

Organische Latentwärmespeicher als thermische Puffer in der Elektronik

Dissertation
zur
Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
der Fakultät für Informatik und Elektrotechnik
der Universität Rostock

vorgelegt von
Jacob Maxa, geb. am 19. Januar 1988 in Potsdam
aus Rostock

Rostock, Mai 2019

https://doi.org/10.18453/rosdok_id00002575

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Mathias Nowottnick
Institut für Gerätesysteme und Schaltungstechnik
Universität Rostock

Zweitgutachter: Ao. Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr.-techn. Johann Nicolics
Institut für Sensor- und Aktuatorssysteme
Technische Universität Wien

Einreichung: 27. Mai 2019

Verteidigung: 20. November 2019

*Gewidmet meiner Frau, meinem Sohn und meinen Eltern und Großeltern, welche mich alle auf dem Weg
begleitet, unterstützt, gehalten und aufgefangen haben. Ich danke Euch!*

Vorwort

Als ich nach dem Abschluss meines Studiums das Angebot zu promovieren erhalten habe, war mein erster Gedanke, dass ich mich freue die Gelegenheit zu haben, diesen Schritt zu gehen. Neben den fachlichen und akademischen Herausforderungen hoffte ich mich auch persönlich weiterzuentwickeln und neue Möglichkeit und Wege für mich zu finden. Ich bin über einige Umwege im Themengebiet der Aufbau- und Verbindungstechnik als Unterkapitel der Elektrotechnologie gelandet, komme eigentlich aus dem Embedded Systems Bereich. Ich danke daher Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Mathias Nowotnick, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, mich in sein Fachgebiet einzuarbeiten, dass er mir mit Rat und Tat zur Seite gestanden hat, mich gefordert und gefördert hat und an mich und meine Fähigkeiten geglaubt hat. Ich habe mich in den letzten gut zwei Jahren intensiv mit diesem interdisziplinären Bereich aus Elektrotechnik, Physik und Chemie auseinander gesetzt, musste viele Bücher lesen und verstehen, um so Brücken zwischen den unterschiedlichen Fachbereichen schlagen zu können und ein Verständnis zu entwickeln, sei es für organische und physikalische Chemie, Verbindungstechnologie oder Materialwissenschaften. Spannend war es, die unterschiedlichen Aspekte beispielsweise des Kristallwachstums aus Organik und Metallkunde zu vergleichen und mich mit Kollegen auszutauschen. Ich danke dafür meinen Kollegen vom Institut für Gerätesysteme und Schaltungstechnik (IGS), dem Lehrstuhl für Zuverlässigkeit und Sicherheit elektronischer Systeme (ZuSeS), Herrn Dr.-Ing Andrej Novikov, Herrn Dipl. Ing. Dirk Seehase für die fachlichen und kompetenten Diskussionen und den Wissensaustausch.

Diese Arbeit ist das Resultat des begleitenden Forschungsprojektes des BMBF *SWE-eT*, ohne das die grundlegenden Arbeiten dieser Dissertation nicht möglich gewesen wären. Ich danke daher sowohl dem BMBF für die Finanzierung, danke dem Projektträger VDE-VDE-IT sowie unseren Projektpartnern IMG Nordhausen GmbH sowie Siemens CT REE ELM EMI-DE Berlin. Besonderer Dank gilt Herr Dr.-Ing. Matthias Heimann von Siemens für die Unterstützung bei Messaufgaben und der Verfügungstellung von Bildmaterial der unterschiedlichen Prozesse sowie Aufbauten.

Weiterhin gilt mein Dank Frau Renate Nareyka vom Kompetenzzentrum Kalorimetrie °*CALOR* an der Interdisziplinären Fakultät der Universität Rostock für die Beratung und Durchführung der DSC Messungen. Ebenfalls danke ich dem Team Kraft- und Schmierstoffforschung des Lehrstuhls für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren der Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik an der Universität Rostock für die Einweisung und Nutzungsmöglichkeit des Rheometers.

Zu guter Letzt gilt mein größter Dank meiner Frau Mareike sowie meinen Eltern und meiner Familie. Ohne Eure Unterstützung, Euren Rückhalt und Euren Glauben in meine Fähigkeiten wäre ich niemals in der Lage gewesen, diesen Schritt der Dissertation zu bewältigen.

Zusammenfassung

Für die Begrenzung von thermischen Spitzen wird eine wärmespeichernde Beschichtung für elektronische Komponenten und Baugruppen präsentiert. Die Grundlage hierfür bilden Latentwärmespeicher, auch Phase Change Materials (PCMs) genannt, welche bei Erreichen ihres Schmelzpunktes für die Dauer des Schmelzprozesses ihre Temperatur auch bei kontinuierlicher Wärmezufuhr konstant halten. Aus der Materialgruppe der Zuckeralkohole wurden mehrere Materialien ausgewählt, aus deren Mischungen sich neue Materialien mit angepasstem Schmelzpunkt ergeben. Diese werden nach verschiedenen Temperaturbereichen klassifiziert, welche nach unterschiedlichen Arbeitsbereichen von elektronischen Systemen ausgewählt wurden.

Hauptgegenstand ist die Charakterisierung und Verifizierung der erstellten Materialien. Hierzu werden unterschiedliche Testverfahren aus dem Bereich Zuverlässigkeitsuntersuchungen von elektronischen Systemen angewandt. Beginnend mit dem Nachweis des Schmelzpunktes in Ofenmessungen werden die Materialien mittels Kalorimetrie (DSC) vermessen und anschließend auf ihre Langzeitverwendung hin untersucht. Dazu zählen zyklische Schocktests, Hygroskopieverhalten und Oberflächenisolationsmessungen.

