spannung bleibt stabil im Vergleich zu den bisherigen Versuchen.

Im Laufe des Projektverlaufes konnten unterschiedliche e-lignin -Materialien, Gewebekleber, Rahmengrößen, Gewebematerialien, Rahmenkleber und Rahmendicken evaluiert werden. Mit den

erzielten Ergebnissen konnten Rahmen gefertigt werden, welche für den Druck von einer Silberpaste auf einem Siliziumwafer geeignet sind.

Mit dem Material e-lignin 30 und der erreichten Endspannung von 18,3 N/cm konnte das Projektziel erreicht werden, unter der Einschränkung, dass eine Wiederverwertbarkeit und eine Langzeitstabilität beim Kunden nicht untersucht werden konnte. In nachstehender Tabelle 29 ist eine Übersicht über alle Varianten. Die erfolgversprechende Kombination ist fett markiert.

**Tabelle 29: Übersicht über alle Varianten der Siebdruckrahmen, erfolgversprechendste Kombination fett markiert**

| Rahmen | Material | Gewebe | Gewebekleber | Rahmenkleber | Rahmenprofildicke |
|---|---|---|---|---|---|
| Typ 20 584x584mm | e-lignin 12 | 280/36 | ZYG1006 | Holzleim | 30x30x5mm unterstützt durch Alu-Eckwinkel |
| **Typ10 355x355mm** | e-lignin 16 | **400/18** | K-Bond 1006/HMT | E05 | **30x30x11mm ohne Alu-Eckwinkel** |
| | HX58 | | **K-Bond Powergrip** | **PC** | |
| | HX168 | | R-TOP | PG | |
| | e-lignin 24 | | | PE | |
| | HX189 | | | | |
| | e-lignin 29 | | | | |
| | **e-lignin 30** | | | | |

### 5.2.6 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung der e-lignin -Rahmen

Das Rahmenmaterial e-lignin 30 hatte als einziger Werkstoff eine ausreichende Festigkeit, um die notwendigen Siebspannungen für feine Gewebe zu realisieren. Deshalb wird eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung für dieses Material durchgeführt.

**Tabelle 30: Technische Daten e-lignin 30**

| | |
|---|---|
| Profil e-lignin 30: | 30 x 30 mm², Wandstärke 11,5 mm |
| Gewicht Profil: | 1,3 kg/m |
| Preis Profil: | € 6,20/m |
| Rahmenformat: | 355 x 355 mm |
| Profilverbrauch: | 1500 mm inkl. Verschnitt (20 mm je Rahmenseite) |
| Materialpreis Rahmen: | € 9,30 |

Für die Serienproduktion von Siebdruckrahmen aus e-lignin sind geschätzte Investitionskosten in Höhe von € 20.000,- notwendig. Darunter fallen u.a. eine automatische Säge, das Einrichten des Arbeitsplatzes und Vorrichtungen zum Fixieren der Profile beim Klebeprozess.

Aus der Raummiete und den Investitionskosten ergibt sich ein Maschinenstundensatz von € 0,20 pro Fertigungsminute.

Arbeitsgänge für die Rahmenproduktion:

- Zuschneiden des Profils
- Vorbereiten des Klebeprozesses
- Dosieren des Klebers
- Fügen und Fixieren der Profilteile
- Prüfen der Klebeverbindung
- Nacharbeit

Für alle Arbeitsgänge wird eine Arbeitszeit von 10 Minuten pro Rahmen angenommen. Bei einem Stundensatz von € 0,45 pro Fertigungsminute ergeben sich Fertigungskosten von € 4,50 pro Rahmen.

Gesamtkosten eines Rahmens aus e-lignin 30:

| | | |
|---|---|---|
| Profil: | € | 9,30 |
| Hilfsmaterialien: | € | 0,50 |
| Maschinenkosten | € | 2,00 |
| Fertigungskosten | € | 4,50 |
| Gesamtkosten | € | 16,30 |

Vergleichbare Aluminiumprofil-Rahmen mit dem Format 355 x 355 mm kosten in der Herstellung zwischen € 12,00 und € 15,00. Somit sind die Rahmen aus e-lignin aktuell wirtschaftlich nicht konkurrenzfähig. Zudem ist die Festigkeit im Vergleich zu Aluminiumrahmen deutlich geringer und das Einsatzgebiet somit eingeschränkt.

Bei der wirtschaftlichen Betrachtung ist die Wiederverwendbarkeit der Rahmen nicht berücksichtigt. Insbesondere beim Entfernen des Restgewebes (z.B. Wasserstrahlverfahren) nach Rücklieferung durch den Kunden tritt eine starke mechanische Beanspruchung auf, die den Rahmen aus e-lignin nach einigen Umläufen beschädigen würde. Weiterhin wurde konnte keine Umweltbetrachtung zum Herstellen und recyceln der Profilmaterialien durchgeführt werden.

# 6 Entwicklung von Leiterplatten und Baugruppen mit ligninbasierten Substraten

## 6.1 Entwicklung von Technologien zur Herstellung von Leiterplattensubstraten

### 6.1.1 Extrusion (AP5)

**Motivation und Zielsetzung**

An Substratmaterialien für Leiterplatten werden sehr hohe und komplexe Anforderungen im Hinblick auf ihre mechanischen, thermischen, elektrischen und chemischen Eigenschaften gestellt. Dadurch soll sichergestellt werden, dass das Material die Fertigungsbedingungen ohne Schaden übersteht und eine lange und zuverlässige Nutzung der elektronischen Produkte ermöglicht wird. In Deutschland werden jährlich ca. 5 Mio. $m^2$ Leiterplatten für low-cost-Anwendungen verarbeitet. Die gegenwärtigen Preise für Leiterplattenmaterialien liegen zwischen 15 (FR2) und 25 €/$m^2$ (FR4). Durch den Einsatz des Abfallproduktes Lignin sollen der Materialpreis und die Verarbeitungskosten gesenkt werden und die nicht abbaubaren FR4-Substrate langfristig durch umweltfreundliche Substrate ersetzt werden.

Daher war das anspruchsvolle Ziel dieses Arbeitspaketes die Herstellung (Extrusion) und Charakterisierung ligninbasierter Substratmaterialien in Form von Folien, welche zur Herstellung einer Demonstratorleiterplatte verwendet wurden (durch KSG und LOEWE).

Die in AP 5 herzustellenden Folien sollten allgemein die folgenden Anforderungen erfüllen:

Mechanisch:

- Gute Kupferhaftfestigkeit
- Geringe Brüchigkeit
- Hohe mechanische Festigkeit

Elektrisch:

- Geringe dielektr. Eigenschaften
- Hohe Widerstände
- Hohe Durchschlagfestigkeiten

Thermisch:

- Hohe Wärmeformbeständigkeit
- Geringe thermische Ausdehnung

Sonstige:

- Geringe Wasseraufnahme

**Materialien**

Die zur Entwicklung der Extrusionstechnologie von Substratmaterialien in AP 5 benötigten Materialien wurden in Granulatform vom Projektpartner TECNARO zur Verfügung gestellt. Nicht aus allen Compounds konnten im Prozess brauchbare Folien hergestellt werden. Daher wird im Folgenden nur auf das faserverstärkte e-lignin 24 eingegangen, welches am Ende den Weg als Substratmaterial in die Demonstratorleiterplatte geschafft hat und auf das e-lignin 21 ohne Glasfasern. Die Zusammensetzung der Compounds zeigt Tabelle 31.Das genaue Verhältnis von Lignin und Biopolymer und die Art des Biopolymers sowie der Additive ist firmeninternes Wissen von TECNARO und damit nicht bekannt.

**Tabelle 31: Verarbeitete Materialien**

| Rohstoff/Rezeptur | e-lignin 21 | e-lignin 24 |
|---|---|---|
| Lignin + Biopolymer | 70% | 59,5% |
| Additive | 30% | 0,5% |
| Glasfasern | | 40% |

**Charakterisierung der Ausgangsmaterialien e-lignin 21 und e-lignin 24**

Die Ausgangsmaterialien e-lignin 21 und e-lignin 24 wurden durch REM-Aufnahmen, TGA- und DSC-Messungen, sowie durch Viskositätsmessungen charakterisiert.

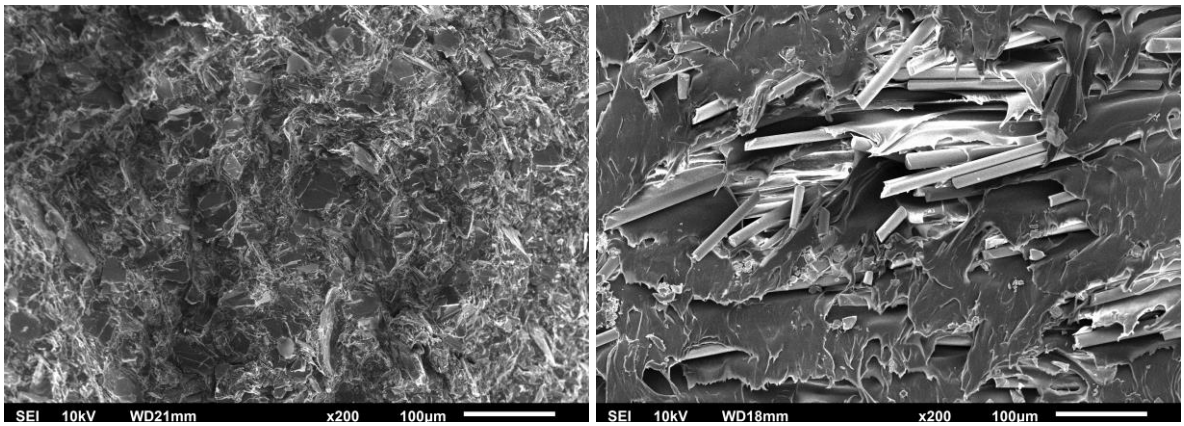



**Abbildung 130: REM-Aufnahmen der Granulate der Materialien e-lignin 21 (links) und e-lignin 24 (rechts) (x200)**

Abbildung 130 zeigt die Morphologie von e-lignin 21 (links), welches aus Biopolymer, Lignin und 30% Additiven besteht. Welche Additive vom Projektpartner eingesetzt wurden, wird nicht komplett veröffentlicht, aber bei genauem Hinsehen lässt sich zumindest erahnen, dass diese Additive zumindest zum Teil fester und nicht flüssiger Natur waren, da sich plättchen- und partikelförmige Füllstoffe in der Matrix erkennen lassen. Im Vergleich dazu sind beim e-lignin 24 (rechts) die in die Matrix eingebetteten Glasfasern deutlich sichtbar, welche einen Einfluss auf die Mechanik des Materials haben.

Die Abbildung 131 Abbildung 132 zeigen die Ergebnisse der TGA- und DSC-Messungen von e-lignin 21 und e-lignin 24. Das Material wurde bei der TGA-Messung unter Sauerstoffatmosphäre von Raumtemperatur bis 600 °C mit 10 °C/min aufgeheizt und bei der DSC-Messung unter Stickstoffatmosphäre zyklisch von Raumtemperatur bis 250 °C mit 10 °C/min aufgeheizt und abgekühlt. Die Graphen der DSC-Messung sind so zu verstehen, dass das endotherme Verhalten positiv nach oben und das exotherme negativ nach unten aufgetragen ist.

Es ist praktisch kein Feuchtigkeitsaustritt oder Materialabbau bei den TGA-Messungen im relevanten Temperaturbereich bis gut 300 °C erkennbar. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur zersetzt sich das e-lignin 21 ohne Glasfasern dann deutlich schneller als e-lignin 24. Die Restmasse von 40% bei 600 °C bei e-lignin 24 entspricht dem genauen Anteil an Fasern im Compound. Bei e-lignin 21 beträgt die Restmasse etwas über 30%. Es scheint als würden sich die enthaltenen Additive unbekannter Art bei dieser Temperatur noch nicht zersetzen. Dies spricht dafür, dass die Additive feinpartikuläre Feststoffe z.B. aus der Gruppe der Schichtsilikate oder auch natürliche Verstärkungsfasern sind. Da die genaue Materialzusammensetzung aber nicht bekannt gegeben ist, lässt sich nur spekulieren.

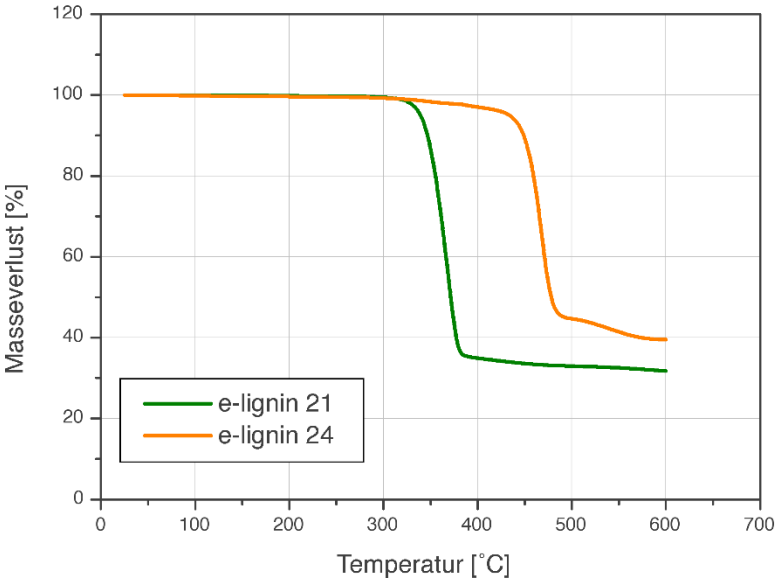



**Abbildung 131: Thermogravimetrische Analyse von e-lignin 21 und e-lignin 24**

Anhand der DSC-Messungen lässt sich der Schmelzpunkt von e-lignin 21 und e-lignin 24 bestimmen. Erwartungsgemäß hat e-lignin 21 mit rund 162 °C einen niedrigeren Schmelzpunkt als das faserverstärkte e-lignin 24 (etwa 198 °C). Zudem ist deutlich mehr Energie notwendig, um das verstärkte e-lignin 24 aufzuschmelzen als e-lignin 21. Gleiches gilt umgekehrt auch für die Kristallisationstemperatur.

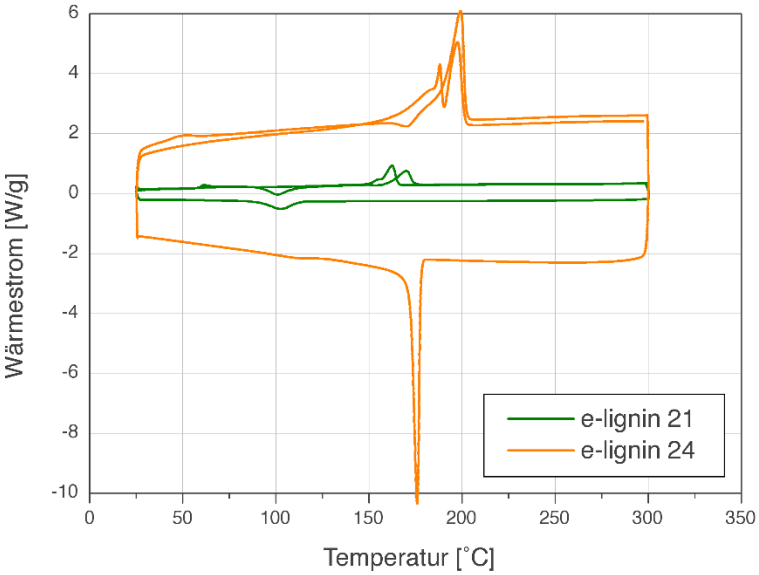



**Abbildung 132: Dynamische Differenzkalorimetrie von e-lignin 21und e-lignin 24**

An den Materialien wurden ebenfalls rheologische Untersuchungen im Bereich von 120 - 250 °C bei 1 Hz und mit 3 °C/min durchgeführt. Die dynamische Viskosität der Materialien nimmt zunächst mit zunehmender Temperatur zu. Nach Erreichen des Schmelzpunktes (Maximum) nimmt die dynamische Viskosität dann, wie für Thermoplaste typisch, mit weiterer Temperaturerhöhung wieder ab. Das Material schmilzt auf und fließt. E-lignin 24 zeigt wie bei der DSC-Messung einen höheren Schmelzpunkt als e-lignin 21. Allerdings sind die ermittelten Absolutwerte aufgrund der unterschiedlichen Messmethoden nicht direkt miteinander vergleichbar. Auffällig ist allerdings, dass bei e-lignin 24 bei über 200 °C ein für Thermoplaste untypisches Verhalten auftritt. Scheinbar kommt es zu einer Art Vernetzung oder Polymerisation im Material, wobei die dynamische Viskosität mit

zunehmender Temperatur erneut ansteigt (Abbildung 133). Dies musste bei der späteren Extrusion bedacht werden.

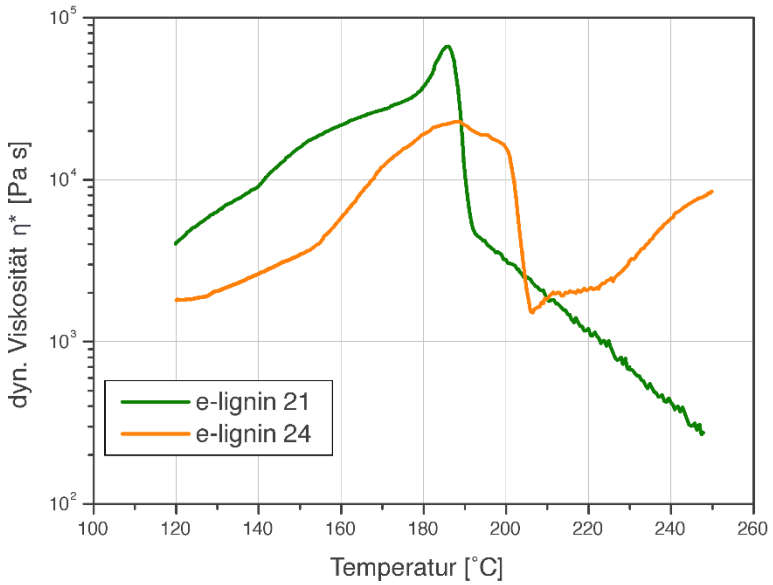



**Abbildung 133: Dynamische Viskosität in Abhängigkeit der Temperatur von e-lignin 21und e-lignin 24**

**Extrusionsversuche**

Zur Herstellung von Folien im Extrusionsprozess, die als Substratmaterial für Leiterplatten getestet werden sollten, wurden im Rahmen der Projektförderung einige dafür notwendige Anschaffungen getätigt.

Es wurde eine Breitschlitzdüse angeschafft, mit der bis zu 250 mm breite Folien hergestellt werden können. Zudem wurde zu Beginn einer und im späteren Projektverlauf noch ein zweiter Adapter gefertigt, so dass die Düse direkt an die vor Ort vorhandene Extrusionsanlage angeschlossen werden kann. Des Weiteren wurde aus Projektmitteln ein zur Herstellung von Flachfolien notwendiger Kalander mit dazugehörigem Temperiergerät beschafft.

Zu Beginn wurden ausführliche Vorversuche mit einem speziell zur Folienextrusion eingesetztem Polymer gemacht, um das Zusammenspiel von Extruder, Düse und Kalander kennen zu lernen und einen Eindruck vom Prozess zu bekommen. Es hat einiges an Vorarbeit gebraucht, um einen kontinuierlichen und reproduzierbaren Prozess zu erhalten. Dafür mussten die jeweiligen Temperaturen in den verschiedenen Temperierzonen des Extruders mit der Temperatur der Breitschlitzdüse und der Temperatur des Kalanders abgestimmt werden, um eine optimale Verarbeitung des Materials zu garantieren. Neben der Temperatur waren auch der Durchsatz und die Drehzahl des Extruders, die Abziehgeschwindigkeit des Kalanders und die Größe des Spaltes der Breitschlitzdüse wichtige Stellgrößen.

Nach Einstellung des Prozesses wurden die optimalsten Ergebnisse für Folien aus e-lignin 21 bei folgenden Einstellungen erzielt:

- Temperaturprofil im Extruder: 200 – 215 °C
- Düsentemperatur: 230 °C
- Walzentemperatur des Kalanders: 140 °C

E-lignin 24 war schwerer verarbeitbar und es dauerte eine Zeit, bis der Prozess stabil lief. Letztlich konnten aber bei folgenden Einstellungen optimale Folien gefertigt werden (Abbildung 134):

- Temperaturprofil im Extruder: 230 – 250 °C
- Düsentemperatur: 245 °C
- Walzentemperatur des Kalanders: 150 °C

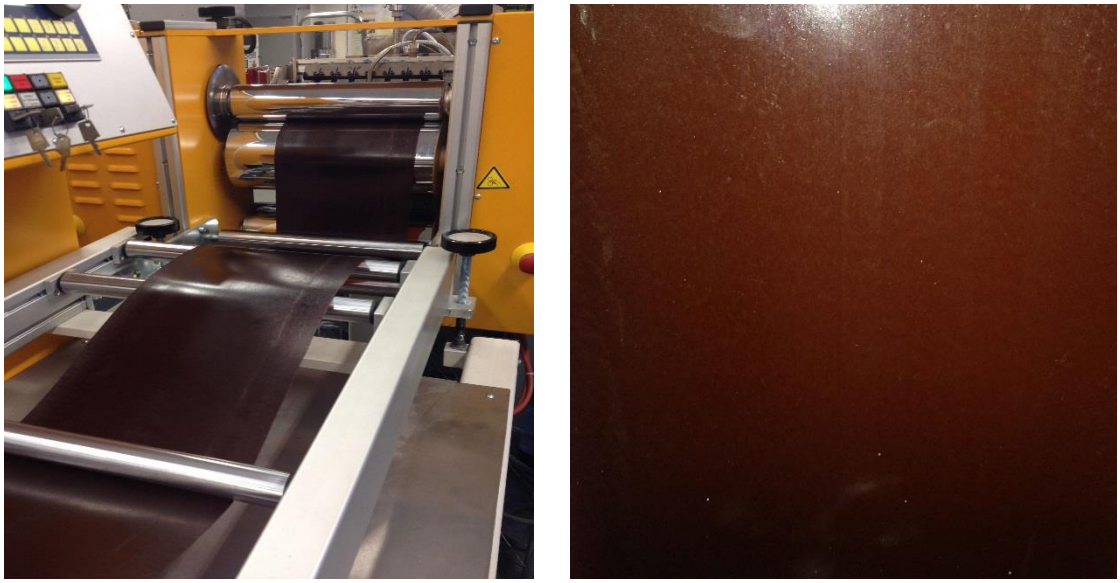


**Abbildung 134: Kalibrierung von e-lignin 24 (links) und kalibrierte e-lignin 24-Folie (rechts)**

Die extrudierten Folien aus e-lignin 21 und e-lignin 24 sind im Mittel etwa 0,6 mm dick. Wurde im Projekt eine größere Dicke benötigt, wurden 2 oder mehr Lagen miteinander verpresst. Dies war beim thermoplastischen Charakter des Materials problemlos möglich.

### Charakterisierung der extrudierten und kalibrierten Folien aus e-lignin 21 und e-lignin 24

Für eine Charakterisierung der extrudierten Folien aus e-lignin 21 und e-lignin 24 wurden Zugversuche (DIN EN ISO 527; 5 N Vorkraft, 50 mm/min Prüfgeschwindigkeit) und Durchschlagtests (DIN EN ISO 6603-1; Fallhöhe: 1 m = 4,4 m/s) durchgeführt, sowie die Wasseraufnahme (DIN EN ISO 62, 24 h in dest. Wasser bei 23 °C) der extrudierten Folien bestimmt. Auch wurden TMA-Messungen zur Bestimmung des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (IPC Norm 650 – 2.4.24C) und dielektrische Messungen (IPC Norm 650 – 2.5.5.9) durchgeführt. Weiterhin wurde mit Hilfe von REM-Aufnahmen die morphologische Struktur der potentiellen Substratmaterialien analysiert. Im Rahmen des AP 7 wurden die Folien auch mit Kupfer beschichtet und die Haftfestigkeit zwischen Kupfer und Substrat bestimmt (DIN EN 60249). Weiterführende Tests zur möglichen Verwendbarkeit der produzierten Folien als Substratmaterialien in Leiterplatten wurden bei den entsprechenden Projektpartnern durchgeführt.

Die Tabelle 32 und Tabelle 33 zeigen die wichtigsten Ergebnisse der durchgeführten Zugversuche und Durchschlagtests. Erwartungsgemäß zeigte das faserverstärkte e-lignin 24 bessere mechanische Eigenschaften als das e-lignin 21, in dem die pulverförmigen Additive nur wenig versteifende Wirkung haben. Die in e-lignin 24 enthaltenen Fasern haben eine höhere Steifigkeit als das Matrixmaterial, wodurch die aufgebrachte Last entlang der Fasern geleitet und auf sie übertragen wird. Dies gilt insbesondere bei einer Beanspruchung in Faserrichtung, wie es bei den Zugversuchen der Fall war. Quer zur Faserrichtung tritt hingegen keine nennenswerte Verstärkungswirkung auf.

**Tabelle 32:Ergebnisse der Zugversuche**

| | E-Modul [MPa] | Zugfestigkeit [MPa] | Bruchdehnung [%] |
|---|---|---|---|
| e-lignin 21 | 7090 | 57 | 1,3 |
| e-lignin 24 | 8750 | 101 | 1,6 |

**Tabelle 33: Ergebnisse der Durchschlagtests**

| | Höchstwert Kraft [N] | Durchstoß-kraft [N] | Höchstwert Energie [J] | Durchstoß-energie [J] | Gesamt-energie [J] |
|---|---|---|---|---|---|
| e-lignin 21 | 92 | 45 | 0,07 | 0,07 | 0,09 |
| e-lignin 24 | 110 | 54 | 0,16 | 0,18 | 0,35 |

Die Wasseraufnahme wurde wie bei den Bohrunterlagen zuvor auch mit Hilfe der Formel für die Dickenquellung berechnet. Dafür sind die Masse der Ausgangsprobe ($m_1$), sowie die Masse der Probe nach dem Versuch ($m_2$) notwendig. Nach 24 h in destilliertem Wasser bei 23 °C zeigten die extrudierten Folien aus e-lignin 21 und e-lignin 24 beide jeweils nur eine minimale Dickenquellung von 0,5%. Damit liegen die Folien in einem guten Bereich, um für den Einsatz als Substratmaterial in Frage zu kommen.

Die Abbildung 135 und Abbildung 136 zeigen die optischen Eigenschaften der Oberflächen der extrudierten Folien aus e-lignin 21 und e-lignin 24 bei je 100-facher Vergrößerung. Die Oberflächengüte der Ober- und Unterseite ist aufgrund der Vorzugsrichtung der Breitschlitzdüse und des Kalanders bei mikroskopischer Betrachtung leicht unterschiedlich. Insbesondere bei e-lignin 24 zeichnen sich auf der oberen Folienseite die Glasfasern deutlich an der Oberfläche ab. Aber auch die Additive (Füllstoffe) in e-lignin 21 sind an der Oberfläche sichtbar. Dies wird von der subjektiven Wahrnehmung (Haptik) unterstützt, dass die aus e-lignin 21 und e-lignin 24 extrudierten Folien eine rauere und eine glattere Seite besitzen.

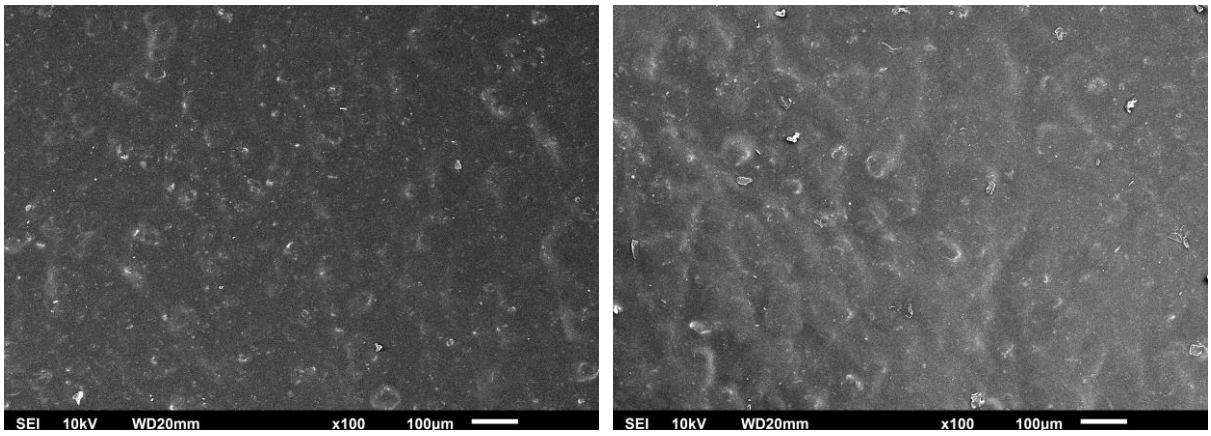



**Abbildung 135: REM-Aufnahmen der Oberfläche der extrudierten Folie aus e-lignin 21 (x100), links: obere Folienseite, rechts: untere Folienseite**

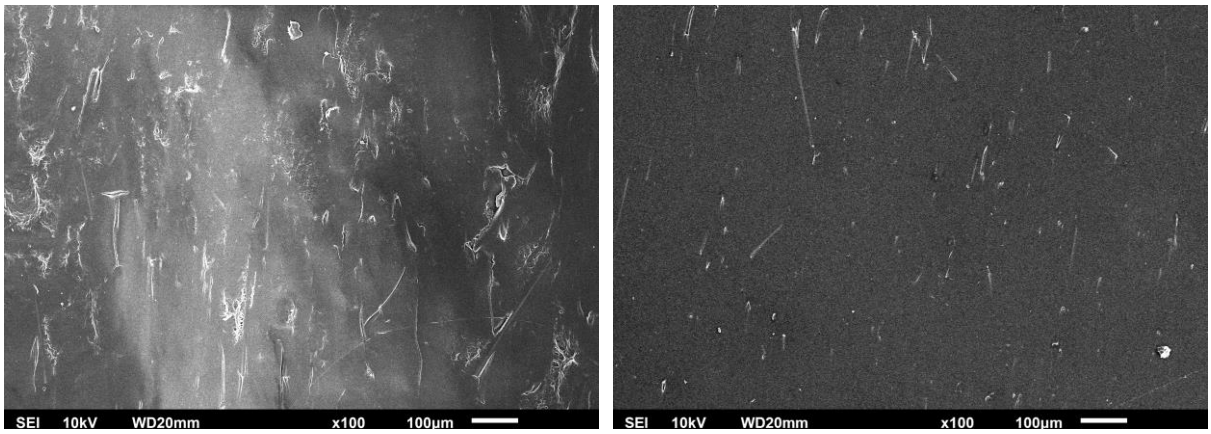



**Abbildung 136: REM-Aufnahmen der Oberfläche der extrudierten Folie aus e-lignin 24 (x100), links: obere Folienseite, rechts: untere Folienseite**

Betrachtet man die REM-Aufnahmen der Bruchflächen (Abbildung 137) der Folien bei beispielhaft 500-facher Vergrößerung, stellt man beim e-lignin 21 eine relativ gleichmäßige Strukturverteilung von Biopolymermatrix und eingebetteten Füllstoffen (30% Additive) fest. Beim e-lignin 24 ist im Vergleich dazu eine erwartungsgemäß klare Vorzugsrichtung der Glasfasern in Extrusionsrichtung erkennbar. Zudem wird deutlich, dass es sich bei den verarbeiteten Glasfasern zwar um sogenannte Kurzfasern handelt, diese aber im Vergleich zu den Ligninpartikeln relativ groß und lang sind. Weiterhin sind die Fasern auch gut in der Matrix eingebettet, d. h. dass die Matrix die Fasern räumlich fixiert und die Lasteinleitung und Lastausleitung ermöglicht. Die zuvor diskutierten guten mechanischen Eigenschaften von e-lignin 24 bestätigen dies.

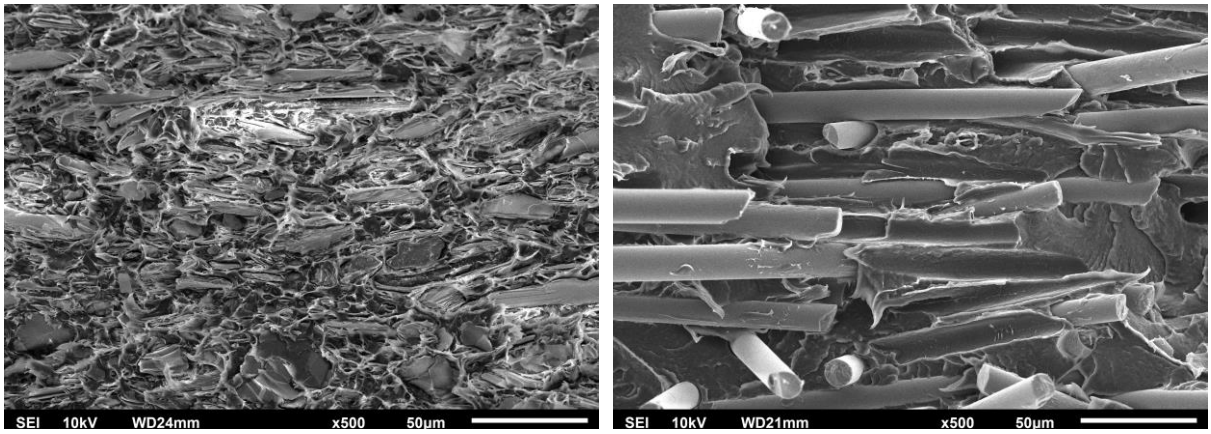



**Abbildung 137: REM-Aufnahmen der Bruchflächen der extrudierten Folien aus e-lignin 21 (links) und e-lignin 24 (rechts) (x500)**

Abbildung 138 zeigt die Ergebnisse der TMA-Messungen zur Bestimmung des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von e-lignin 21 (T = 25 °C – 120 °C) und e-lignin 24 (T = 25 °C – 160 °C) in alle drei Raumrichtungen. „x“ beschreibt dabei die Extrusionsrichtung, „y“ bedeutet gegen die Extrusionsrichtung und „z“ ist die Dickenrichtung. Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient (CTE) von Kunststoffen ist etwa dreimal so groß wie der von Kupfer. Daher müssen im Normalfall die Polymere mit speziellen Füllstoffen hochgefüllt werden, um den CTE zu senken und damit eine unterschiedlich starke Ausdehnung der Materialien mit zunehmender Temperatur zu vermeiden. Sonst können sich z.B. die Leiterbahnen vom Substrat lösen. Da im Projekt der Schwerpunkt aber auf einem möglichst hohen Bioanteil im Material lag und nicht speziell auf der Reduktion des CTEs, und dadurch weder die Basispolymere noch Füllstoffe und Additive diesbezüglich ausgesucht wurden, ist der thermische Ausdehnungskoeffizient sowohl von e-lignin 21 als auch e-lignin 24 hoch (Abbildung 138). E-lignin 24 enthält 40% Glasfasern, die sich bei der Folienextrusion in Extrusionsrichtung (x) ausbilden. Der CTE liegt mit 22 ppm/K noch annähernd im Bereich von FR4 mit 16 ppm/K* in x-Richtung. Da außer Fasern aber keine sphärischen, plättchen- oder nadelförmigen Füllstoffe die Ausdehnung in y- und z-Richtung reduzieren, liegen die Werte mit 167 bzw. 204 ppm/K deutlich über dem x-CTE. Insbesondere der y-Wert ist deutlich zu hoch im Vergleich zum derzeit eingesetzten duroplastischen FR4 mit 16 ppm/K* (y) und 190 ppm/K* (z). Für e-lignin 21 liegt der CTE für alle drei Raumrichtungen in einem ähnlichen Bereich um 80 ppm/K, da die pulverförmigen Füllstoffe bei der Extrusion im Vergleich zu Fasern keine echte Vorzugsrichtung ausbilden. Die 30% Füllstoffe (Additive) sorgen aber dafür, dass der CTE insgesamt im Vergleich zum y- und z-CTE von e-lignin 24 gesenkt wird.

(* Quelle: Tabelle 1 im Projektantrag)

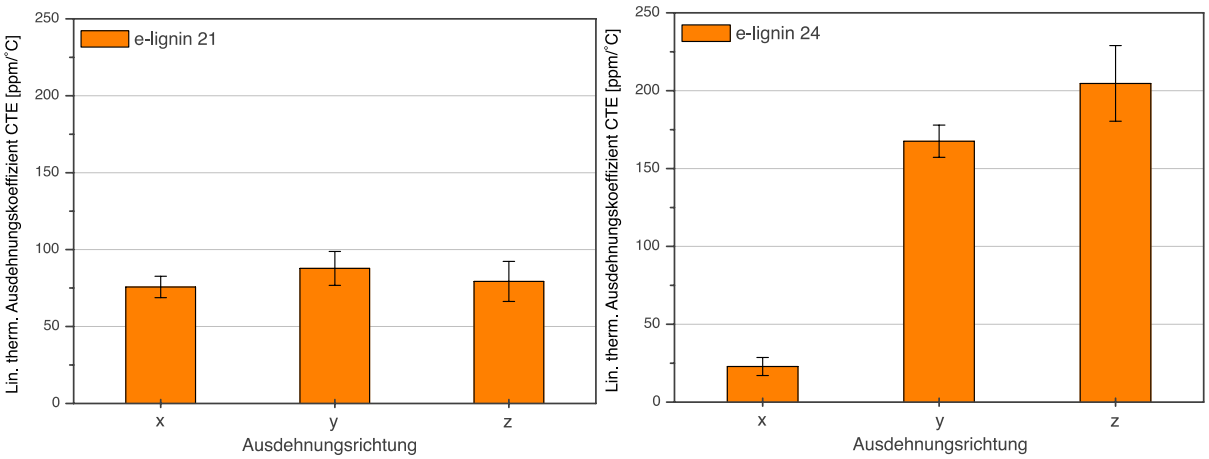



**Abbildung 138: Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient (CTE) von e-lignin 21 (links) und e-lignin 24 (rechts) in alle drei Raumrichtungen**

Kunststoffe verhalten sich nicht alle ähnlich, wenn sie als Dielektrikum einem elektromagnetischen Feld ausgesetzt werden. Durch die Messung der dielektrischen Eigenschaften kann bestimmt werden, ob sich die Materialien als Leiterplattensubstrate eignen. Die dielektrische Konstante eines Substratmaterials beeinflusst hauptsächlich die Geschwindigkeit, mit der elektrische Signale ausgetauscht werden. Der Verlustfaktor gibt an, wieviel dieser Signale verloren gehen. Die Ergebnisse der Messungen der dielektrischen Eigenschaften von e-lignin 21 und e-lignin 24 sowie dem Referenzmaterial FR4 sind in Tabelle 34 zusammengefasst. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur und in einem Frequenzbereich von 1 MHz bis 3 GHz durchgeführt. Ein Vergleich der Dielektrizitätskonstanten der Materialien bei 1 GHz zeigt, dass e-lignin 21 etwas bessere Werte, e-lignin 24 aber schlechtere Werte aufweist als das Referenzmaterial FR 4. Auch der Verlustfaktor bei 10 MHz von e-lignin 21 ist um eine Potenz besser als bei den anderen Materialien. Es gehen also durch den hohen Anteil von Glasfasern in FR 4 und e-lignin 24 mehr Signale verloren als bei e-lignin 21. Bei hohen Frequenzen ist der Hüpfprozess der Dipole aufgrund der Trägheit der Dipolmoleküle eingeschränkt, so dass der Verlustfaktor von 10 MHz zu 1 GHz leicht abnimmt.

**Tabelle 34: Ergebnisse der dielektrischen Messungen**

| | Dielektrizitätskonstante $\epsilon$ [-] bei 1 GHz | Verlustfaktor tan $\delta$ [-] bei 10 MHz | Verlustfaktor tan $\delta$ [-] bei 1 GHz |
|---|---|---|---|
| Standard-FR4* | 3,9 | 0,0200 | 0,0190 |
| e-lignin 21 | 3,2 | 0,0028 | 0,0027 |
| e-lignin 24 | 4,9 | 0,0170 | 0,0129 |

*Datenblatt Isola (IS410)

Im Rahmen von AP 7 wurden auch Tests zur Kupferkaschierung von e-lignin 24 durchgeführt. E-lignin 21 zeigte zwar bessere elektrische Eigenschaften, aufgrund der deutlich schlechteren thermischen und mechanischen Eigenschaften musste es als potentielles Substratmaterial für Leiterplatten aber ausgeschlossen werden. Daher wurden damit auch keine Kaschierversuche mehr durchgeführt.

Die Kaschierung erfolgte in der Presse, die auch zur Herstellung der Bohrunterlagen genutzt wurde. Zur Laminierung wurde zunächst ein so genanntes Pressbuch aufgebaut. Der Aufbau des Pressbuchs dient der Integration von Druckausgleichsmatten zur gleichmäßigen Verteilung des Pressdrucks auf die Substratoberflächen. Als Pressausgleichsmatten wurden glasfaserverstärkte PTFE-Folien verwendet. Die Substrate wurden zunächst beidseitig mit Kupferfolie, dann mit den Pressausgleichsmatten bedeckt. Abschließend wurden Edelstahlplatten auf die Pressausgleichsmatten gelegt. Dieser Pressaufbau wurde dann zwischen 2 dicken Stahlplatten positioniert. Die Stahlplatten dienen der homogenen Temperaturverteilung über die Pressbuchoberfläche. In verschiedenen Vorversuchen wurden die

notwendigen Einstellungen ermittelt. So wurde das Pressbuch zunächst beidseitig bei geringem Druck von 30 bar für 35 min bei 195 °C vorgewärmt, so dass sich über die gesamte Dicke und Fläche des Pressbuches die gleiche Temperatur einstellen konnte. Anschließend wurde für 15 Minuten ein Druck von 150 bar aufgebracht. Die kaschierten Muster wurden dann unter gleichbleibendem Druck auf 130 °C abgekühlt. Aufgrund der Tatsache, dass an das Pressbuch kein Vakuum angelegt werden konnte, war es nicht immer möglich, das Substratmaterial vollständig blasenfrei mit Kupfer zu kaschieren (Abbildung 139). Es mussten daher sehr viele Kaschierversuche durchgeführt werden, um einige blasenfrei kupferkaschierte Substratmaterialien an den Projektpartner KSG zur weiteren Verarbeitung weiterzuleiten. Aus diesem Grund wurden zusätzliche Laminierversuche in einer Vakuumpresse beim Projektpartner TU Berlin durchgeführt (siehe 6.3.3).

