

adhäsion

KLEBEN+
DICHTEN

Das Fachmagazin für industrielle Kleb- und Dichttechnik

Aus der Branche

IFAM: 50 Jahre Forschungs- und Entwicklungstransfer

Marktübersicht

Reaktionsklebstoffe für die Elektronik

Kleb- und Dichtstoffe

Anforderungen an moderne Karosseriebauklebstoffe



Wärmemanagement
**Wärmeleitende
Klebstoffe –
Lösungen für viele
Anwendungen**

Wärmeleitende Klebstoffe - coole Lösungen für vielseitige Anwendungen

Elektronische Geräte werden stets kleiner und leistungstärker, wodurch die Verlustwärme von Bauteilen im Betrieb zunehmend steigt. Die damit einhergehende erhöhte thermische Belastung verkürzt nicht nur die Lebensdauer der Bauteile, sondern verringert auch deren Performance. Ein optimiertes Wärmemanagement hilft, die Geräte zu schützen und die Leistungsfähigkeit zu steigern.

Heiko Fauser

Thermisch leitfähige Klebstoffe: flexibel in der Anwendung

Wärmeleitfähige Klebstoffe erlauben eine effiziente Wärmeableitung bei gleichzeitiger elektrischer Isolationsleistung – eine wichtige Anforderung bei vielen Anwendungen, beispielsweise in der Computertechnik oder bei der Herstellung moderner leistungsfähiger Batterien im Bereich der Elektromobilität. Darüber hinaus erfolgt durch ihren Einsatz eine formschlüssige und permanente Verbindung der Bauteile. Eine mechanische Fixierung mittels Schrauben oder Klemmen ist, im Gegensatz zu anderen Wärmeleitmaterialien, nicht mehr nötig. Essentiell ist die Wahl des richtigen Klebstoffes. Sie garantiert eine hohe Flexibilität im Einsatz: punktgenaues Dosieren, eine gute Oberflächenbenetzung mit formschlüssiger Spaltüberbrückung, die Unebenheiten der Fügeoberflächen ausgleicht. Somit kann eine resultierende hohe Klebkraft zwischen unterschiedlichsten Materialien (Metalle, Keramik, Kunststoffe) realisiert werden (*Bild 1*).

Die hohe Flexibilität der Klebtechnik erlaubt es, Klebstoffe maßgeschneidert auf

die Anwendung abzustimmen. Somit ist es möglich mit demselben Klebstoff Bauteile unterschiedlicher Form und Größe in einem Schritt zu verkleben. Zu kühlende Bauteile und Kühlkörper lassen sich somit ohne zusätzliche mechanische Fixierung dauerhaft verbinden. All dies macht Kleben zum mit Abstand universellsten Verbindungsverfahren. Die Klebtechnik bietet dem Konstrukteur gestalterische Freiheit und lässt sich sehr einfach in die meisten industriellen Fertigungsabläufe der Einzel- oder Massenproduktion integrieren.

Epoxidklebstoffe – variabel und zuverlässig

Für viele Anwendungen eignen sich besonders lösungsmittelfreie Reaktivklebstoffe beziehungsweise chemisch härtende Systeme. Diese Klebstoffe bestehen aus niedermolekularen und damit niedrigviskosen Substanzen, die unter definierten Bedingungen miteinander reagieren können und letztendlich polymere Stoffe hoher Molekularmasse und somit hoher mechanischer Widerstandsfähigkeit bilden */1/*. Hierzu eignen sich vor allem Kleb-