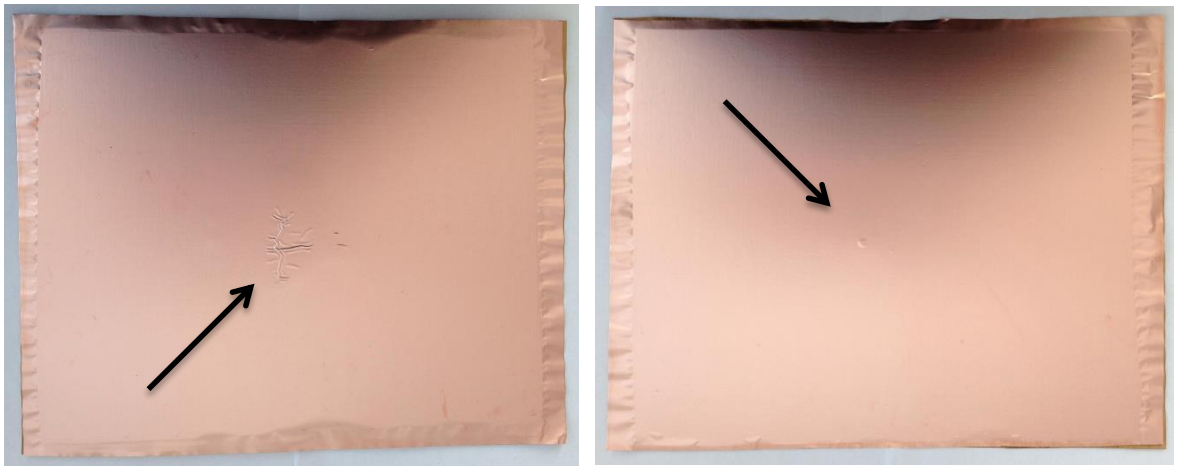


**Abbildung 139: Kupferkaschiertes Substratmaterial aus e-lignin 24 mit vereinzelten Lufteinschlüssen**

Um zu ermitteln, wie gut die Haftung zwischen Substratmaterial und Kupfer ist, wurden Peel-Tests durchgeführt. Die dadurch bestimmte Haftfestigkeit gibt an, welche Kraft pro Fläche benötigt wird, um die Kupferfolie in einem Winkel von 90 ° vom Substrat zu entfernen. Bei Leiterplatten gilt in der Regel eine Mindesthaftfestigkeit von 0,7 N/mm bei einer Kupferfoliendicke von 17 µm. Konventionelle Leiterplattensubstrate liegen im Bereich von 3 - 4 N/mm. Die ermittelte Haftfestigkeit zwischen Kupferfolie (17 µm) und Substrat aus e-lignin 24 erfüllt mit 1,1 N/mm damit die Mindesthaftfestigkeit und ist für den Einsatz in Leiterplatten geeignet. Mit zunehmender Temperatur und damit Erweichung des thermoplastischen Substratmaterials nimmt die Haftung allerdings erwartungsgemäß stark ab. Die Werte der konventionellen Materialien wie FR4 werden somit nicht erreicht. Dabei muss aber berücksichtigt werden, dass die Kupferfolie und das Substrat aus e-lignin 24 ohne Kleber verpresst wurden und das Verhalten eines Thermoplasten, insbesondere bei höheren Temperaturen, mit einem Duroplasten nicht vergleichbar ist.

**Zusammenfassung**

Zur Herstellung von extrudierten Folien als Substratmaterial für Leiterplatten wurden zunächst eine Reihe von Vorversuchen durchgeführt, um die optimalen Prozessparameter beim Zusammenspiel von Extruder, Breitschlitzdüse und Kalander zu finden. Nach erfolgreichem Abschluss der Tests konnten u. a. am Ende die hier betrachteten Materialien e-lignin 21 und e-lignin 24 im Extrusionsprozess zu durchschnittlich 0,6 mm dicken Folien verarbeitet werden. Die Verarbeitungstemperaturen (Temperaturprofile) im Extruder lagen für e-lignin 21 bei 200-215 °C und für e-lignin 24 bei 230-250 °C. Bei den folgenden Untersuchungen zeigte sich im Zugversuch, dass e-lignin 24 aufgrund des Glasfaseranteils von 40% mit 8750 MPa einen höheren E-Modul und damit eine höhere Steifigkeit aufweist als e-lignin 21 mit 7090 MPa. Der gleiche Trend zeigte sich bei den Durchschlagtests. Bei den Versuchen zur Feuchtigkeitsaufnahme konnte kein Unterschied zwischen den Folien aus e-lignin 21 und e-lignin 24 festgestellt werden. Sie lag jeweils bei nur 0,5%. Weiterhin zeigten TMA-Messungen, dass der Glasfaseranteil von 40% in e-lignin 24 mit 22 ppm/K zu einem noch akzeptablen CTE (linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient) in Extrusionsrichtung (x) führt im Vergleich zum Standard-FR4 (16

ppm/K). In den anderen Raumrichtungen waren die Ergebnisse deutlich schlechter. Für e-lignin 21 lag der CTE in x-, y- und z-Richtung in einem ähnlichen Bereich, da sich bei der Extrusion des Materials keine spezielle Vorzugsrichtung(en) der Füllstoffe ergeben konnten. Allerdings führten die Füllstoffe (= 30% Additive) insgesamt dazu, den CTE von e-lignin 21 im Vergleich zum y- und z-CTE von e-lignin 24 zu reduzieren. Ein Vergleich der ermittelten dielektrischen Eigenschaften der Ligninmaterialien zeigte im Vergleich zum Standard-FR4 insgesamt bessere Werte für e-lignin 21, aber eine deutlich schlechtere dielektrische Konstante für e-lignin 24.

Nach Betrachtung der Gesamtheit der Ergebnisse kam am Ende nur das faserverstärkte e-lignin 24 als Substratmaterial für Leiterplatten in Frage. E-lignin 21 ist, genau wie die hier nicht diskutierten Materialien, aufgrund seiner Zusammensetzung und den damit einhergehenden mechanischen und thermischen Eigenschaften für eine Verarbeitung in einer Leiterplatte nicht geeignet. Das Substratmaterial aus e-lignin 24 wurde im Pressprozess mit Kupfer beschichtet. Peel-Tests bei Raumtemperatur ergaben eine Haftfestigkeit von 1,1 N/mm. Je höher die Temperatur steigt, desto schlechter wird aber die Haftung.

Insgesamt hätte ein deutlich höherer Füllstoffanteil oder ein Wechsel des Basispolymers zu einem temperaturstabileren Polymer eine deutliche Eigenschafts-verbesserung des Materials bewirkt. Aufgrund des grundsätzlichen Anspruches im gesamten Projekt wenigstens einen Bioanteil von 50% im kupferkaschierten Substrat zu erreichen, waren die Möglichkeiten zur weiteren Modifikation von Materialien stark begrenzt. Trotzdem konnte das Substratmaterial aus e-lignin 24 in einem nicht-automatisierten Prozess in einer funktionsfähigen Demonstrator-leiterplatte eingesetzt werden (siehe Ausführungen der Projektpartner).

### 6.1.2 Herstellung aus Substraten aus chemisch modifizierten Ligninkomponenten

#### 6.1.2.1 Das Matrixpolymer

Um die Polymerblends mit einem möglichst hohen Anteil an bio-basierten Komponenten auszustatten, sind die ersten Untersuchungen mit PA11 durchgeführt worden. Das Monomer (ω-Aminoundekansäure) lässt sich aus Rizinusöl durch die in Abbildung 140 gezeigten Reaktionen gewinnen, das Polymer ist kommerziell verfügbar. Das Öl wird wiederum aus dem Samen des tropischen Wunderbaums (Ricinus communis) isoliert (s. Abbildung 141).

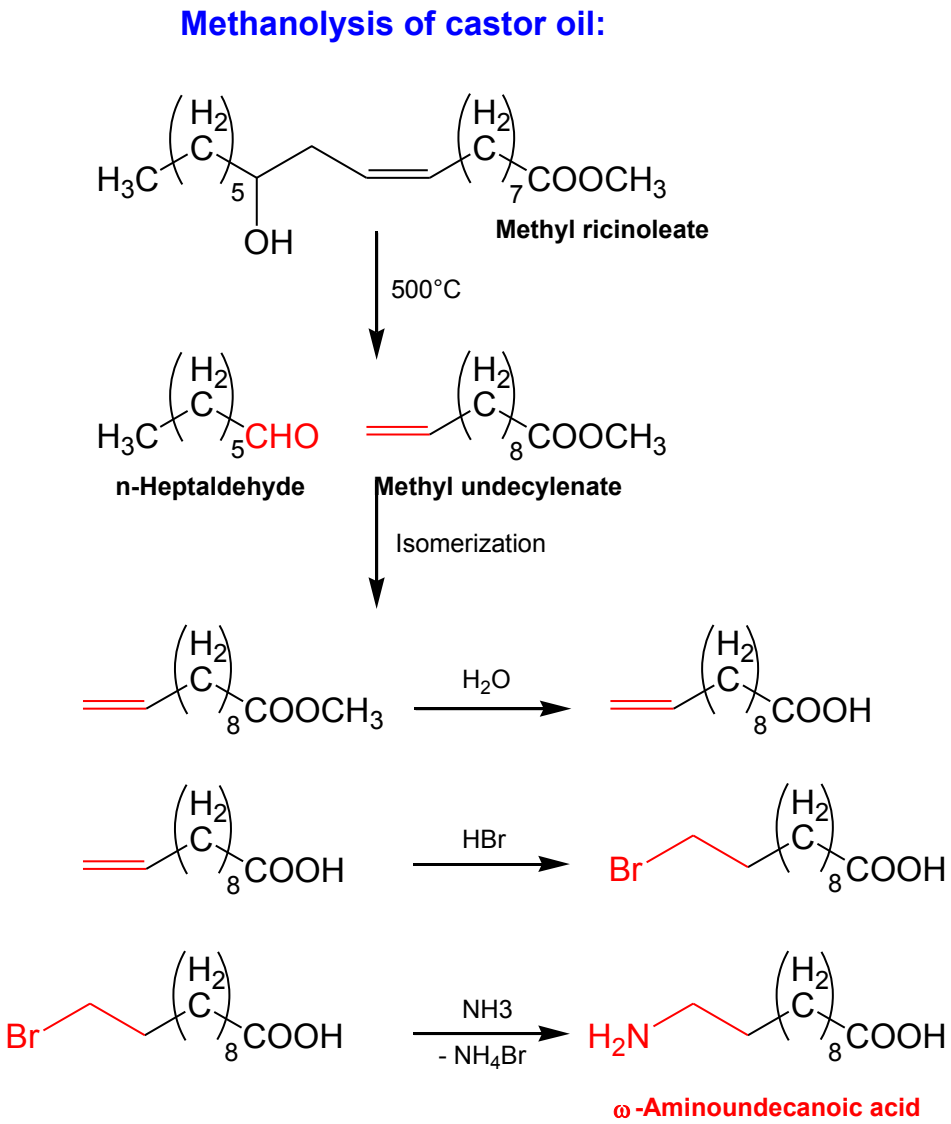



**Abbildung 140: Herstellung von PA11 aus Rizinusöl**

**Abbildung 141: Bild des tropischen Wunderbaums und seinen Samen (Ricinus communis)[1]**

Die Produktion findet fast ausschließlich in Indien und Brasilien statt. Polyamide weisen im Vergleich zu anderen Heterokettenpolymeren wie beispielsweise Polyestern eine gute Resistenz gegenüber chemischen Einflüssen auf, die durch Lignin und seine Spaltprodukte zu erwarten sind. PA11 ist außerdem aufgrund seiner Methylenkette im Vergleich zu PA6 oder PA66 deutlich hydrophober, was die Aufnahme von Feuchtigkeit entsprechend reduziert; die thermische Belastbarkeit ist jedoch geringer. Eine Verarbeitungstemperatur von etwa 200°C kommt der Stabilität von Lignin jedoch entscheidend entgegen.

Zusätzlich erfolgten auch Untersuchungen mit PA6 und TPU als Blendmatrix. Allerdings birgt die jeweils höhere Verarbeitungstemperatur die Gefahr thermischer Degradation von Lignin in sich. Damit geht eine wesentliche Verschlechterung im Eigenschaftsprofil der Blends einher.

### 6.1.2.2 Lignin-Blends

#### Herstellung der Blends

Die Herstellung der Proben erfolgte im Rahmen dieser Versuchsreihen prinzipiell durch Kneten mit technischem Equipment der Firma „Brabender“ (s. Abbildung 142). Die beiden Knetelemente arbeiten disrotatorisch, die Knetkammer ist durch ein effektives Volumen von ca. 300 ml gekennzeichnet. Die Verarbeitungstemperatur lag für alle Blends bei 200°C und damit deutlich unter den Zersetzungstemperaturen der Lignine und Ligninacetate (s. Tabelle 9 und Tabelle 11). Es wurden PA11-Blends mit 10, 20, 30, 40 und 50% Lignin L sowie dem Ligninacetat L_Ac hergestellt, außerdem auch Polymermischungen mit 40% L(Ex) und L(Ex)_Ac sowie L(Re) und L(Re)_Ac. Die Zugabe der Lignine und Ligninacetate erfolgte direkt in das zuvor aufgeschmolzene PA11 unter Inertgas Atmosphäre; die Knetdauer betrug exakt 5 Minuten. Das auf Raumtemperatur gekühlte Knetgut ließ sich im Anschluss zu einem rieselfähigen Granulat mahlen (s.

[1] Quelle: http://en.wikipedia.org/wiki/Castor_oil (letzter Zugriff 4. März 2015)

Abbildung 143). Das so aufbereitete Rohmaterial wurde mit einer Haake Mini-Jet Spritzgusseinheit zu normgerechten Prüfstäben verarbeitet (s. Abbildung 144). Sowohl Schulterstäbe (ISO 3167) als auch Prüfkörper für Schlagfestigkeitsuntersuchungen (ISO 179) standen dadurch zur Verfügung (s. Abbildung 145).

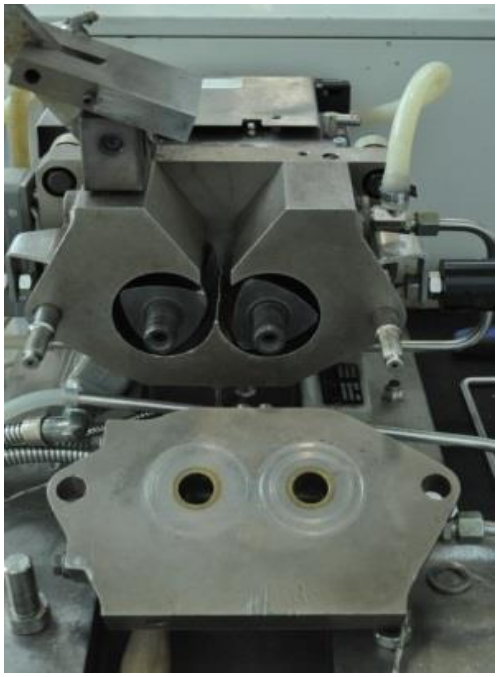


**Abbildung 142: Brabender-Kneter zur Herstellung der PA11/Lignin-Blends**

**Abbildung 143: Gemahlene Blends**

**Abbildung 144: Haake Mini-Jet zur Herstellung normgerechter Schulterstäbe mittels Spritzguss**

**Abbildung 145: Formprüfkörper**

**Vergleich zwischen Lignin L und Ligninacetat L_Ac**

**Ergebnisse mechanischer Untersuchungen**

Am Beispiel von Lignin L sowie dem sich davon ableitenden Acetat L_Ac sind PA11-Blends mit definierten Ligningehalten zwischen 0-50% hergestellt und charakterisiert worden.

Zugfestigkeitsuntersuchungen ergaben, dass bei Verwendung von Lignin L im Vergleich zum Acetat deutlich höhere Zugfestigkeiten möglich waren (s. Abbildung 146). Als Grund dafür gelten stärkere Wechselwirkungen zwischen Lignin L und PA11, die in erster Linie auf Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den phenolischen OH-Gruppen des Lignins und den Amid-Gruppen im PA11 zurückzuführen sind. Bei einem Ligningehalt von 40% lässt sich eine maximale Zugfestigkeit von 61 MPa nachweisen, eine Steigerung um 42% bezüglich PA11. Die Materialsteifigkeit, hier dargestellt durch den Elastizitätsmodul E, verbessert sich in beiden Fällen, wobei auch hier die Verwendung des Ligninsubstrates L im Bereich zwischen 10 und 50% zu den jeweils besseren Ergebnissen führte (s. Abbildung 147). Die kontinuierliche Verbesserung in den Kennwerten führt bei Gehalt von 50% Lignin L bzw. 50% Ligninacetat L_Ac zu Steigerungen auf 142% bzw. 129%.

Die deutliche Versteifung des Materials geht mit deutlichen Verlusten in der Bruchdehnung einher (s. Abbildung 148).

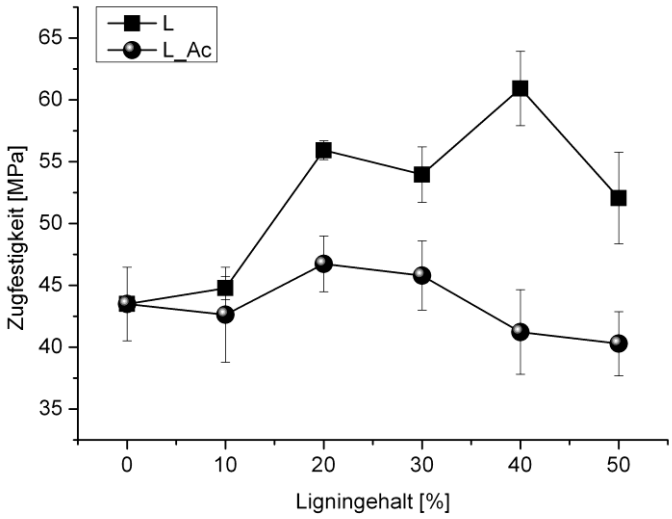



**Abbildung 146: Zugfestigkeiten von PA11-Blends, hergestellt mit unterschiedlichen Gehalten an L bzw. L_Ac**

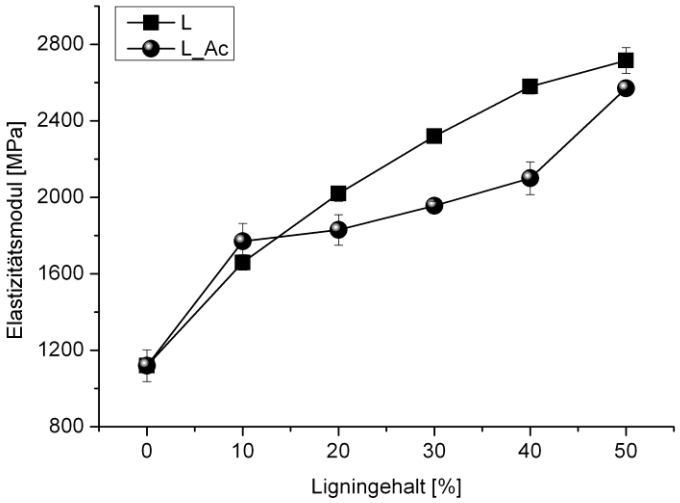



**Abbildung 147: Änderung des E-Moduls in Abhängigkeit der Anteile an Lignin L bzw. an Ligninacetat L_Ac**

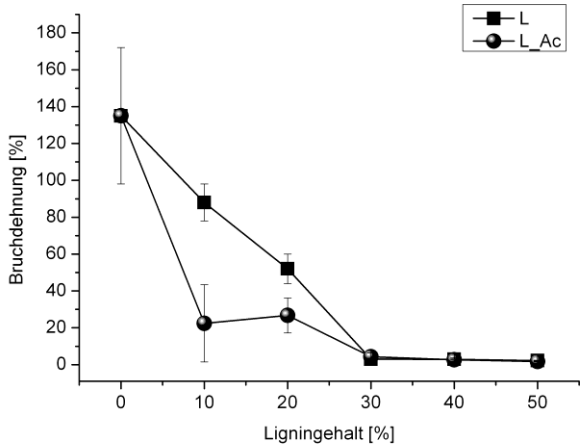
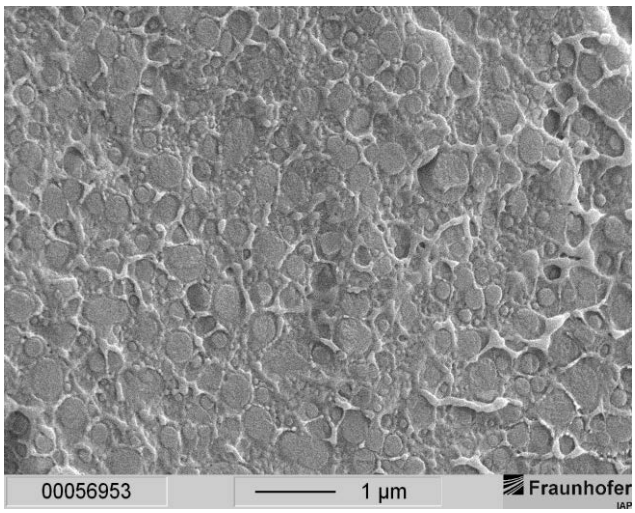



**Abbildung 148: Änderung der Bruchdehnung mit steigenden Gehalten an Lignin L oder Ligninacetat L_Ac**

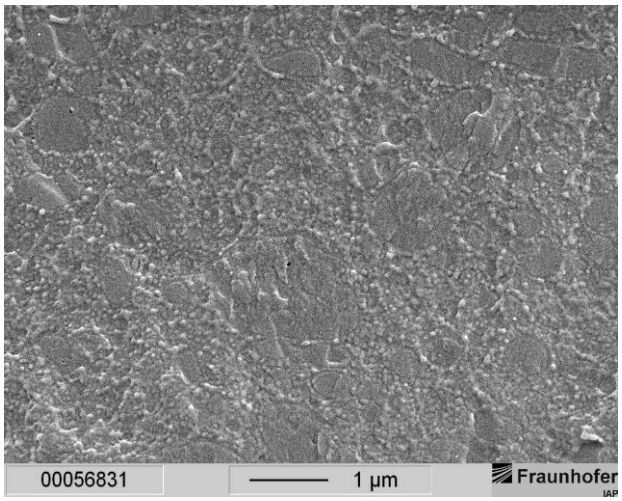
Die Daten gleichen sich im Rahmen der Messgenauigkeit ab Ligningehalten von 30% und höher an. Bei geringeren Ligninanteilen ist ein abweichendes Verhalten feststellbar. Dabei wird deutlich, dass das Lignin L dem PA11-Blend ein höheres Maß an Elastizität verleiht. Dieser Effekt kann nach jetzigem Erkenntnisstand auf besondere Wechselwirkungen zwischen den niedermolekularen Ligninfraktionen L(Ex), die ja im Lignin L enthalten sind, und der Matrix PA11 zurückgeführt werden.

### Untersuchungen zur Morphologie ausgewählter Blends, hergestellt mit Lignin L bzw. dem Acetat L_Ac

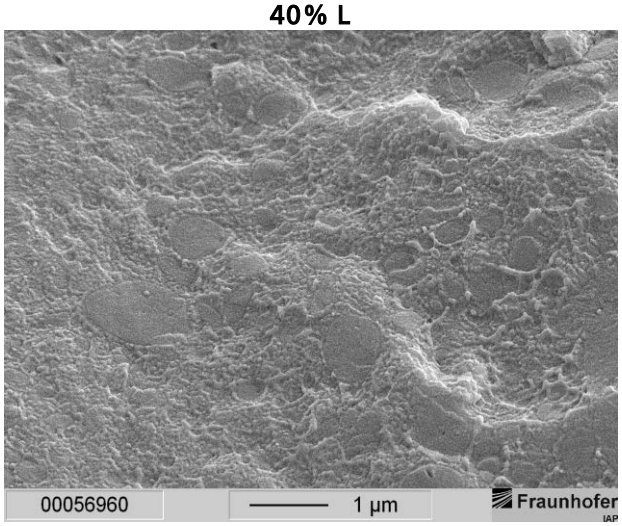
Die Charakterisierung der Blendmorphologie gelang mittels REM-Untersuchungen. Abbildung 149 zeigt drei ausgewählte Aufnahmen von Blends, hergestellt mit 30%, 40% oder 50% des Lignins L.




**30% L**




**40% L**




**50% L**

**Abbildung 149: REM-Aufnahmen von PA11-Lignin-Blends, hergestellt mit verschiedenen Gehalten an L (30%, 40%, 50%)**

Es fällt auf, dass sich bei allen drei Proben das Lignin in Gestalt sphärisch oder elliptisch strukturierter Partikel nachweisen lässt. Eine thermoplastische Verformung des Lignins während der Verarbeitung gilt als wahrscheinlich, da die Knettemperatur mit 200°C deutlich über der Glasübergangstemperatur von Lignin L (153°C) liegt. Außerdem ist die Mischbarkeit zwischen PA11 und Lignin L offensichtlich nicht sehr ausgeprägt, da sonst keine oder zumindest viel weniger Ligninpartikel zu beobachten sein sollten.

Des Weiteren fallen intensive Wechselwirkungen zwischen den Partikeloberflächen sowie der PA11-Matrix auf; sie gelingen ohne Haftvermittler. Diese Ergebnisse lassen sich ebenfalls als Auswirkungen von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den OH-Gruppen des Lignins sowie den Amid-Funktionen der PA11-Matrix interpretieren.

Auf der Grundlage von Untersuchungen zu den geometrischen Abmessungen der Lignindomänen ließen sich Partikelgrößenverteilungen erstellen; Abbildung 150 fasst die Resultate zusammen.

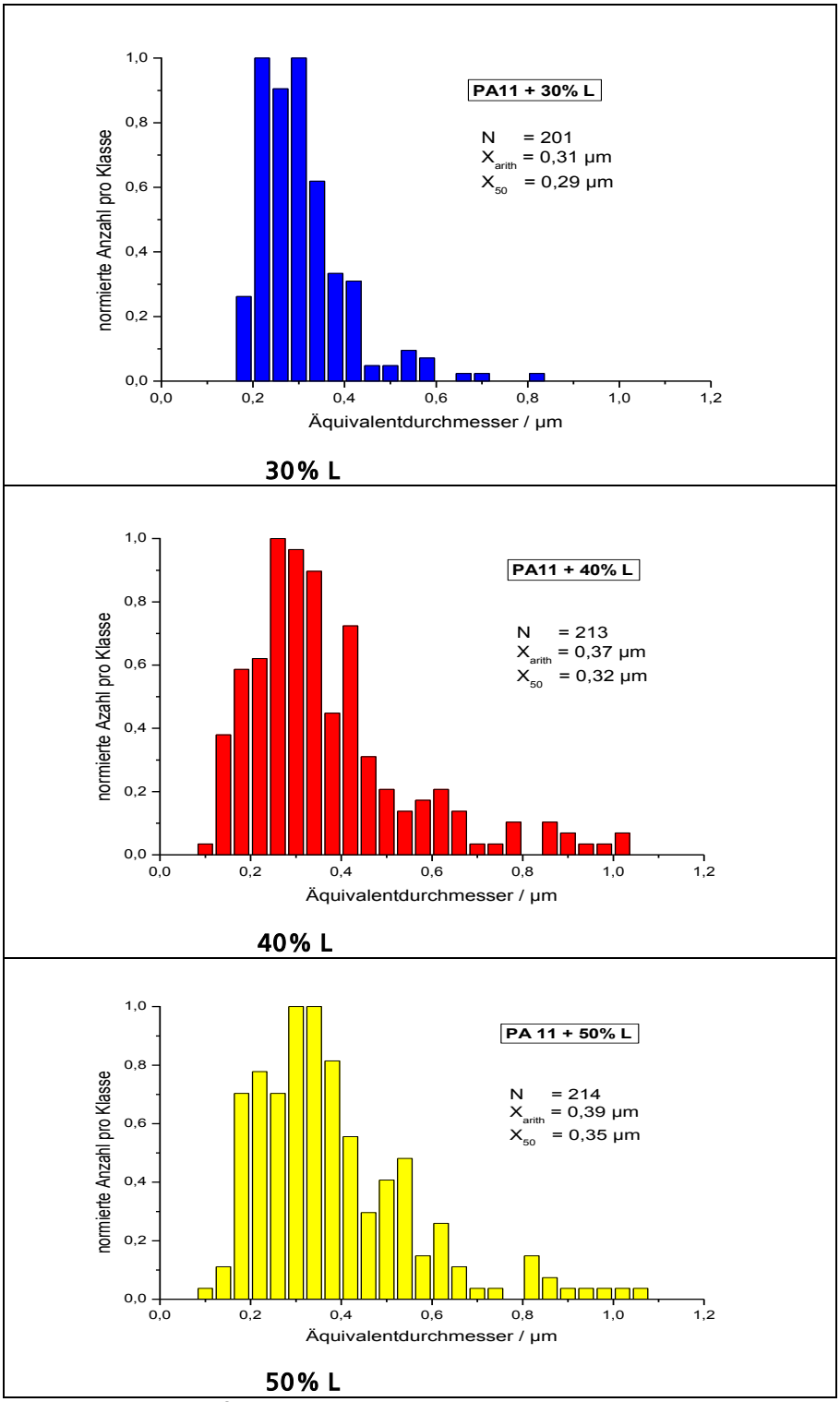



**Abbildung 150: Größenverteilungen der in den Blends enthaltenen Lignindomänen, Ligningehalte: 30%, 40% oder 50% (Lignin L)**

Generell gilt, dass die Partikeldurchmesser deutlich im Submikrobereich einzuordnen sind. Die Hauptfraktionen weisen dabei Partikeldurchmesser zwischen etwa 200 – 600 nm auf. Mit steigendem Ligningehalt der Proben nimmt die Anzahl der Partikel in diesem Bereich zu, außerdem treten vergleichsweise geringere Mengen an größeren Partikeln auf. Insgesamt ist so eine marginale Zunahme der mittleren Teilchengröße mit steigendem Ligningehalt der Blends feststellbar.

Bei Verwendung des Ligninacetates L_Ac zur Herstellung von PA11-Blends sind ebenfalls sphärisch strukturierte Lignindomänen gebildet worden (s. Abbildung 151).

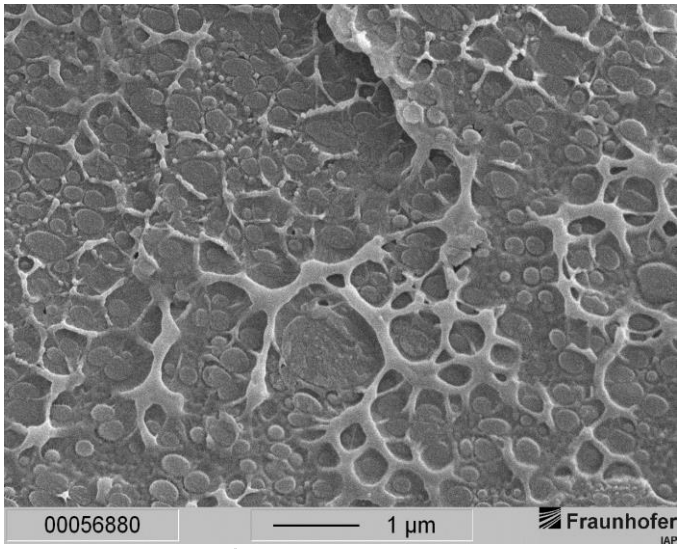



**Abbildung 151: REM-Aufnahmen von PA11-Blends, hergestellt mit 40% des Ligninacetates L_Ac**

Die sphärisch, elliptischen Domänen des Ligninacetates verteilen sich ebenfalls homogen in der PA11-Matrix. Im Gegensatz zu den mit Lignin L geblendeten Proben zeigen sich an einigen Stellen leichte Vertiefungen im Bereich der Partikeloberflächen und der PA11-Matrix. Das spricht für die Vermutung, dass Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den freien OH-Gruppen des Lignins und den polaren Amid-Gruppen von PA11 gebildet werden. Wenn im Fall der Veresterung jedoch alle OH-Funktionen des Lignins blockiert sind, kann es nicht zu einer solchen Wechselwirkung kommen und die Interaktion zwischen den Blendphasen erfolgt lediglich in abgeschwächter Form.

**Ergebnisse thermoanalytischer Untersuchungen: DSC-Untersuchungen**

Bei den untersuchten PA11-Blends ist aufgefallen, dass es merkliche Differenzen zwischen den Kennwerten der jeweils ersten und zweiten DSC-Kurve gibt, was auf Unterschiede in der thermischen Vorgeschichte der Polymere zurückzuführen ist. Der Kurvenverlauf des Schmelzpeaks bringt diese Eigenschaft am deutlichsten zum Ausdruck (s. Abbildung 152).

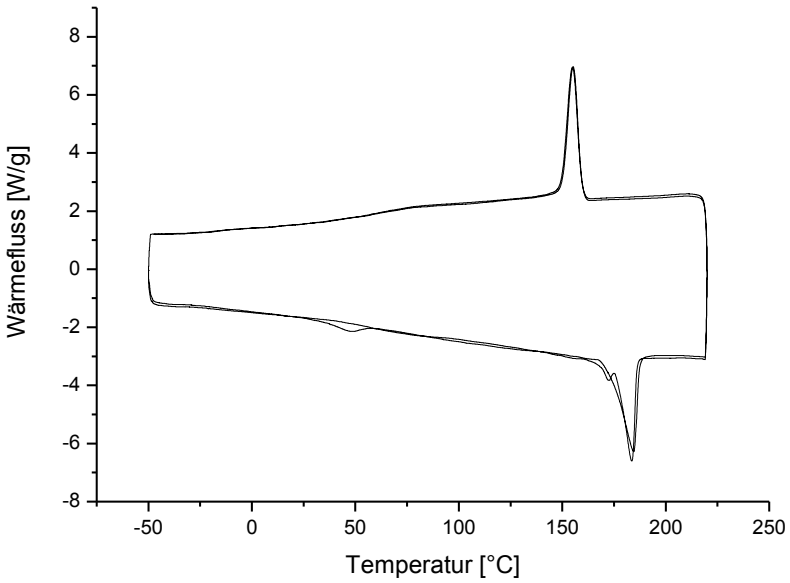



**Abbildung 152: DSC-Kurven des mit 40% Ligninsubstrat (L) gefüllten Blends, 1. und 2. Zyklus, r= 10 K/min**

Im zweiten Zyklus ist die Schmelzkurve durch einen Vorpeak gekennzeichnet, der auf stabile, trikline Kristallite zurückgeführt wird[1]. Im Gegensatz dazu stimmen die Kristallisationspeaks beider Kurven recht gut überein, was sich auch in den Kristallisationsenthalpien widerspiegelt. Anhand dieser Werte kann die Einflussnahme des Ligningehaltes verdeutlicht werden (s. Abbildung 153).

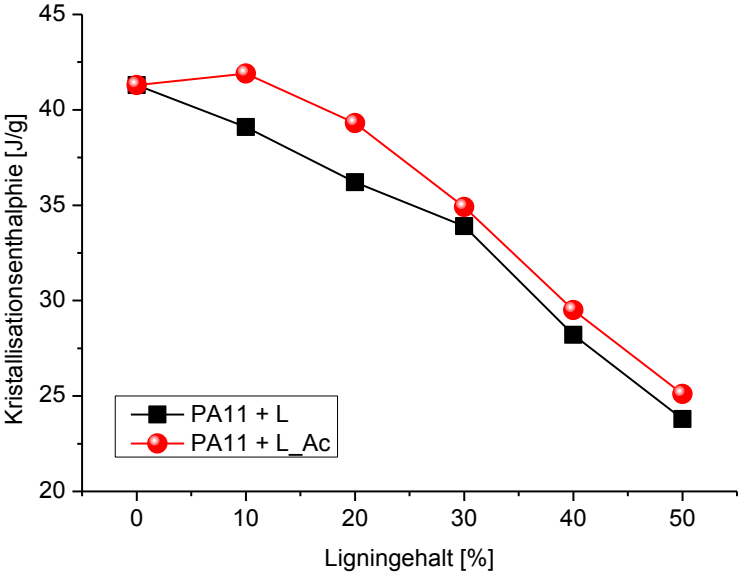



**Abbildung 153: Zusammenhang zwischen der Kristallisationsenthalpie und den Gehalten an Lignin L bzw. dessen Acetat L_Ac**

Die Enthalpiewerte nehmen nahezu linear mit steigendem Ligningehalt ab. Da Lignin selbst vollständig amorph ist, lässt sich dieser Effekt als eine Art Verdünnung der teilkristallinen Phasen in PA11 deuten.

[1] Roguet E, Tence-Girault S, Castagnet S, Grandidier JC, Hochstetter G. J Polym Sci. Polym Phys 2007;45:3046-59.

Außerdem zeigt sich, dass bei den mit Lignin L hergestellten Blends die Kristallisationsenthalpien geringfügig unter den Werten der mit L_Ac präparierten Proben liegen. Auch dieses Resultat lässt sich, abgesehen von kinetischen Effekten, auf unterschiedlich intensive Wechselwirkungen zwischen PA11 und Lignin L bzw. PA11 und dem Acetat L_Ac zurückführen. Da die phenolischen OH-Funktionen des Lignins aufgrund ihrer ausgeprägten Polarität mit den polaren Amidgruppen verstärkt durch Wasserstoffbrückenbindungen interagieren können, ist das Ausmaß an Wechselwirkungen zwischen den freien Amidgruppen untereinander weniger intensiv als das bei den Acetat enthaltenden Blends der Fall sein kann. Als Konsequenz würde sich dann eine verringerte Exothermie im Bereich des Kristallisationspeaks von PA11 zeigen. Die Wechselwirkungen zwischen den Ester- und Amidgruppen sind als weniger intensiv zu bewerten, was dann verstärkt zur Kristallisation von PA11 durch das Zusammenspiel der Amid-Gruppen untereinander führt.

**Ergebnisse thermoanalytischer Untersuchungen: TGA-Untersuchungen**

Lignin gilt im Vergleich zu PA11 als der thermisch weniger stabile Bestandteil der Blends. Abbildung 154 zeigt deshalb die TGA-Kurve der mit dem höchsten Ligningehalt (50%) hergestellten Probe.

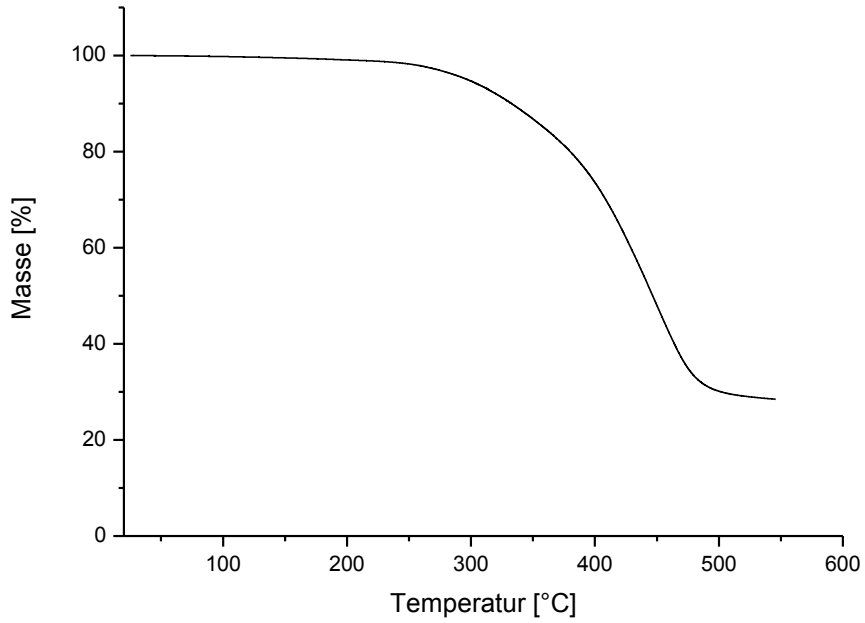



**Abbildung 154: TGA-Kurve des mit 50% Lignin L hergestellten Blends**

Der Masseverlust beginnt bei einer Temperatur von ca. 250°C. Das entspricht in etwa der Zersetzungstemperatur des Ligninsubstrates L, welche mit 266°C angegeben worden ist (s. Tabelle 9).

**Rheologische Untersuchungen**

Bedingt durch die unterschiedlichen Ligningehalte sowie die verschieden modifizierten Lignine sind auch Änderungen des Materialfließverhaltens im geschmolzenen Zustand der Blends zu erwarten. Rheologische Untersuchungen belegen durch die in Abbildung 155 gezeigte Kurvenschar zwei Effekte.

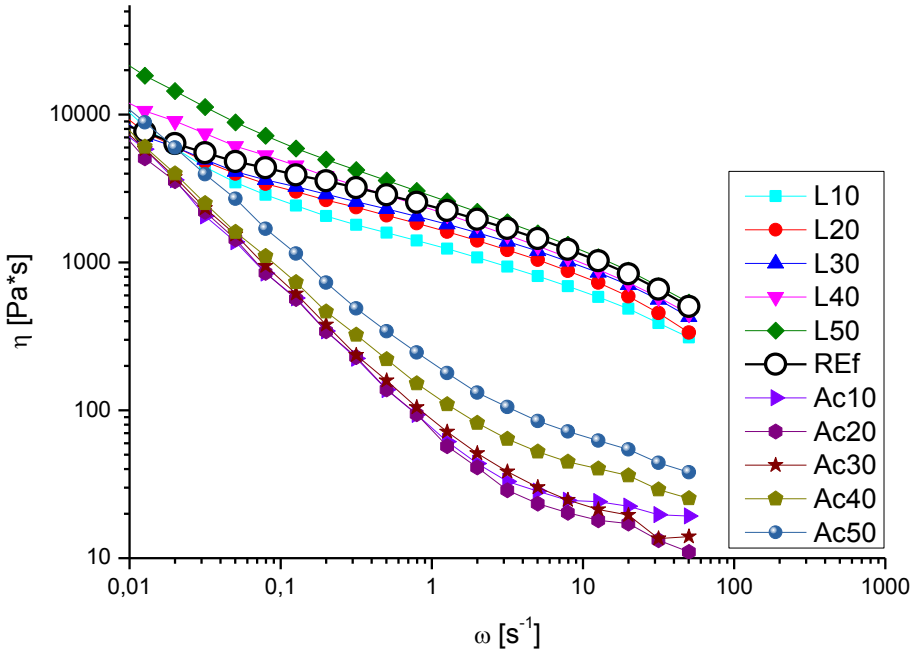



**Abbildung 155: Ergebnisse rheologischer Untersuchungen an PA11/L- bzw. PA11/L_Ac-Blends, Frequenz sweep, Platte-Platte, T= 200°C**

Die mit L_Ac hergestellten Blends weisen im Frequenzbereich zwischen etwa 0,1 und 100 Hz deutlich geringere Schmelzviskositäten auf als das bei den mit Lignin L geblendeten Proben der Fall ist. Die damit verbundene geringere Reibung lässt sich in erster Linie auf fehlende Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amidgruppen des PA11 und den veresterten phenolischen OH-Funktionen des Lignins zurückführen.