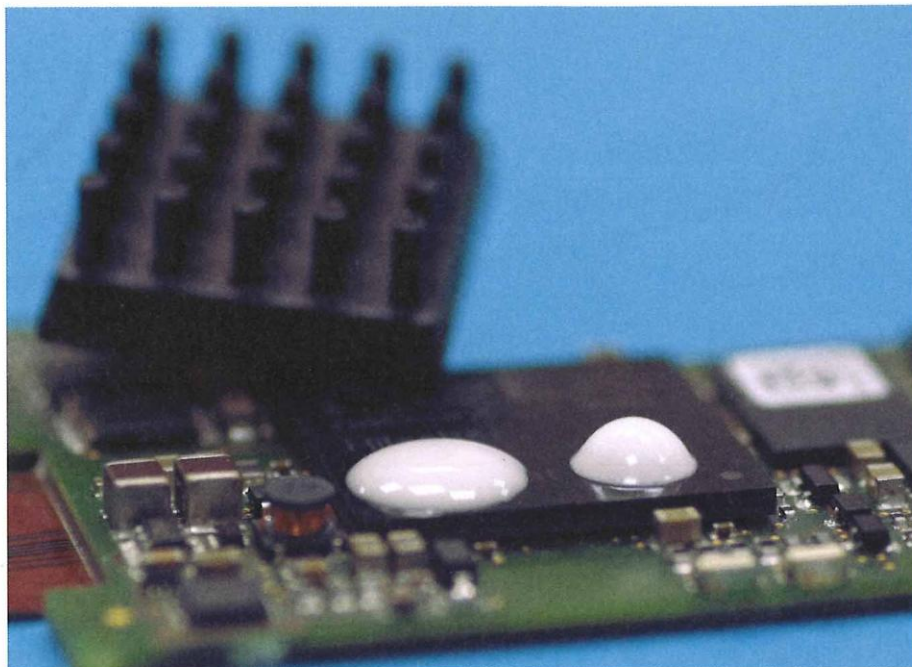
stoffe auf Epoxidbasis. Namensgebend für diese Harze ist die Epoxidfunktion, in der ein Sauerstoffatom mit zwei Kohlenstoffatomen einen dreigliedrigen Oxiraning bildet. Dieser gespannte Dreiring erklärt auch die hohe Reaktivität der Epoxid-Gruppe */2/*. Es können Systeme mit verschiedenen Härtemechanismen (thermisch, UV, 2K) realisiert werden. Während einkomponentige, thermisch- oder UV-härtende Systeme unter genau festgelegten Bedingungen relativ schnell aushärten, muss bei 2K-Systemen durch Wahl einer geeigneten Harz/Härter-Kombination eine schnell oder langsam ablaufende Aushärtung (kurze oder lange Topfzeit) eingestellt werden.

Epoxidklebstoffe zeichnen sich durch hervorragende Haftung auf vielerlei Substraten, gute Temperaturbeständigkeit und eine hohe Chemikalien- und Lösemittelbeständigkeit aus. Aufgrund ihrer hohen Vernetzungsdichte verfügen Klebschichten aus Epoxidharzgrundstoffen über hohe statische Langzeitbeständigkeit bei Kriechbelastungen. Sollte die Klebschicht später Verformungen ausgesetzt sein (dynamische Belastung), ermöglichen speziell eingestellte Epoxid-

klebstoffe einen Spannungsabbau, ohne dass die Verklebung Schaden nimmt. Eine Skepsis gegenüber der Langzeitbeständigkeit geklebter Verbindungen ist also bei fachgerechter Konzeption nicht gerechtfertigt.

Füllstoffe – erst die richtige Füllung bringt die richtige Kühlung

Epoxidklebstoffe (Polymere) an sich zeigen eine nicht allzu große Wärmeleitfähigkeit (ca. 0,2 W/mK). Erst durch den Zusatz von speziellen Füllstoffen wird eine Steigerung um mehrere W/mK möglich. Bei den Füllstoffen handelt es sich meist um keramische Partikel, die – je nach Typ und chemischer Struktur – unregelmäßig, rund oder plättchenförmig geformt sein können und eine charakteristische Partikelgrößenverteilung aufweisen. In *Tabelle 1* sind Füllstoffe aufgeführt, die üblicherweise verwendet werden. Auch metallische Füllstoffe können zum Einsatz kommen. Diese haben aber den Nachteil, dass sie auch eine elektrische Leitfähigkeit aufweisen, was in vielen Anwen-



© Panacol

Bild 1 > Applikation zweier Klebstoffe mit unterschiedlichem Fließverhalten – das unterschiedliche Benetzungsverhalten und die Formstabilität sind deutlich zu erkennen.

dungen nicht gewünscht ist. Im Idealfall sollten thermisch leitfähige Füllstoffe eine hohe thermische Leitfähigkeit, niedri-

ge thermische Ausdehnung, geringe Ab-
rasivität und gute Chemikalienbeständigkeit aufweisen.