Diese experimentellen Resultate gelten als weiterer Hinweis für die Existenz der zuvor bereits mehrfach ins Feld geführten Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den phenolischen OH-Funktionen des Lignins sowie den polaren Amid-Bindungen.

Außerdem kann eine geringfügige Abstufung in den beiden Kurvenscharen der Blendgruppen PA11/L und PA11/L_Ac bezüglich des Ligningehaltes erkannt werden.

Allgemein gilt, abgesehen von teilweiser Kurvenüberlagerung, dass die mit steigenden Ligningehalten hergestellten Blends höhere Viskositätswerte aufweisen. Dieser Effekt ist bei den mit Lignin geblendeten Polyamiden schwächer ausgeprägt als bei den mit Ligninacetat hergestellten Proben. Die nivellierende Wirkung durch das Lignin L lässt sich in erster Linie ebenfalls auf die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zurückführen.

### PA11 geblendet mit L(Ex) und L(Re)

### Mechanische Charakterisierung

Durch die Untersuchungen mit dem Ligninsubstrat L zeigte sich, dass ein Ligningehalt von 40% zu einem Optimum in der Zugfestigkeit führte. Aus diesem Grund wurden die mit L(Ex) und L(Re) hergestellten Polymermischungen ebenfalls auf diesen Blend-Grad eingestellt. Die Verarbeitung konnte unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt werden; die Knettemperatur lag bei 200°C. Abbildung 156 präsentiert die wichtigsten Resultate der Zugfestigkeitsuntersuchungen an den Blends PA11/L(Ex) und PA11/L(Re), zusammen mit den Ergebnissen der Polymermischung PA11/L.

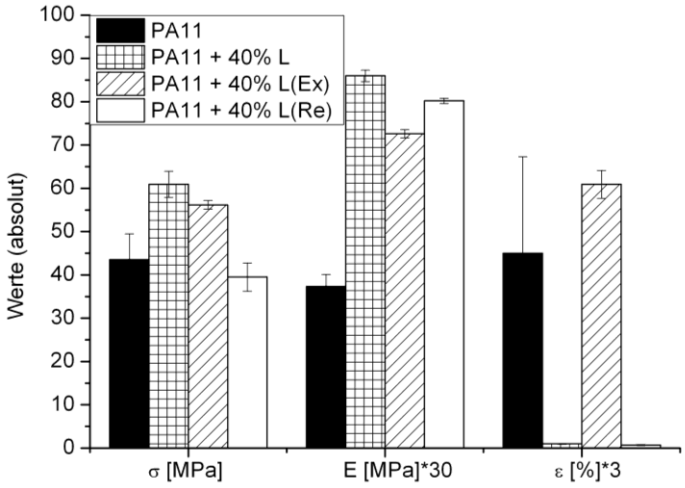
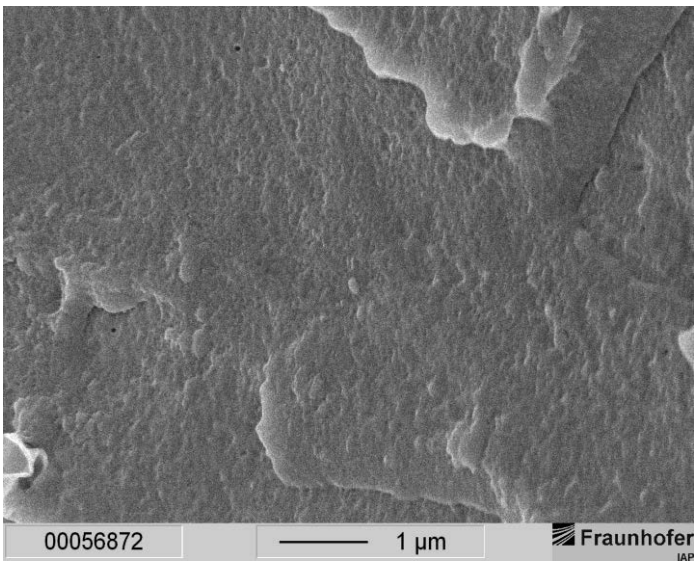
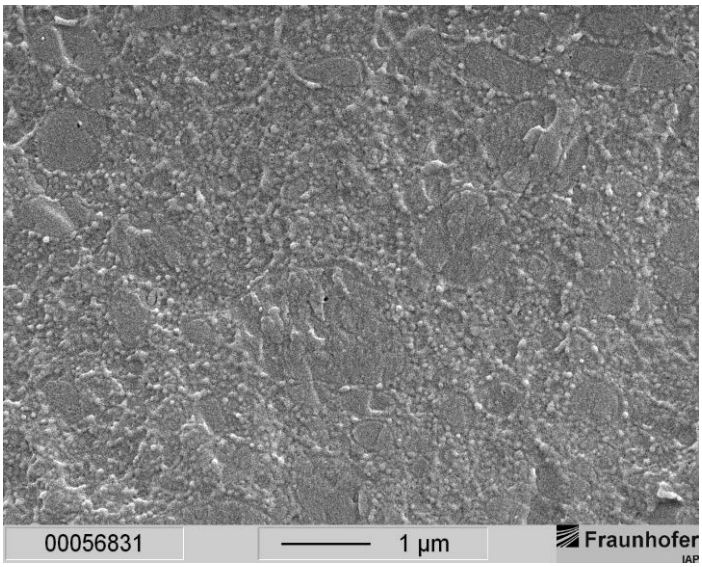



**Abbildung 156: Ausgewählte Ergebnisse mechanischer Untersuchungen an folgenden Polymermischungen: PA11/L(Ex), PA11/L, und PA11/L(Re); Ligningehalt: jeweils 40%**

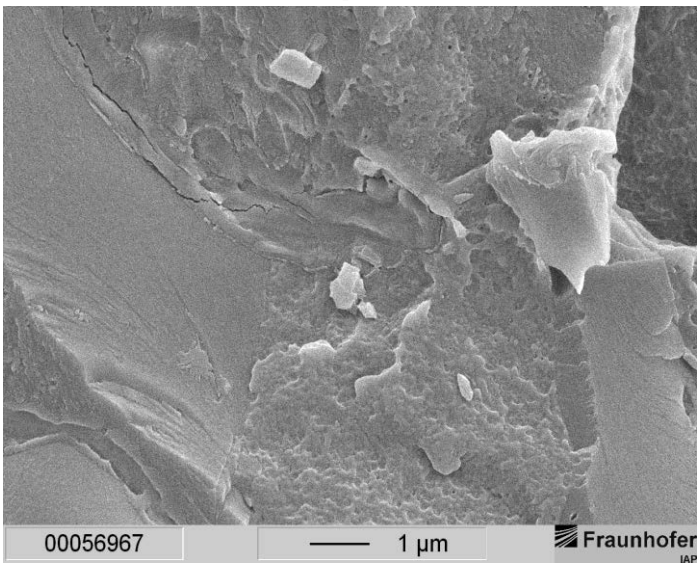
Neben dem Ligninsubstrat L verleiht auch der niedermolekulare Ligninextrakt den Blends eine verbesserte Zugfestigkeit. Die Steigerungsrate ist mit 30% etwas kleiner als die des Ligninsubstrates (42%). Lediglich das Resultat des hochmolekularen Lignins L(Re) entspricht dem Referenzwert. Die Materialsteifigkeit erfährt bei allen drei Blends deutliche Zuwächse, wobei folgende Reihenfolge gilt: L > L(Re) > L(Ex). Im Mittel lässt sich aus den Daten eine Verdopplung des Referenzwertes feststellen. Bei der Bruchdehnung weist die mit L(Ex) hergestellte Probe eine deutliche Abweichung auf. Es ist gelungen, den an sich sehr hohen Wert des Referenzmaterials PA11 von 135% auf 183% zu steigern. Als Erklärung dafür eignen sich morphologische Details. Anhand von REM-Untersuchungen konnten stark unterschiedliche Erscheinungsformen der Lignindomänen von L(Ex), L und L(Re) in der PA11-Matrix sichtbar gemacht werden (s. Abbildung 157).




A




B




C

**Abbildung 157: REM-Aufnahmen folgender Blends: PA11/L(Ex) (A), PA11/L (B) und PA11/L(Re) (C), Ligningehalt: jeweils 40%**

Die Verarbeitung des mit L(Re) gefüllten Blends führte nicht zu einer partikulären Ligninstruktur wie das bei den mit L hergestellten Proben der Fall ist. Als wesentlicher Grund dafür kann die vergleichsweise hohe Glasübergangstemperatur der hochmolekularen Ligninfraktion von 183°C genannt werden. In Bezug auf die Verarbeitungstemperatur von 200°C bedeutet dies lediglich eine Temperaturdifferenz von 17 K. Offensichtlich erweicht L(Re) unter diesen Bedingungen nicht, sodass die Bildung kleiner, sphärischer Partikel ausbleibt (s. Abbildung 157 C). Aus diesem Grund kann der niedermolekulare Ligninextrakt L(Ex) als inhärenter, intrinsischer Weichmacher in Bezug auf L(Re) angesehen werden. Nur in seiner Gegenwart führt die Verarbeitung des Ligninsubstrates L zu den sphärischen Ligninpartikeln (s. Abbildung 157 B). Die Glasübergangstemperatur von L(Ex) unterstützt durch den sehr kleinen Wert von 90°C diese Annahme.

Die REM-Aufnahmen des mit L(Ex) geblendeten PA11 zeigen im Gegensatz zu den anderen Abbildungen keine Lignindomänen. Es bieten sich zwei Erklärungen an. Ligninpartikel existieren, allerdings ist deren Größe unterhalb des REM-Auflösungsvermögens. Als Grenzfall ist vorstellbar, dass sich der niedermolekulare Ligninextrakt L(Ex) in der PA11-Matrix löst, was eine vollständige Mischbarkeit der beiden Polymere bedeuten würde. In diesem Falle könnte man dann von einem Übergang nicht mischbarer in mischbare Blends sprechen. Lichtmikroskopische Aufnahmen von Dünnschichtschnitten der PA11/L(Ex)-Probe sind durch einen bräunlichen Farbton gekennzeichnet; es sind auch keine größeren Ligninpartikel zu erkennen (s. Abbildung 158).

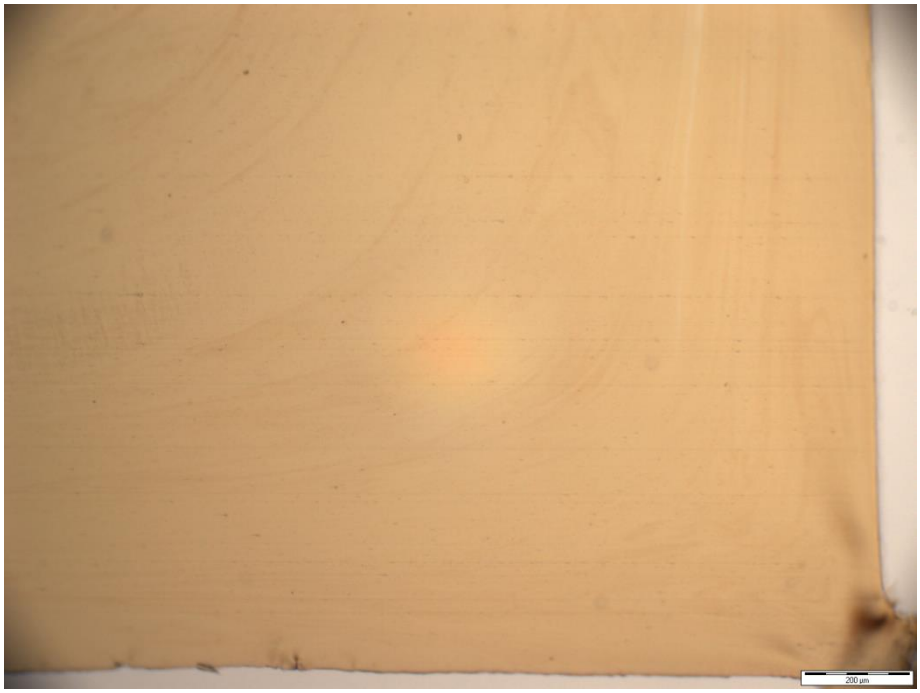



**Abbildung 158: Lichtmikroskopische Untersuchung an einem Dünnschnitt bestehend aus PA11/L(Ex), Ligningehalt: 40%**

Dieses Ergebnis stützt beide Versionen. Zur Klärung der Frage bietet die Festkörper NMR-Spektroskopie ($^{13}$C-CP-MAS) ein hohes Maß an Sensitivität, um Größenordnungen von Domänen in nichtmischbaren Blends bis zu einem Niveau von ~10 nm abzuschätzen. Das liegt deutlich unter den Grenzwerten welche mittels DSC (~25-30 nm) zugänglich sind.

### $^{13}$C-CP-MAS -Untersuchungen an PA11/L(Ex)-Blends

Bei den bisherigen Untersuchungen hat sich gezeigt, dass die Verwendung von PA11 in Kombination mit dem niedermolekularen Ligninextrakt L(Ex) zu Abweichungen in der Polymermorphologie führt. Es waren lediglich sehr wenig Lignindomänen in den Blends spektroskopisch zu erfassen. Detailliertere Informationen zur mittleren Partikelgröße der Lignindomänen liefert die $^{13}$C-CP-MAS NMR Spektroskopie. Der wesentliche Ansatz dieser Methode besteht in der Untersuchung von Spin-Gitter-Relaxationszeiten ($\tau_1$) der verschiedenen Phasen des Festkörpers. Aus diesem Grund müssen einzelne

Peaks eindeutig diesen Phasen zugeordnet werden können. Abbildung 159 zeigt die $^{13}$C-CP-MAS-Spektren der Einzelkomponenten (PA11 und L(Ex)) sowie das Spektrum des Blends, hergestellt mit einem Anteil von 40% L(Ex).

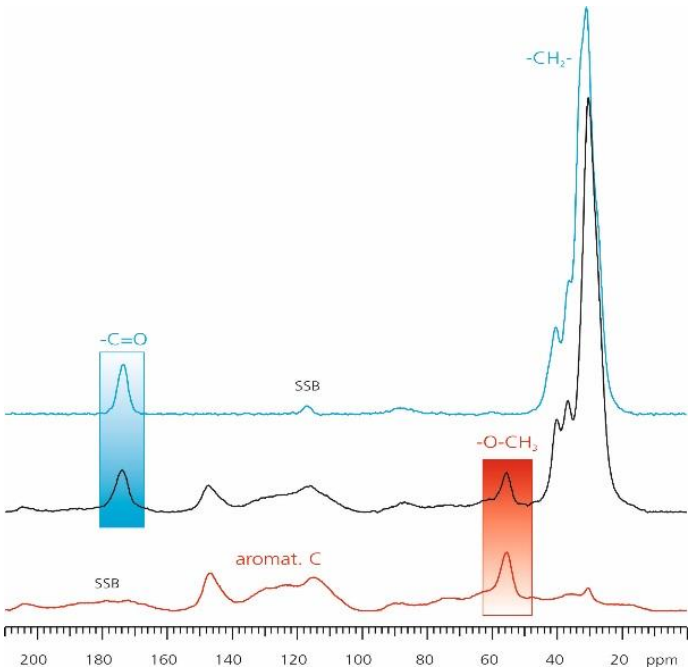



**Abbildung 159: 13C-CP-MAS-Spektren folgender Polymere: PA11 (blau), L(Ex) (rot), PA11/L(Ex) (schwarz)**

PA11 ist durch ein sehr stark ausgeprägtes Signal der aliphatischen Methylengruppen im Bereich zwischen 20 und 40 ppm gekennzeichnet; zusätzlich ist der CO-Peak der Amid-Gruppe bei ca. 175 ppm deutlich erkennbar. Lignin kann im Wesentlichen durch die Methoxy-Gruppe (58 ppm) identifiziert werden. Aber auch die Signale der aromatischen C-Atome geben sich im Bereich zwischen 110 und 160 ppm klar zu erkennen. Im Blend-Spektrum lassen sich alle diese Strukturelemente problemlos wiederfinden, für die Relaxationsuntersuchungen gelten die Methylen- und Methoxy-Signale als besonders geeignet. Die einzelnen Peak wurden separat nacheinander mit hochfrequenten Wechselfeldern stimuliert und das nach dem Ende des Einstrahlens einsetzende Relaxationsverhalten erfasst und mittels mathematischer Gleichungen ausgewertet. Als charakteristische Größe gilt die Relaxationszeit ($\tau$1). Abbildung 160 fasst die Ergebnisse zusammen.

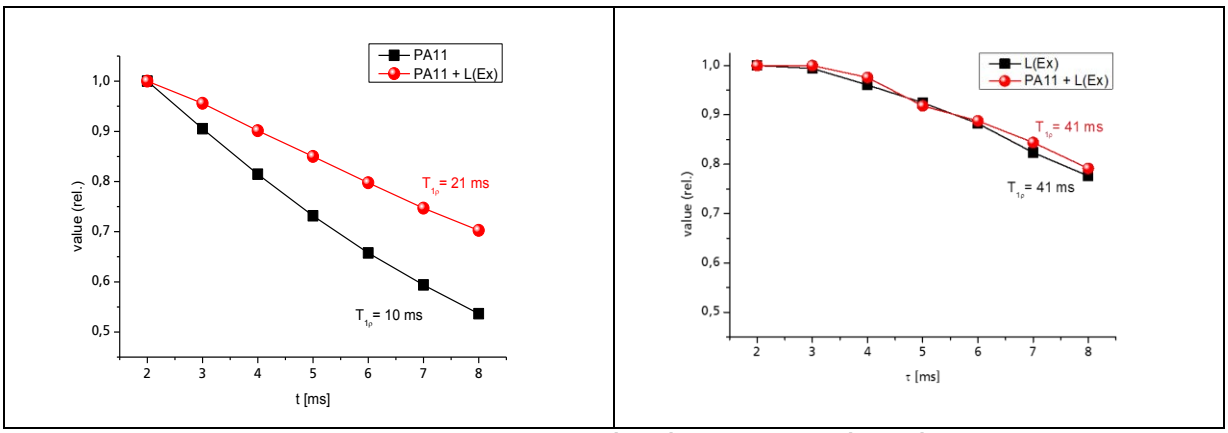



**Abbildung 160: Relaxationsverhalten der Methylen- (links) und Methoxy-(rechts) Peaks, von PA11 und Lignin (rein) sowie im Blend**

Es ist ein klarer Unterschied zwischen den beiden Signalen zu erkennen, was in erster Linie für das Vorhandensein unterschiedlicher Phasen spricht. Die Methylengruppen relaxieren im Blend langsamer ($\tau_1$= 21 ms), was auf stärkere Wechselwirkungen mit dem Lignin L(Ex) hinweist. Für reines Polyamid 11 gilt lediglich eine Relaxationszeit $\tau_1$ von 10 ms.

Dieses Verhalten ist nicht beobachtbar, wenn vergleichende Untersuchungen an den Methoxy-Gruppen des Lignins (rein) bzw. des Blends durchgeführt werden (siehe Abb. 24, rechts). Im Rahmen der Messgenauigkeit zeigen sich mit jeweils 41 ms übereinstimmende $\tau_1$-Werte. Dieses unterschiedliche Relaxationsverhalten spricht für inhomogene Bereiche im Blend, es muss folglich Lignin-basierte Domänen ≥ 10 nm geben. Da bei den DSC-Untersuchungen, wenn überhaupt, nur eine $T_g$-Stufe erscheint, lässt sich als obere Grenze für die Abmessungen der Lignindomänen eine Größenordnung von ca. 30 nm abschätzen. Insgesamt betrachtet sollten sich die Durchmesser der Lignindomänen dann im Mittel über einen Bereich von 10-30 nm erstrecken.

**PA11 geblendet mit L(Ex)_Ac, L_Ac und L(Re)_Ac**

**Ausgewählte Ergebnisse zur mechanischen Charakterisierung**

Die Veresterung aller drei Ligninfraktionen L(Ex), L und L(Re) zu ihren entsprechenden Acetaten hat einen nivellierenden Effekt auf die mechanischen Kennwerte der Blends zur Folge (s. Abbildung 161).

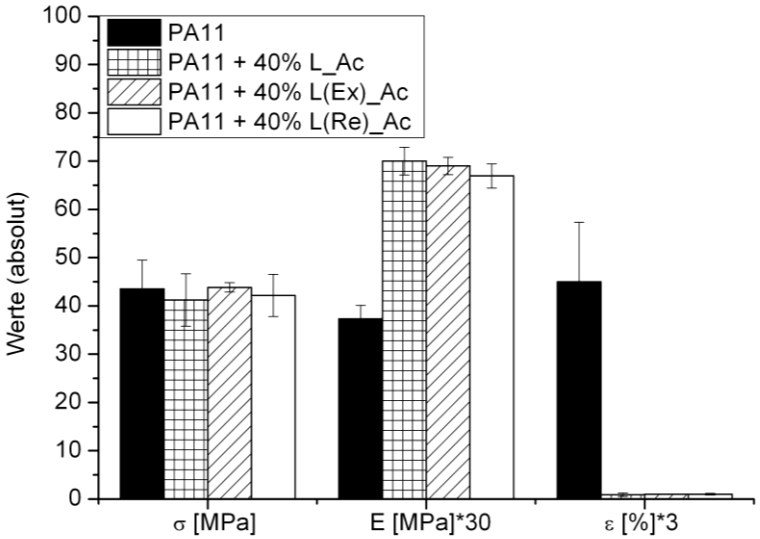
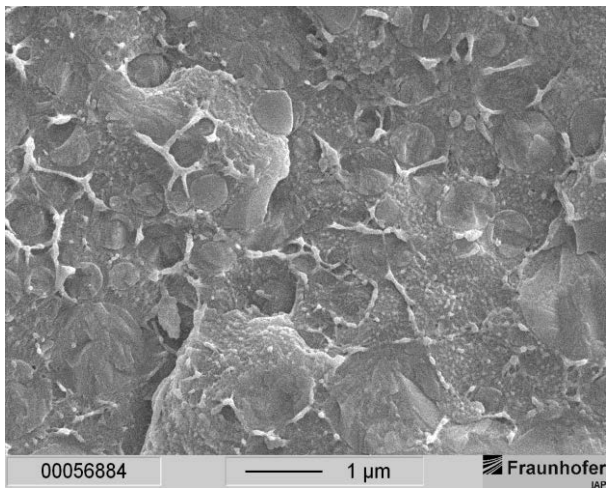



**Abbildung 161: Ausgewählte mechanische Ergebnisse folgender Polymermischungen: PA11/L(Ex)_Ac, PA11/L_Ac und PA11/L(Re)_Ac; Ligningehalt: jeweils 40%**

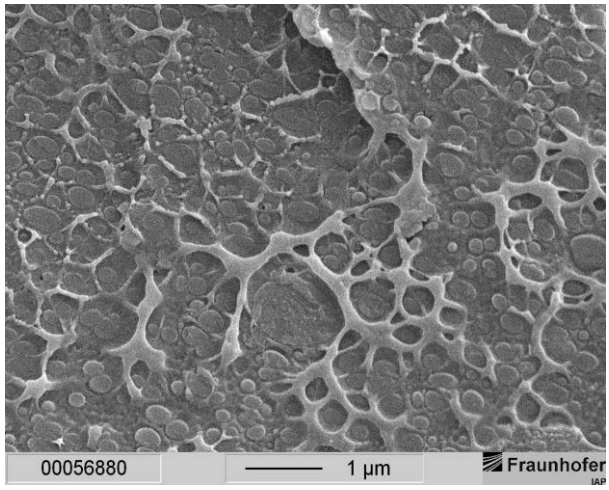
Die Zugfestigkeiten konnten in keiner Weise durch die Präsenz der Ligninacetate verändert werden, die Resultate sind mit dem Referenzwert kompatibel. Die Materialsteifigkeit ließ sich knapp verdoppeln, wobei die Abstufungen in Bezug auf die verschiedenen Ligninacetate im Rahmen der Messgenauigkeit vernachlässigbar sind. Die Bruchdehnung erfährt in allen drei Fällen eine gravierende Verringerung von 135% auf ca. 3%. Überraschend ist, dass die niedermolekulare Ligninfraktion in veresterter Form auch nicht in geringem Maße eine Verbesserung bewirkt, wie das beim Ligninextrakt L(Ex) in besonderer Form in Erscheinung getreten ist. Dieses Ergebnis unterstützt die These, dass die freien OH-Gruppen des Ligninextraktes für den besonderen Effekt notwendig sind. Dies lässt sich dann am einfachsten mit Wechselwirkungen auf der Basis von Wasserstoffbrückenbindungen erklären, wobei von den acideren Protonen der phenolischen OH-Gruppen die dominanteren Wechselwirkungen zu erwarten sind.

**Zur Morphologie**

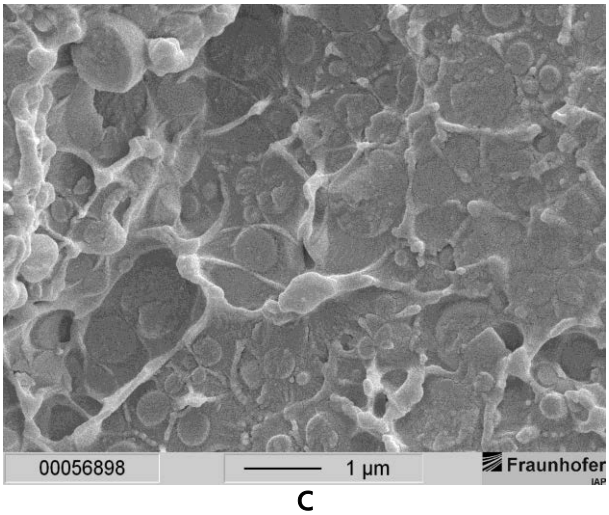
REM-Untersuchungen belegen (s. Abbildung 162), dass bei den mit L(Ex)_Ac hergestellten Blends sphärische Struktureinheiten in der PA11-Matrix in verstärktem Maße auftreten, was bei den L(Ex)-basierten Polymermischungen so nicht der Fall gewesen ist. Trotz der bei der Synthese und Isolierung von L(Ex)_Ac auftretenden Veränderungen in der Polymerzusammensetzung und damit im mittleren Molekulargewicht, was sich durch die entsprechenden GPC-Untersuchungen aufzeigen lässt (vgl. Abbildung 6 und Abbildung 8), kann eingeschätzt werden, dass die Polymerarchitektur, insbesondere der Verzweigungsgrad von L(Ex) und L(Ex)_Ac, deutlich weniger Einfluss auf die Wechselwirkungen mit der PA11-Matrix nehmen als die avisierten Wasserstoffbrückenbindungen.




A




B




C

**Abbildung 162: REM-Aufnahmen folgender Polymermischungen: PA11/L(Ex)_Ac (A), PA11/L_Ac (B) und PA11/L(Re)_Ac (C); 40% Ligningehalt**

Abbildung 162 C zeigt auch, dass die hochmolekulare Ligninfraktion L(Re) in veresterter Form zur Partikelbildung neigt. Dieses Resultat steht in krassem Widerspruch zu den Ergebnissen des Blends PA11/L(Re). Die Erklärung ist in erster Linie im $T_g$-Wert von L(Re)_Ac zu suchen. Laut Tabelle 11 ist er mit 146°C etwa 37 K kleiner als der $T_g$-Wert von L(Re). Das bedeutet eine Temperaturdifferenz von 54 K in Bezug auf die Verarbeitungstemperatur von 200°C. Unter diesen Bedingungen gelingt dann das Erweichen von L(Re)_Ac, sodass eine Verformung zu sphärischen Einzelpartikeln möglich wird.

**Begründung**

Durch das gesteigerte Interesse an hochmolekularen Ligninen für die thermoplastische Verarbeitung zu Leiterplatten verbleiben andererseits die niedermolekularen Ligninfraktionen ungenutzt. Sie weisen im Gegensatz zu den hochmolekularen Ligninen jedoch eine vergleichsweise sehr gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln auf. Für die Leiterplattenproduktion werden sogenannte Prepregs auf der Basis von Bisphenol A haltigen Epoxidharzen hergestellt. In diesem Zusammenhang spielen Lösungsmittel wie Aceton und Methylethylketon eine herausragende Rolle. Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Ligninextraktion konzentrierten sich die Bemühungen auch aus diesem Grund mit auf Aceton. Zu diesem Zeitpunkt erschien es in diesem Kontext sinnvoll, zusätzlich Lignin enthaltende Epoxidharze zu entwickeln. Es galt zu testen, inwieweit die Probleme unzureichender Wärmeformbeständigkeiten der thermoplastisch verarbeiteten Lignine durch den Übergang zu Duromeren gelöst werden können. Die Ausgangssituation in Bezug auf die Ziel- und Restfraktion unterscheidet sich aber im Vergleich zum TV2 „DUROMERE UND FASERVERSTÄRKTE KOMPOSITE MIT LIGNIN AUS EINHEIMISCHER SCHWARZLAUGE – LIGNINDERIVATISIERUNG UND DUROMERFORMULIERUNG“ des Biopolymerverbundes (FKZ: 22025808). Es kam das vom Kooperationspartner innerhalb dieses Projektes zur Verfügung gestellte Lignin zur Anwendung. Bereits gewonnenes Know-how zur Herstellung Lignin basierter Epoxidharze musste demnach auf eine andere Ligninquelle adaptiert werden.

Aus der Sicht eines umfassenden stofflichen Verwertungskonzeptes wäre damit eine Möglichkeit gegeben, das Lignin trotz der Fraktionierung vollständig zu nutzen. Da die Hauptaufgabe des Projektes auf thermoplastische Ligninverarbeitung fokussiert war galt es, den Entwicklungsaufwand für diese Strategie in Grenzen zu halten.

### 6.1.2.3 Ausgewählte thermoanalytische Untersuchungsergebnisse

Die folgenden Ausführungen beziehen sich auf Daten, die den jeweiligen zweiten Scans der DSC-Kurven entnommen worden sind, um auch hier die thermische Vorgeschichte der Proben eliminieren zu können (s. Tabelle 35).

**Tabelle 35: Ausgewählte Ergebnisse thermoanalytischer Untersuchungen, 2. Scan, r= 10 K/min, Ligningehalte: 40%**

| 2. Scan | $T_{Sch}$ | $\Delta H_{Sch}$ | $T_{Kr}$ | $\Delta H_{Kr}$ | $T_g$ |
|---|---|---|---|---|---|
| PA11/L(Ex) | 178,3 | 28,5 | 145,6 | 31,4 | 55,2 |
| PA11/L(Ex)_Ac | 186,8 | 24,7 | 163,9 | 24,8 | 89,1(?) |
| PA11/L | 183,6 | 25,5 | 154,9 | 28,2 | 56,3(b) |
| PA11/L_Ac | 187,2 | 26,3 | 163,0 | 29,5 | ----- |
| PA11/L(Re) | 187,5 | 22,0 | 161,8 | 27,8 | ----- |
| PA11/L(Re)_Ac | 188,2 | 25,3 | 165,0 | 25,2 | 42,8 |

Die Schmelztemperaturen der mit den Ligninacetaten hergestellten Blends sind vergleichbar, sie liegen zwischen 186,8°C und 188,2°C. Im Gegensatz dazu weisen die Lignin-basierten Blends deutlichere Unterschiede auf (178,3°C-187,5°C), wobei eine Korrelation (positiver Anstieg) mit den Glasübergangstemperaturen der verschiedenen Lignine (L(Ex), L, L(Re)) beobachtet werden kann.

Die Kristallisationstemperaturen der Acetat-basierten Blends hängen nicht von den unterschiedlichen Polymerzusammensetzungen der zugrundeliegenden Lignine ab, $T_{Kr}$ schwankt lediglich zwischen 163,9°C und 165,1°C. Im Gegensatz dazu lässt sich für die Kristallisationstemperaturen der mit den nicht veresterten Ligninen hergestellten Blends, ähnlich wie bei $T_{Sch}$, eine Korrelation mit den Glasübergangstemperaturen der Lignine L(Ex), L und L(Re) feststellen. Durch die Präsenz von L(Ex) im PA11-Blend wird $T_{Kr}$ zu einem deutlich geringeren Wert verschoben, die Kristallisation setzt stark verzögert ein. Auch dieser Befund bestätigt eine verstärkte Wechselwirkung dieser beiden Polymere.

Die Glasübergangstemperaturen sind nur schwierig bzw. in einigen Fällen überhaupt nicht mittels DSC verifizierbar.

### 6.1.2.4 Nutzung niedermolekularer Ligninfraktionen zur Entwicklung bio-basierter Epoxidharze

**Das Harz**

Die Versuche konzentrierten sich auf die niedermolekulare Ligninfraktion L(Ex), welche durch Extraktion des Lignins L mit Aceton bei 40°C abgetrennt worden ist. Als Grundkomponente des Harzes fungierte 1,3-Glycerindiglycidylether (**1**) (s. Abbildung 163), L(Ex) zeigt eine ausreichende Löslichkeit in diesem Harz. Das Anhydrid der Methylcyclohexandicarbonsäure (**2**) (s. Abbildung 163), eine Flüssigkeit, kam als Härter zur Anwendung.

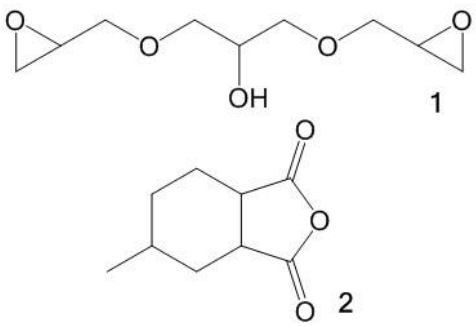



**Abbildung 163: Harzkomponenten**

**Herstellung von Leiterplattenrohlingen**

Das Handlaminieren erfolgte im Bodenteil eines Formwerkzeuges mit Glasfasergewebe. Folgende Sequenz an Schicht- und Verstärkungskomponenten kam zum Einsatz: 1 X Cu (16,5 X 16,5 cm2; 10 X GF (16 X 16 cm2); 1 X Cu (16,5 X 16,5 cm2)). Zwischen den einzelnen Lagen ist jeweils frisch zubereitetes Harz aufzutragen. Das geschlossene Formwerkzeug wurde in eine beheizbare Presse verbracht und anschließend unter Druck für 2 Stunden bei 80°C und für 3 Stunden bei 120°C konditioniert. Abbildung 164 zeigt einen Leiterplattenrohling nach erfolgreicher Versuchsdurchführung.

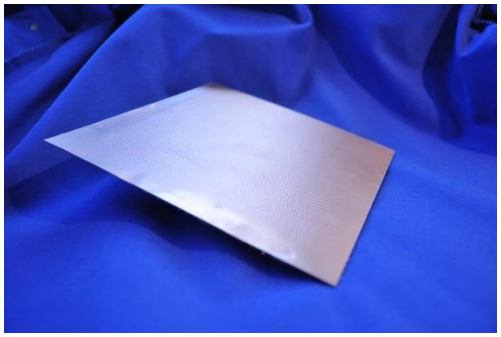


**Abbildung 164: Leiterplattenrohling**

Für die Zusammensetzung der Leiterplatte gelten folgende experimentellen Werte:

- Feststoffgehalt: 70,40%
  - Cu-Gehalt: 39,75% (inklusive abziehbarer Schutzschicht)
  - GF-Gehalt: 60,25%
- Harzgehalt: 29,60%

Die KSG Leiterplatten GmbH hat Platinen dieser Art mit Ligningehalten von 10%, 20%, 30% und 40% (bezogen auf das Harz) (Bi: Harzgehalt 29,6%) für weiterführende Untersuchungen erhalten. Die Verwendung solcher Lignin-basierten Epoxidharze machte zum Teil wesentliche Verbesserungen in Bezug auf die thermisch dominierten Verarbeitungsschritte möglich.

### 6.1.2.5 Zusammenfassung

Ausgehend von einem Ligninsubstrat L ist es gelungen, durch Extraktion mit Aceton zwei verschiedene Ligninfraktionen zu isolieren. Dabei handelt es sich um den niedermolekularen, löslichen Ligninextrakt L(Ex) sowie die nichtlösliche Restfraktion L(Re). Zusammen mit dem Ligninsubstrat L standen so drei verschiedene Lignine für weitere Untersuchungen zur Verfügung, die sich in erster Linie durch abgestufte mittlere Molekulargewichte (L(Ex)= 1300 g/mol, L= 5400 g/mol, L(Re)= 8600 g/mol) auszeichnen. Der niedermolekulare Acetonextrakt diente zur Entwicklung eines Lignin-basierten Epoxidharzes.

Eine Restfraktion mit noch höherem Molekulargewicht (~10500 g/mol) ließ sich durch Extraktion von Lignin L mit Methanol bei 65°C isolieren, die Lösungsmittel Ethanol und Isopropanol zeigten diesbezüglich eine geringere Effektivität. Dieses hochmolekulare Ligninpolymer fand für die Rezepturentwicklung in Vorbereitung auf die thermoplastische Leiterplattenherstellung Verwendung.

Die Veresterung der drei Lignine L(Ex), L und L(Re) (Aceton-Fraktionen) zu den entsprechenden Acetaten L(Ex)_Ac, L_Ac und L(Re)_Ac gelang vollständig. Die Kombination von physikalischer und chemischer Modifizierung führte in diesem Fall zu insgesamt sechs verschiedenen Ligninen und Ligninestern.

Für die Herstellung von Ligninblends eignete sich Polyamid 11 als thermisch stabiler, biobasierter Thermoplast besonders. Alle sechs Lignine und Ligninacetate konnten durch Kneten bei einer Prozesstemperatur von 200°C erfolgreich zu PA11-Blends verarbeitet werden. Im Gegensatz zu den Ligninen L(Ex), L und L(Re) zeigten die Ligninacetate L(Ex)_Ac, L_Ac und L(Re)_Ac einen einheitlichen Einfluss auf die Eigenschaften die PA11-Blends. Lediglich die Materialsteifigkeit ließ sich verbessern, wobei eine Steigerung des Elastizitätsmoduls um ca. 80% nachgewiesen werden konnte. Die Veresterung bewirkt ein komplettes Nivellieren der Lignin-spezifischen Einflussnahme auf die Blendeigenschaften, was für die Bedeutung und Wichtigkeit von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den reaktiven OH-Gruppen der Lignine und den polaren Amid-Funktionen der PA11-Matrix spricht.

Die nicht veresterten Ligninfraktionen L(Ex), L und L(Re) determinieren die Blendeigenschaften unterschiedlich. Das Ligninsubstrat L wird unter den Verarbeitungsbedingungen thermoplastisch erweicht und zu sphärischen/elliptischen Ligninpartikeln verformt, die sich, in Abhängigkeit vom Ligningehalt der Blends, durch mittlere Teilchendurchmesser zwischen 200 nm und 1,1 µm auszeichnen. Diese Partikel sind homogen in der PA11-Matrix verteilt und weisen visuell einen engen Kontakt zur Matrix auf. Damit verbunden sind Verbesserungen in der Zugfestigkeit (+42%), dem Elastizitätsmodul (+142%) und eine Verringerung der Bruchdehnung (-96%). Substituiert man das Ligninsubstrat L durch den niedermolekularen Ligninextrakt L(Ex) so ließ sich auch die Bruchdehnung verbessern; das bedeutet insgesamt eine Steigerung der Zugfestigkeit um 30%, des Elastizitätsmoduls um 95% und des an sich hohen Wertes von $\varepsilon_B$ (135%) um 30% auf 195%. Der nicht lösliche Ligninrest L(Re) wird wegen seiner hohen Glasübergangstemperatur von 184°C thermoplastisch nicht ausreichend erweicht, um sphärisch strukturierte Partikel ähnlich dem Ligninsubstrat L bilden zu können. Aus diesem Grund ließ sich nur eine Steigerung des Elastizitätsmoduls von 1120 MPa auf 2410 MPa nachweisen.

Untersuchungen zur Morphologie der PA11/L(Ex)-Blends mittels DSC und $^{13}$C-CP-MAS-NMR Spektroskopie zeigen, dass die durchschnittliche Größe der L(Ex)-Domänen mit Werten zwischen ca. 10 - 30 nm angegeben werden kann.

Die Verwendung von PA6 sowie TPU als Blendmatrix zeigte sich im Vergleich zu PA11 weniger effektiv. Dafür sind in erster Linie höhere Verarbeitungstemperaturen von etwa 240°C verantwortlich.

Um die Verwertungsbilanz des Lignins L zu verbessern, ist die Nutzung des niedermolekularen Ligninextraktes L(Ex), isoliert mit Aceton, näher untersucht worden. Unter Verwendung einer Standardrezeptur zur Herstellung bio-basierter Epoxidharze zeigte sich, dass dieser Extrakt L(Ex) über eine ausreichende Löslichkeit und Reaktivität im Harz verfügt und dadurch als Baustein für Anwendungen im Bereich Duromere und Komposite in Betracht zu ziehen ist.

Diese Versuchsreihe ließ sich bis zur Herstellung eines Leiterplattenrohlings fortsetzen, wobei Teillösungen für die Probleme: Kontamination der Cu-Oberfläche sowie druckinduzierte Oberflächenstrukturierung der Cu-Folien gefunden werden konnten. Bio-basierte Epoxidharze mit Ligningehalten von 10%, 20%, 30% und 40% fanden erfolgreich für die Laminatherstellung Verwendung.

## 6.2 Materialcharakterisierung (Leiterplatteneigenschaften) (AP 8)

Die Materialcharakterisierung erfolgte in enger Kooperation mit den Arbeitspaketen Presstechnologie und Materialentwicklung. Die ermittelten Eigenschaftsprofile standen dabei immer in unmittelbarer Wechselwirkung mit den einzelnen Schritten der Material- und Technologieentwicklung. Aus diesem Grund werden in diesem Abschnitt die Charakterisierungsverfahren und die Bedeutung der ermittelten Eigenschaften für das zu entwickelnde Produkt dargestellt, während Ergebnisse der Charakterisierung selbst teilweise erst an den relevanten Stellen im Bericht im Zusammenhang mit der Technologieentwicklung Erwähnung finden und kommentiert werden.

Folgende Eigenschaften haben wesentliche Bedeutung für die Herstellung und kommerzielle Nutzung elektronischer Baugruppen auf Basis Lignin-basierter Leiterplatten:

- **mechanische Stabilität:** Hierzu zählen die Konturtreue beim Fräsen und Bohren der Leiterplatten, insbesondere die Stabilität des Materialverbundes aus Kupferfolie, Ligninpolymermatrix und dem Verstärkungsgewebe sowie die Biegefestigkeit der Leiterplatten.

  Die Bestimmung und Bewertung der Stabilität nach mechanischer Bearbeitung kann visuell bzw. am Auflichtmikroskop erfolgen. Auch eine Querschliffpräparation ist möglich und wird insbesondere zur Darstellung von Durchkontaktierungen verwendet. Die Charakterisierung wurde im Wesentlichen parallel zur Substratverarbeitung von den Partnern KSG und LOEWE vorgenommen.

  Zusätzlich erfolgte die Charakterisierung von Ausgangsmaterialien im Zugversuch (DIN EN ISO 527, Univ. Bayreuth). Ermittelt wurden E-Modul, Zugfestigkeit und Bruchdehnung.

- **Thermische Formstabilität:** Diese Eigenschaft ist wichtig für alle prozessbedingten thermischen Belastungen, insbesondere natürlich die (bleifreien) Lötprofile mit Temperaturen über 230°C, aber auch die Aushärtung von Klebern, Resisten oder Lötstoppmasken. Dabei muss das Polymer nicht nur thermisch beständig sein, es darf auch bei Temperaturen deutlich über dem Erweichungspunkt nicht zu Deformationen kommen, welche die Planarität (Windung, Wölbung) oder die Ausdehnung in x-y- (Positioniergenauigkeit) oder z-Richtung (Hülsenrisse) nachhaltig beeinflussen.

  Für die Charakterisierung kommen verschiedene Verfahren zur Anwendung. Die grundlegende Materialcharakterisierung zur thermischen Stabilität erfolgt über DSC (Differential Scanning Calorimetry) und TGA (Thermo Gravimetry Analysis). Mit diesen Verfahren können chemische Veränderungen (Polymerisation, Zersetzung), aber auch physikalische Prozesse (Erweichung, Gasfreisetzung) über die Temperaturskala ermittelt werden. Diese Untersuchungen erfolgten vorwiegend an der Universität Bayreuth und am Fraunhofer IAP.

  Bleibende Dimensionsänderungen wurden über die Vermessung von Positionsmarken mittels optischer Inspektion bestimmt (LOEWE).

- **Entflammbarkeit:** Lokale Überhitzungen – vor allem im Betrieb – dürfen nicht zur Auslösung von Bränden führen. Deshalb müssen die Materialien selbst oder unter Zuhilfenahme von Flammhemmern selbstverlöschende Eigenschaften gemäß UL94 besitzen.

  Die Bestimmung erfolgt mit Brennbarkeitsprüfung waagerecht nach DIN EN 60249, die Auswertung/ Messung erfolgt visuell.

**Chemische Stabilität und Feuchteaufnahme:** Wichtig ist, dass das Basismaterial bei der chemischen Prozessierung (Desmear, Galvanik, Kupferätzen, Oberflächenfinish, Chemische Stabilität entwickelt und Strippen von Resisten) nicht die Eigenschaften verändert oder sich partiell (im Oberflächenbereich) zersetzt. Auch muss die Feuchteaufnahme während und nach der nasschemischen Bearbeitung möglichst gering sein, damit es nicht zu Quellerscheinungen kommt, keine thermischen Expansionen auftreten (Popcorneffekt) und die elektrischen Eigenschaften der Basismaterialien nicht nachhaltig verschlechtert werden.

Die Feuchteaufnahme wird gemäß DIN 53495 durch Massendifferenzwägung ermittelt.
Die Beständigkeit in Prozessflüssigkeiten, welche bei der Leiterplattenherstellung verwendet werden, lässt sich über die vergleichende Messung des plastisch-elastischen Deformationsverhaltens bei der Mikrohärtemessung (Martenshärtemessung nach DIN-EN-ISO 14577-1) ermitteln. Dazu werden die Oberflächen der Probekörper im Herstellungszustand charakterisiert, anschließend relevanten Prozesslösungen ausgesetzt und nach den definierten Belastungsprofilen erneut vermessen. Der besondere Vorteil dieses Verfahrens ist, dass sämtliche Eigenschaften im oberflächennahen Bereich, wo die primäre Einwirkung von Prozesslösungen erfolgt, stattfindet. Da die Eindringtiefe bei der Mikroindentation in der Regel deutlich unter 100 µm bleibt, wird mit diesem Verfahren im Wesentlichen die mögliche Wechselwirkungszone erfasst und es kann anhand von Messwertänderungen direkt auf chemische Veränderungen im oberflächennahen Bereich geschlossen werden (siehe Abbildung 165).

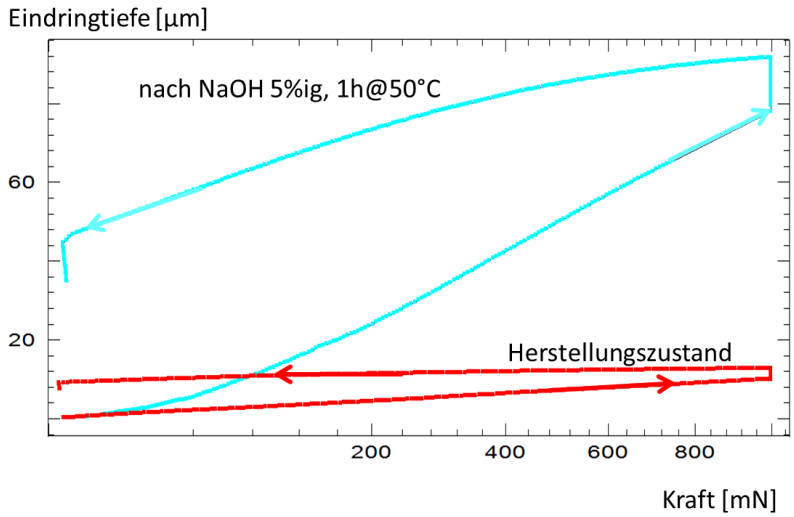



**Abbildung 165: Eindringtiefenverlauf bei Martens Härtemessung Material e61**

- **Cu-Folienhaftung:** Die Anbindung der Kupferfolie ist essentiell für die Strukturierungsprozesse (Unterätzung, Fehlmetallisierung) und für die Stabilität der Baugruppen bei thermo-mechanischen Spannungen. Die Haftung wird im Peeltest gemäß IPC-TM-650 ermittelt. Die Messungen erfolgten im 90°-Schälversuch (siehe Abbildung 166, Auswertung Abschnitt 6.3.2)

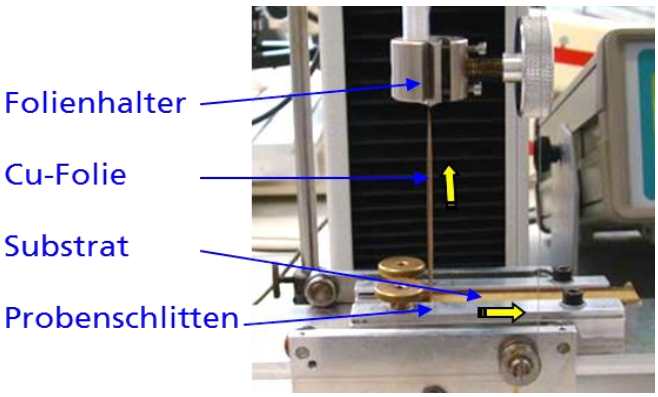



**Abbildung 166: Versuchsaufbau Peeltest (90°-Schälversuch)**

- **elektrische Eigenschaften:** Die (di)elektrischen Eigenschaften müssen entsprechend den Anforderungen und dem Design (Leiterzugabstand, Dielektrikumsdicke) den Anforderungen an die elektrische Schaltung genügen (DK, Durchschlagfestigkeit, Impedanz).

  Gemessen wurden der Oberflächen- und der spezifische Durchgangswiderstand in Anlehnung an ASTM D-257 unter Verwendung der Messzelle Keithley 8009. Untersucht wurden ausschließlich Leiterplattensubstrate direkt aus dem Herstellungsprozess (Pressen oder Extrudieren), d.h. ohne Kupferfolienlamination. Die Messergebnisse, dargestellt in Abbildung 167, zeigen keinerlei Einschränkungen für die untersuchten Materialien.

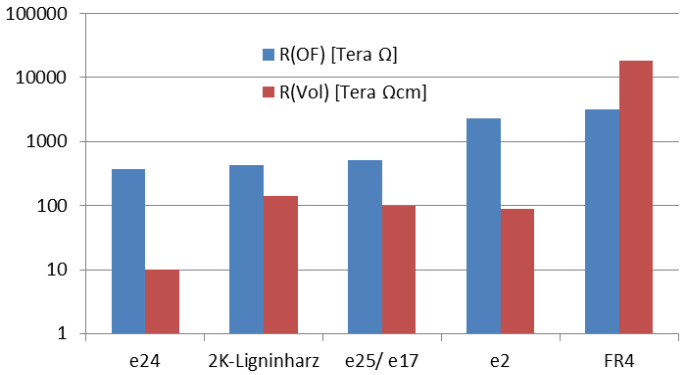


**Abbildung 167: Oberflächenwiderstand (blau) und spezifischer Volumenwiderstand (rot) der untersuchten Substratmaterialien (links), geöffnete Messzelle (rechts)**

## 6.3 Leiterplattentechnologie (AP 7)

### 6.3.1 Substratherstellung/ -formgebung

Neben der Extrusion von Halbzeugen (siehe Abschnitt 6.1.1) wurden Untersuchungen zur reaktiven Verarbeitung von Lignin bzw. chemischer Modifikationen von Lignin zu Polymeren angestellt.

#### 6.3.1.1 Verpressen von Lignincompounds

Die einfachste Variante stellt hier die direkte Polykondensation der freien Radikale in den Phenylpropaneinheiten dar, die im Ergebnis zu einem dreidimensional vernetzten Duroplast vergleichbar zu konventionellen Leiterplattenmaterialien führt. Untersucht wurden Compounds der Firma TECNARO, welche neben unterschiedlichen Ligninvarianten auch verschiedene Zuschlagstoffe wie Flammhemmer, Natur- oder Glasfasern enthielten. Die Versuche erfolgten vorwiegend im A4-Format unter Verwendung einer Lauffer Vakuum-Laminierpresse Typ RMV125/4.

Folgende Herausforderungen sind bei der direkten Vernetzung von Lignin zu beachten:

- Die Vernetzung erfolgt unter Druck und Temperatur. Das Pressprofil muss so eingestellt werden, dass das Material in eine Fließphase übergehen kann. Nur in dieser Phase kann aus den einzelnen Partikeln ein kompakt gefülltes (Hohlraum-freies) Substrat entstehen.
- Es kommt im Pressprozess zur Freisetzung von Restfeuchte und dem Reaktionsprodukt Wasser aus der Polykondensation. Dieses Wasser muss vollständig abgeführt werden, um Blasenbildung im Substrat zu vermeiden. Aus diesem Grund sollte die Ligninverarbeitung unbedingt in einer Vakuumpresse erfolgen. Das Temperaturprofil ist entsprechend anzupassen.
- Der Ligninauftrag kann als wässrige Paste lagenweise oder in einem Schritt erfolgen. Die erzeugte Preform muss vor dem Pressvorgang abtrocknen.
- Werden Lignincompounds trocken vorgeformt, sind beim Pressen wesentlich höhere Drücke (> 50 bar) erforderlich.
- Das Aufbringen von Kupferfolien sollte stets in einem separaten Schritt erfolgen. Dabei ist zu beachten, dass auch das fertige Substrat noch Reste von Reaktivwasser freisetzen kann, weshalb auch hier das Temperatur-Zeit-Profil an das Material anzupassen ist.
- Zur Verbesserung der mechanischen und der Dimensionsstabilität sowie zur Anpassung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten ist das Einlaminieren von konventionellen Glasfasermatten erforderlich und entsprechend bei der Parameterfindung zu berücksichtigen.

Abbildung 168 zeigt ein typisches Pressprofil unter Verwendung einer Vakuumlaminierpresse, wie sie bei der Leiterplattenherstellung Anwendung findet.

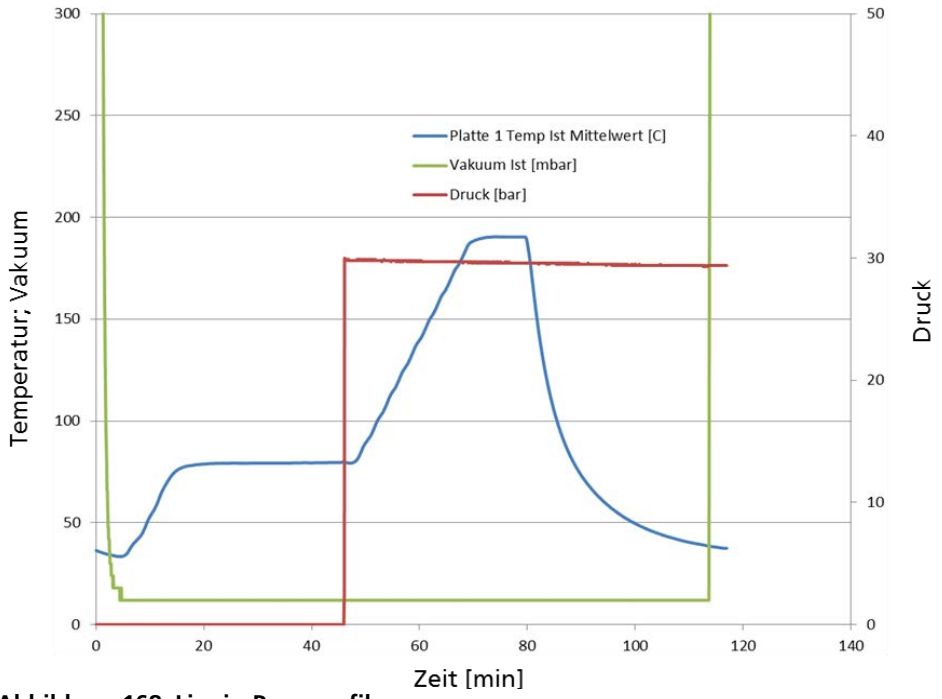



**Abbildung 168: Lignin-Pressprofil**

Es wurden diverse Kompositionen und Parametervarianten untersucht. Dabei waren die Pressparameter, insbesondere die Peaktemperatur immer an das verwendete Ausgangsmaterial anzupassen. So zeigten die Materialien e18m und e25 bei identischen Parametern völlig unterschiedliches Fließ- und Vernetzungsverhalten (siehe Abbildung 169). Eine Übersicht der untersuchten Material- und Parametervarianten findet sich in Tabelle 36. Um die Halbzeuge vor Weiterverarbeitung auf Eignung für die weiteren technologischen Prozesse zu untersuchen, wurden an den hergestellten Proben belastungsabhängig Mikrohärtemessungen durchgeführt (Abbildung 170) sowie die Feuchteaufnahme (Abbildung 171) ermittelt.

### 6.3.1.2 Substrateigenschaften

**Härtemessungen:** Anhand der durchgeführten Härtemessungen zeigte sich bereits im Ausgangszustand eine starke Differenzierung von plastischem und elastischem Deformationsverhalten der einzelnen Materialien. Dabei ordnen sich die Werte der einzelnen Versuche im Bereich 60…200 % des Referenzmaterials FR4 ein, wir haben es also vom Eigenschaftsbild durchaus mit vergleichbarem Material zu tun. Die höchsten und niedrigsten Werte werden jeweils von hochmolekularen Ligninfraktionen erreicht. Allerdings wird beim Material e25 von einer eingeschränkten Vernetzung ausgegangen, weshalb die Polymere nicht direkt verglichen werden können. Dieses Resultat zeigt auch die potenziellen Probleme der Fraktionierung auf, da man mit längeren Polymerketten zwar bessere chemische Beständigkeit erzielen kann, aber das Prozessfenster für die Vernetzungsreaktion zum Teil nur schwer zu erreichen ist.

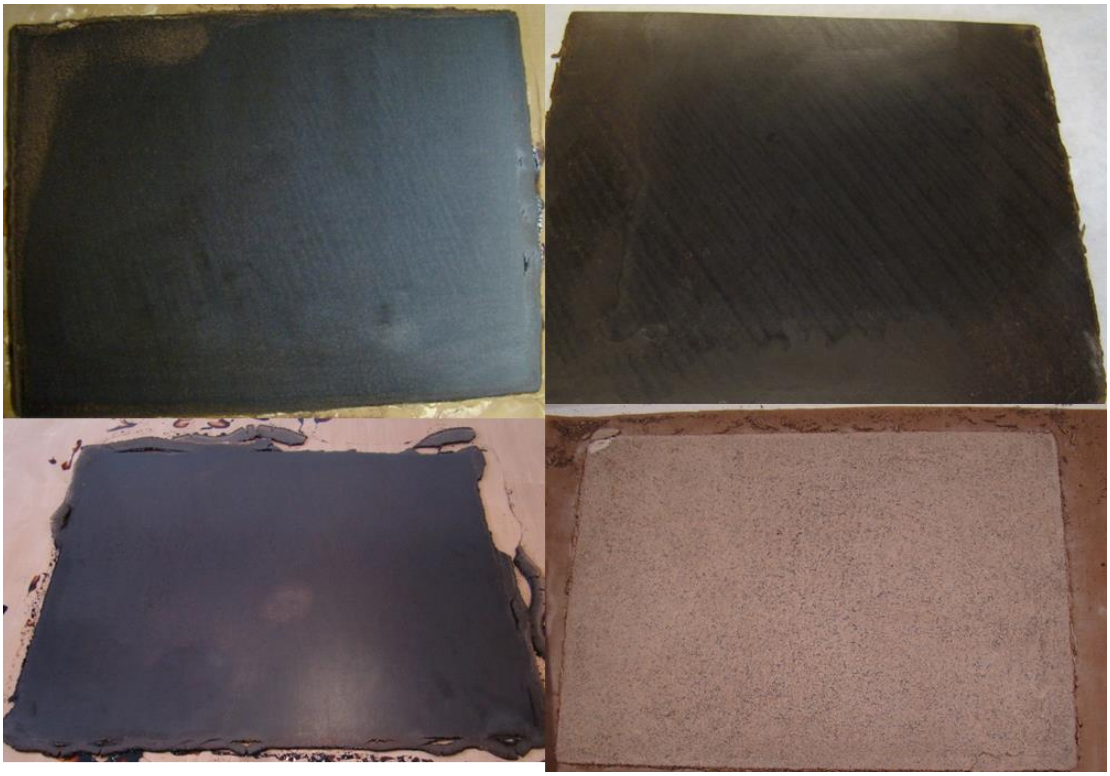


**Abbildung 169, Material- und Temperatureinfluss: e17@200°C (o.l.), e18@220°C (o.r.), e18m@220°C (u.l.), e25@220°C (u.r.)**

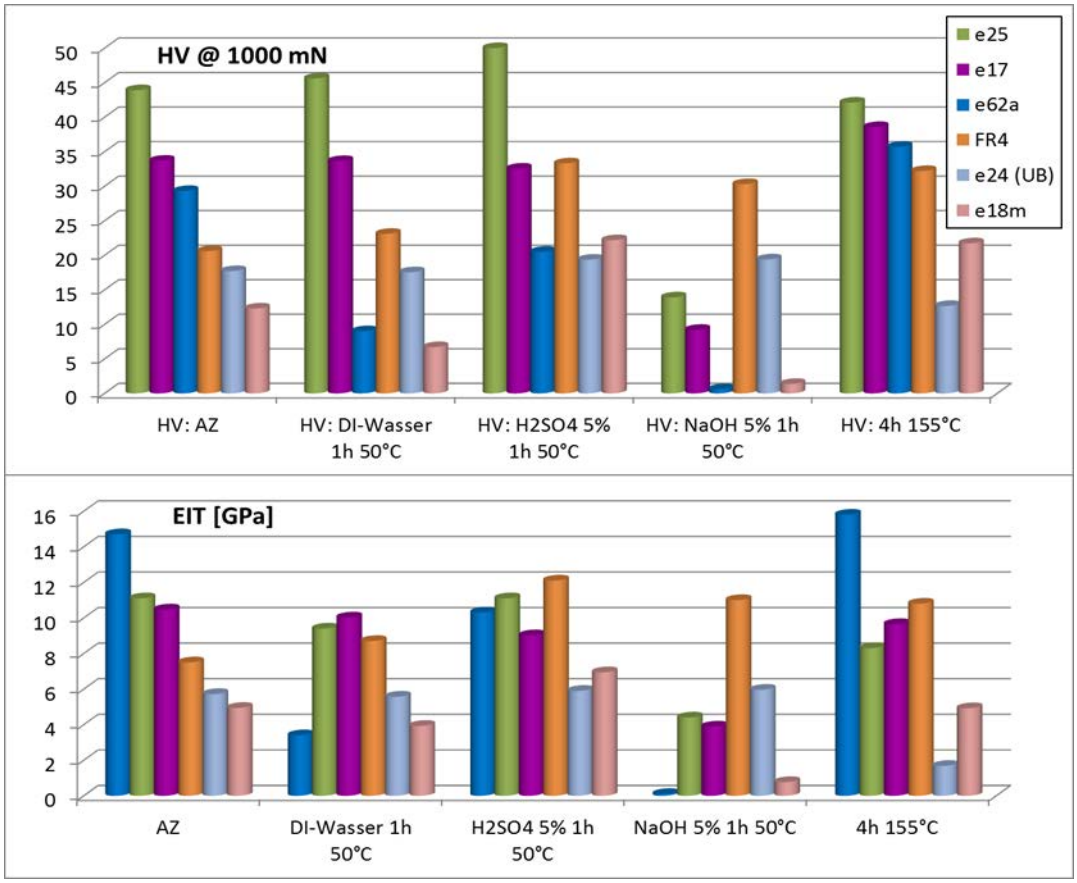



**Abbildung 170: belastungsabhängige Martenshärtemessung (Vicker’s Härte oben, Eindringmodul unten) an ausgewählten Ligninsubstraten**

## Tabelle 36: Übersicht Pressversuche TU Berlin, Materialien und Parameter

| Materialbez. | run | Prozess | Beschreibung Zusammensetzung und Aufbau | Parameter Pressen/ Lamination |
|---|---|---|---|---|
| e14 | 1 | T-VP | e14 | 5bar 160°C |
| e14 | 2 | T-VP | e14 | 5bar 190°C |
| e14 | 3 | N-VP | e14 | 30bar 190°C |
| e13 | 4a | N-VP | e13 | 30bar 190°C |
| e13 | 4b | N-VP | e13 (mit GF) | 30bar 190°C |
| e13 | 5 | N-VP | e13 (gesiebt) | 30bar 190°C |
| e14 | 6 | N-VP | e14 | 30bar 190°C |
| e14 | 7 | N-VP | e14 | 30bar 190°C |
| e14u | 8 | N-VP | e14 +PU 10% | 30bar 190°C |
| e14u | 8.1 | N-HP | e14 +PU 15% | 8 bar 190°C |
| e14u | 8.2.1 | N-HP | e14 +PU 15% | 8 bar 190°C |
| e14u | 8.2.2 | N-HP | e14 +PU 12,5% | 8 bar 190°C |
| e14u | 8.2.3 | N-HP | e14 +PU 12,5% | 8 bar 200°C |
| e14u | 8.3.1 | N-HP | e14 +PU 18% | 8 bar 180°C |
| e14u | 8.3.3a | N-HP | e14 +PU 10% | 8 bar 190°C |
| e14u | 8.3.3b | N-HP | e14 +PU 10% | 8 bar 190°C |
| e14u | 8.3.4 | N-HP | e14 +PU 5% | 8 bar 190°C |
| e14u | 8.3.5 | N-HP | e14 +PU 2,5% | 8 bar 190°C |
| e14u | 9b | N-VP | e14 + PU 3% | 30 bar 185°C |
| e17u | 23 | N-VP | e17+PU+RCC3e, 1xGFM | 30 bar 210°C 0,3Kmin$^{-1}$ |
| e17u | 24 | N-VP | e17+PU+RCC3m, 1xGFM | 30 bar 210°C 0,3Kmin$^{-1}$ |
| e17u | 25 | N-VP | e17+PU+RCC3, 1xGFM | 30 bar 220°C 0,3Kmin$^{-1}$ |
| e18u | 26 | N-VP | e18m+PU+RCC3, 1xGFM | 30 bar 220°C 1Kmin$^{-1}$ |
| e17u | 27 | N-VP | e17+PU 3%+RCC3a, 2xGFM | 30 bar 220°C 0,3Kmin$^{-2}$ |
| e18u | 28 | N-VP | e18m+PU 5%+RCC3a, 2xGFM | 30 bar 220/200°C 1/ 0,3Kmin$^{-1}$ |
| e17u | 29 | N-VP | e17+PU 3%+RCC3a, 3xGFM | 30 bar 200/175°C 1/ 0,5Kmin$^{-1}$ |
| e18m | 30 | N-VP | e18m, 3xGFM+2RCF Vialam | 30 bar 200/175°C 1/ 0,5Kmin$^{-1}$ |
| e17 | 31 | N-VP | e17, 3xGFM+2RCF Vialam | 30 bar 200/175°C 1/ 0,5Kmin$^{-1}$ |
| e17 | 32 | N-VP | e17, 3xGFM+2GEA 67 | 30 bar 200/175°C 1/ 0,5Kmin$^{-1}$ |
| e18m | 33 | N-VP | e18m, 3xGFM+2GEA 67 | 30 bar 200/175°C 1/ 0,5Kmin$^{-1}$ |
| e25 | 34 | N-VP | e25, 3xGFM+2GEA 67 | 30 bar 220/175°C 1/ 0,5Kmin$^{-1}$ |
| e25 | 35 | N-VP | e25, 3xGFM (vorbehandelt)+2GEA 67 | 30 bar 220/175°C 1/ 0,5Kmin$^{-1}$ |
| e63 | 36 | N-VP | e25+20% e17, 3xGFM mit x% AMEO +2GEA 67 | 30 bar 240/175°C 1/ 0,5Kmin$^{-1}$ |
| e63 | 37 | N-VP | e25+ 10% e17, 3xGFM mit 1% AMEO +2GEA 67 | 30 bar 240/175°C 1/ 0,5Kmin$^{-1}$ |
| e63 | 38 | N-VP | e25+ 20% e17, 3xGFM mit 0,5% D1411 +2GEA 67 | 30 bar 240/175°C 1/ 0,5Kmin$^{-1}$ |
| e63 | 39 | N-VP | e25+ 10% e17, 3xGFM mit 0,5% D1411 +2GEA 67 | 30 bar 240/175°C 1/ 0,5Kmin$^{-1}$ |
| e25 | m39-1 | N-HP | e25 | 8 bar 240°C |
| e17 | m39-2 | N-HP | e17 | 8 bar 210°C |
| e63 | m39-3 | N-HP | e25 + 50% e17 | 8 bar 220°C |
| e63 | m39-4 | N-HP | e25 + 50% e17 | 8 bar 200°C |
| e63 | m39-5 | N-HP | e25 + 50% e17, 1x GFM mit 0,6% GLYMO | 8 bar 200°C |
| e63 | m39-6 | N-HP | e25 + 50% e17, 3x GFM mit 0,6% GLYMO | 8 bar 200°C |
| e63 | m39-7 | N-HP | e25 + 50% e17, 1x GFM einseitig mit 0,6% GLYMO | 8 bar 200°C |
| e63 | m39-8 | N-HP | e25 + 50% e17, 1x GFM einseitig mit 2,8% GLYMO | 8 bar 200°C |
| e63 | m39-9 | N-HP | e25 + 50% e17, 1x GFM einseitig mit 0,18% GLYMO | 8 bar 200°C |
| e63 | m39-10 | N-HP | e25 + 50% e17, 1x GFM einseitig mit 0,25% GLYMO | 8 bar 200°C |
| e64 | m40-2 | N-HP | e2 + e25 1:1, 1x GFM | 8 bar 200°C |
| e2 | m40-1 | N-HP | e2, 1x GFM | 8 bar 200°C |
| e64 | m41 | N-HP | e25+e2 /3:2, 1x GFM einseitig mit Glymo, 2x gesprüht | 8 bar 200°C |
| e65 | m42 | N-HP | e25+e27 /3:2, 1x GFM einseitig mit Glymo, 2x gesprüht | 8 bar 200°C |
| e64 | m43 | N-HP | e25+e2 /3:1, 2x GFM mit Glymo, 2x gesprüht, 3d vorgetrocknet | 8 bar 220°C --> kaum vernetzt |
| e65 | m44 | N-HP | e25+e27 /3:2, 2x GFM mit Glymo, 2x gesprüht, 3d vorgetrocknet | 8 bar 220°C --> kaum vernetzt |
| e64 | m45 | N-HP | e25+e2 /3:1, 2x GFM mit Glymo, 2x gesprüht | 8 bar 200°C |
| e65 | m46 | N-HP | e25+e27 /3:2, 2x GFM mit Glymo, 2x gesprüht | 8 bar 200°C |
| e64 | m47 | N-HP | e25+e2 /3:1, 2x GFM mit Glymo, 2x gesprüht | 8 bar 220°C |
| e65 | m48 | N-HP | e25+e27 /3:2, 2x GFM mit Glymo, 2x gesprüht | 8 bar 220°C |
| e64 | 40 | N-VP | e25+e2 /3:1, 2xGFM (+2GEA 67) | 30 bar 200/175°C 1/ 0,5Kmin$^{-1}$ |
| e64 | 41 | N-VP | e25+e2 /1:1, 2xGFM (+2GEA 67) | 30 bar 200/175°C 1/ 0,5Kmin$^{-1}$ |
| e64 | 42 | N-VP | e25+e2 /1:1, 2xGFM (+2GEA 67) | 30 bar 200/175°C 1/ 0,5Kmin$^{-1}$ |
| e27 | m49 | N-HP | e27 , 2x GFM mit 1% Glymo, gesprüht | 8 bar 200°C |
| e62a | IAP1 | 2K-HP | chem. mod. | 2K-Vernetzung IAP |
| e24 | UB1 | FE | e24 | Extrusion UB |
| e66 | m50 | N-HP | e25L+e27+FS1 / 2:2:1, 2x GFM mit 1% Glymo, gesprüht | 8 bar 200°C |
| e67 | m51 | N-HP | e25L+e27+FS1 / 2:2:0,5; 2x GFM mit 1% Glymo, gesprüht | 8 bar 200°C |
| e68 | m52 | N-HP | e25L+e27+FS1 / 1:1:1; 2x GFM mit 1% Glymo, gesprüht | 8 bar 200°C |
| e69 | m53 | N-HP | e25L+e27+FS1 / 2:2:0,25; 2x GFM mit 1% Glymo, gesprüht | 8 bar 200°C |
| e70 | m54 | N-HP | e25L+e2+FS1 / 2:2:0,8; 2x GFM mit 1% Glymo, gesprüht | 8 bar 200°C |
| e71 | m55 | N-HP | e25L+e2 / 2:2; 2x GFM mit 1% Glymo, gesprüht | 8 bar 200°C |
| FR4 | REF | | FR4 | |
| e72 | 43 | N-VP | e25L+e2 /1:1, 4xGFM (+2GEA 67) | 30 bar 200/175°C 1/ 0,5Kmin$^{-1}$ |
| e64 | 44 | N-VP | e25L+e2 /1:1, 4xGFM (+2GEA 67) | 30 bar 200/175°C 1/ 0,5Kmin$^{-1}$ |
| e24 | 45 | T-VP | e24 + Cu Folie | Lamination 30 bar 175°C 2Kmin$^{-1}$ |
| e61 | 46 | T-VP | Substrat IAP mit Prepreg Cu-Folie laminiert | Lamination 30 bar 175°C 2Kmin$^{-1}$ |
| e24 | 47 | T-VP | e24 2 Lagen + Cu-Folie | Lamination 30 bar 185°C 0,5Kmin$^{-1}$ |
| e60 | 48 | HP | e24 2 Lagen + 1x GFM | Lamination 30 bar 185°C 0,5Kmin$^{-1}$ |
| e60 | 49 | T-VP | e24 2 Lagen + 1x GFM, danach Cu-Folie | 30 bar 185/185°C 2/ 0,5Kmin$^{-1}$ |
| e60 | 50 | T-VP | e24 2 Lagen + 1x GFM, danach Cu-Folie | 30 bar 185/185°C 2/ 0,5Kmin$^{-1}$ |
| e62 | 51 | 2K-VP | 2K-Ligninharz auf 8 Lagen GFM vernetzen, danach Cu-Folie mit Prepreg | 30 bar 120/175°C 5/ 0,5Kmin$^{-1}$ |
| e62 | 52 | 2K-VP | Ansatz Ligninharz (IAP2), Auftrag auf 8 Lagen GFM, vernetzen, danach Cu-Folie mit Prepreg | 30 bar 120/175°C 5/ 0,5Kmin$^{-1}$ |
| e62 | 53 | 2K-VP | Ansatz Ligninharz (IAP2), Auftrag auf 7 Lagen GFM, vernetzen, danach Cu-Folie mit Prepreg | 30 bar 120/175°C 5/ 0,5Kmin$^{-1}$ |
| | **Prozessbeschreibung:** | | | |
| | T: Trockenpräparation N: Nasspräparation HP: Handpressen VP: Vakuumpresse 2K: Zweikomponentenharz FE: Folienextrusion | | | |

Bei den Belastungstests konnte insgesamt eine relativ gute chemische und thermische Beständigkeit (im Temperaturbereich bis 155°C) festgestellt werden. Ausnahme ist die Behandlung mit Laugen, die teilweise zu erheblicher Aufweichung der Materialien führt. Es muss geschlussfolgert werden, dass vor allem die Materialien mit hohem Ligninanteil auch in vernetztem Zustand nicht dauerhaft alkalibeständig sind. Hier ist Kompatibilität des Leiterplattenherstellungsprozesses (z.B. Metallresisttechnologie) zu prüfen und ggf. eine Anpassung vorzunehmen.

**Feuchteaufnahme:** Von besonderer Bedeutung für Lötprozesse, aber auch für die dielektrischen Eigenschaften ist die Feuchteaufnahmefähigkeit des Substrates (siehe Abbildung 171). Bei den Messungen konnte gezeigt werden, dass die Feuchteaufnahme stark von Material und Verarbeitung abhängig ist. Folgende Erkenntnisse wurden gewonnen:

- Die verwendeten Flammhemmerzusätze tragen nicht zur Feuchteaufnahme bei.
- Der Naturfaserzusatz hat wider Erwarten ebenfalls keinen signifikanten Einfluss auf die Feuchteaufnahme.
- Polykondensiertes Ligninpolymer hat für Leiterplattenmaterial deutlich zu hohe Feuchteaufnahme.
- Durch Harze oder Biopolymer gebundenes Lignin ist als Leiterplattenmaterial verwendbar.
- Ein weiteres wichtiges Kriterium zur Feuchteaufnahmekapazität ist die Anbindung der verwendeten Glasfasermatten an die Polymermatrix.

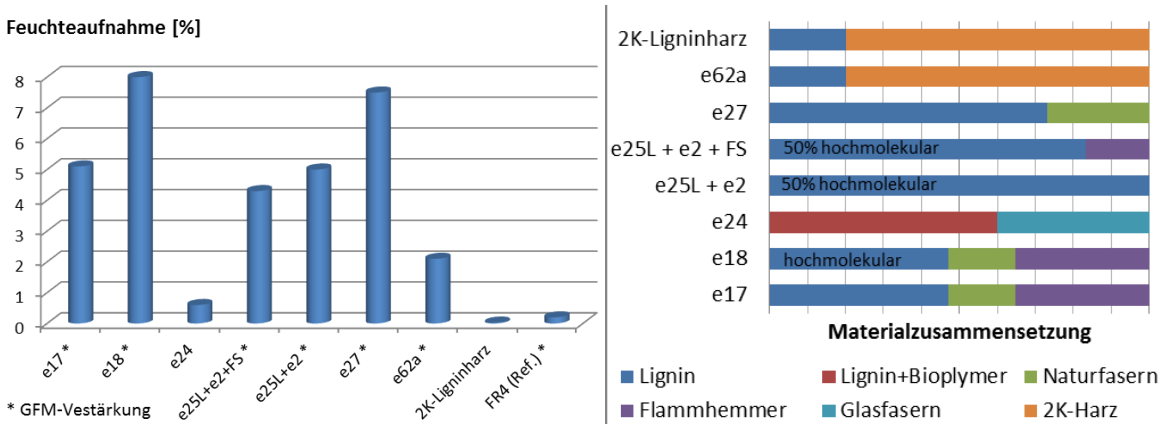



**Abbildung 171: Feuchteaufnahme Lignin-basierter Leiterplattensubstrate nach DIN 53495 (links), Zusammensetzung der geprüften Materialien (rechts)**

**Brennbarkeit:** Für den Einsatz von Baugruppen ist selbstverlöschendes Material eine wesentliche Voraussetzung. Selbstverlöschende Polymere werden bei Harzsystemen, wie sie in der Leiterplattentechnik zum Einsatz kommen, durch Zusatz von Flammhemmern realisiert. Hierzu wurden bei Standardmaterialien wie FR4 in der Vergangenheit vor allem polybromierte Biphenyle (PBB) eingesetzt. Da diese gemäß RoHS-Richtlinie nicht mehr zugelassen sind, wird üblicherweise Tetrabrombisphenol-A (TBBA) eingesetzt. Die im Projekt verwendeten Flammhemmer sind dagegen völlig frei von Bromverbindungen. Die Charakterisierung erfolgte mittels Brennbarkeitsprüfung waagerecht nach DIN EN 60249, die Auswertung/ Messung erfolgt visuell.

Die ausgewählten Messungen in Abbildung 172 zeigen, dass selbstverlöschende Substrate nicht ohne Zusatz von Flammhemmer realisiert werden können. Dabei können Anteile des verwendeten Flammhemmers von unter 10% ausreichend sein, d. h. die Menge ist nicht zwingend entscheidend. Auch Naturfaseranteile bis zu 20% zeigen keinen signifikant negativen Einfluss.

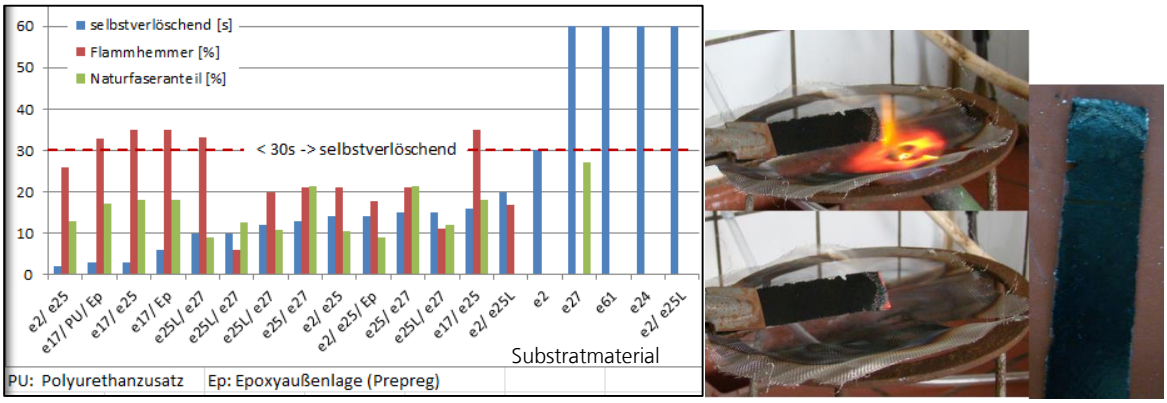



**Abbildung 172: Brennbarkeitsprüfung nach DIN 60249 waagerecht (rechts), Messwertvergleich ausgewählter Materialien (links)**

### 6.3.1.3 Anbindung der Glasfasermatten an das Polymer

Eine haftfeste Anbindung der Glasfasern an die Polymermatrix ist die Voraussetzung zur Verhinderung von Spaltbildung oder flächenhafter Delamination. Diese können vor allem durch die starke mechanische Belastung beim Bohren oder Fräsen des Substrats verursacht werden, treten aber unter Umständen auch aufgrund von Quelleffekten oder thermischer Deformation auf. Voraussetzung für Delamination ist in jedem Fall eine eingeschränkte Haftung.

Die auf Standardleiterplattenmaterial verwendeten e-Glastypen sind dicht gewebt und haben ein Flächengewicht von ca. 50 g/m² (siehe Abbildung 173). Aus dem Verarbeitungsprozess heraus enthalten diese Fasern eine sogenannte Schlichte, die wegen ihrer Antihafteigenschaften unbedingt entfernt werden muss. Außerdem muss eine Haftungsvermittlung erfolgen, da das Glas an sich chemisch weitgehend inert ist und die Fasern keine Oberflächenrauhigkeit für eine mechanische Haftungsvermittlung besitzen. Bei Standardleiterplattenmaterial erfolgt die Haftungsvermittlung durch Aminosilane, die aufgrund ihrer Struktur eine chemische Anbindung ermöglichen (siehe Abbildung 174).