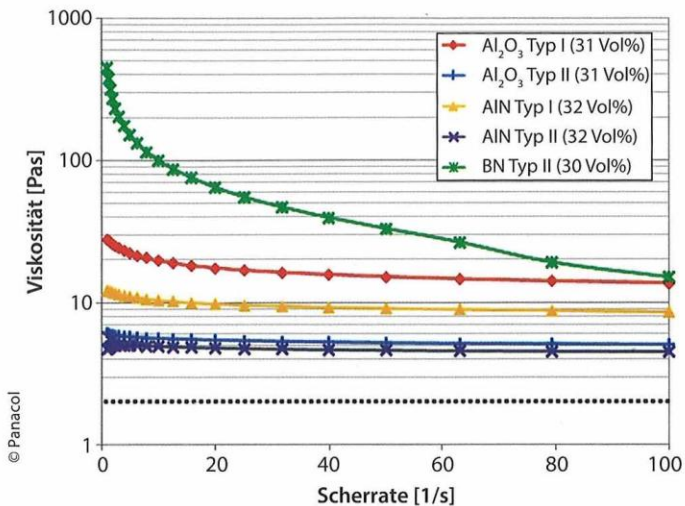


Bild 2 > Einfluss verschiedener Füllstoffarten auf das Fließverhalten bei vergleichbarem Füllgrad (Volumen-%); die Viskosität des Basisharzes ohne Füllstoff liegt bei 2 Pas (schwarz gestrichelte Linie).

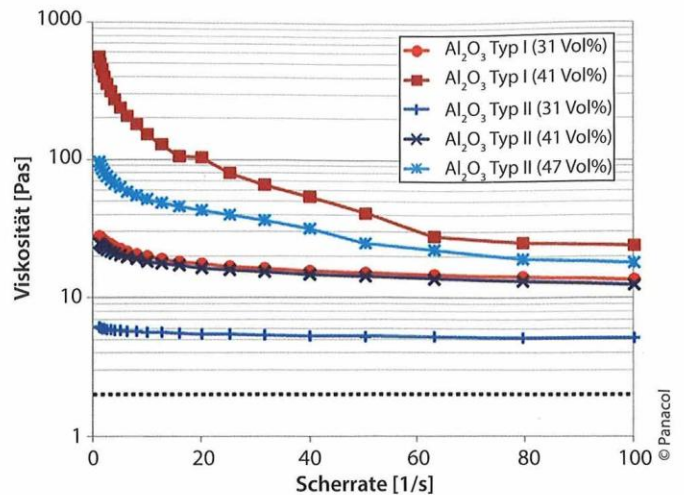


Bild 3 > Vergleich des Einflusses der Partikelform auf die Viskosität; im Vergleich zu unregelmäßig geformten Partikeln (Typ I – rot), kann mit runden Partikeln (Typ II - blau) ein höherer Füllgrad bei niedrigerer Viskosität erreicht werden.

Füllstoff	Beschreibung	Wärmeleitfähigkeit* [W/mK]	Partikelform	€/kg
Al ₂ O ₃ Typ I	Aluminiumoxid, Standard-Typ	30	unregelmäßig	
Al ₂ O ₃ Typ II	Aluminiumoxid, spezielle Kornform	30	rund	
AlN Typ I	Aluminiumnitrid, Standard-Typ	180	unregelmäßig	
AlN Typ II	Aluminiumnitrid, spezielle Kornform	180	rund	
BN Typ I	hexagonales Bornitrid, optimierte Korngrößenverteilung	330	plättchenförmig	
BN Typ II	hexagonales Bornitrid, hohe spezifische Oberfläche	330	plättchenförmig	

Tabelle 1 > Auswahl thermisch leitfähiger Füllstoffe.

Entwicklung thermisch leitfähiger Klebstoffe

Bei der Entwicklung thermisch leitfähiger Klebstoffe geht es vor allem um die Frage, wie sich unterschiedliche Füllstoffe auf die Wärmeleitfähigkeit von Klebstoffen auswirken. Neben Füllgrad, Größe und Verteilung der Partikel hat vor allem die Materialart und Partikelform einen großen Einfluss auf die späteren Eigenschaften.

Das Füllmaterial beeinflusst außerdem das Fließverhalten des Klebstoffes. Die Einstellung der gewünschten Viskosität ist jedoch für die spätere Anwendung entscheidend. Während eine zu niedrige Viskosität keine Kantenstabilität gewährleistet beziehungsweise ein ungewolltes Verlaufen des Klebstoffes bewirkt, führt eine zu hohe Viskosität oft zu einem fehlerhaften Auftrag des Materials, da zum Beispiel eine raue Oberfläche nicht formschlüssig benetzt wird. Auch beim Dosiervorgang kann eine zu hohe Viskosität problematisch sein.

Modellsysteme

Um die Unterschiede zwischen den verschiedenen thermisch leitfähigen Füllstoffen zu untersuchen, wurde ein 2K-Epoxid-Modellsystem gewählt. In einem ersten Schritt wurde für die unterschiedlichen Füllstoffe (Tabelle 1) ein einheitlicher Füllgrad von circa 30 Volumen-% gewählt. Um den Einfluss unterschiedlicher

Kriterien, die bei der Klebstoffentwicklung beachtet werden müssen	Vorteile thermisch leitfähiger Klebstoffe
Benötigte thermische Leitfähigkeit	Große Auswahl an unterschiedlichen Füllstoffen (Typen, Partikelgeometrien, -größen) vorhanden
Mechanische Anforderung an den ausgehärteten Klebstoff	Große Formulierungsvarianz erlaubt präzise Einstellung des Fließverhaltens und Eigenschaften des ausgehärteten Klebstoffes
Aushärtemechanismus (thermisch / UV / 2K)	Formschlüssige Applikation
Schichtdicke der Verklebung	Unterschiedlich dimensionierte Bauteile können mit demselben Klebstoff verklebt werden
Verarbeitbarkeit / Applikation	Permanente mechanische Fixierung der Bauteile
Fließeigenschaften	Hohe Beständigkeit des ausgehärteten Klebstoffs
Lagerstabilität	Hohe dielektrische Durchschlagsfestigkeiten möglich
Kosten / Wirtschaftlichkeit	

Tabelle 2 > Die größte Stärke thermisch leitfähiger Klebstoffe ergibt sich aus dem vielseitigen Eigenschaftsprofil.

Partikelgeometrien zu untersuchen, wurden zwei verschiedene Varianten von Aluminiumoxid (Al_2O_3 , Typ I und II) gewählt. In einem Fall handelt es sich um Al_2O_3 mit zufälliger Partikelform, im anderen Fall ist es eine Type mit kugelförmigen Partikeln. Die Korngröße beträgt in beiden Fällen ca. 10 μm .

Für die Herstellung der Modellklebstoffe wurde das Epoxid-Harz (Epikote 320) mit dem entsprechenden Füllstoff versetzt, im Speedmixer eingearbeitet und entgast. Nach der gleichen Prozedur wurde mit dem Härter (Ancamine 2432) verfahren. Zur Herstellung der Prüfkörper für die thermische Leitfähigkeit wurden beide Komponenten unter Vakuum gemischt. Die Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit erfolgte durch Laser Flash Analysis. Mittels eines Laserpulses wurde eine definierte Wärmemenge in die Probe eingetragen. Gemessen wurde letztendlich der Temperaturanstieg auf der Probenoberseite. Aus diesem Signal wurde die Temperaturleitfähigkeit ermittelt. Die Fließeigenschaften wurden mit dem Rheometer Kinexus lab+ der Firma Malvern bestimmt. Hierzu wurde die Viskosität der einzelnen Proben bei unterschiedlichen Scherraten gemessen. Alle Messungen erfolgten bei 25 °C.