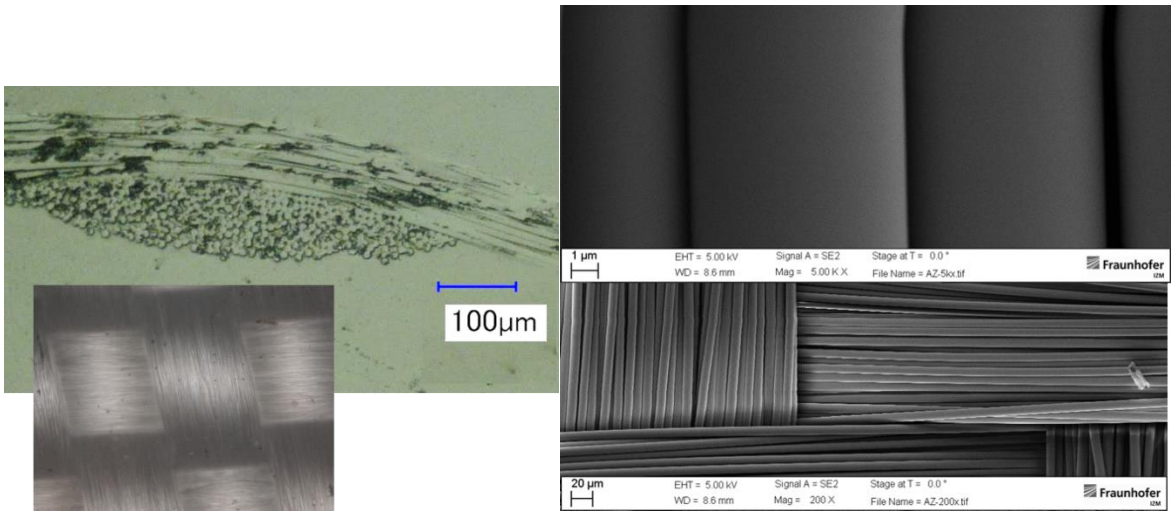



**Abbildung 173: E-Glasfasergewebe im Querschliff (links), SE-Abb. mit Vergrößerung (rechts)**

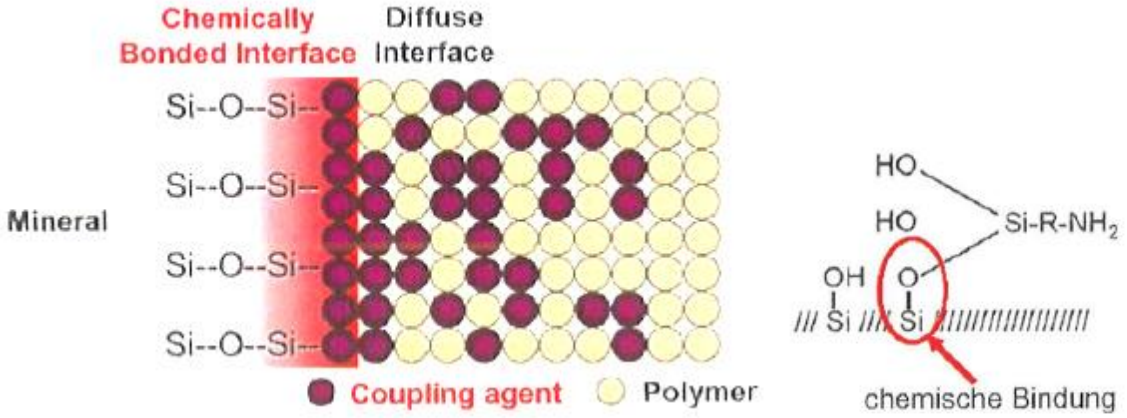



**Abbildung 174: chemische Bindung zwischen Glas und Polymer durch Aminosilane (Quelle: R. Schönholz, FED 2013, Vortragsband)**

Wird bei polykondensiertem Ligninsubstrat keine Haftvermittlung durchgeführt, kommt es beim Trennen der Substrate zur Delamination. Die optimierte Haftvermittlung erfolgte über eine entsprechende Präparation der Glasfasermatten mit folgenden Schritten:

1) Thermische Entfernung der Schlichte (2h 300°C)
2) Belegen der GFM mit 0,5% Dynasylan Glymo durch Aufsprühen aus einem Ethanol-Wasser-Gemisch
3) Nach dem Antrocknen Fixieren des Aminosilans auf der Glasoberfläche durch thermische Nachbehandlung (1h 120°C)

Die Untersuchungen belegen allerdings, dass die Anbindung von polykondensiertem Ligninsubstrat nicht in ausreichendem Maß erfolgt. Es zeigte sich vor allem, dass die chemische Behandlung im Leiterplattenherstellungsprozess an den Fräs- und Bohrkanten zu deutlichen Quellerscheinungen führt, die wiederum Delaminationen auslösen. Für diese Materialkombinationen sind offensichtlich die in konventioneller Leiterplattentechnik angewendeten Haftvermittler auf Aminosilanbasis nicht geeignet. Hierfür wären vollständig neue Entwicklungen erforderlich (siehe Abbildung 175).

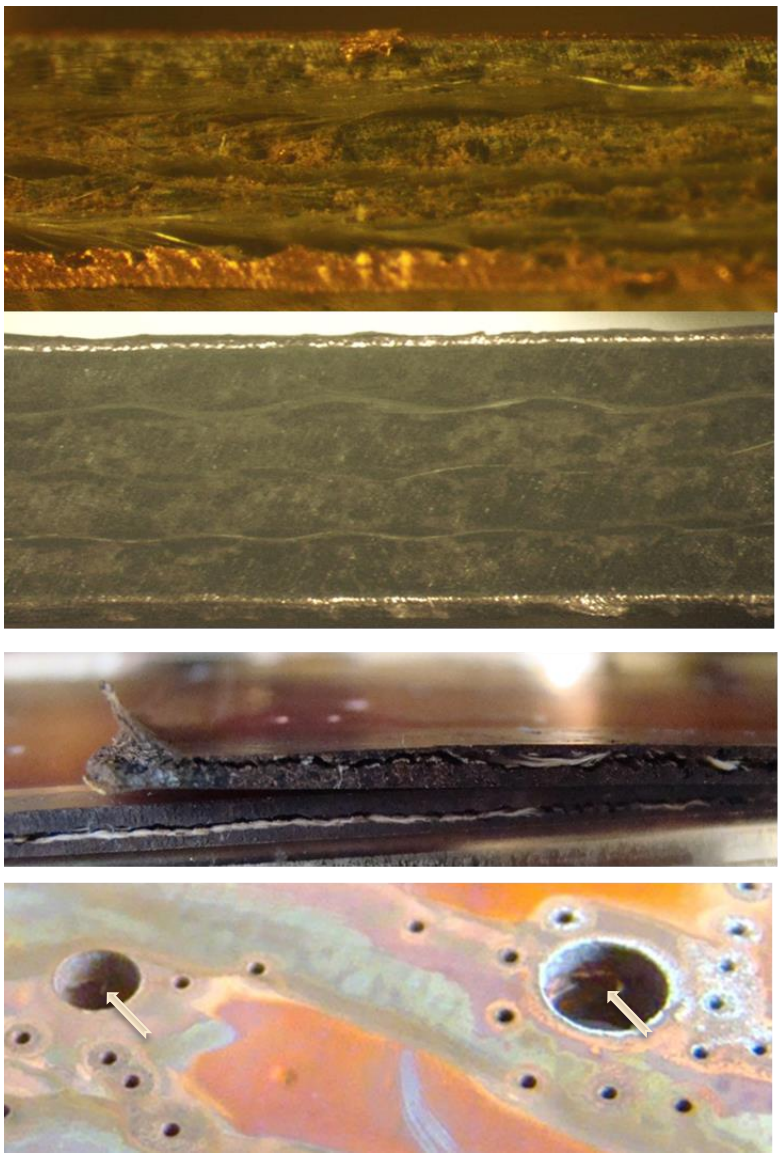



**Abbildung 175: Auflichtdokumentation des Anbindungsverhaltens GFM**

### 6.3.2 Anbindung von Kupferfolien an das Lignin-Substrat

Die Anbindung der Kupferfolien an das Substrat erfolgt vorzugsweise in einem separaten Laminierschritt nach Fertigstellung/ Pressen des Leiterplattensubstrats. Dabei wird die Folie unter Zuhilfenahme eines Reaktivharzes an das Ligninsubstrat gebunden.

Zur Anbindung können konventionelle teilgehärtete Epoxidharze verwendet werden, die als sogenannte RCC (einseitig mit Harz beschichtete Kupferfolien) oder als Prepregs (Harz beschichtete Glasfasermatten) verfügbar sind. Alternativ wurden im Berichtszeitraum auf Ligninbasis gefertigte Reaktivharze untersucht, die am Fraunhofer IAP entwickelt und hergestellt wurden. Da es sich um begrenzt beständige Ausgangskomponenten handelt, können Harz und Härter im Gegensatz zu Epoxidharzsystemen nur kurz vor der Verarbeitung vermischt werden. Deshalb ist ein manueller Flüssigauftrag auf Substrat und/oder Kupferfolie erforderlich. Als günstig erwies sich ebenfalls eine Teilvernetzung bei 80 – 120°C vor dem Laminieren auf das Substrat. Es wurden insgesamt drei Chargen des entwickelten Ligninharzes getestet. Die Verarbeitungseigenschaften waren unterschiedlich. Insbesondere kann es zur Blockierung funktioneller Gruppen durch Wassermoleküle kommen. Durch Verdünnung in wasserfreiem Aceton ließen sich gute Verarbeitungseigenschaften erzielen. In Abbildung 176 ist die Verarbeitung von ligninbasiertem Harz dokumentiert.

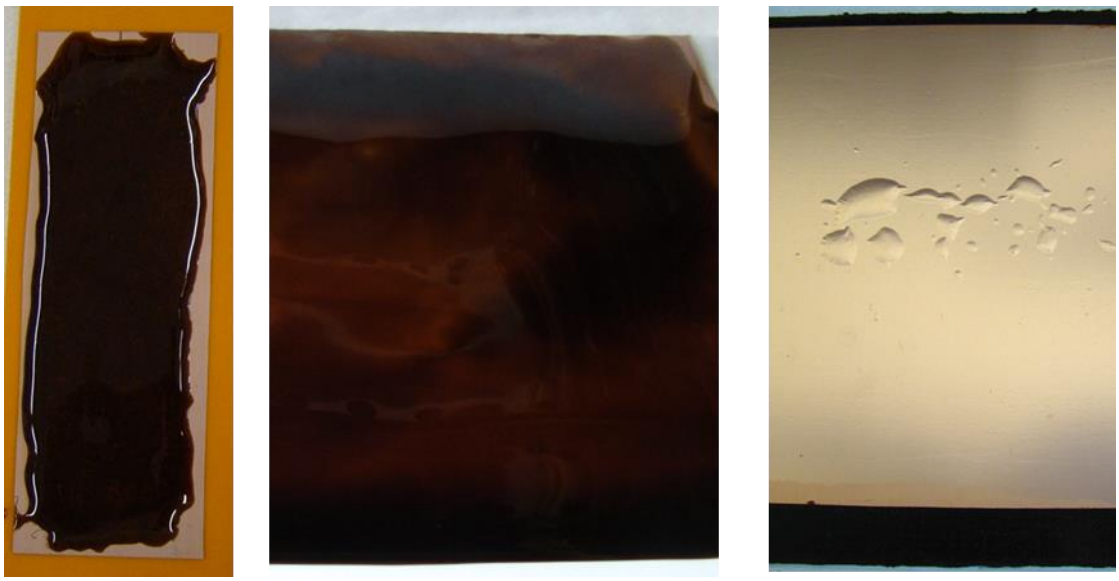


**Abbildung 176: Auftrag von Ligninharz (unverdünnt) auf Kupferfolie (links), Aceton-verdünntes Harz (mitte, B-Stage), Kupferfolie nach Laminieren (rechts) mit Gaseinschlüssen**

Gut zu erkennen sind die Gaseinschlüsse unter der Kupferfolie. Diese waren trotz angepasster Laminierparameter bei Verwendung des aktuell entwickelten Ligninharzes nicht vollständig zu vermeiden, weshalb hier noch weiterer Optimierungsbedarf besteht. Aktuell werden die besten Resultate unter Verwendung von 2-Komponenten-Ligninharz und Epoxy-Prepregs zur Anbindung der Kupferfolien erzielt. In Abbildung 177 findet sich eine Auswahl untersuchter Varianten und der ermittelten Kupferhaftung.

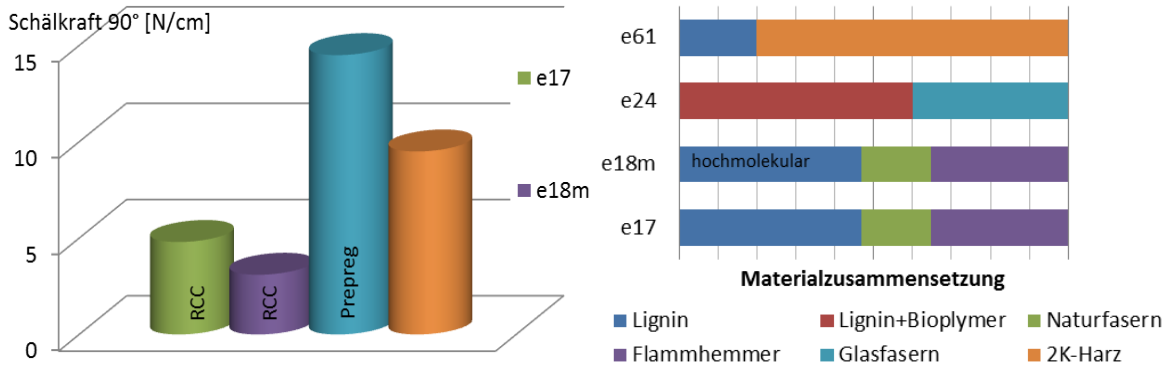



**Abbildung 177: Schälkraft verschiedener Substrat-Haftvermittler-Systeme (links), Materialzusammensetzung (rechts)**

### 6.3.3 Leiterplattenverarbeitung bei der KSG

Im Rahmen des Verbundvorhabens wurde seitens KSG die Weiterverarbeitbarkeit aller von den Projektpartnern TU Berlin, Universität Bayreuth und Fraunhofer IAP zur Verfügung gestellten Leiterplattensubstrate (Tabelle 37) untersucht sowie, falls möglich, die wichtigsten Kenngrößen der gefertigten Leiterplatten erfasst.

Um aus dem verfügbaren Probenmaterial einen maximalen Informationsgewinn zu erzielen, wurden sowohl Testleiterplatten (Abbildung 178) als auch reale Schaltungen (Abbildung 179) gefertigt.

**Tabelle 37: Probenübersicht Leiterplattensubstrate der Projektpartner**

| Lignin-Material | Verstärkung | Probenbezeichnung |
|---|---|---|
| Lignin e17 bzw. e18 (teilweise mit Zusatz von Polyurethan)<br>Lignin-Mischung e25/e2 | Glasfasermatten (teilweise mit diversen Haftvermittlern)<br>Holzfasern | Run 27, 28, 30-32<br><br>Run 41/42 |
| Lignin-Mischung e25L/e2 | Glasfasermatten mit diversen Haftvermittlern, keine Holzfasern | Run 43/44 |
| extrudiertes Lignin | Glas-Kurzfasern<br>Glas-Kurzfasern und Glasfasermatte | e24<br>e60 |
| Lignin-basiertes Epoxidharz mit variablem Lignin-Anteil (10-40%) | Glasfasermatten | IAP 2012/1<br>IAP 2013/1-2<br>IAP 2014/1-4<br>e62 |

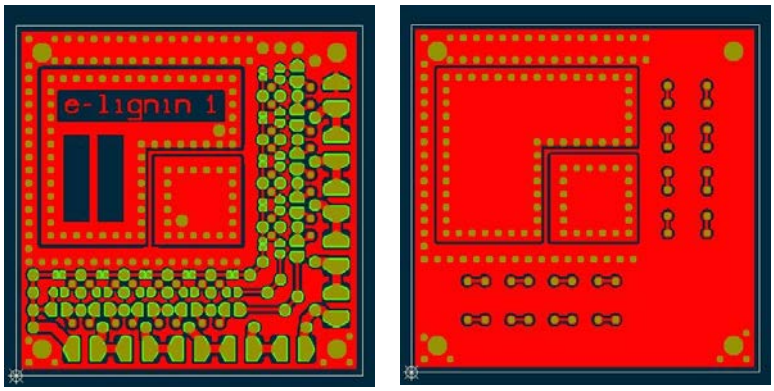



**Abbildung 178: Layout Test-Leiterplatte, links: B-Seite, rechts: L-Seite**

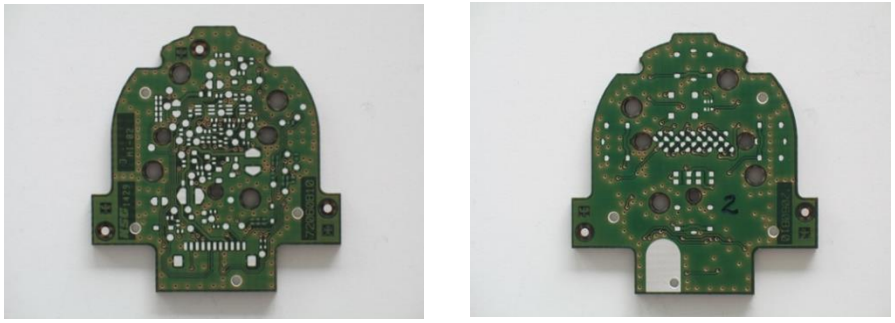


**Abbildung 179: Layout Demonstrator-Leiterplatte, links: B-Seite, rechts: L-Seite**

Ausgehend von den Erkenntnissen der ersten Fertigungsdurchläufe wurde der Verarbeitungsprozess Lignin-basierter Leiterplattensubstrate leicht modifiziert (Abbildung 180). Im Vergleich zur Standardfertigung einer durchkontaktierten Leiterplatte wurden in den Herstellungsprozess der Lignin-Leiterplatten zwei Trocknungsschritte und der Arbeitsgang galvanisch Anschlagkupfer integriert. Diese Maßnahmen waren erforderlich, um die Dimensionsänderungen der meisten Substrate auf ein Maß zu reduzieren, das eine Weiterverarbeitung ermöglicht. Zusätzlich wurde bei den polykondensierten Lignin-Substraten durch die Trocknung ein Teil der in jedem nasschemischen Arbeitsgang aufgenommenen Wasser- und Chemikalienreste entfernt und dadurch sowohl das Kontaminationsrisiko der KSG-Fertigungsbäder als auch der Kontaminationsgehalt der betroffenen Substrate reduziert.

Tabelle 38 und Tabelle 39 fassen in Kurzform alle ermittelten mechanischen Kenngrößen sowie die wichtigsten Eigenschaften Lignin-basierter Leiterplatten zusammen.

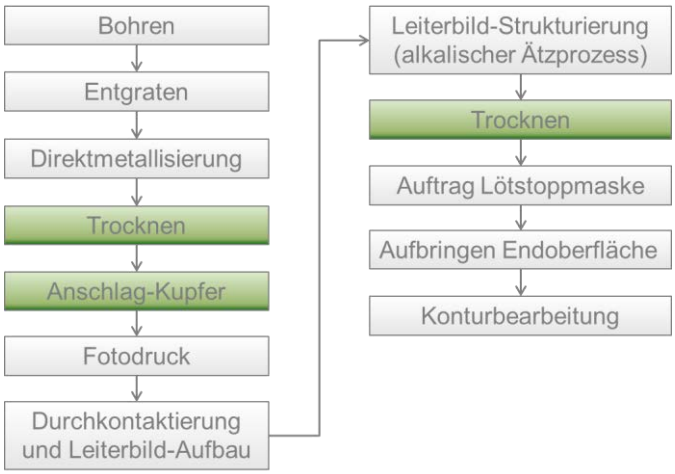



**Abbildung 180: Herstellungsprozess Lignin-basierter Leiterplatten**

**Tabelle 38: Charakterisierung Lignin-basierter Leiterplatten (Teil I)**

| | **Referenz FR4** | **polykondensiertes Lignin** | **extrudier-tes Lignin** | **Lignin-basiertes Epoxidharz** | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Kriterium** | | | | **10% Lignin** | **20% Lignin** | **30% Lignin** | **40% Lignin** | **e62 (20% Lignin)** |
| LP-Dicke [mm] | 2,0 | 1,4 – 2,6 | 0,8 – 0,9 | 1,7 – 2,1 | | | | 1,7 - 1,9 |
| maximale Verwindung [%] | 0 | 0,8 – 1,1 | 0,2 | 0,1 | n. e. | ~ 0,6 | n. e. | 0,15 |
| minimale Hülsenaus-reißkraft [N]* | 138 | 88 (Run 32) | n. e. | 137 | 120 | 111 | 112 | 156 |
| Abschälkraft der Leiterzüge [N/mm]** | 2,06 | 0,91 (Cu-Folie / Standard-Prepreg)<br>0,6 (Standard-Prepreg / Lignin-Material)<br>0,1 (Cu-Folie / Lignin-Material) | ~ 0,5 | 1,26 | 0,84 | 0,86 | 0,35 | n. e. |

* Soll-Wert laut IPC: ≥ 100 N
** Mindestanforderung: ≥ 0,7 N/mm
n. e. nicht ermittelt bzw. ermittelbar

**Tabelle 39: Charakterisierung Lignin-basierter Leiterplatten (Teil II)**

| | polykondensiertes Lignin | extrudiertes Lignin | Lignin-basiertes Epoxidharz |
|---|---|---|---|
| Metallisierungs-verhalten | erfolgreiche Metallisierung von Lignin-Matrix und Glasfasern | | |
| Verbundhaftung | *mangelhaft*<br>sowohl zwischen Lignin-Matrix und Glasfasern als auch zwischen Lignin-Material und Kupferfolie | *gut*<br>zwischen Lignin-Matrix und Glas-Kurzfasern<br>*mangelhaft*<br>zwischen Lignin-Matrix und Kupferfolie | *gut*<br>zwischen Lignin-Matrix und Glasfasern<br>ausreichende Harzdurchdringung des Glasfasergewebes |
| Dimensions-stabilität | sehr starke Dimensions-änderung in allen längeren nasschemischen Arbeitsgängen, insbesondere bei integrierten Holzfasern | sehr starke, richtungsorientierte Dimensionsänderung in allen thermisch belasteten Arbeitsgängen | ähnliche Dimensionsänderung wie Standard FR4 |

**Eignung ligninbasierter Epoxidharze als Leiterplattenmaterial**

An den ligninbasierten Epoxidharz-Substraten wurden weiterführende Untersuchungen zu den Kriterien Hülsenausreißkraft und Abschälkraft der Leiterzüge durchgeführt.

Mit steigendem Lignin-Gehalt wurde eine signifikante Verringerung der Abschälkraft der Leiterzüge festgestellt (Abbildung 181). Dieses Ergebnis korreliert mit dem visuellen Erscheinungsbild der jeweiligen Substrate unter dem Schälstreifen (Abbildung 182). Mit steigendem Lignin-Gehalt werden immer ausgedehntere Hohlräume im Substrat beobachtet. Diese Hohlräume haben zwei verschiedene Ursachen, deren jeweiliger Anteil am beobachteten Erscheinungsbild jedoch noch nicht genau abgeschätzt werden kann. Als erste Ursache ist der nicht optimierte Pressprozess mit dem am Fraunhofer IAP Golm existierenden Versuchswerkzeug anzusehen. Die zweite Ursache liegt im Reaktionsmechanismus der Polykondensation des Lignins, die immer mit einer Abspaltung von Wasser und damit einer Gasentwicklung verbunden ist. Bei SAC-Reflow e-lignin 62 reagiert das e-lignin mit Erfolg quasi final. Dies heißt, dass danach nahezu kein Wasser mehr hygroskopisch aufgenommen bzw. abgespalten. Beide Ursachen sollten in einer Industriepresse durch einen Vakuum-Pressprozess sowie eine optimale Werkzeuggeometrie reduziert werden können. Das Erscheinungsbild des in Kooperation zwischen der TU Berlin und dem Fraunhofer IAP Golm hergestellten Substrates e-lignin 62 scheint die aufgestellte Hypothese zu bestätigen.

Im Gegensatz zu den Abschälkräften ist bei der Hülsenausreißkraft eine moderatere Abhängigkeit der Werte vom Lignin-Gehalt zu beobachten (Abbildung 181).

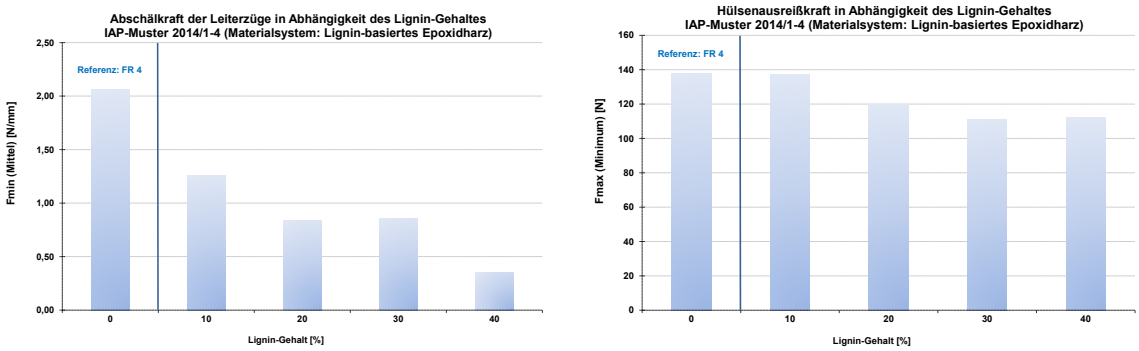



**Abbildung 181: Hülsenausreißkraft und Leiterzug-Abschälkraft von Leiterplatten aus Lignin-basiertem Epoxidharz in Abhängigkeit des Lignin-Gehaltes**

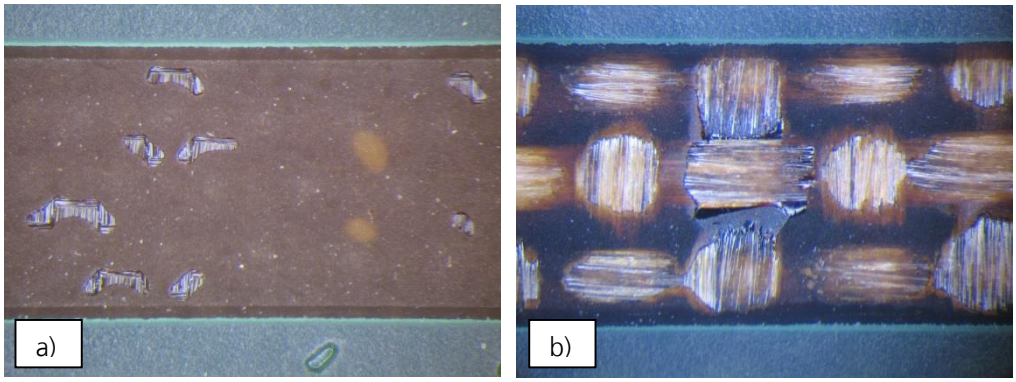



**Abbildung 182: Visuelles Erscheinungsbild Lignin-basierter Epoxidharz-Substrate nach Abschältest, a) Lignin-Gehalt: 10%, b) Lignin-Gehalt: 40%**

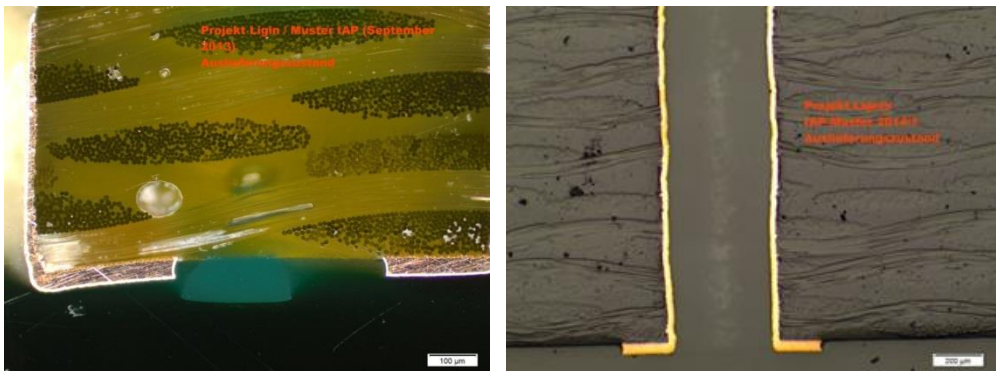


**Abbildung 183: Querschliffaufnahmen Lignin-basierter Epoxidharz-Leiterplatten im fertig gestellten Zustand**

Bezüglich der Verbundhaftung verhalten sich Lignin-basierte Epoxidharz-Substrate ähnlich einem Standard-FR4-Basismaterial. Das spiegelt sich sowohl in den mechanischen Kennwerten der aus diesem Materialsystem hergestellten Leiterplatten (Tabelle 38) als auch in den Querschliffaufnahmen (Abbildung 183) wieder.

Grundsätzlich zeichnen sich Substrate aus Lignin-basierten Epoxidharzen (maximaler Lignin-Gehalt: 40%) sich durch gute Verarbeitbarkeit und hinreichende Kennwerte aus. Nach dem bisherigen Erkenntnisstand könnten diese Materialien auf Grund ihrer Stabilität analog einem Standard-Basismaterial ohne zusätzliche Einschränkungen oder Anpassungen des Fertigungsdurchlaufes prozessiert werden.

**Eignung von extrudiertem Lignin als Leiterplattenmaterial**

Das ermittelte Eigenschaftsprofil der Leiterplatten aus extrudiertem Lignin (e-lignin 24) bleibt etwas hinter den ursprünglichen KSG-Erwartungen an dieses Materialsystem zurück. Obwohl das Substrat einen sehr homogenen Aufbau und eine visuell gute Verbundhaftung zeigt (Abbildung 184), liegt die Abschälkraft der Leiterzüge nur bei ~ 0,5 N/mm. Der Kurvenverlauf der Schältests weist auf eine relativ ungleichmäßige Haftung zwischen Kupferfolie und Substrat hin. Diese Feststellung bestätigte sich leider im Verlauf der Leiterplattenherstellung. Während der Verarbeitung der Substrate kam es zur Verstärkung der anfänglich nur gelegentlich sichtbaren Delaminationen zwischen Substrat und Kupferfolie. Dieser Effekt führte zu einer unerwartet geringen Ausbeute an Leiterplatten.

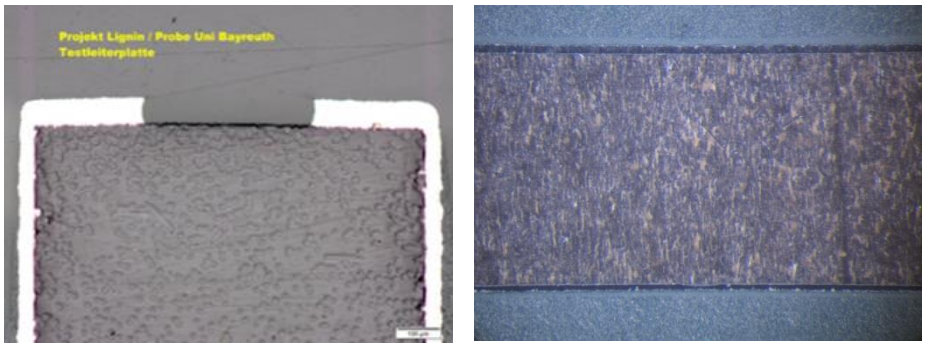



**Abbildung 184: extrudiertes Lignin (e-lignin 24): Querschliffaufnahme sowie visuelles Erscheinungsbild nach Abschältest**

Die eventuell existierenden Möglichkeiten zur Beseitigung dieses Haftungsproblems müssten nachträglich in Kooperation mit den Projektpartnern Universität Bayreuth und TU Berlin geklärt werden. Auch die letzten Versuche der TU Berlin zur Herstellung eines extrudierten Lignin-Substrates mit Kurz- und Lang-Glasfaserverstärkung (e-lignin 60) zeigten, dass am Verbund extrudiertes Lignin / Kupferfolie noch umfangreichere Untersuchungen und Optimierungen erforderlich sind. Trotz der Verpressung unter Vakuum konnte in diesem Substrat keine ausreichende Haftung zwischen Glasfasermatte, Lignin-Matrix und Kupferfolie erzeugt werden. Beim Bohren des Substrates zeigte sich, dass die im Substrat eingebetteten Glasfaserbündel nicht definiert an der Bohrwandung getrennt, sondern lediglich aus dem Verbund herausgerissen werden. Die sich dabei bildenden Hohlräume, Risse und Spalten nehmen im nachfolgenden nasschemischen Arbeitsgang Direktmetallisierung Chemikalien und Wasser auf und verursachen einen völlig undefinierten Zustand des Leiterplattensubstrates. Die Weiterverarbeitung des e-lignin 60 musste an dieser Stelle abgebrochen werden (Abbildung 185).

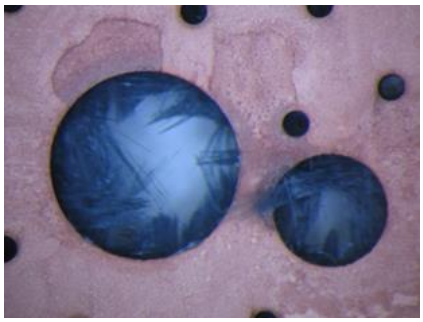


**Abbildung 185: Visuelles Erscheinungsbild von e-lignin 60 nach Bohrprozess und Direktmetallisierung**

Trotz der gefundenen negativen Auffälligkeiten ist die Weiterverarbeitung extrudierter Lignin-Substrate grundsätzlich gegeben. Die während der Leiterplattenherstellung auftretenden extremen, Dimensionsänderungen extrudierter Lignine lassen sich jedoch nur mit einem speziellen Maschinenpark und zum Teil umfangreichen, kostenintensiven Sondermaßnahmen beherrschen (siehe Absatz „Dimensionsstabilität Lignin-basierter Leiterplattenmaterialien“).

**Eignung von polykondensiertem Lignin als Leiterplattenmaterial**

Alle polykondensierten Lignin-Substrate zeichnen sich durch mehr oder weniger stark ausgeprägte Haftungsschwächen aus. Die mangelnde Haftung an der Grenzfläche Lignin-Matrix / Glasfasermatte führt zu

- Fehlstellen in der Kupferbelegung der Bohrhülsen,
- einer unkontrollierten Verschleppung / Freisetzung von Chemikalien,
- mechanisch induzierten Substrat-Delaminationen während der Konturbearbeitung der Leiterplatte sowie
- thermische induzierten Substrat-Delaminationen beim Aushärten der Lötstoppmaske

und ist unter dem Aspekt der Zuverlässigkeit einer Leiterplatte als äußerst kritisch einzustufen. Der Fertigungsdurchlauf der meisten Substrate musste auf Grund massiver Delaminationen im Substrat abgebrochen werden. Auch durch den Einsatz eines Haftvermittlers oder anderweitiger Optimierungen des Projektpartners TU Berlin ist es während der Projektlaufzeit noch nicht gelungen, die Verbundhaftung polykondensierter Lignin-Substrate signifikant zu verbessern.

Abbildung 186 und Abbildung 187 veranschaulichen an diversen Lignin-Substraten beispielhaft die aus der mangelnden Verbundhaftung resultierenden Erscheinungsbilder. Die ungenügende Verbundhaftung dieser Lignin-Substrate spiegelt sich auch in deutlich sichtbaren Chemikalienresten in und um den durchkontaktierten Bohrungen wieder (Abbildung 188). Im Gegensatz zu extrudiertem Lignin und Lignin-basiertem Epoxidharz können polykondensierte Lignin-Substrate gegenwärtig noch nicht als Leiterplattenmaterial in Betracht gezogen werden.

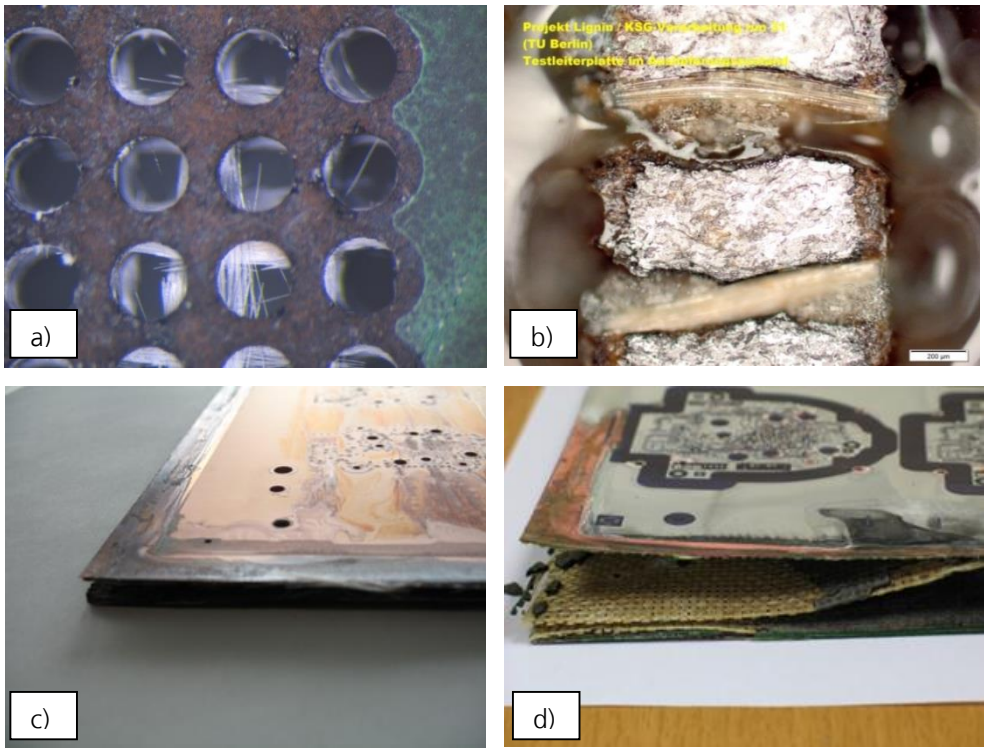



**Abbildung 186: Erscheinungsbild ungenügender Verbundhaftung polykondensierter Lignin-Substrate, a) Run 27, b) Run 31, c) Run 41/42, d) Run 43/44**

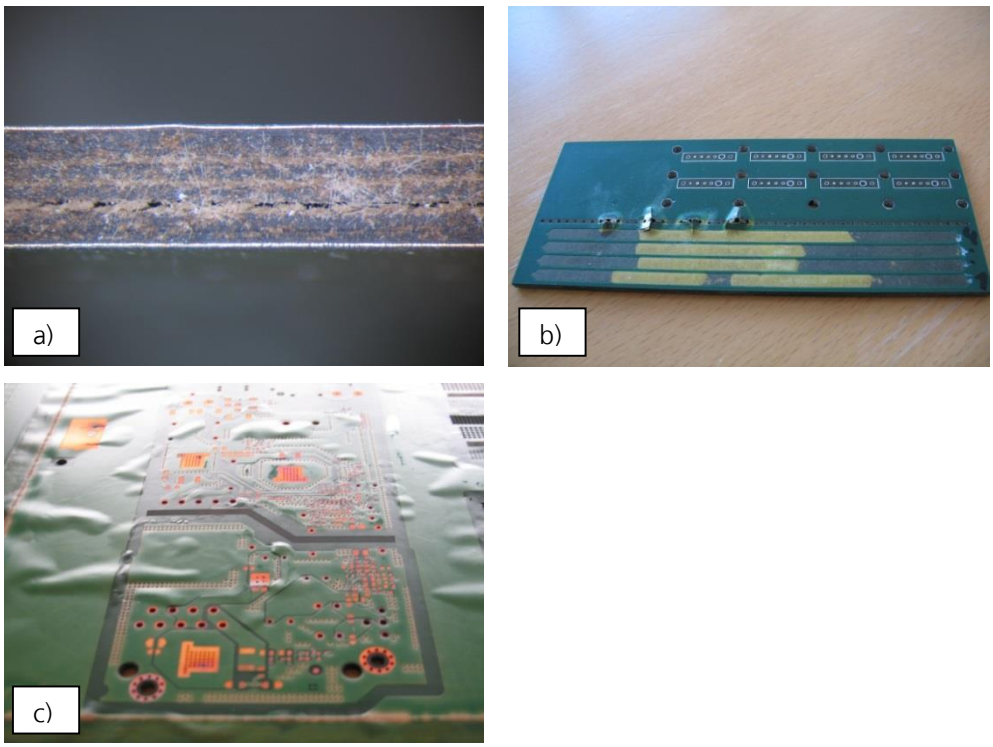



**Abbildung 187: Erscheinungsbild Delaminationen nach mechanischer bzw. thermischer Belastung polykondensierter Lignin-Substrate, a) Run 31, b) Run 32, c) Run 27**

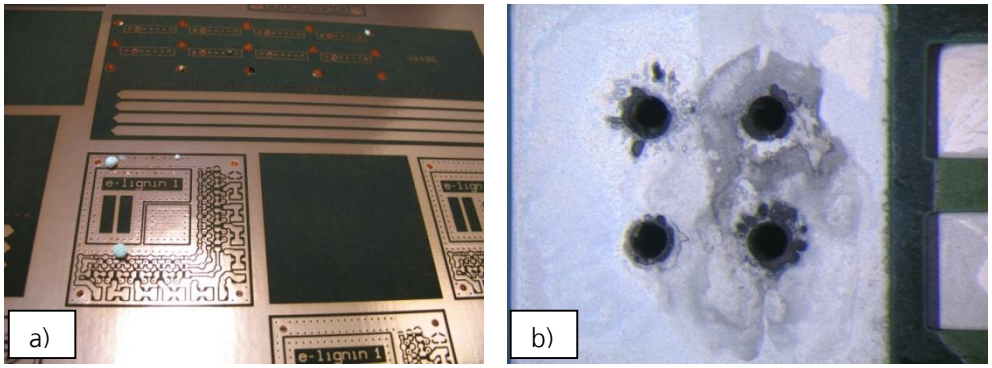



**Abbildung 188: Erscheinungsbild austretender Chemikalienreste aus durchkontaktierten Bohrungen polykondensierter Lignin-Leiterplatten, a) Run 32, b) Run 27**

**Dimensionsstabilität Lignin-basierter Leiterplattenmaterialien**

Die Untersuchungen zur Dimensionsstabilität Lignin-basierter Leiterplattensubstrate ergaben deutliche Unterschiede zwischen polykondensiertem Lignin, extrudiertem Lignin und Lignin-basiertem Epoxidharz (Tabelle 39, Abbildung 189).

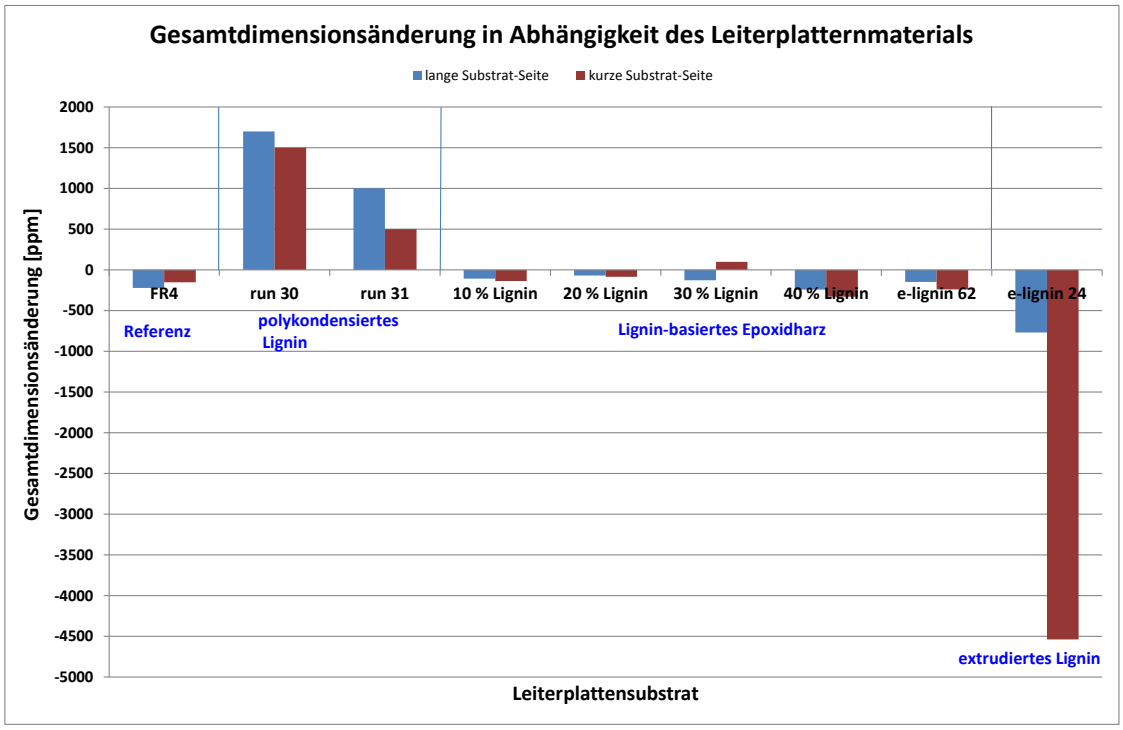



**Abbildung 189: Dimensionsänderung Lignin-basierter Leiterplatten im Vergleich zum Referenzmaterial FR4**

Substrate aus Lignin-basiertem Epoxidharz zeigen ein ähnliches Dimensionsverhalten wie Standard FR4. Die Steigerung des Lignin-Gehaltes führt tendenziell zur Verschlechterung der Dimensionsstabilität des jeweiligen Substrates.

Im Vergleich aller Materialsysteme zeigen extrudierte, kurzfaserverstärkte Lignin-Substrate während der Leiterplattenherstellung die mit Abstand schlechteste Dimensionsstabilität sowie ein vollkommen anderes Dimensionsverhalten. Der thermoplastische Charakter des Substrates tritt in jedem wärmebelasteten Prozess deutlich hervor. Die Vorzugsorientierung der Kurzfasern in Extrusionsrichtung führt zu einer extrem unterschiedlichen Dimensionsänderung der beiden Substratseiten.

Polykondensierte Lignin-Substrate quellen in jedem nasschemischen Arbeitsgang stark auf. Die Länge der Verweilzeit der Substrate in den chemischen Bädern bestimmt die Stärke des Aufquellens. Jeder Arbeitsgang mit thermischer Belastung bewirkt einen entsprechenden Schrumpf der Substrate.

Die extremen Dimensionsänderungen polykondensierter und extrudierter Lignin-Substrate während der Leiterplattenfertigung sind zwar grundsätzlich beherrschbar, erfordern jedoch Einschränkungen im Design, einen speziellen Maschinenpark sowie zusätzliche, kostensteigernde Arbeitsgänge. Zu diesen Zusatzaufwendungen zählen mehrfache Trocknungsschritte, mehrfache Dimensionsmessungen sowie die daraus erforderlichen Anpassungen von Leiterbild- und Lötstopplackfilmen.

**Zusammenfassung der Projektergebnisse**

Die im Rahmen des Projektes entwickelten Lignin-Substrate erfüllen gegenwärtig noch nicht die ursprünglich fixierten Anforderungen an ein IPC-gerechtes Leiterplattensubstrat. Lignin-basierte Epoxidharze bis zu einem Lignin-Gehalt von maximal 40% weisen gegenwärtig die größten Erfolgschancen für die Herstellung eines IPC-gerechten, glasfaserverstärkten Leiterplattensubstrates auf.

Extrudierte Lignin-Substrate erfordern auf Grund ihres thermoplastischen Charakters während der Leiterplattenfertigung sowie der anschließenden Bestückung zum Teil umfangreiche, kostenintensive Sondermaßnahmen. Sollte sich für derartige Leiterplatten ein Kundeninteresse abzeichnen, muss die gesamte Verarbeitungskette entsprechend angepasst bzw. optimiert werden.

Substrate mit einer polykondensierten Lignin-Matrix können auf Grund der existierenden Verbundhaftungsprobleme gegenwärtig noch nicht als Leiterplattenmaterial in Betracht gezogen werden.

### 6.3.4 Prozessierung der Leiterplatte bei LOEWE

Die Darstellung aller Substratergebnisse würde den Rahmen sprengen. Exemplarisch folgen der Stand im Januar 2014 nach zwei Jahren und der Stand zum Projektende nach drei Jahren:

**Stand Januar 2014 nach zwei Jahren**

Es wurden im Projektverlauf laufend unstrukturierte Muster unkaschiert/ kaschiert produziert. Eine neue kleine Testleiterplatte wurde bereits auf verschiedenen Mustersubstraten inklusive FR4-Referenzsubstrat hergestellt. Je nach Charge und Trocknungsmethode ergeben sich unterschiedliche Messwerte (Schrumpf, Anisotropie, Gewicht, Dicke, Wölbung), siehe Tabelle 40. Die Testleiterplatten verhalten sich je nach Trocknung unterschiedlich.

**Tabelle 40: Vergleichswerte e-lignin run 32 und FR4 nach 2 Jahren**

| | **e-lignin run 32 zwei Lagen** | **FR4 Ventec VT42 zwei Lagen** |
|---|---|---|
| **Glasfließtemperaturwert (Tg ) Datasheet** | nicht bestimmt | 140°C |
| **Wasseraufnahme/ Gewichtsverlust @SAC-Reflow** | 4000 ppm | 390 ppm |
| **Delaminationsbeständigkeit @SAC-Reflow Datasheet** | < 30 s bei 238°C | 300 s bei 288°C |
| **Verwindung/Verwölbung @SAC-Reflow** | 0,95% | 0,25% |
| **Schrumpf @SAC-Reflow** | 1840 ppm | 208 ppm |
| **Anisotropie @SAC-Reflow** | 200 ppm | 40 ppm |
| **Dickenveränderung @SAC-Reflow** | 1517 ppm | 1445 ppm |

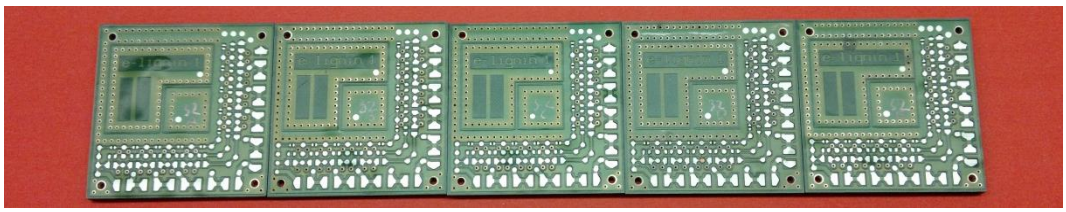


**Abbildung 190: e-lignin 17 / TUB run 32 KSG-Muster mit Test-Layout unterschiedlich getrocknet nach SAC-Reflow**

Run 32 müsste zur Optimierung des Schrumpfes ohne Trocknung gelötet werden, da jede Trocknung den Gesamtschrumpf nach Reflow erhöht. Jedoch wäre damit die Leiterplatte auf jeden Fall delaminiert. Eine Trocknung über 3h bei 160°C verhindert Delamination, jedoch ist hier der Schrumpf maximal und es treten vereinzelt Fehler bei den Durchkontaktierungen auf, d.h. die Durchkontaktierungen brechen wegen der zu starken Verformung durch die Schrumpfung. Tendenziell führt jegliche Wärme zum Abbau des Substrates, was durch den steigenden Gewichtsverlust mit zunehmender Trocknung erkennbar ist.

Mit dem technischen Stand run 32 lassen sich bereits kleine funktionale Leiterplatten herstellen, die mit einem bleifreien Serienlötprofil mit einem Peak von 238°C gelötet werden können. Ohne Trocknung ist mit teilweisen Delaminationen zu rechnen, bei zu starker Trocknung (3h bei 160°C) entstehen bereits 0,6% DK-Fehler (Durchkontaktierungen).

Das Optimum bei der Trocknung ist noch chargenspezifisch, so dass nicht generell eine sinnvolle Trocknungsvorschrift angegeben werden kann. Deshalb wird möglichst mit fünf Proben gleichzeitig prozessiert (ohne Trocknung sowie mit je 3h bei 40°C, 80°C, 120°C und 160°C), wenn fünf Proben zur Verfügung stehen.

**Stand zum Projektende nach drei Jahren**

Im letzten Projektjahr konnten sowohl thermoplastische als auch duroplastische Substrate hergestellt und zu funktionalen Mustern bis hin zu Serienleiterplatten verarbeitet werden. Die Tabelle 41 kann man auch als Kurzzusammenfassung des dritten Projektjahres sehen.

**Tabelle 41 Bestückungsergebnisse Lignin-basierte Leiterplatten im Vergleich zur FR4-Referenz**

| **Materialbezeichnung** | **extrudiertes Lignin** | **Lignin-basiertes Epoxidharz** | | **Referenz-material** |
|---|---|---|---|---|
| | **e-lignin 24 (LO 51-59)** | **e-lignin IAP 2014/1 (LO 141-A bis D)** | **e-lignin 62** | **Standard-FR4 Isola DE104** |
| **Lignin-Gehalt** | 59,5% (inklusive Biopolymer) | 10% | 20% | 0% |
| **Glasfließtemperaturwert (Tg ) Datasheet** | nicht ermittelbar | unbekannt | unbekannt | 135 °C |
| **Wasseraufnahme / Gewichtsverlust @SAC-Reflow** | 9200 ppm | 3634 ppm | 10848 ppm | 2123 ppm |
| **Delaminationsbeständigkeit @SAC-Reflow Datasheet / praktisch** | nicht beständig | praktisch wie FR4 | praktisch wie FR4 Trocknung nicht erforderlich | 720 s bei 260 °C |
| **Verwindung/Verwölbung @SAC-Reflow** | bis 1,3% | 0,2% | 0,3% | 0,199% |
| **Schrumpf @SAC-Reflow (t = getrocknet, nt = nicht getrocknet)** | 2111 (nt) bis 14450 (t) ppm | 37 ppm | 630 (nt) ppm | 74 ppm |
| **Anisotropie @SAC-Reflow (t = getrocknet, nt = nicht getrocknet)** | 176 (nt) bis 8509 (t) ppm | 147 ppm | 240 (nt) ppm | 110 ppm |
| **Dickenveränderung @SAC-Reflow** | 10000 ppm | 1 ppm (gleicher Messwert) | 1 ppm (gleicher Messwert) | 1 ppm (gleicher Messwert) |

Thermoplastisches Lignin in höheren Anteilen (Muster UBT e-lignin 24 mit etwa 60% Lignin) ist mit dem SAC-Reflowprozess nicht vereinbar, allenfalls ungetrocknet sind Schrumpf und Verformungen akzeptabel, was aber die Probleme des hohen Wassergehalts und der Delaminationen nicht löst.

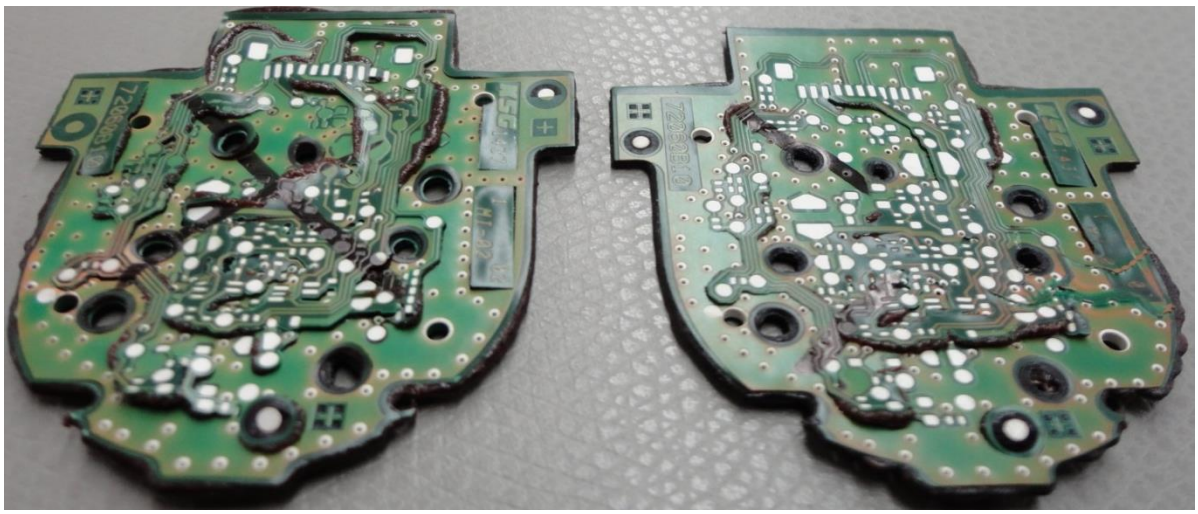


**Abbildung 191: e-lignin 55 (Trocknung 3h 100°C) und e-lignin 56 (ohne Trocknung) nach SAC-Reflow**

Unabhängig von der Trocknung tritt Lignin-Harz im Reflowprozess flüssig aus. Das Harz ist also generell zu wenig hitzebeständig, was technisch nur durch eine Verringerung des Anteils im Produkt kompensiert werden kann. Lignin in geringeren Anteilen in duroplastischen Substraten (Muster IAP e-lignin 61 mit 10% Lignin) ist teilweise dem FR4-Referenzmaterial überlegen, allenfalls bei der Wasseraufnahme könnten sich noch Hürden in der industriellen Umsetzung bei größeren Stückzahlen oder komplexen Layouts ergeben. In Relation zum betriebenen Aufwand ist hier jedoch keine wirtschaftliche Herstellung absehbar.

Mit thermoplastischen e-lignin 24-Leiterplatten (Muster UB e-lignin 51-59) lassen sich trotz der im SAC-Prozess zu geringen Beständigkeit mit dem SnBiAg-Prozess funktionale Demonstratoren wie zum Beispiel eine Bedienung aufbauen (Abbildung 192). Jedoch sind hierzu Spezialisten erforderlich, die jeden Prozessschritt wie in einer Manufaktur speziell den Materialanforderungen anpassen. Eine industrielle Verwertung ist praktisch nicht möglich, da die in einer Serienfertigung nötige Prozessfähigkeit in allen Prozessschritten noch problematisch ist. Wie bei der duroplastischen Variante übersteigt der Herstellaufwand die Grenzen wirtschaftlicher Herstellbarkeit.

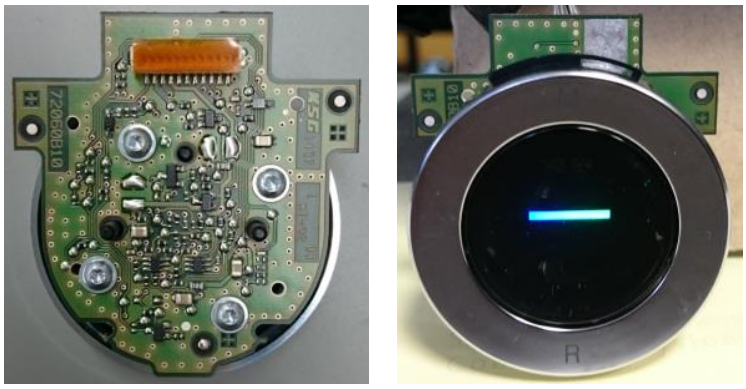


**Abbildung 192: e-lignin 53 (Trocknung 3h 100°C) und e-lignin 56 (ohne Trocknung) nach SnBiAg-Reflow und nach Montage im Betrieb**

Die Herstellung von Testleiterplatten aus e-lignin IAP 2014/1 (LO 141 A-D) ergab eine quasi FR4-Qualität, siehe Abbildung 193.

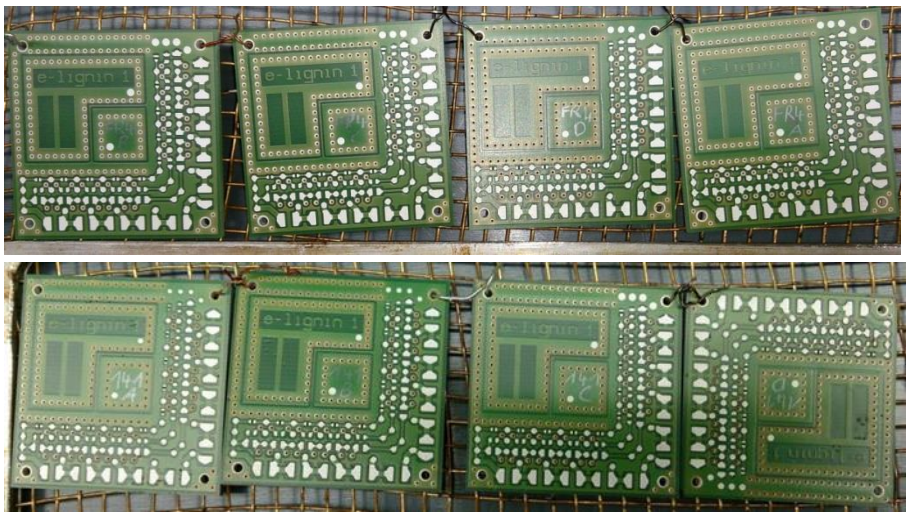


**Abbildung 193: Testleiterplatten aus FR4-Referenz Isola DE 104 (oben) und aus e-lignin IAP 2014/1 (LO 141 A-D) (unten)**

Die e-lignin 2014/1 Leiterplatten sind teilweise der FR4-Referenz überlegen (Schrumpf, s. Tabelle 42), jedoch sind messtechnisch gesehen die Testleiterplatten zu klein, um genauere Messungen machen zu können. Auf 35 mm Bohrungsabstand bewegen sich die Messbohrungen zu wenig. Bei den nächsten Mustern wurde deshalb in einem größeren Nutzen-Format mit 196 mm Länge gearbeitet. Aus der Qualität e-lignin 62 mit 20% Lignin lassen sich Seriennutzen im SAC-Profil produzieren (siehe Abbildung 194 und Abbildung 195).

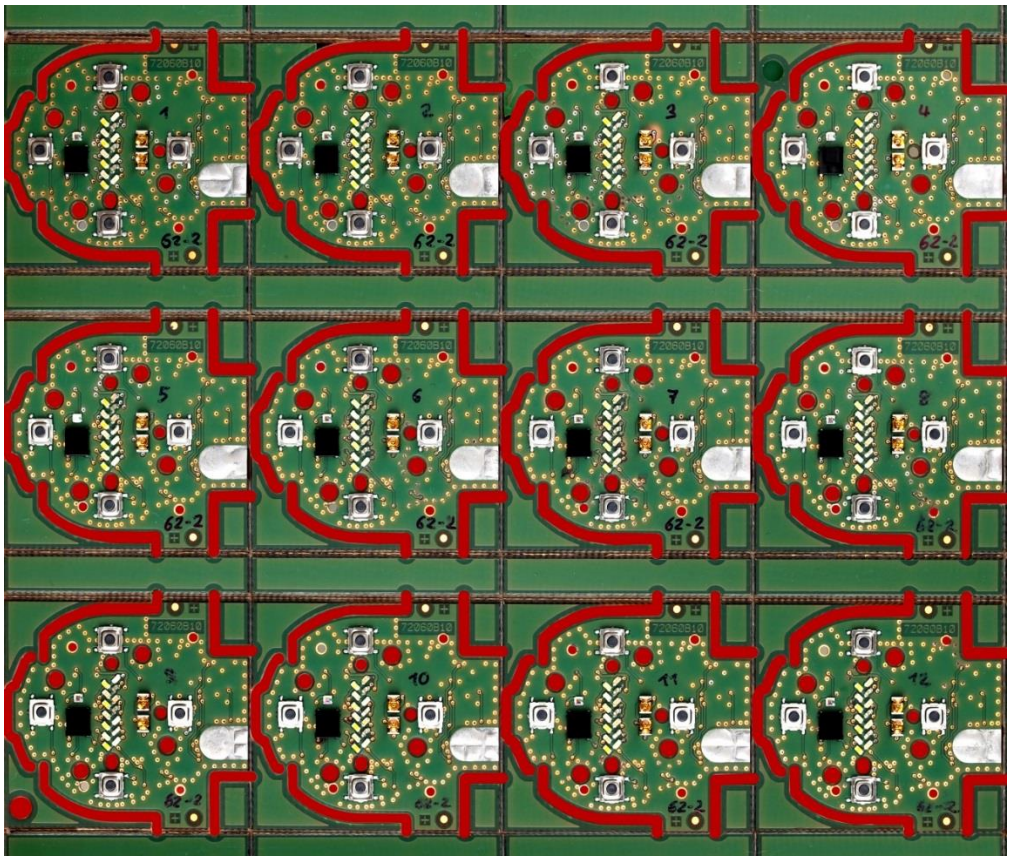


**Abbildung 194: Serienleiterplatten aus e-lignin 62 im Serien-Nutzen bestückt**

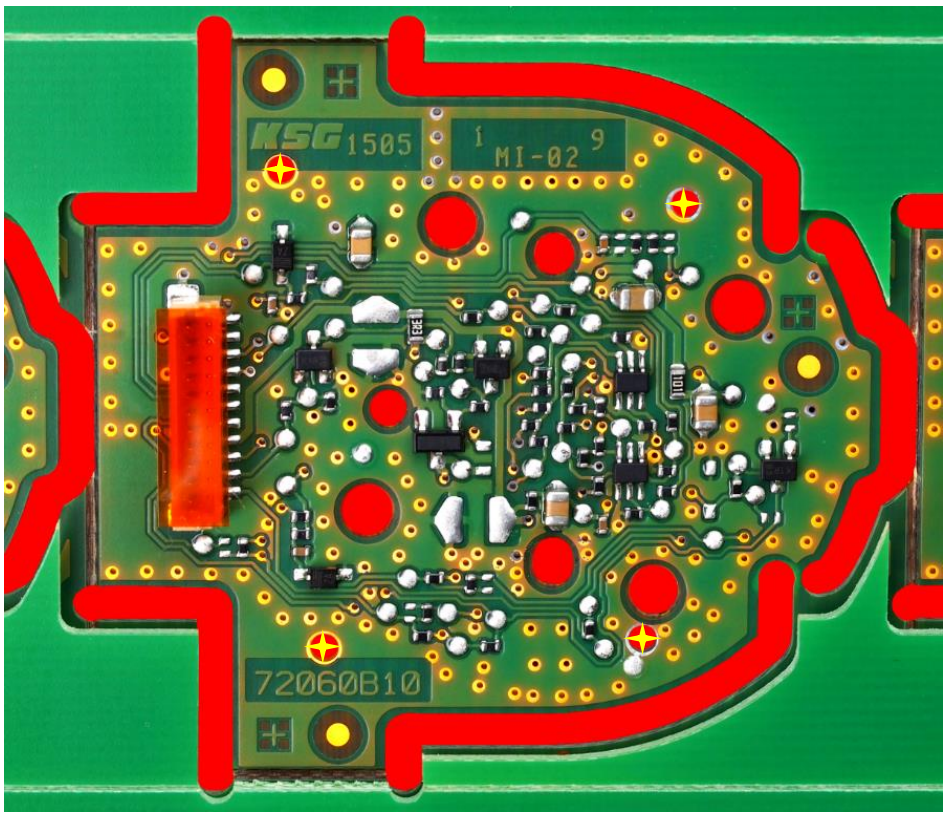



**Abbildung 195: Serienleiterplatte aus e-lignin 62 im Serien-Nutzen bestückt (Rückseite)**

Die vier gelben Sterne in Abbildung 195 kennzeichnen die zusätzlich zu Analysezwecken eingebrachten Messbohrungen, mit diesen werden die Dimensionsänderungen in der X-Achse und der Y-Achse vermessen. Die Bohrungen sollten ursprünglich möglichst weit außen und symmetrisch auf den Ecken eines Quadrates liegen, jedoch dürfen durch die Bohrungen keine Leiterbahnen durchtrennt werden, wodurch sich die Bohrungen etwas verschieben. Die Lage einer Bohrung ist mit einem Messmikroskop im Durchlicht mit der höchsten Genauigkeit messbar. Als Hintergrundfarbe im Bild wird hier Rot verwendet, weil damit die Einzelheiten im Vergleich zu einem weißen Hintergrund besser beobachtbar sind.

Die stärkeren Dimensionsabweichungen gegenüber e-lignin IAP 2014/1 (LO 141 A-D) mit 10% Lignin sind bei diesen Mustern mit 20% Lignin schon deutlich zu beobachten (Vgl. Tabelle 42). Es traten Zinnschlüsse (5 Stück) wegen schlechterer Ebenheit und Positionsgenauigkeit ggü. FR4 Leiterplatten auf. Die Mehrzahl der Leiterplatten (7 Stück) war aber fehlerfrei bzw. bestand den In-Circuit-Test (ICT), siehe Abbildung 198.

Die Abbildung 196 zeigt Gewichtszunahme nach Trocknung (4h - 120 °C). Direkt nach der Trocknung liegt der Gewichtsverlust bei 956 ppm, anschließend zieht das Material etwa 43% des Verlustes an Feuchte zurück. In Abbildung 197 ist die Gewichtszunahme nach SAC-Reflow (ungetrocknet) dargestellt. Der Gewichtsverlust liegt bei 10848 ppm, danach zieht das Material fast keine Feuchte mehr.

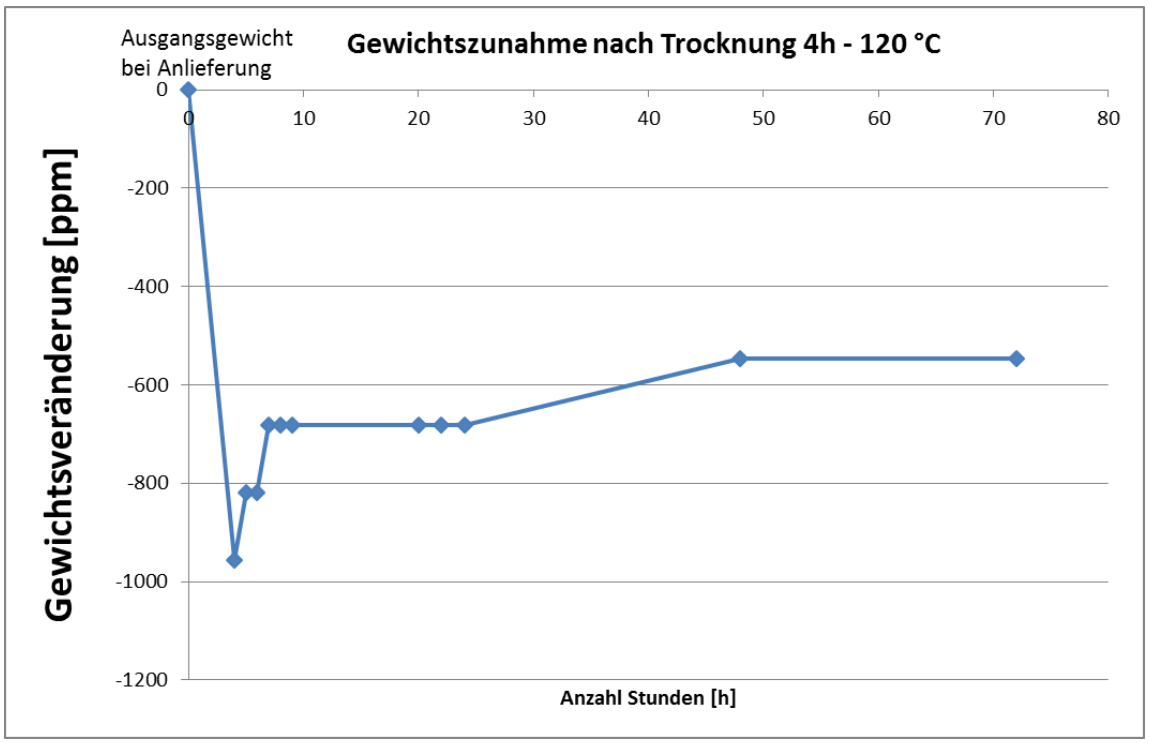



**Abbildung 196: e-lignin 62, Gewichtszunahme nach Trocknung 4h - 120 °C**

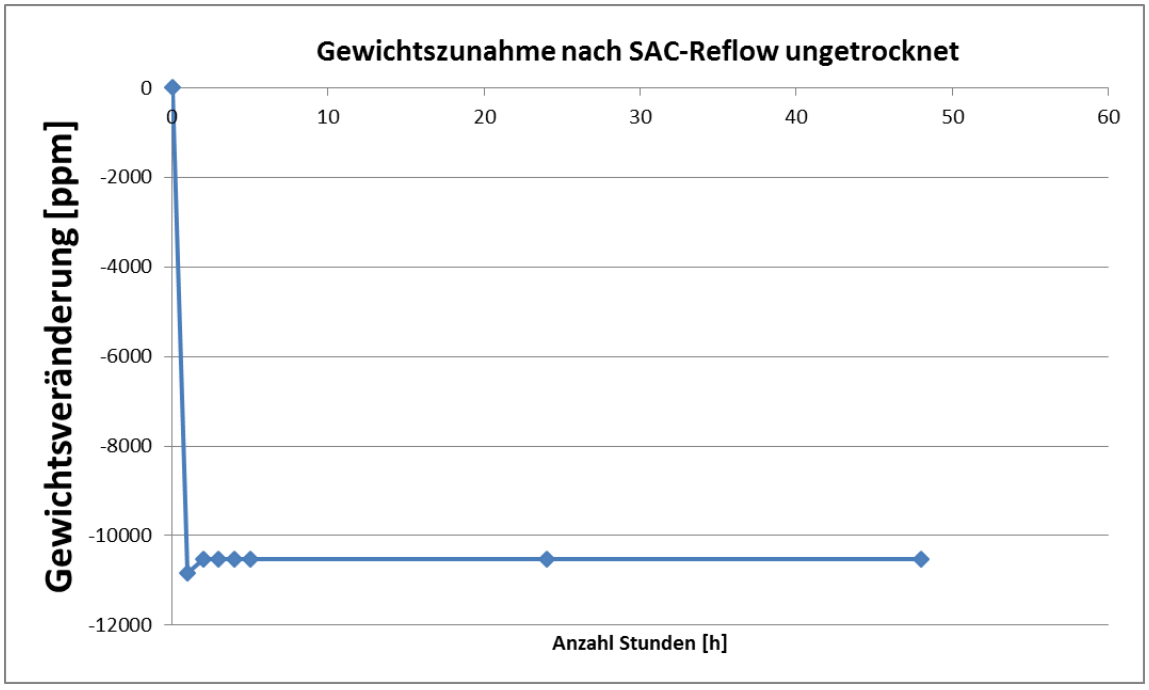



**Abbildung 197: e-lignin 62, Gewichtszunahme nach SAC-Reflow ungetrocknet**

**Abbildung 198: Serienleiterplatte e-lignin 62-2-6 im Nutzen und 62-2-11 funktional im Serien-Gerät**

**Fazit**

Die Verarbeitungsmöglichkeiten in bleifreien Prozessen mit SAC-Legierungen haben sich im Laufe der Substratentwicklungszeit kontinuierlich verbessert. Dies hat zu vorzeigbaren funktionsfähigen Serienleiterplatten im Nutzen, produziert auf Serienequipment, geführt. Die Probleme bzgl. Wasseraufnahme und Delamination, sowie thermischem Abbau/Schrumpf sind bei niedrigen Ligninanteilen beherrschbar. Die letzten Muster (20% Lignin) mussten vor der Prozessierung nicht mehr getrocknet werden. Die volle Performance der FR4-Referenzleiterplatten kann jedoch nur mit niedrigem Bio-Anteil bis 20% Lignin erreicht werden.

## 6.4 Umweltbewertung (AP 8)

Die Berücksichtigung von Umweltaspekten stellt eine wichtige Grundlage für die Entwicklung und den Einsatz bio-basierter Polymere dar. Dabei sollte die Umweltperformance bio-basierter Polymere in Vergleich mit konventionellen Polymeren petrochemischer Herkunft gestellt werden. Für diesen Zweck wird eine Umweltbewertung durchgeführt, wobei im Rahmen des Projektes die Umweltbewertung eine cradle-to-gate Bewertung umfasst.

Die cradle-to-gate Bewertung ist eine spezielle Form der Umweltbewertung. Dabei werden nicht alle Abschnitte des Lebenszyklus der Leiterplatte berücksichtigt, sondern die Phasen von der Rohstoffgewinnung bis zur Herstellung. Diese Art der Umweltbewertung wurde gewählt, da es beim Einsatz von Lignin als alternativen Werkstoff um zukünftige Perspektiven geht in denen insbesondere die Entsorgungsphase noch nicht bewertet werden kann. Für die Nutzungsphase wird eine weitgehende Gleichheit vorausgesetzt, da ligninhaltige Leiterplatten erzeugt werden sollen, die von den technischen Eigenschaften in der Nutzung keinen Unterschied zu konventionellen Leiterplatten ausweisen.

Abbildung 199 stellt die Hauptbestandteile der Umweltbewertung dar.

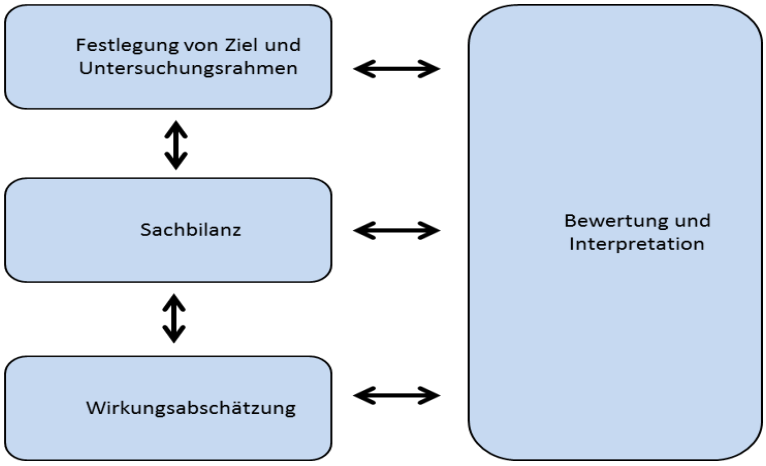



**Abbildung 199: Bestandteile einer Umweltbewertung nach ISO 14040ff**

Das Ziel sowie der Untersuchungsrahmen jeder Umweltbewertung sollen vor der Durchführung definiert werden. Der Untersuchungsrahmen legt die Grenzen des betrachteten Systems fest, d.h. die in der Untersuchung analysierten Prozesse werden bestimmt. Im Rahmen dieser Umweltbewertung liegt der Schwerpunkt auf den Prozessen der Leiterplattenherstellung, während die Nutzung und die Entsorgung wie bereits begründet nicht berücksichtigt werden. Als nächster Schritt wird die Sachbilanz modelliert, indem die Energie- und Materialinputflüsse quantitativ erfasst werden.

Bei der Wirkungsabschätzung werden die Ergebnisse aus der Sachbilanz klassifiziert und nach Wirkungskategorien gruppiert. Letztendlich werden die Ergebnisse aus der Sachbilanz und Wirkungsabschätzung bewertet, analysiert und interpretiert.

Für die Bilanzierung wurde die Software GaBi (Ganzheitliche Bilanzierung) inkl. deren Datenbank sowie die ecoinvent v2-Datenbank eingesetzt.

### 6.4.1 Ziel und Untersuchungsrahmen

Das Ziel der Bewertung ist die Identifizierung und Quantifizierung der potentiellen Umweltauswirkungen assoziiert mit der Produktion der e-lignin Leiterplatten. Dies schließt die Bestückung der Leiterplatten mit ein, nicht jedoch die Produktion der Bauteile. Anhand der Bewertung sollten auch Hotspots innerhalb der Wertschöpfungskette der Leiterplattenherstellung identifiziert werden können. Als Vergleich dient eine Standardleiterplatte (doppelseitig durchkontaktierte FR4 Leiterplatte), die über vergleichbare Eigenschaften (mechanische, thermische, elektrische und chemische) verfügt.

Die Rohstoffgewinnung sowie die Prozesse der Leiterplattenherstellung stehen im Vordergrund der Umweltbewertung. Dabei wird der Schwerpunkt auf Material- und Energieinputflüsse während der Basismaterialherstellung, Verpressung, weitgehenden Leiterplattenbearbeitung sowie des Lötens gestellt. Diese Prozesse werden (zumindest im Labormaßstab) bei den Projektpartnern durchgeführt, so dass eine Datenerhebung bzw. –abschätzung gemeinsam erfolgte. Dabei ist zu betonen, dass Ressourcenverbräuche aus Labor- und Kleinserienprozessen nicht formal mit Serienprozessen der FR4-Leiterplatten zu vergleichen sind. Es ergeben sich entsprechende Einsparpotentiale für Technologien beim Übergang in die Serienproduktion.

Die funktionelle Einheit ist die Bezugsgröße, auf die sich die betrachteten Umweltauswirkungen beziehen, d.h. alle Inputflüsse sowie deren Wirkungen werden auf die funktionelle Einheit bezogen. Im Rahmen dieser Bewertung wird die funktionelle Einheit als 1 m² definiert. Der Referenzfluss für die Produktion des Basismaterials sowie die Produktion der beiden Vergleichsleiterplatten beträgt 1 m² Leiterplatte.

### 6.4.2 Sachbilanz

In einem ersten Schritt wurden die Prozessschritte analysiert, die beim Fertigungsablauf sowohl der e-lignin Leiterplatte als auch bei der konventionellen Leiterplatte stattfinden. Die Flussdiagramme in Abbildung 200 und Abbildung 201 illustrieren die untersuchten Fertigungsabläufe.

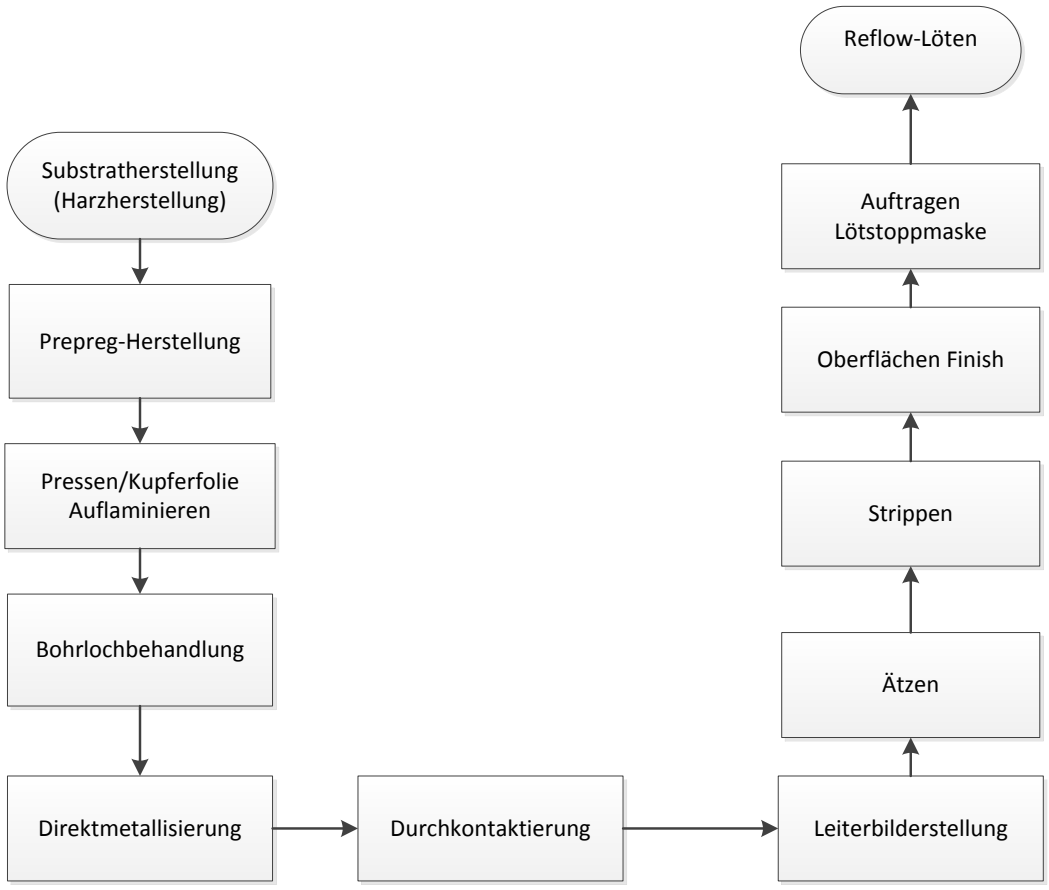



**Abbildung 200: Fertigung einer konventionellen Leiterplatte**

Um eine genaue Vergleichsbasis zu schaffen, wurde die Herstellung sowohl der konventionellen als auch der e-lignin Leiterplatte nach generellen Produktionsschritten differenziert. Wie in Abbildung 201 ersichtlich, unterscheidet sich die e-lignin Leiterplatte durch die Prozessschritte vor dem Pressen. Nicht dargestellt sind zusätzliche Trocknungsschritte bei der Ligninleiterplatte vor Verarbeitungsschritten über 100°C.