Fließverhalten thermisch leitfähiger Klebstoffe

Viskositätswerte sind keine konstanten Größen, sondern werden von vielen Bedingungen beeinflusst. Im Besonderen gilt dies für Klebstoffe, da diese aufgrund ihrer Polymerbasis zu einer inneren Strukturbildung neigen. Ein Effekt, der durch die Zugabe von Füllstoffen nochmals verstärkt wird. Unter Scherbelastung kommt es zu einer gewissen Orientierung der Partikel in Fließrichtung. Diese gleiten nun immer leichter aneinander vorbei. Dementsprechend resultiert in gefüllten Klebstoffen ein scherverdünnendes oder strukturviskoses Verhalten, das heißt die Viskositätswerte fallen mit Zunahme der angelegten Scherrate ab [3].

Eine detaillierte Betrachtung des Fließverhaltens ist sinnvoll, da im Low-Shear-Bereich (niedrige Scherraten) Informationen über den nicht ausgehärteten Klebstoff gewonnen werden, wenn eine geringe Kraft auf das Material ausgeübt wird. Hieraus ist ersichtlich, ob beispielsweise die Klebstoffraupe nach der Applikation verläuft oder formstabil bleibt. Im High-Shear-Bereich

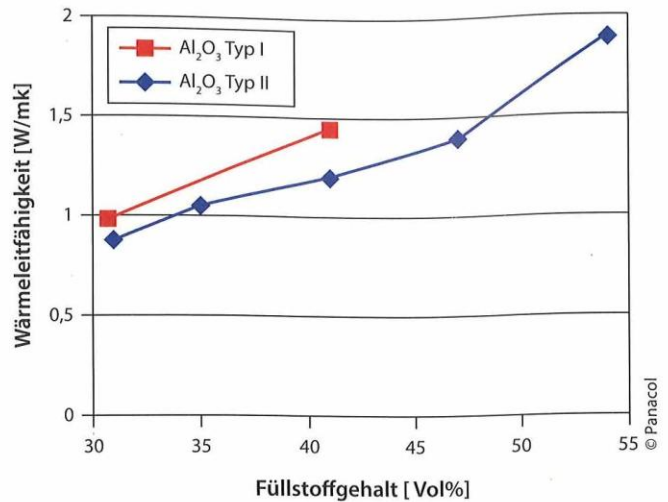
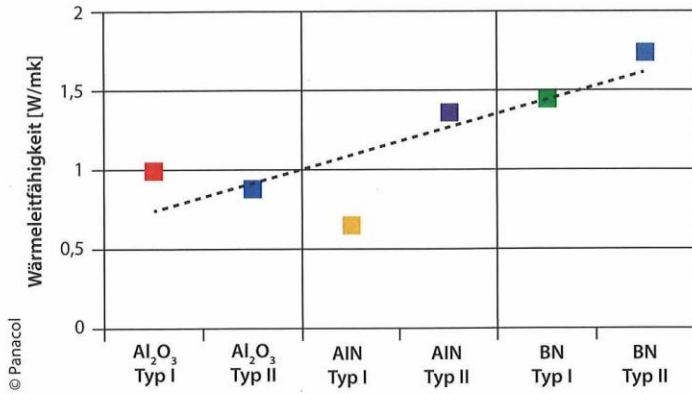


Bild 4 > Resultierende Wärmeleitfähigkeit bei Verwendung unterschiedlicher Füllstoffe. Der Füllgrad beträgt in allen Fällen ca. 30 Volumen-%; die gestrichelte Linie soll einen Trend veranschaulichen.