Für die weiteren Prozessschritte ab „Pressen“ ist es Ziel des Projektes, möglichst weit auf in der Industrie für FR4 (oder FR2) etablierte Prozesse zurückzugreifen. Es können hier aber bei Prozesszeiten, -temperaturen und ggf. den eingesetzten Chemikalien Unterschiede auftreten. Die größten Unterschiede bezüglich Prozesszeiten und Energieverbrauch bringen die zusätzlichen Trocknungsschritte ein.

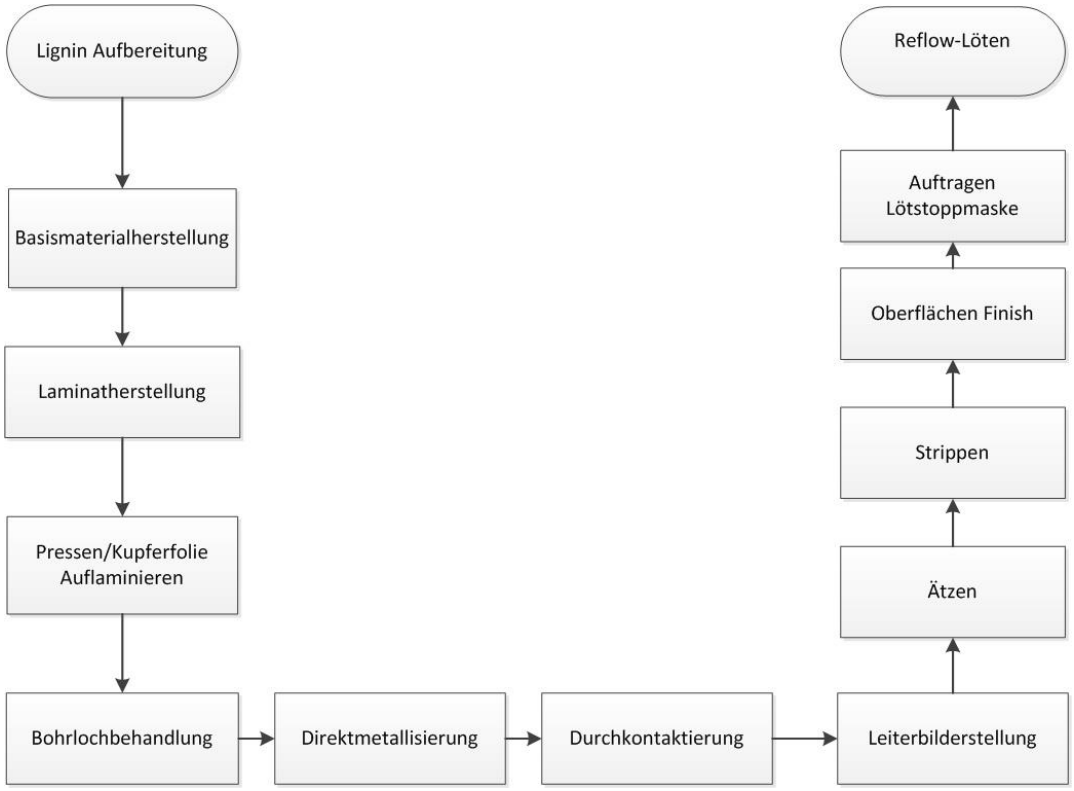



**Abbildung 201: Fertigung der e-lignin Leiterplatte**

Für die eigentliche Datenerhebung wurden Excel-Tabellen erstellt um die Datenerfassung bei den Partnern zu eingesetzten Inputmaterialien zu unterstützen. Dabei werden die Betriebsstoff-, Hilfsstoff- und Zusatzstoff- sowie die Energieinputflüsse bei jedem Produktionsablauf berücksichtigt. Zusätzlich wurden mit dem jeweiligen Prozess assoziierte Prozessparameter erhoben – z.B. Prozessdauer, Druck, Temperatur und Temperaturanstieg.

Die Datenerfassung erfolgte direkt durch die zuständigen Projektpartner. Anhand von Tabelle 42 wird die Vorgehensweise bei der Datenerfassung dargestellt am Beispiel der Herstellung des e-lignin Laminates mit dem Prozessablauf der TU Berlin.

**Tabelle 42: Material und Energieflüsse während der Herstellung des e-lignin Laminates**

| **Herstellung des Laminates** | Input | Inputbezeichnung | Menge pro Leiterplatte /A4 Format) | | Einheit | **Ausgangsprodukt** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Mischung von Basismaterial | Basismaterial | Compound | 195 | | g | **Kernmaterial** |
| | Trägermaterial | Glasfasermatten | 3 | | A4-Lagen | |
| Anpasten, Trocknen | | | | | | |
| Verpressen I | | | | | | |
| | Energieverbrauch (Vakuumpresse) | | 350 | | kWh/ Zyklus Heizen/Kühlen | |
| | Prozesszeit | | 150 | | Minuten | |
| | Druck | | 300 | | N/cm² | |
| | Temperatur der Vorheizphase | | 80 | | K | |
| | Temperatur | | 200 | | K | |
| | Temperaturanstieg | | 1 | | K/min | |
| Verpressen II | | | RCC oder --> | FR4 Prepreg + Cu-Folien | | **Prepreg** |
| | RCC | | 2 | | Folienanzahl | |
| | FR4 Prepreg | | | 2 | Folienanzahl | |
| | Cu-Folie | | | 2 | Folienanzahl | |
| | Energieverbrauch (Vakuumpresse) | | 500 | 500 | kWh/ Zyklus Heizen/Kühlen | |
| | Prozesszeit | | 300 | 300 | Minuten | |
| | Druck | | 300 | 300 | N/cm² | |
| | Temperatur der Vorheizphase | | 80 | 80 | K | |
| | Temperatur | | 175 | 175 | K | |
| | Temperaturanstieg | | 0,5 | 0,5 | K/min | |

Die Bezugsgröße der e-lignin Leiterplatte ist hier das Format 210 mm x 297 mm (DIN A4). Für die Fertigung einer Leiterplatte in dieser Größe sind 195 g Basismaterial (Compound) erforderlich. Das Basismaterial wird mit Wasser gemischt und auf dem Trägermaterial (Glasfasergewebe) angepastet. Dieses Kernmaterial wird bei Raumtemperatur innerhalb von zwei Tagen getrocknet (Lufttrocknung). Im Anschluss erfolgt die Auflaminierung des Kernmaterials. Dabei wird das Kernmaterial mit Kupferfolie unter entsprechender Temperatur, Druck und Vakuum gepresst.

Im Rahmen der Untersuchung wurden zwei Varianten für die Auflaminierung des Kernmaterials getestet wie in den folgenden Abbildungen (Abbildung 202 links und rechts) illustriert:

1) Verpressen mit RCC-Folie und

2) Kupferfolie mit Epoxy-Prepregs.

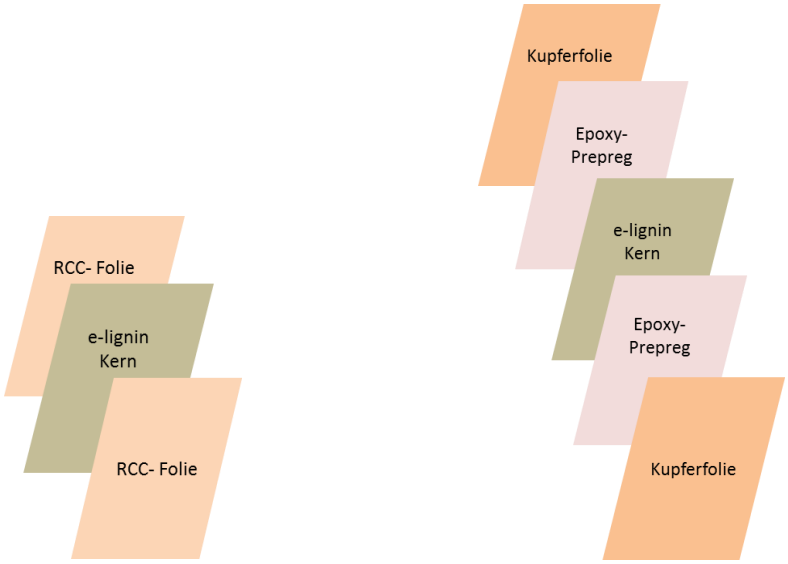



**Abbildung 202: Schichtaufbau des e-lignin Laminates mit auflaminierter RCC-Folie (links) und Schichtaufbau des e-lignin Laminates mit Epoxy-Prepreg und Kupferfolie (rechts)**

Abbildung 203 zeigt einen Ausschnitt des modellierten Prozessplans in der Software GaBi.

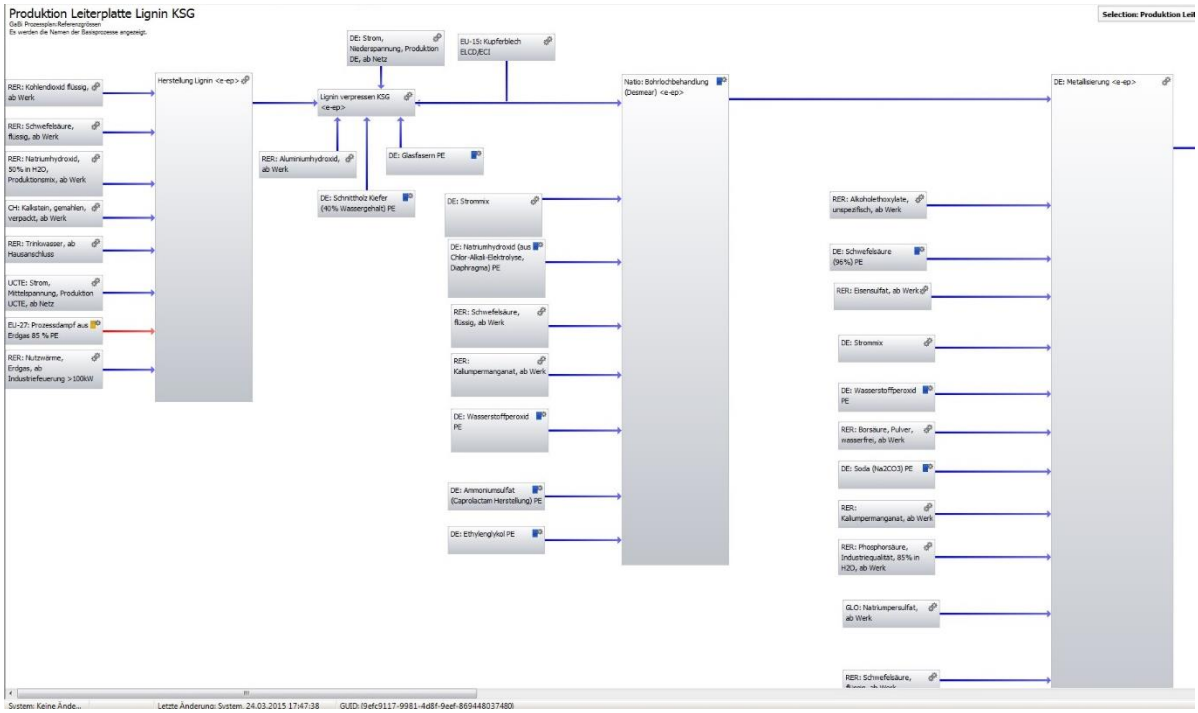



**Abbildung 203: Ausschnitt des modellierten Prozessplans in der Software GaBi**

### 6.4.2.1 Unterschiede zwischen der e-lignin und der konventionellen Leiterplatte

Die konventionelle Leiterplattenproduktion beruht auf etablierten Herstellungsverfahren, während die e-lignin Leiterplatte im Labormaßstab und nicht großtechnisch hergestellt wird. Die e-lignin Leiterplatten werden in A4-Größe hergestellt, während die konventionellen Leiterplatten in unterschiedlichen Panelgrößen hergestellt werden (abhängig von der Applikation). Die Angaben bei der Datenerfassung beziehen sich bei der e-lignin Leiterplatte auf die Panelgröße 210 mm x 297 mm. Für eine vergleichende Bewertung wurden die Stoff- und Energieflüsse für beide Leiterplatten auf 1 m² umgerechnet.

Der Anteil nachwachsender Rohstoffe bei den Lignin-Leiterplatten beträgt etwa 47%. Dies setzt sich zusammen aus Lignin und Holzfasern. Weitere Inhaltsstoffe der Basisleiterplatte sind Glasfasern, Kupferfolie und Flammhemmer. Über die Verwendung von RCC-Folien bzw. den Prepreg-Zwischenschichten kommt auch ein geringer Anteil von Epoxidharz in den Aufbau. Die alternativen Versuche, ligninhaltige Harze des IAP zur Anbindung der Kupferfolien einzusetzen, sind hier nicht berücksichtigt.

### 6.4.3 Wirkungsabschätzung und Bewertung

Folgende Szenarien wurden für die Bewertung verglichen:

**FR4** Leiterplatten im konventionellen Produktionsprozess

**Lignin (KSG)** Lignin-Leiterplatten mit dem Anteil nachwachsender Rohstoffe (47,15%), im konventionellen Produktionsprozess (KSG) mit zusätzlichen Trocknungsschritten

**Lignin (TUB)** Ebenfalls Lignin-Leiterplatten, hergestellt im Labormaßstab an der TU Berlin

Die bei Projektabschluss technisch am dichtesten an FR4 liegende Leiterplattenvariante basierend auf den ligninhaltigen Harzen des IAP ist nicht in den Vergleich einbezogen. Hier lagen zum Zeitpunkt der

Bewertung die Basisdaten für die Materialien und Prozesse nicht in vergleichbarer Form vor, so dass ein direkter Vergleich nicht vertretbar wäre.

Die verschiedenen Wirkungskategorien korrelieren stark mit dem Energieverbrauch, wodurch die Verhältnisse der drei untersuchten Varianten sich ähneln. Ergebnisse der Wirkungskategorien Humantoxizitätspotential, Treibhauspotential, Versauerungspotential, Eutrophierungspotential und Gesamte Frischwassernutzung sind in den folgenden Abbildung 204 bis Abbildung 209 dargestellt.

FR4 Leiterplatten schneiden demnach in den meisten Kategorien am besten ab. Da es sich um einen etablierten Massenprozess handelt, ist dies nicht überraschend. Die Variante Lignin (KSG) liegt bei den Umweltauswirkungen geringfügig über FR4. Die Umweltauswirkungen sind demnach nicht erheblich höher. Allerdings handelt es sich bei Lignin (KSG) um einen Modellprozess, es wird davon ausgegangen, dass die entwickelte Leiterplatte zu gleichen Konditionen wie FR4 verarbeitet wird mit Ausnahme der zusätzlichen Trocknungsschritte. Lignin (TUB) zeigt deutlich höhere Werte in den Wirkungskategorien. Dies wird durch die energieintensive Verarbeitung im Labormaßstab verursacht. Es wird eine kleinere und damit ineffizientere Presse genutzt, wobei nur die Maximallast der Maschine bekannt ist. Es handelt sich also um eine Worst-Case-Annahme. Die realen Verbräuche können zwischen den Varianten Lignin (KSG) und Lignin (TUB) angenommen werden.

Da Lignin im Vergleich zu erdölbasiertem Epoxidharz eine $CO_2$-Senke darstellt, wurde der entsprechende Kohlenstoffgehalt in der Wirkungskategorie Treibhauspotential gegengerechnet. Dadurch ergibt sich ein kleiner Umweltvorteil für die Lignin (KSG) Variante, wie in Abbildung 208 ersichtlich ist. Sollte die Entsorgung zu einem späteren Zeitpunkt mit betrachtet werden, darf bei Verbrennung oder anderen thermischen Prozessen die $CO_2$-Freisetzung nicht als „neutral“ angenommen werden.

In der Wirkungskategorie Gesamte Frischwassernutzung schneiden die Lignin-Varianten besser ab. Diese Darstellung könnte aber verzerrt sein, weil die verschiedenen Wasserqualitäten in den Datensätzen nicht einheitlich abgebildet sind. Die Anrechnung der Nutzung von Regenwasser, Grauwasser oder Trinkwasser kann sich zwischen industrieller Wassernutzung und den landwirtschaftlichen Vorketten bezüglich des Lignins deutlich unterscheiden.

Nicht berücksichtigt ist der Faktor Zeit bei Herstellung der Lignin-Leiterplatten. Durch die zusätzlichen Trocknungsschritte verlängert sich der Produktionsprozess deutlich. Dies wäre im Falle einer großtechnischen Umsetzung betriebswirtschaftlich nachteilig. Längere Produktionszeiten verursachen Kosten und zusätzlichen Lagerbedarf.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Lignin-Leiterplatte zumindest Umweltauswirkungen in gleicher Größenordnung generiert. Die nach dem abschließenden Projektstand notwendigen zusätzlichen Trocknungsschritte „verbrauchen“ den Umweltvorteil des nachwachsenden Rohstoffs. Bei großtechnischer Umsetzung würden sich diese Nachteile weiter minimieren lassen. Eine erste Einschätzung der Scale-Up-Effekte lässt an den Differenzen zwischen „Lignin (KSG)“ und „Lignin (TUB)“ erkennen. Bei großtechnischer Umsetzung müssten sich Werte unterhalb der Bewertung für Lignin (KSG) erreichen lassen, allerdings bis auf die Potentiale bei der Trocknung nicht mehr in ähnlicher Größenordnung. Die Aufbereitung des Lignins und die Modifikationen für den technischen Einsatz führen zusätzlich dazu, das aus Sicht der betrachteten Ökobilanzkategorien die Ligninleiterplatte nicht als substantiell umweltverträglicher gegenüber dem Stand der Technik dargestellt werden kann. Die Einsparung endlicher Ressourcen ist allerdings nicht mit einer eigenen Wirkungskategorie abgedeckt.

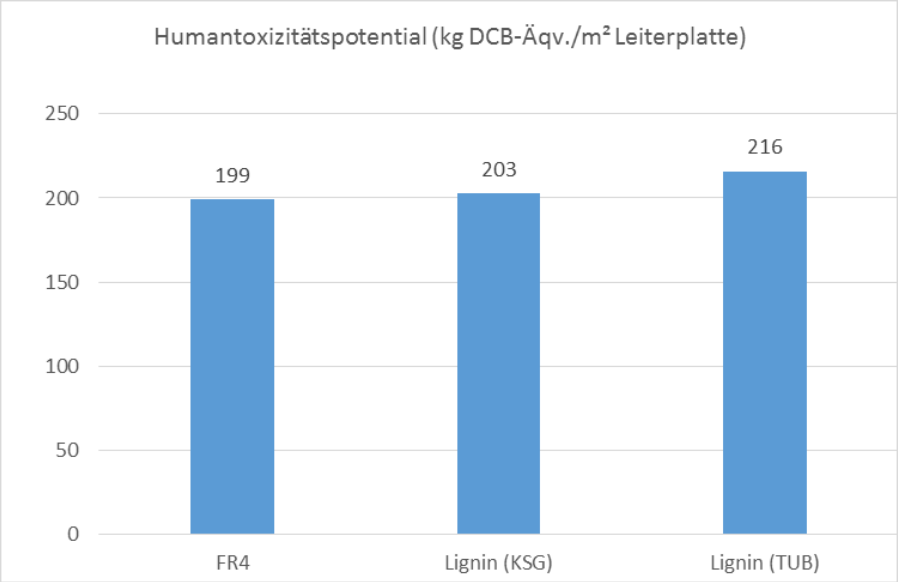



**Abbildung 204: Wirkungsabschätzung Humantoxizitätspotential**

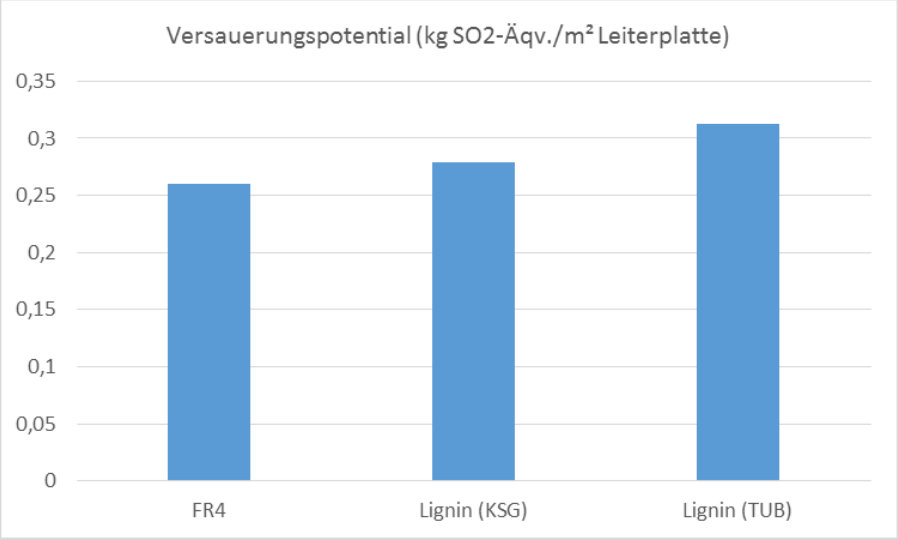



**Abbildung 205: Wirkungsabschätzung Versauerungspotential**

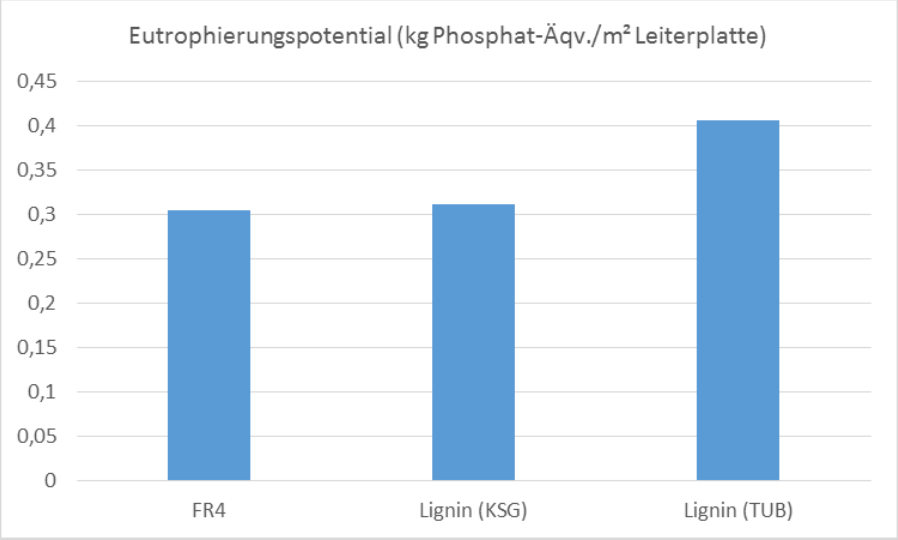



**Abbildung 206: Wirkungsabschätzung Eutrophierungspotential**

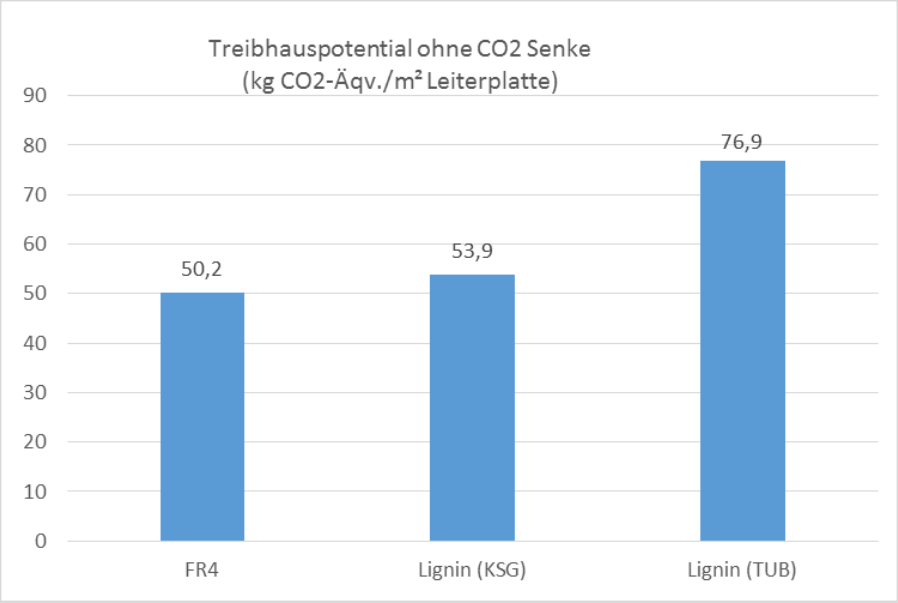



**Abbildung 207: Wirkungsabschätzung Treibhauspotential ohne $CO_2$-Senke für Lignin**

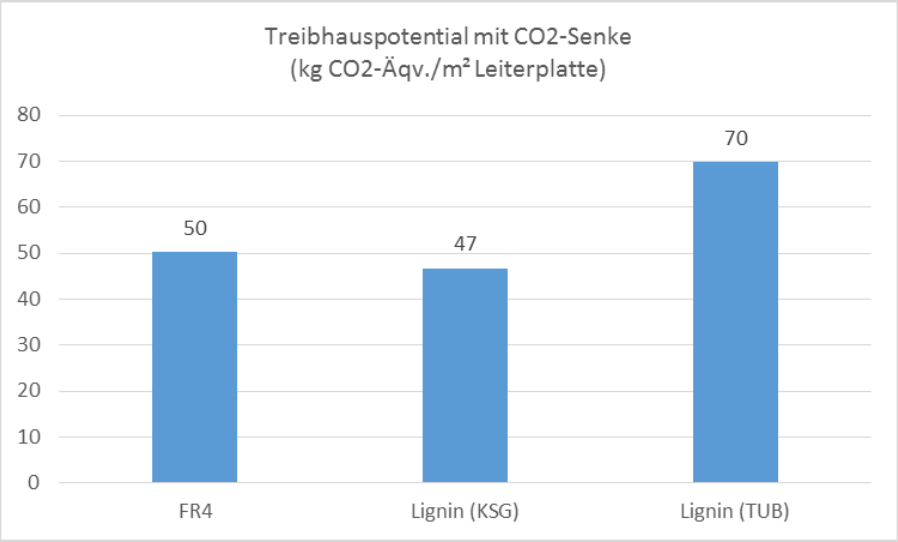



**Abbildung 208: Wirkungsabschätzung Treibhauspotential mit $CO_2$-Senke für Lignin**

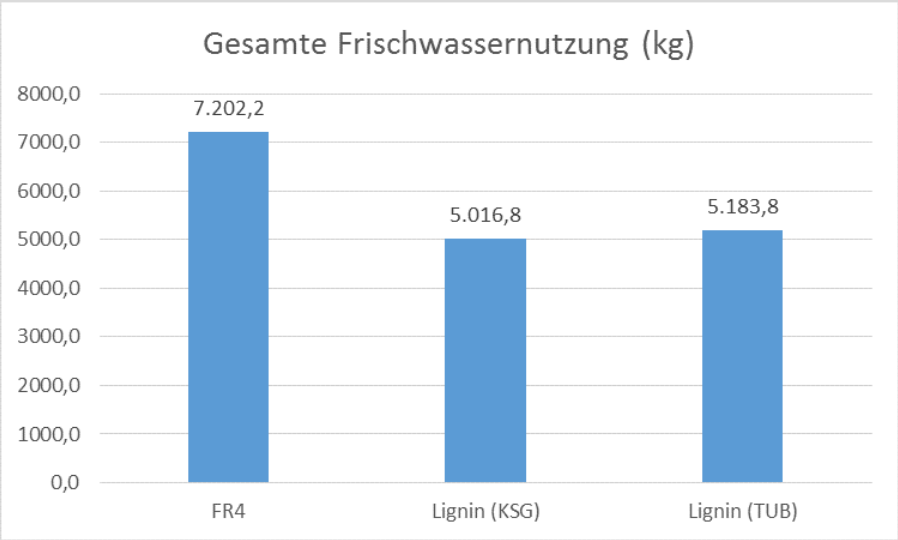



**Abbildung 209: Wirkungsabschätzung Gesamte Frischwassernutzung**

# 7 Aufbau Webserver und Netzwerk „Biokunststoffe und Elektronik“ (AP 1)

Arbeitspaket 1 umfasst folgende Aufgaben:

- Einrichtung und Unterhalt eines Webservers für Projektmanagement inkl. Entwurf und Umsetzung eines Layouts, interner Arbeitspaketstruktur, Einweisung für Projektteilnehmer.
- Strukturierung und Aufbau einer Plattform für die Öffentlichkeitsarbeit .
- Strukturierung des Netzwerkes „Biokunststoffe und Elektronik“ und Implementierung auf dem Webserver.

Aufgrund von Sicherheitsbedenken wurden die öffentlich zugänglichen Informationen und die Plattform für die interne Projektarbeit technisch getrennt aufgesetzt.

Für das **Projektmanagement** wurde die Livelink-Plattform genutzt, welche zentral für alle Institute des Fraunhofernetzwerkes betreut wird. Diese Content Management Software ermöglicht die Zusammenarbeit vieler Partner. Im passwortgeschützten Projektbereich können Dateien jeder Art abgelegt, ausgetauscht und kommentiert werden. Neben den fachlichen Ergebnissen wurden auch Protokolle von Treffen und Telefonkonferenzen auf dieser Plattform abgelegt.

Unter der Webadresse www.e-lignin.de wurde im Frühjahr 2012 die **Plattform für die Öffentlichkeitsarbeit** initiiert. Die Abbildung 210 zeigt einen Screenshot der Startseite. Im Rahmen des Projektmanagements wurde zudem das Logo entwickelt, welches ebenfalls in Abbildung 210 oben links zu sehen ist. Es zeigt einen stilisierten Baum, dessen Strukturen an Leiterplattenbahnen erinnern.

**Abbildung 210: Screenshot der Projektinternetseite e-lignin.de**

**Datenbankimplementierung**

Es wurde eine Datenbank programmiert, welche Anwendungen von nachwachsenden Rohstoffen in der Elektronik erfasst: http://e-lignin.de/index.php/datenbank.html
Abbildung 211 zeigt die Datenbank mit vier Beispieleinträgen. Die Einträge der Datenbank können nach verschiedenen Kriterien gefiltert und sortiert werden (Produktname, Firma, Werkstoff, Anwendung, Verfügbarkeit und Informationsstand). Die Detailansicht eines Eintrages ist in Abbildung 212 zu sehen.

Um die Datenbank nutzen zu können muss ein Besucher der Haftungsausschlusserklärung und den Urheberrechtsangaben zustimmen. Technisch wird dies durch eine vorgeschaltete Seite realisiert, deren Textinhalt mit einem Klick bestätigt werden muss.

In Vorbereitung für diese Datenbank wurde ein Fragebogen konzipiert und erstellt, welcher die Daten bei den Firmen abfragt sowie als Einverständniserklärung fungiert (siehe Abbildung 213 bis Abbildung 215). Für eine optimale Vernetzbarkeit mit den bestehenden Datenbanken bei der FNR (Biopolymerdatenbank) wurde eng mit dem Institut für Biokunststoffe und Bioverbundwerkstoffe der Hochschule Hannover zusammen gearbeitet.

Im Rahmen des Arbeitspaketes 1, dem Aufbau eines Webservers und des Netzwerkes „Biokunststoffe und Elektronik“, wurden vom IZM 89 elektronische Produkte von 43 Unternehmen und Forschungseinrichtungen für einen Datenbankeintrag ausgewählt. Die Auswahl der Produkte erfolgte national sowie international. Das IZM kontaktierte die entsprechenden Unternehmen telefonisch sowie elektronisch. Die vom Fraunhofer IZM versendeten, und von Mitarbeitern des IZM mit Informationen zu den ausgewählten Produkten eingepflegten Einverständniserklärungen wurden elektronisch an die jeweiligen Ansprechpartner im Unternehmen gesendet.

Von Seiten des IZMs, wurde die administrative und rechtliche Seite der Datenbankeinträge für die Unternehmen, so gering wie möglich gehalten. Trotz mehrfacher Kontaktierungen und vorausgefüllten Datenblättern liegt die Quote der Absagen bei 96%. Für die drei eingegangenen Datenblätter fehlen jedoch jeweils Unterschrift und Firmenstempel, welche für die rechtlich sichere Erfassung zwingend notwendig sind. Hintergrund für die hohe Absagenquote ist, dass die Unternehmen den Nutzen eines solchen Datenbankeintrages für Ihr Unternehmen als sehr gering einschätzen. Dadurch werden wenig bis keine Ressourcen für die Bearbeitung solcher Anfragen bereitgestellt.

Die eingegangenen Begründungen der Unternehmen, gegen einen Eintrag in die e-lignin Datenbank werden im Folgenden kurz zusammengefasst:

- Der häufigste Grund war ein zu hoher Aufwand der Abstimmung und Genehmigung bezüglich der Einverständniserklärung mit der jeweiligen unternehmensinternen Rechtsabteilung, zwecks Informations- und Bildherausgabe.
- Es wurden rechtliche und öffentlichkeitswirksame Bedenken wegen zukünftiger Neuerung, Änderung und Aktualisierung der in der Datenbank enthaltenen Produkte, genannt.
- Wegen der schnellen Weiterentwicklung des „Consumer Electronic“ Feldes, gibt es in den jeweiligen Unternehmen einen hohen Bedarf, dass herausgegebene Informationen und Bilder mit der Forschungs- und Entwicklungsabteilung abgesprochen und abgestimmt werden müssen, was wiederum zu einer notwendigen Abstimmungs- und Kommunikationsschleife in den jeweiligen Unternehmen führt.
- Ebenfalls bedingt durch die schnelle Weiterentwicklung des „Consumer Electronic“ Feldes und den als gering wahrgenommenen Nutzen, ist die notwendige Kommunikation bei Veränderungen und Neuerung der Produkte.
- Einige Unternehmen bieten zwecks besserer Kontrolle der elektronischen Veröffentlichung und Bereitstellung ihrer Produktinformationen diese Informationen ausschließlich auf Ihrer Firmenhomepage an.
- Bei international agierenden Unternehmen müssen Freigaben und damit die geforderte Einverständniserklärung über verschiedene Stellen in die Hauptzentrale weitergeleitet und dort genehmigt werden (oft in Amerika oder Japan angesiedelt). In diesen Fällen ist es nahezu unmöglich, eine Einverständniserklärung nach deutschem Recht zu erhalten.

Die Datenbank sollte möglichst dennoch mit Produktbildern und Fachinformationen zu den Produkten gefüllt und im Internet für die Nutzer zugänglich gemacht werden. Um hier nicht Schutzrechte Dritter zu verletzten, wurde die Rechtsabteilung der Fraunhofer-Gesellschaft eingeschaltet. Diese kam zu dem Ergebnis, dass es der Einholung einer Nutzungserlaubnis für die geplante Datenbank-Nutzung bedarf. Dem lagen folgende Überlegungen zu Grunde:

Die Produktfotos sind jedenfalls als Lichtbilder nach § 72 UrhG geschützt, sodass über die entsprechende Anwendung der für Lichtbildwerke geltenden Vorschriften die Vervielfältigung und die Veröffentlichung im Internet (öffentliche Zugänglichmachung, § 19a UrhG) der Zustimmung der Rechteinhaber bedarf.

Des Weiteren sollten die Fachinformationen zu den Produkten aus entsprechenden Produktlisten Verzeichnissen und Produktkatalogen der Hersteller entnommen werden, die ebenfalls Datenbanken darstellen können. Dem Hersteller einer Datenbank wird nach § 87a UrhG ein Sui-generis-Recht gewährt. Anders als das Urheberrecht dient das Sui-generis-Recht dem Schutz des Herstellers für seine beruflichen und finanziellen Investitionen in die Datenbank und erstreckt sich entsprechend auch auf den Inhalt der Datenbank. Nach überwiegender Meinung ist eine niedrige Schutzschwelle für den Datenbankschutz anzunehmen, sodass der Datenbankschutz beispielsweise schon für Linksammlungen (250 links - LG Köln, CR 2000, S. 400, 401) oder Zugfahrpläne (LG Köln, MMR 2002, S. 689) und elektronische Produktkataloge (Spindler/Schuster, Recht der elektronischen Medien, 2. Auflage 2011, §87a UrhG Rn.2) angenommen wurde.
Dem Hersteller des Produktkataloges ist demnach das ausschließliche Recht vorbehalten, eine wesentlichen Teil der Datenbank zu vervielfältigen und zu verbreiten und damit im Internet öffentlich zugänglich zu machen (§ 87b UrhG). Dies ist auch erfüllt wenn dies durch einen systematisch, wiederholten Zugriff auf den Produktkatalog erreicht wird. Von der Rechtsprechung wurde ein wesentlicher in diesem Sinn beispielsweise beim Laden auch nur eines einzelnen Suchbegriffs aus einem online Lexikon angenommen (OLG Hamburg ZUM 2001, S. 512, 514). Daher ist bei der Verwendung von Daten aus Datenbanken Vorsicht geboten.

Eine Nutzung unter dem Gesichtspunkt des Zitatrechts (§ 51 UrhG) ist leider ebenfalls nicht möglich. Zulässig ist ein Zitat bei wissenschaftlichen Werken, wenn die Übernahme des fremden Inhalts zur Erläuterung des eigenen Inhalts (sog. Zitatzweck) dient und in dem jeweiligen Umfang durch diesen Zweck gebotenen ist. Ein Zitat ist somit zulässig, soweit es als Beleg für die eigene vertretene Auffassung, zur Darstellung übereinstimmender oder abweichender Meinungen, zum besseren Verständnis der eigenen Ausführungen oder sonst zur Begründung oder Vertiefung des Dargelegten dient. Daher kann die bloße Sammlung von Zitaten - vorliegend Dateneinheiten - und die

Zusammenstellung und Verbreitung in einer Datenbank niemals durch einen zulässigen Zitatzweck im Sinne des § 51 UrhG gedeckt sein, da es an einer inhaltlichen Auseinandersetzung fehlt.

Vor diesem Hintergrund wurde mit der Rechtsabteilung der FhG die erläuterte Einverständniserklärung für die Rechteinhaber konzipiert, um eine entsprechende rechtmäßige Nutzung der Produktfotos und Daten zu erreichen und um damit einer Verletzung von Schutzrechten Dritter vorzubeugen.

Diese Einverständniserklärung wurde für 89 Produkte versendet und trotz telefonischer Nachfragen und vorausgefüllten Bögen erhielten wir nahezu keine Rückläufer, weshalb die geplante Datenbank nicht wie vorgesehen öffentlich zugänglich gemacht werden konnte. Die im Rahmen des Projektes recherchierten und erhobenen Produktdaten werden dem Projektträger als Excel-Datei mit entsprechenden Bildern der Produkte zur Verfügung gestellt.

Die geplante automatisierte Verknüpfung der Produktinformationen der Datenbanken zu einem ähnlich gearteten Projekt des IfBBs (Hochschule Hannover) kam nur zu einer Teillösung in Form von manuellem Datenabgleich. Da die Zielsetzung zwar ähnlich, aber die Erfassung unterschiedlich realisiert wurde, konnte keine automatisierte Lösung des Datenabgleichs entwickelt werden. So dass es ausschließlich zu einem manuellen Datenabgleich zwischen den Partnern kam um doppelte Einträge zu vermeiden. Es wurde u.a. der Erfassungsbogen ausgetauscht, damit die erhobenen Daten in gleicher Struktur vorliegen, allerdings wurde wegen der unterschiedlich programmierten Datenbanken kein automatisches Mapping durch Filter durchgeführt. Die Absagen der kontaktierten Firmen haben zudem weiteren Abstimmungsbedarf aufgehoben.

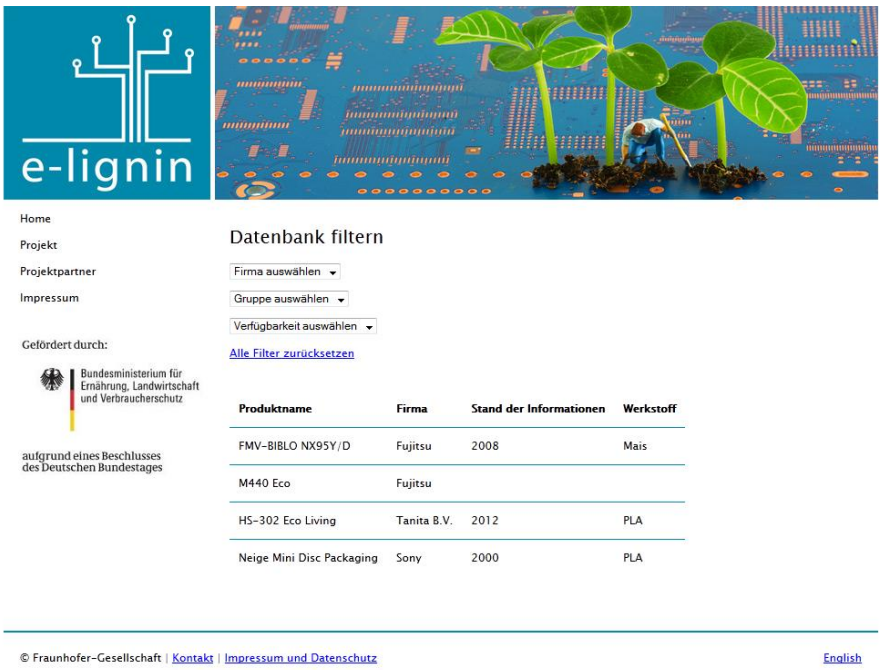



**Abbildung 211: Screenshot der Datenbank für Anwendungen von nachwachsenden Rohstoffen in der Elektronik**

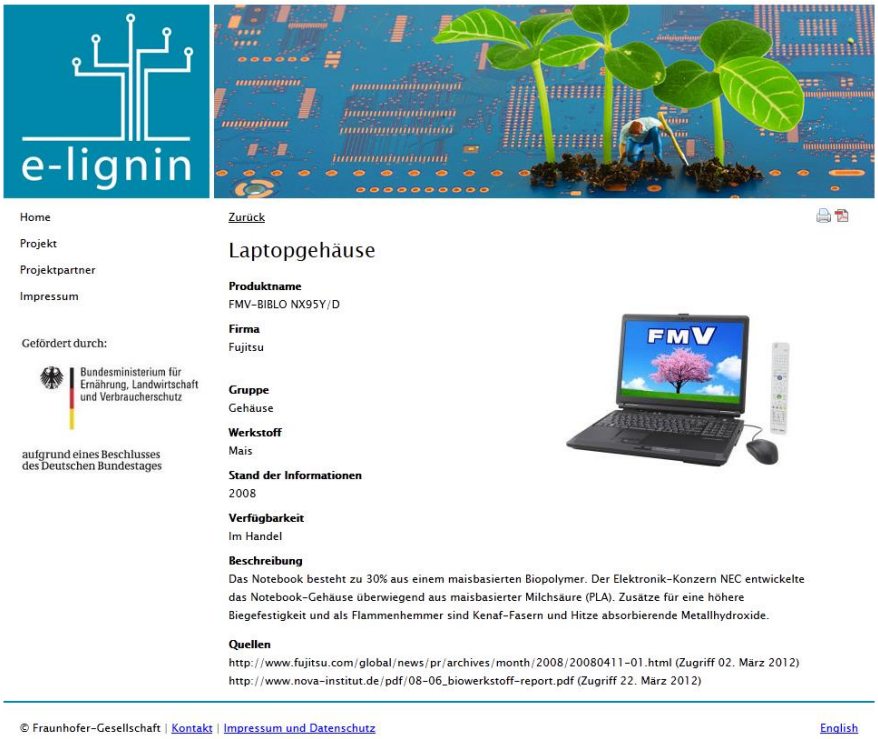



**Abbildung 212: Detailansicht eines Eintrages in der Datenbank für Anwendungen von nachwachsenden Rohstoffen in der Elektronik**

**Bitte senden Sie das Formular elektronisch an e-lignin@izm.fraunhofer.de.**
**Zusätzlich benötigen wir die erste Seite unterschrieben und eingescannt per E-Mail oder alternativ per Fax an +49 (0)30/46403-211.**

**Firma:**
(rechtsverbindliche Bezeichnung) _____

Anschrift: _____

Internet: _____

**Ansprechpartner:**
(Titel, Vorname, Nachname) _____

Funktion: _____

Telefon: _____

Fax: _____

E-Mail: _____

☐ Wir sind Hersteller. ☐ Wir sind Vertriebspartner.