Bild 5 > Thermische Leitfähigkeit bei ansteigendem Füllgrad von Al₂O₃. Mit Al₂O₃ Typ I (rot) kann im Vergleich zu Typ II (blau) tendenziell eine höhere thermische Leitfähigkeit erreicht werden. Jedoch sind mit Typ II generell höhere Füllgrade und letztlich eine höhere absolute Wärmeleitfähigkeit erreichbar.

reich (hohe Scherraten) können Prozesse simuliert werden, bei denen höhere Kräfte auftreten. Dadurch lässt sich untersuchen, ob der applizierte Klebstoff während des Fügens der Bauteile aus dem Spalt läuft oder überhaupt fachgerecht dosiert werden kann.

Bild 2 zeigt den Einfluss verschiedener Füllstoffarten bei vergleichbarem Füllgrad (ca. 30 Volumen-%). Es wird deutlich, dass die resultierende Viskosität weniger von der chemischen Natur des Füllstoffes abhängt, sondern vielmehr von dessen Partikelform und -größe. Während aus kugelförmigen Füllstoffen (Al₂O₃ Typ II und AlN Typ II) eine eher niedere Viskosität resultiert, führen unregelmäßig geformte Partikel (Al₂O₃ Typ I und AlN Typ I) zu deutlich höherer Viskosität. Die plättchenförmigen Bornitride führen sogar zu einem so starken Viskositätszuwachs, dass man eine pastöse (BN Typ I) oder sogar eine knetartige (BN Typ II – nicht messbar) Masse erhält. Bild 3 verdeutlicht dies: Mit dem runden Al₂O₃ (Typ II) können bei niedriger Viskosität deutlich höhere Füllgrade erreicht werden als mit einer unregelmäßigen Kornform. Die Partikel können leichter aneinander vorbeigleiten ohne sich zu verhaken. Für die richtige Einstellung der gewünschten Fließeigenschaften ist also die Wahl des richtigen Füllstoffes ausschlaggebend.

Thermische Leitfähigkeit

Generell versteht man unter Wärmeleitfähigkeit die Wärmemenge, die in

einer bestimmten Zeiteinheit durch einen Körper definierten Querschnittes hindurchgeht. Nichtmetallische Feststoffe (ausgehärtete Klebstoffe, Keramikfüllstoffe) enthalten in der Regel keine frei beweglichen Elektronen. Somit erfolgt der Wärmetransport hier nicht über Konvektion oder Leitungselektronen, sondern kann nur über Gitterschwingungen (Phononen) und dem daraus resultierenden Energieaustausch erfolgen.

Bei konstantem Füllstoffvolumenanteil ist die Wärmeleitfähigkeit umso höher, je größer die Wärmeleitfähigkeit des reinen Füllstoffes ist (Bild 4). Die gestrichelte Linie verdeutlicht die Zunahme der Wärmeleitfähigkeit des Modellklebstoffes in Abhängigkeit der intrinsischen Wärmeleitfähigkeit des Füllstoffes (Al₂O₃ < AlN < BN). Allerdings wirkt sich die stark unterschiedliche Wärmeleitfähigkeit der verschiedenen Füllstoffe nicht entsprechend proportional auf die Wärmeleitfähigkeit des Klebstoffes aus. Eine Erklärung für dieses Verhalten liegt in den unterschiedlichen Geometrien der Füllstoffpartikel. Grundsätzlich gilt: Je höher die Zahl der Kontakte der einzelnen Partikel untereinander, desto höher ist die Leitfähigkeit. Abhängig von Form und Größe der Füllstoffpartikel befindet sich bei gleichem Volumenanteil mehr Epoxidpolymer zwischen den Partikeln und bildet somit eine isolierende Trennschicht, die den Wärmetransport behindert.