**Einverständniserklärung des Unterzeichners / der Unterzeichnerin stellvertretend für die o.g. Firma zur Veröffentlichung von Firmen- und Produktdaten**

Wir bestätigen, dass die von uns gemachten Angaben richtig sind und wir Inhaber der Nutzungsrechte an dem von uns bereitgestellten Bildmaterial sind.

Für die veröffentlichten Daten übernehmen das Fraunhofer IZM und die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) keine Haftung. Wir stellen die Fraunhofer-Gesellschaft und die FNR von allen Ansprüchen Dritter frei, die durch von uns gemachte falsche Angaben und etwaige bereitgestelltes Bildmaterial entstehen.

Die Angaben werden im Rahmen einer frei verfügbaren Internet-Datenbank für Produkte aus biobasierten Kunst- und Werkstoffen des Fraunhofer IZM und der FNR veröffentlicht. Die Inhalte werden auf einer oder mehreren der folgenden Domains abrufbar sein: www.e-lignin.de, www.fnr.de, www.nachwachsende-rohstoffe.de, www.nachwachsenderohstoffe.de, www.biowerkstoffe.info und www.nawaro-kommunal.de.

Wir erklären uns mit der Veröffentlichung folgender Firmen- und Produktdaten einverstanden:

- Hersteller / Lieferant (Firmenname, Anschrift, Kontaktdaten und Internetadresse),
- Produktname, Produktdaten, evtl. Umweltzeichen / Zertifikate und Abbildungen.

Außerdem erteilen wir dem Fraunhofer IZM und der FNR ein nichtausschließliches Nutzungsrecht, die von uns zur Verfügung gestellten Informationen und Bilder im Rahmen von Veröffentlichungen, Seminaren, Messe und sonstigen Veranstaltungen zu verwenden, insbesondere diese zu vervielfältigen, zu veröffentlichen, auszustellen und zu verbreiten.

Es besteht kein Anspruch auf die Aufnahme in die Datenbank. Das Fraunhofer IZM und die FNR behalten sich das Recht vor, Einträge jederzeit und ohne Angabe von Gründen zu entfernen.

Das Fraunhofer IZM darf die von uns gemachten Angaben in die englische bzw. deutsche Sprache übersetzen.

_____ _____

Datum, Ort Unterschrift mit Firmenstempel

Seite 1 von 3 e-lignin.de

**Abbildung 213: Einverständniserklärung für die Produktdatenbank nachwachsender Rohstoffe in der Elektronik - Seite 1**

**Produktdatenblatt**

*Sie können dieses Formular speichern und per E-Mail versenden.*

Produktname: _____

Produktbeschreibung:
(Bitte maximal 1.000 Zeichen!)

Werkstoff (z.B. PLA, PHP, ...): _____

Biobasierter Werkstoffanteil (%): _____

Auszeichnungen: _____

Gebindegrößen: _____

Preis (optional): _____

*Im Folgenden können Sie hier nähere Angaben zur Verfügbarkeit des Produktes machen.*

- ☐ Im Handel
- ☐ Kleinserie / auf Anfrage
- ☐ Prototyp
- ☐ Vertrieb durch: _____
- ☐ Hersteller: _____
- ☐ Sonstige: _____

Seite 2 von 3 e-lignin.de

**Abbildung 214: Einverständniserklärung für die Produktdatenbank nachwachsender Rohstoffe in der Elektronik - Seite 2**

*Bitte geben Sie an, welcher Teil des Produktes nachwachsende Rohstoffe enthält.*

- ☐ Verpackung
- ☐ Gehäuse
- ☐ Funktionsteil
- ☐ Sonstige: _____

*Um eine aussagekräftige Beschreibung des Produktes erstellen zu können, senden Sie uns bitte per E-Mail Abbildungen des Produktes zu.*

*Haben Sie weitere Anmerkungen oder Fragen?*

Kontakt:

| | |
|---|---|
| Fraunhofer IZM | Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. |
| Dipl.-Ing. Jana Rückschloss | Dr. Gabriele Peterek |
| Gustav-Meyer-Allee 25, 13355 Berlin, Germany | Hofplatz 1, 18276 Gülzow, Germany |
| Phone: +49 (0)30/46403-734 (Office -200) | Phone: +49 (0)3843/6930-119 |
| Fax: +49 (0)30/46403-211 | Fax: +49 (0)3843/6930-220 |
| E-Mail: jana.rueckschloss@izm.fraunhofer.de | E-Mail: g.peterek@fnr.de |

**Abbildung 215: Einverständniserklärung für die Produktdatenbank nachwachsender Rohstoffe in der Elektronik - Seite 3**

# 8 Anhang – Veröffentlichungen

**Artikel für Fachzeitschriften:**

G. Engelmann und M. Pinnow
“Influence of different lignin fractions and their acetates on the morphology and the properties of PA11/lignin blends”, In Vorbereitung

**Patent:**

G. Engelmann, J. Erdmann, J. Ganster
„Thermoplastische Polymercompounds mit niedermolekularen Ligninen, Verfahren zu deren Herstellung, Formkörper sowie Verwendungen“ WO002014122089A1

**Vorträge:**

G. Engelmann, J. Ganster
“Lignin als nachwachsender Rohstoff für Anwendungen in der Elektronik - TP3: Materialentwicklung / Compoundierung / Granulierung“
Ligninworkshop der FNR, 13.02.2013, Frankfurt/Main

G. Engelmann, J. Erdmann, J. Ganster
„Lignin – more than a simple filler for thermoplastics?“
6th Int. Conference on Industrial Biotechnology and Bio-based Plastics & Composites, 10.04. – 12.04.2013, Cologne, Germany

G. Engelmann, J. Ganster
„Lignin fractions for applications in the fields of thermosets and thermoplastics“
Zellcheming, 12.-14.06.2013, Wiesbaden

G. Engelmann, J. Ganster
“Modified lignins as components for bio-based thermosets and thermoplastics”
Biochemicals & Bioplastics Conference 2014, 10.-11.06.2014, Düsseldorf, Germany

Simone Patermann
„Lignin as renewable raw material for applications in electronics“
Polymer Processing Society (PPS) 2015, Graz, Österreich, 21. - 25. September 2015
In Vorbereitung, Paper angenommen (anschließend Veröffentlichung bei AIP Publishing LLC)

Rückschloss, Jana; Schmidt, Ralf; Müller, Jutta; Kallmayer, Christine; Haberland, Julian
“Lignin in der Elektronik“
Biobasierte Polymere - Kunststoffe der Zukunft, Berlin, 25./ 26. September 2012 , 2012

Rückschloss, Jana; Altstädt, Volker; Birkner, Klaus; Dimitrova, Gergana; Engelmann, Gunnar; Ganster, Johannes; Lang, Klaus-Dieter; Nissen, Nils; Patermann, Simone; Proske, Marina; Schawaller, Dirk; Volkert, Bert; Weise, Kathrin; Weißhaar, Erol; Wolffram, Ingo
“Lignin-Anwendungen in der Elektronikindustrie“
Fachkongress 2014 Biokunststoffe - Bausteine für eine Bioökonomie, Berlin, 21.10. - 22.10. , 2014

Rückschloss, Jana; Nissen, Nils
„Lignin in der Elektronikindustrie“
Arbeitskreis Richtlinienkonformes Design für WEEE, RoHS und ErP, Berlin, 10. März 2014

**Messe:**

Ausstellung eines Demonstrators auf der Hannover Messe im Rahmen einer Sonderfläche zu innovativen Materialien für die Zulieferindustrie, 13.-17. April 2015

# 9 Anhang – Tätigkeitsberichte der einzelnen Projektpartner

Für das gesamte Vorhaben gilt zusammengefasst:

- Die Zielstellungen sind grundsätzlich in allen drei Anwendungen weiter herausfordernd für einen hohen Lignin- bzw. Biopolymeranteil im Material. Das Potential hier eine größere Tonnage an Lignin in die Anwendung zu bringen wird aber weiterhin gesehen.
- Im Berichtszeitraum sind keine projektrelevanten F&E-Ergebnisse von dritter Seite bekannt geworden, die zu Änderungen im Projekt führen.

In den folgenden Kapiteln sind die Tätigkeitsberichte pro Projektpartner einzeln ausgeführt. Die Kapitel sind nach der Reihenfolge der Teilvorhaben sortiert. Tabelle 43 zeigt eine Übersicht.

**Tabelle 43: Verbundvorhaben: Lignin als nachwachsender Rohstoff für Anwendungen in der Elektronik, Teilvorhaben 1 bis 9**

| Teilvor-haben | Föderkenn-zeichen | Projektthema | Institution |
|---|---|---|---|
| 1 | 22013708 | Projektkoordination, Prozessoptimierung, Umweltbewertung, Netzwerkbildung | Fraunhofer-Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration (IZM) |
| 2 | 22013611 | Materialentwicklung, Compoundierung, Granulatherstellung | Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung (IAP) |
| 3 | 22013711 | Prozessentwickung und -optimierung | Technische Universität Berlin - FSP Technologien der Mikroperipherik |
| 4 | 22013811 | Technologieentwicklung | Universität Bayreuth - Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe |
| 5 | 22013911 | Entwicklung von Leiterplatten und Baugruppen | KSG Leiterplatten GmbH |
| 6 | 22014011 | Anwendung von Leiterplatten und Baugruppen | LOEWE |
| 7 | 22014111 | Herstellung von Siebdruckrahmen | KOENEN GmbH |
| 8 | 22014211 | Materialentwicklung und Scale-up | TECNARO GmbH |
| 9 | 22014311 | Extrusionstechnologie | Hiendl GmbH & Co. KG |

## 9.1 Fraunhofer-Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration (IZM) (FKZ 22013708)

Das **Arbeitspaket 1** umfasst folgende Aufgaben:

- Einrichtung und Unterhalt eines Webservers für Projektmanagement incl. Entwurf und Umsetzung eines Layouts, interner Arbeitspaketstruktur, Einweisung und laufender Support für Projektteilnehmer
- Strukturierung und Aufbau einer Plattform für die Öffentlichkeitsarbeit
- Strukturierung des Netzwerkes „Biokunststoffe und Elektronik“ und Implementierung auf dem Webserver

Unter der Webadresse e-lignin.de wurde im Frühjahr 2012 die Plattform für die Öffentlichkeitsarbeit initiiert. Im Rahmen des AP 1 wurde eine Datenbank programmiert, welche Anwendungen von nachwachsenden Rohstoffen in der Elektronik erfasst. Aufgrund rechtlicher Hürden wurden keine Datensätze eingepflegt und veröffentlicht. Die gesammelten Datensätze werden der FNR elektronisch zur Verfügung gestellt.

Das **Arbeitspaket 8** umfasst die projektbegleitende Qualitätsprüfung und Material-/Prozessoptimierung unter Nachhaltigkeitsgesichtspunkten. Es wurde Fragebögen zur Datenerhebung bei den Projektpartnern entwickelt sowie die Systemgrenzen und die funktionelle Einheit/Vergleichsgröße definiert. Ebenso wurde evaluiert, welche Daten prinzipiell erhoben werden können und aus der Literatur zur Verfügung stehen. Die relevanten Prozessabläufe wurden zusammengestellt und die jeweils relevanten Material- und Energieflüsse identifiziert. Für die Bilanzierung wurde die Software GaBi inkl. deren Datenbank sowie die ecoinvent v2-Datenbank eingesetzt. Zum Abschluss wurden zwei der entwickelten Ligninleiterplatten gegenüber einer konventionellen FR4-Leiterplatte verglichen.

**Arbeitspaket 10** umfasst das gesamte Projektmanagement. Aufgrund von Sicherheitsbedenken wurden die öffentlich zugänglichen Informationen und die Plattform für interne Projektarbeit technisch getrennt aufgesetzt.

Für das Projektmanagement wurde die Livelink-Plattform genutzt, welche zentral für alle Institute des Fraunhofernetzwerkes betreut wird. Diese Content Management Software ermöglicht die Zusammenarbeit vieler Partner. Im passwortgeschützten Projektbereich können Dateien jeder Art abgelegt, ausgetauscht und kommentiert werden. Neben den fachlichen Ergebnissen werden auch Protokolle von Treffen und Telefonkonferenzen auf dieser Plattform abgelegt.

Es fanden insgesamt sechs Projekttreffen statt; das Kick-Off-Treffen 2012 beim Fraunhofer IZM in Berlin, das erste Projekttreffen 2012 bei LOEWE, 2013 fand das Projekttreffen beim Fraunhofer IAP in Golm statt; Anfang 2014 dann bei KSG in Gornsdorf, Ende 2014 in der Uni Bayreuth. Das Abschlusstreffen war wieder beim Fraunhofer IZM in Berlin. Zudem wurden regelmäßig Telefonkonferenzen abgehalten und protokolliert um den Projektfortschritt zu dokumentieren und gemeinsam die nächsten Arbeitsschritte zu diskutieren. Zwischen- und Endberichte wurden unter Leitung des Fraunhofer IZM zusammengestellt.

## 9.2 Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung (IAP) (FKZ 22013611)

Es konnten weitere Informationen zur Morphologie des PA11/L(Ex) Blends (s. 1. Zwischenbericht) gewonnen werden. Mittels DSC-Untersuchungen und 13C-CP-MAS-NMR Spektroskopie ließ sich zeigen, dass die durchschnittliche Größe der L(Ex)-Domänen des Blends zwischen ca. 10 - 30 nm liegt. Mit Hilfe von REM-Aufnahmen ließen sich diese Strukturen nicht mehr auflösen.

Unter Verwendung der Lösungsmittel Aceton, Methanol, Ethanol und i-Propanol ist es gelungen, aus dem Ligninsubstrat L mittels Extraktion verschiedene niedermolekulare (L(Ex)) sowie hochmolekulare (L(Re)) Ligninfraktionen zu isolieren. Das Arbeiten mit siedendem Methanol führte zum Lignin L(Re)_MeOH mit einem massenmittleren Molekulargewicht von 10400 g/mol. Dieses hochmolekulare Polymer fand für die Rezepturentwicklung in Vorbereitung auf die thermoplastische Leiterplattenherstellung Anwendung.

Zusätzlich wurde der Versuch unternommen, Lignin L durch pH-induzierte Fällung aus einer basisch wässrigen Lösung zu fraktionieren. Wegen einer sehr stark ausgeprägten Sensitivität der Ligninfällung in Bezug auf geringe pH-Wert Änderungen, ist die Fraktionierung größerer Mengen Lignin aus praktischer Sicht nicht geeignet.

Um die Verwertungsbilanz des Lignins L zu verbessern, ist die Nutzung des niedermolekularen Ligninextraktes L(Ex), isoliert mit Aceton, näher untersucht worden. Unter Verwendung einer Standardrezeptur zur Herstellung bio-basierter Epoxidharze ließ sich zeigen, dass L(Ex) über eine ausreichende Löslichkeit im Harz verfügt und dadurch als Baustein für Anwendungen im Bereich Duromere und Duromer basierte Komposite in Betracht zu ziehen ist. Diese Versuchsreihe ließ sich bis zur Herstellung eines Leiterplattenrohlings fortsetzen, wobei Teillösungen für die Probleme Oberflächenkontamination sowie druckinduzierte Oberflächenstrukturierung gefunden werden konnten.

Bei der Herstellung neuer Lignin-Blends stand die Substitution von PA11 durch Polyamid 6 im Mittelpunkt. Neben dem Ligninsubstrat L kam auch das Acetat L_Ac zur Anwendung, um dadurch den Einfluss von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Lignin und PA6 auf die Performance der Materialien sicherer beurteilen zu können. Beide Lignine ließen sich durch Kneten bei einer Prozesstemperatur von 240°C erfolgreich zu PA6/L- bzw.- PA6/L_Ac-Blends verarbeiten, wobei Ligningehalte von jeweils 10-40% problemlos realisierbar sind. Die mechanischen Untersuchungen bestätigen eine Verringerung in der Zugfestigkeit mit steigendem Ligningehalt. Dabei spielt es keine Rolle ob Lignin L oder dessen Acetat L_Ac verwendet wurde. Die Steifigkeit der Blends erfuhr durch die Zugabe von 30% Lignin L eine maximale Steigerung um 57%; der Einfluss des Acetates ist vernachlässigbar gering. Trotz der negativen Auswirkungen auf die Zugfestigkeit konnte eine kontinuierliche Verbesserung in der Wärmeformbeständigkeit aufgezeigt werden. Ein positiver Trend zeigte sich für beide Lignine (L, L_Ac), wobei Lignin L durch die höhere Effizient gekennzeichnet ist. Dafür gelten nach jetzigem Kenntnisstand Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Blendkomponenten als Ursache. Die HDT von PA6/L (40%) liegt bei 72°C, der entsprechende PA6/L_Ac-Blend weist einen Wert von 63°C auf. Wegen mangelnder Festigkeit gilt diese Materialkombination nicht als Alternative zu den PA11/L-Blends.

## 9.3 Technische Universität Berlin - FSP Technologien der Mikroperipherik (FKZ 22013711)

Die Mindestanforderungen/ Anforderungsprofile wurden mit den Projektpartnern KSG/ LOEWE diskutiert und abgestimmt (AP2).

Die Leiterplatten- und Baugruppentechnologie (AP7) fokussierte sich für die TU Berlin in Absprache mit den Projektpartnern KSG, Universität Bayreuth und LOEWE auf die Formgebung der Substratmaterialien und die beidseitige Lamination von Kupferfolien zu einem haftfesten, mechanisch stabilen und hohlraumfreien Verbund. Es kamen diverse Ausgangsstoffe und Halbzeuge der Partner Tecnaro, IAP und der Universität Bayreuth zum Einsatz. Für die verschiedenen Ausgangsstoffe wurden Verarbeitungsprozeduren entwickelt und im Herstellungsprozess optimiert. Dazu wurden Pressprofile zur Vakuumlamination erarbeitet, Lagenaufbau und Verstärkungsmaterialien sowie die Kupferfolienlamination optimiert.

Die besten Ergebnisse wurden mit 2-Komponenten-Reaktivharzen erzielt, welche vergleichbare Ergebnisse zu kommerziellem FR4-Material zeigen und damit die in AP2 gesetzten Anforderungen erfüllen. Im Gegensatz hierzu unterliegen die anderen Materialvarianten (Ligninpolymere und ligninverstärkte thermoplastische Biopolymere) deutlichen Einschränkungen im Eigenschaftsbild. Hier wurden die technischen Anforderungsprofile nur zum Teil erfüllt bzw. die Proben wiesen extreme Schwankungen im Erscheinungsbild nach Folgeprozessschritten auf.

Basis für die Bewertung der Substrateigenschaften waren die durchgeführten Charakterisierungen gemäß AP8. Wesentliche Eigenschaften wurden mit direktem Bezug zu im Herstellungsprozess typischen Belastungen ermittelt und ließen damit direkt Rückschlüsse auf die weitere Verarbeitbarkeit zu. Folgende Eigenschaften wurden ermittelt und bewertet:

- Chemische Beständigkeit
- Feuchteaufnahme
- Thermische Stabilität
- Elektrische Eigenschaften
- Flammwiderstand
- Kupferfolienhaftung

## 9.4 Universität Bayreuth - Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe (FKZ 22013811)

Im Rahmen des Projektes wurde an folgenden Arbeitspaketen gearbeitet:

- AP 4: Entwicklung der Presstechnologie
- AP 5: Entwicklung der Technologie für die Extrusion von plattenförmigen Halbzeugen
- AP 7: Leiterplatten- und Baugruppenherstellung

Während der Vorversuche in AP 4 wurden insbesondere Druck und Temperatur, aber auch die Materialmenge, die Vorwärmzeit, die Presszeit, die Abkühlzeit, der Abkühldruck und die sehr wichtige Art der Materialverteilung in engem Rahmen variiert. Nach den Vorversuchen und der folgenden Optimierung des Pressvorgangs konnten Platten guter Qualität hergestellt werden. Diese wurden anhand von Dreipunkt-Biegeversuchen, Wasseraufnahmetests, morphologischen Unter-suchungen und Bohrtests charakterisiert. Als am geeignetsten für den Einsatz als Bohrunterlagen stellten sich die gepressten Platten aus e-lignin 19 und e-lignin 31 mit je 20% Lignin- und 80% Holzfaseranteil heraus.

Zu Beginn der Prozessentwicklung in AP 5 wurden ausführliche Vorversuche mit einem speziell zur Folienextrusion eingesetztem Polymer gemacht um das Zusammenspiel von Extruder, Düse und Kalander kennen zu lernen und einen Eindruck vom Prozess zu bekommen. Um einen kontinuierlichen und reproduzierbaren Prozess zu erhalten, mussten die jeweiligen Temperaturen in den verschiedenen Temperierzonen des Extruders mit der Temperatur der Breitschlitzdüse und der Temperatur des Kalanders abgestimmt werden, um so eine optimale Verarbeitung des Materials zu garantieren. Neben der Temperatur waren auch der Durchsatz und die Drehzahl des Extruders, die Abziehgeschwindigkeit des Kalanders und die Größe des Spaltes der Breitschlitzdüse wichtige Stellgrößen. Nicht alle im Projekt entwickelten Materialien konnten zu qualitativ guten Folien verarbeitet werden. Die besten Folien wurden aus den Materialien e-lignin 21 und e-lignin 24 gewonnen. Für eine Charakterisierung der extrudierten Folien aus e-lignin 21 und e-lignin 24 wurden Zugversuche und Durchschlagtests durchgeführt, sowie der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient (CTE) und die dielektrischen Eigenschaften bestimmt. Weiterhin wurden Tests zur Wasseraufnahme durchgeführt. Mit Hilfe von REM-Aufnahmen wurde die morphologische Struktur der potentiellen Substratmaterialien analysiert.

Im Rahmen des AP 7 wurden die Folien nahezu blasenfrei mit Kupfer beschichtet – ohne zusätzlichen Kleber. Die ermittelte Haftfestigkeit zwischen Substratmaterial und Kupfer lag bei Raumtemperatur im ausreichend hohen Bereich, wurde aber mit zunehmender Temperatur erwartungsgemäß schlechter aufgrund der langsamen Erweichung des thermoplastischen Materials. Trotzdem konnte beim Projektpartner eine funktionierende Demonstratorleiterplatte aus kupferkaschiertem e-lignin 24 hergestellt werden, wenn auch nur im nicht-automatisierten Prozess.

## 9.5 KSG Leiterplatten GmbH (FKZ 22013911)

Im Berichtszeitraum wurden von der KSG Leiterplatten GmbH die Arbeitspakete 2 (Formulierung der Mindestanforderungen an Leiterplattenmaterial sowie Bohr- und Fräsunterlagen), 7 (Erprobung Leiterplattentechnologie) sowie 9 (Erprobung und Materialcharakterisierung Bohr- und Fräsunterlagen) bearbeitet und erfolgreich abgeschlossen.

Im Arbeitspaket 2 wurden in umfangreichen Übersichten die Mindestanforderungen an ein Lignin-basiertes Substratmaterial für Leiterplatten bzw. eine Lignin-basierte Bohrunterlage zusammengestellt.

Im Rahmen des Arbeitspaketes 7 wurde seitens KSG die Weiterverarbeitbarkeit der von den Projektpartnern zur Verfügung gestellten Leiterplattensubstrate bewertet und die wichtigsten Kenngrößen der gefertigten Leiterplatten erfasst. Die Untersuchungen umfassten die Ermittlung bzw. Bewertung von:

- Leiterplattendicke
- Verwindung/Wölbung
- Dimensionsstabilität
- Abschälkraft der Leiterzüge
- Hülsenauszugskraft
- Metallisierbarkeit der Lignin-Matrix sowie
- Haftung zwischen Glasfaserverstärkung und Lignin-Matrix.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass Lignin-basierte Epoxidharze bis zu einem Lignin-Gehalt von maximal 40% gegenwärtig die größten Erfolgschancen für die Herstellung eines IPC-gerechten, glasfaserverstärkten Leiterplattensubstrates aufweisen. Auf Grund der guten Haftung im Verbund Glasfaserverstärkung / Lignin-Matrix / Kupferfolie zeichnet sich dieses Materialsystem durch hinreichende mechanische Kennwerte sowie eine den Standardmaterialien adäquate Verarbeitbarkeit aus.

Extrudierte Lignin-Substrate sind trotz einiger negativer Auffälligkeiten grundsätzlich verarbeitbar, erfordern jedoch auf Grund ihres thermoplastischen Charakters sowohl während der Leiterplattenfertigung als auch der anschließenden Bestückung zum Teil umfangreiche, kostenintensive Sondermaßnahmen bzw. Anpassungen einzelner Fertigungsprozesse.

Substrate mit einer polykondensierten Lignin-Matrix können auf Grund von Haftungsschwächen zwischen Glasfaserverstärkung und Lignin-Matrix gegenwärtig noch nicht als Leiterplattenmaterial in Betracht gezogen werden.

In Rahmen des Arbeitspaketes 9 wurden vom Projektpartner Universität Bayreuth Bohrunterlagen aus diversen Lignin-Rezepturen und einem Holzfasergehalt bis 80% hergestellt. Diese Bohrunterlagen wurden seitens KSG umfangreichen Bohrversuchen sowie einer entsprechenden Materialcharakterisierung unterzogen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass aus Lignin-Rezepturen mit einem Holzfasergehalt von 80% Bohrunterlagen hergestellt werden können, deren mechanische Kenngrößen - außer dem Kennwert Verwindung/Wölbung - im Bereich der Werte einer gegenwärtig bei KSG getesteten Bohrunterlage liegen.

Für ein eingeschränktes Spektrum einfacher, durchkontaktierter Leiterplatten wäre der Einsatz einer Lignin-basierten Bohrunterlage unter der Voraussetzung eines wirtschaftlichen Einkaufspreises und bei Akzeptanz eines gewissen Risikopotentials prinzipiell denkbar und könnte in einem Feldversuch getestet werden.

Eine als Bindemittel genutzte, höhermolekulare Lignin-Fraktion führt durch ihre höhere Glasübergangstemperatur zwar zu verbesserten Bohrergebnissen im Durchmesserbereich ≤ 0,5 mm, reduziert jedoch die wirtschaftliche Attraktivität derartiger Bohrunterlagen durch die zusätzlich erforderliche Aufbereitung noch stärker als das Standard-Lignin.

## 9.6 LOEWE (FKZ 22014011)

Aus allen gelieferten Proben wurden Messplatten mit Messbohrungen angefertigt, soweit dies nicht schon strukturierte Testplatten waren. Es wurden Dicken-, Schrumpf-, Anisotropie- Gewichts, Feuchtemessungen und Messungen von Verwindung und Verwölbung an kaschierten und unkaschierten Proben in Trocken- und SAC-Produktionsprozessen gemacht. Ende 2013 kamen kleine strukturierte Testplatten hinzu, die von LOEWE designt worden sind. Ende 2014 wurden Mechanikmuster und funktionale LOEWE-Serienbaugruppen aus verschiedenen e-lignin-Chargen hergestellt.

Aufgrund der schwierigen Trocknungsproblematik wurde ab 2014 immer mit möglichst fünf Proben gleichzeitig prozessiert (ohne Trocknung, sowie mit je 3h 40°, 80°, 120° und 160°C Trocknung), wenn fünf Proben zur Verfügung standen. Dadurch konnte für jede Probe eine optimale Trocknungsvorschrift abgeleitet werden. Aus LOEWE-Serienproduktion wurden fünf Referenzmaterialien mit prozessiert, um Vergleichswerte zum Stand der Technik zu haben. Eine gelieferte Testleiterplatte wurde sogar mit KSG-Referenzmaterial im Vergleich bei KSG hergestellt, was eine besonders gute Vergleichbarkeit gewährleistet, da die Leiterplatten-Herstellprozesse hier identisch waren.

Die Daten wurden in verschiedenen Tabellen konzentriert und vergleichbar in einer Zielerreichungstabelle zusammengefasst. Für eine gute Übersicht wurden jeweils Präsentationen mit Bildern und Tabellen zu Terminen wie Telefonkonferenzen und Treffen erstellt.

Zum Abschlussbericht wurden zusammenfassende Textbeiträgen mit Bildern und Übersichtstabellen geliefert.

## 9.7 KOENEN GmbH (FKZ 22014111)

Im Rahmen des Verbundvorhabens Lignin als nachwachsender Rohstoff für Anwendungen in der Elektronik wird das Teilprojekt „Herstellung von Profilen aus nachwachsenden Rohstoffen für die Siebdruckrahmenfertigung“ von der Firma Hiendl in Zusammenarbeit mit der Firma KOENEN bearbeitet.

Die Firma Hiendl produziert Profile aus nachwachsenden Rohstoffen, die dann von der Firma Koenen zu Siebdruckrahmen verarbeitet werden. In einem von der Firma Koenen festgelegten Prüfzyklus werden die Profile auf ihre Eignung zur Herstellung von Siebdruckrahmen geprüft.

**Arbeitspakete – Status quo:**

**AP 2:** Formulierung der Materialanforderungen für die geplanten Anwendungen

- KOENEN: Formulierung der Mindestanforderungen an Siebdruckrahmen aus Anwendersicht (mechanische Anforderungen, thermische Anforderungen)
    - Die Mindestanforderungen an Siebdruckrahmen wurden formuliert. ☑

**AP 6:** Fertigung von Siebdruckrahmen für die Elektronikindustrie basierend auf im Press- oder Extrusionsverfahren hergestellten Rahmen

- KOENEN: Ermittlung der Einflüsse in der Produktionskette von Sieben in der Elektronikindustrie auf Siebdruckrahmen ☑
    - Erste Versuche zur Ermittlung der Einflüsse wurden durchgeführt. Die Reinigungschemikalie scheint einen Einfluss auf die Siebspannung zu haben. Jedoch ist dies mit dem Angriff auf die Rahmenverklebung begründbar.
- KOENEN: Anpassung der bestehenden Spanntechnik respektive der Spanngeräte auf die neuen Rahmenmaterialien
    - Die Versuche haben gezeigt, dass die bestehende Spanntechnik nicht auf die neuen Materialien eingestellt werden müssen. Daher ist dieser Punkt nicht mehr notwendig.
- KOENEN: Selektion und Auswahl von Klebesystemen zur stabilen, spannungserhaltenden Verbindung von Gewebe und Rahmen auch unter Gesichtspunkten der Einsatzqualität
    - Es wurden mehrere Gewebeklebersysteme evaluiert. Rahmenkleber wurden getestet. ☑
- KOENEN: Ermitteln der Einflüsse auf die qualitative Verbindungstechnik durch die Folgeprozesse bei der Siebstrukturierung speziell der UV-Belichtung und der wasserbasierenden Entwicklungsprozesse
    - Es gibt keinen Einfluss auf die Siebspannung durch die UV-Belichtung. Wasserbasierende Entwicklungsprozesse üben ebenso keinen negativen Einfluss auf die Siebspannung des Materials aus. ☑
- KOENEN: Herstellung von Testsieben ☑

**AP 9:** Test der neuen Materialien bei Anwendung in der Elektronikherstellung und -nutzung

- KOENEN: Vergleichender Test der Siebdruckrahmen unter Berücksichtigung unterschiedlicher Einsatzbedingungen
    - Es konnten keine Feldversuche beim Kunden durchgeführt werden. Die Akzeptanz dieser Rahmen war gering, speziell durch die nicht geklärte Wiederverwendbarkeit der Rahmen und somit dem erhöhten Preis. Als Ersatz wurde eine Wirtschaftlichkeitsanalyse durchgeführt.

## 9.8 TECNARO GmbH (FKZ 22014211)

Im Rahmen des Forschungsprojektes wurden bei TECNARO Arbeiten zur Materialentwicklung, Compoundierung und Granulatherstellung durchgeführt. Durch das Compoundieren wurden Materialien erzeugt, die sich durch bestimmte mechanische, rheologische und thermische Eigenschaften auszeichnen, welche die Einzelkomponenten für sich alleine noch nicht in sich tragen und die sich erst durch ihre Kombination ergeben (materialwissenschaftliche Aspekte). Prinzipiell lassen sich auch die Herstellungskosten über die Compoundzusammensetzung steuern (wirtschaftliche Aspekte). Die Compoundentwicklung erfolgte im ständigen Dialog mit den weiterverarbeitenden Projektpartnern in der Mitte und am Ende der Wertschöpfungskette sowie auch in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer IAP, welches die von TECNARO bereitgestellten Lignine modifiziert und für die Materialentwicklung wiederum zur Verfügung gestellt hat. Die von den an der Bauteilherstellung beteiligten Projektpartnern erarbeiteten Ergebnisse sind immer direkt bei der Compoundentwicklung im Hinblick auf das Erreichen der Projektziele eingeflossen.

- Auswahl und Bereitstellung geeigneter Lignine sowie Vorbehandlung der Lignine zur Verbesserung ihrer Verarbeitbarkeit. Die einzusetzenden Lignine wurden im Hinblick auf eine (thermo)plastische Verarbeitbarkeit und eine ausreichend große thermische Stabilität ausgewählt. Neben der direkten Verwendung der Lignine durch TECNARO erfolgte parallel mit den entwickelten Compounds auch eine Fraktionierung und Modifizierung der von TECNARO bereitgestellten Lignine durch das Fraunhofer IAP. Der Einsatz höhermolekularer Ligninfraktionen erfolgte unter dem Aspekt der Erhöhung der Wärmeformbeständigkeit des für die Leiterplattenherstellung bereitzustellenden Materials sowie im Hinblick auf die Erhöhung der thermischen Belastbarkeit der daraus herzustellenden Bauteile.
- Identifizierung geeigneter Additive: zu nennen sind hier u. a. Fließhilfsmittel zur Steuerung des rheologischen Verhaltens beim Extrusionsprozess, Entformungshilfsmittel, verarbeitungsverbessernde Hilfsmittel sowie flammhemmende Additive. Letztere wurden bei den entwickelten Materialien zur Herstellung von Leiterplatten im Pressverfahren eingesetzt. Die Wirksamkeit dieser Flammschutzmittel konnte durch entsprechende Untersuchungen bei den Projektpartnern an den Bauteilen nachgewiesen werden. Die Additive wurden immer unter dem Aspekt ausgewählt, Umweltbelastungen zu vermeiden, weshalb ausschließlich halogenfreie Flammschutzmittel eingesetzt wurden. Identifizierung geeigneter Blends mit Lignin unter Einsatz biobasierter und erdölbasierter Polymere.
- Identifizierung geeigneter Fasern für die Entwicklung der Compounds
- Compoundierung, Granulierung und Herstellung von Pulvermischungen für die jeweilige Verarbeitungstechnologie bei den Projektpartnern einschließlich der Optimierung der Rezepturen nach den entsprechenden Verfahrenstests bei TECNARO (Spritzgießen von Prüfkörpern) und den Partnern (Pressen, Extrusion). Die Rezepturoptimierung bezog sich auf die Festigkeiten beim Pressen, auf das Kriechverhalten, auf die Wärmeformbeständigkeiten (Leiterplattensubstrate) und dem Zerspanungsverhalten (Bohr- und Fräsunterlagen) sowie auf die Flammfestigkeit (gepresste Leiterplatten).

Bereitstellung der entwickelten Materialien zur Weiterverarbeitung durch die entsprechenden Projektpartner und Betreuung der Anwender im Hinblick auf materialspezifische Belange:

- e-lignin 3, e-lignin 6, e-lignin 19, e-lignin 26 und e-lignin 31 an die Universität Bayreuth zum Pressen von Bohr- und Fräsplatten.
- e-lignin 10 an die Universität Bayreuth zum Pressen von Bohr-, Fräs- und Leiterplatten.
- e-lignin 21 an die Universität Bayreuth zur Extrusion von Bohr- und Fräsplatten.
- e-lignin 22 und 24 an die Universität Bayreuth zur Extrusion von Leiterplatten.
- e-lignin 13, e-lignin 14, e-lignin 17, e-lignin 18, e-lignin 18 (modifiziert), e-lignin 25 und e-lignin 27 an das Fraunhofer IZM zum Pressen von Leiterplatten.
- e-lignin 11, e-lignin 12, e-lignin 16, e-lignin 20, e-lignin 23, e-lignin 24, e-lignin 28, e-lignin 29 und e-lignin 30 an die Firma Hiendl zur Extrusion von Siebdruckrahmenprofilen.

## 9.9 Hiendl GmbH & Co. KG (FKZ 22014311)

Im Rahmen des Verbundvorhabens „Lignin als nachwachsender Rohstoff für Anwendungen in der Elektronik“ wurde von der Firma Hiendl das Teilprojekt „Herstellung von Profilen aus nachwachsenden Rohstoffen für die Siebdruckrahmenfertigung“ (AP5) bearbeitet.

Das Teilprojekt wurde in Kooperation mit den Firmen TECNARO und KOENEN durchgeführt. Die Firma TECNARO fungierte als Rohstofflieferant, die Firma KOENEN verarbeitete die von der Firma Hiendl produzierten Profile zu Siebdruckrahmen. In einem definierten Prüfzyklus wurden dann die Profile auf ihre Eignung für den Bau von Siebdruckrahmen geprüft.

Im Projektverlauf konnten folgende Faktoren als entscheidende Kriterien für Bau von Siebdruckrahmen ermittelt werden:

- Hohes Biege-E-Modul – dies sorgt für eine hohe Kurz- und Langzeitfestigkeit, damit zum einen eine hohe resultierende Siebspannung erreicht wird und zum anderen keine Abnahme der Siebspannung mit der Zeit erfolgt.
  Das Biege-E-Modul wurde durch 3-Punkt-Biege-Versuche am extrudierten Profil ermittelt.

- Stabile Eckverbindung – damit es ebenfalls zu keiner Abnahme der Siebspannung oder zu Verwerfungen der Bespannung kommt.

Bei der Firma Hiendl erfolgte die Extrusion der Profile und die Klassifizierung der zur Verfügung gestellten Rohmaterialien hinsichtlich Extrudierbarkeit, Prozessstabilität und mechanischen Eigenschaften.

Durch Rückmeldung von der Firma KOENEN und nach Absprache mit der Firma TECNARO erfolgte eine schrittweise Weiterentwicklung der Materialien. Im Rahmen des Projekts wurden insgesamt zwölf Rezepturen untersucht.
Das Biege-E-Modul des Startmaterials e-lignin 12 (69% Lignin-Holzfasern / 32% PP-Haftvermittler) lag noch bei 2.880 N/mm$^2$ und war mit einer resultierenden Endspannung des Rahmens von 7,5 N/cm nicht für den Bau von Siebdruckrahmen geeignet.

Im weiteren Projektverlauf wurde dann auch dazu übergegangen Glasfasern oder die Kombination aus Holz- und Glasfasern als Verstärkungsfasern einzusetzen. Dabei stellte sich oft das Problem, dass die Rezepturen zwar theoretisch sehr gute Werte hinsichtlich Biegefestigkeit und Bieg-E-Modul liefern sollten, aber entweder gar nicht extrudierbar waren oder nur mit nicht ausreichender Prozessstabilität.

Der entscheidende Durchbruch gelang dann letztendlich mit den Rezepturen e-lignin 29 und e-lignin 30. Beide Rezepturen konnten mit hinreichender Prozessstabilität extrudiert werden und lieferten sehr gute Werte bei den mechanischen Eigenschaften. Im nächsten Schritt wurde versucht die Wandstärke des Quadratrohrs zu erhöhen. Damit sollten zum einen der Alu-Eckwinkel überflüssig gemacht und zum anderen die Klebefläche vergrößert werden. Durch eine Werkzeuganpassung konnte die Wandstärke von 5 mm auf 11,5 mm erhöht werden. Dadurch konnten die mechanischen Eigenschaften, insbesondere das Biege-E-Modul noch einmal deutlich gesteigert werden.

Zum Projektabschluss konnte mit der Rezeptur eLignin 30 (Biopolymer-Lignin- Glasfaser- Holzfaser) in der Wandstärke 11,5 mm ein Profil extrudiert werden, mit dem ein Biege-E-Modul von 11.000 N/mm$^2$ erreicht werden konnte.

Damit konnte das Biege-E-Modul im Vergleich zum Projektstart um 282% gesteigert werden.

Auch mit dem Siebdruckrahmen, der aus dem extrudierten Profil (Rezeptur e-lignin 30 – Wandstärke 11,5 mm) hergestellt wurde, konnte mit einer Endspannung von 18,3 N/cm das gesetzte Projektziel von 18 N/cm erreicht werden.