Dementsprechend steigt mit zunehmendem Füllstoffgehalt die thermische Leitfähigkeit des Klebstoffes (Bild 5). Aber auch

hier zeigt sich eine starke Abhängigkeit von der Partikelgeometrie. So weisen unregelmäßig geformte Al₂O₃-Partikel (Typ I – rote Symbole) tendenziell eine leicht höhere thermische Leitfähigkeit als runde Partikel (Typ II – blaue Symbole). Auf der anderen Seite wird mit rundem Al₂O₃ ein deutlich höherer Füllgrad und letztendlich eine höhere Leitfähigkeit erreicht, während gleichzeitig noch eine gute Verarbeitungsviskosität gewährleistet werden kann (vgl. Bild 3).

Grundsätzlich ist bei der Verwendung von thermisch leitfähigen Klebstoffen darauf zu achten, dass eine möglichst dichte und homogene Verteilung der Füllstoffe innerhalb des Klebstoffes vorliegt. Nur so sind Hohlräume in der ausgehärteten Klebschicht, die zu einer Minderung der thermischen Leitfähigkeit führen, zu vermeiden. Somit ist nicht nur auf eine sorgfältige Herstellung seitens des Produzenten zu achten, sondern auch eine fachgerechte Applikation des Anwenders zu gewährleisten, um beispielsweise das ungewollte Einbringen von Luft während des Dosierprozesses zu vermeiden. Darüber hinaus ist auf mögliche Sedimentation während der Lagerung zu achten.

Fazit

Die Wahl des passenden Füllstoffes ist alles andere als trivial. Bornitride beispielsweise führen zwar zu einer hohen Wärmeleitfähigkeit, bedingen meist aber unvorteilhafte Fließeigenschaften. Außerdem sind Bornitride sehr preisintensiv. Dar-

über hinaus haben keramische Füllstoffe aufgrund ihrer hohen Härte den Nachteil einer hohen Abrasivität. Ein Problem, das durch die Wahl einer geeigneten Partikelform jedoch stark abgeschwächt werden kann.

Generell gilt: Neben dem Füllgrad spielen vor allem Eigenschaften wie Form und Größe der Partikel eine wesentliche Rolle. Durch eine sorgfältige Wahl des passenden Füllstoffes können Fließeigenschaft, Wärmeleitfähigkeit und Anforderungen an den ausgehärteten Klebstoff gezielt optimiert werden. Bei der Entwicklung des Klebstoffes ist es generell sehr wichtig, sowohl die Füllstoffe als auch die Klebstoffformulierung auf vorher festgelegte, anwendungsspezifische Kriterien abzustimmen (*Tabelle 2*). So ist es beispielsweise auch möglich, hohe Durchschlagsfestigkeiten von über 25 kV/mm zu realisieren. Eine Eigenschaft, die bei der Isolation von stromführenden Teilen eine wichtige Herausforderung in der industriellen Elektronikproduktion darstellt.

Dem Klebstoffentwickler stehen also eine Vielzahl an Möglichkeiten zur Verfügung um die Eigenschaften des thermisch leitfähigen Epoxidklebstoffes exakt auf die entsprechende Anwendung anzupassen. In *Tabelle 2* sind auch die wichtigsten Vorteile thermisch leitfähiger Klebstoffe gegenüber anderen Wärmeleitmaterialien zusammengefasst. Moderne thermisch leitfähige Klebstoffe sind somit in der Lage, sehr anspruchsvolle und vielfältige Funktionen zu übernehmen, wodurch sich deren Einsatzgebiete in Zukunft noch erweitern werden. //

Literaturhinweise

/ 1 / Brockmann, W.; Geiß, P.L.; Klingen, J.; Schröder, B.: Klebtechnik, Wiley-VCH Verlag 2005

/ 2 / Habenicht, G.: Kleben: Grundlagen, Technologie, Anwendungen, Springer Verlag 2006

/ 3 / Mezger, T.: Angewandte Rheologie, Anton Paar GmbH 2014

Der Autor

Dr. Heiko Fauser

(heiko.fauser@panacol.de)

ist als Entwickler bei der Panacol-Elosol GmbH in Steinbach/Taunus tätig.