Für eine optimale Wärmeverteilung werden unterschiedliche hochwärmeleitfähige Partikel dem PCM beigemischt und so ein Komposit (PCC) erstellt. Mit diesem Material werden im Anschluss Applikationsuntersuchungen zur Rheologie und Dispergierbarkeit durchgeführt. Diese Messungen werden auf einem entwickelten Testsystem mit realen Baugruppen unterschiedlicher Leistung und Größe durchgeführt. Durch zyklische Langzeituntersuchungen auf diesem Testsystem wurden die Materialien unter realen Bedingungen untersucht und verifiziert.

Abschließend werden aus den Materialien eine Empfehlung für die unterschiedlichen Temperaturbereiche sowie Vorschläge für eine industrielle Applikation in einem Standard-Leiterplattenprozess abgegeben.

Stichworte: Latentwärmespeicher, Wärmemanagement, Zuverlässigkeit

Abstract

To limit thermal peaks, a heat-storing coating for electronic components and assemblies will be presented. The base for this is formed by latent heat storage materials, also known as phase change materials (PCMs), which maintain their temperature constant for the duration of the melting process even with continuous heat supply when they reach their melting point. Several materials have been selected from the group of sugar alcohols and their mixtures of which result in new materials with adapted melting points. These are classified according to different temperature ranges, which were selected according to different working ranges of electronic systems.

The main subject is the characterization of the produced materials and verification of their suitability for the intended purpose. For this objective different test procedures from the field of reliability testing of electronic systems are applied. Starting with the verification of the melting point in oven measurements, the materials are measured by means of calorimetry (DSC) and then examined for their long-term use. These include cyclic shock tests, hygroscopic behavior, and surface insulation measurements.

For optimal heat distribution, different thermally highly conductive particles are added to the PCM to produce a composite (PCC). This material is then used for application studies on rheology and

dispersibility. These measurements are carried out on a developed test system with real assemblies of different performances and sizes. The materials were examined and verified under real conditions by cyclic long-term tests on this test system.

Finally, a summary will provide a recommendation for the different temperature ranges as well as suggestions for an industrial application in a standard PCB process.

Keywords: latent heat storage, thermal management, reliability

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	XI
Tabellenverzeichnis	XV
Abkürzungen und Symbole	XVII
1. Einleitung	1
1.1. Motivation	1
1.2. Thermische Alterung	1
1.2.1. Thermische Schädigung	2
1.2.2. Lebensdauervorhersage und Ausfallwahrscheinlichkeit	2
1.3. Thermische Belastungsgrenzen von elektronischen Komponenten	5
1.3.1. Verbindungstechnologien	5
1.3.2. Halbleiter	5
1.4. Stand der Technik	7
1.4.1. Passive Kühlsysteme	7
1.4.2. Aktive Kühlsysteme	8
1.4.3. Einsatz von Latentwärmespeichern	8
1.5. Zieldefinition für diese Arbeit	9
2. Theoretische Betrachtungen und Grundlagen	11
2.1. Wärmeenergetransport	11
2.1.1. Wärmeleitung	11
2.1.2. Konvektion	11
2.1.3. Wärmestrahlung	12
2.1.4. Wärmewiderstand und Wärmeübergang	12
2.1.5. Wärmestromdichte	13
2.2. Wärmespeicherung	14
2.2.1. Sensible Wärmespeicher	14
2.2.2. Latentwärmespeicher & Phasenumwandlungen	15
2.2.3. Stefan-Problem	21
3. Material und Methoden	23
3.1. Vorstellung der betrachteten Latentwärmespeicher	23
3.1.1. Anforderungsdefinition für den Einsatz in der Elektronik	24
3.1.2. Auswahl der Phasenwechselmaterialien	25
3.2. Auswahl der betrachteten Materialien	26
3.2.1. Zuckeralkohole	26

3.2.2.	Weitere Materialien	26
3.2.3.	Binäre eutektische Mischungen	26
3.3.	Entwickelte Materialien	28
3.3.1.	Simulation	28
3.3.2.	Untersuchungsmethoden und Parameter	30
3.4.	Additive	38
3.4.1.	Wärmeleitadditive	38
3.4.2.	Rheologieadditive	41
3.5.	Zuverlässigkeit	43
3.5.1.	Hygroskopiemessung	43
3.5.2.	Oberflächenisolation (SIR)	43
3.5.3.	Temperaturwechseltest/Verdunstung	44
4.	Ergebnisse und Diskussion	45
4.1.	Auswertung und Verifizierung der Simulation	45
4.1.1.	Ofenmessungen	45
4.1.2.	DSC Messungen	50
4.2.	Betrachtung der Zuverlässigkeit	53
4.2.1.	Hygroskopiemessungen	53
4.2.2.	Zyklische DSC Messungen	55
4.2.3.	Kristallkinetik	59
4.2.4.	Temperaturwechselschock/Verdunstung	61
4.2.5.	Oberflächenisolation (SIR)	64
4.2.6.	Zyklusmessungen auf dem Demonstrator	70
4.3.	Anwendung der Additive	75
4.3.1.	Füllgrade	75
4.3.2.	Messung der Wärmeleitfähigkeit	76
4.3.3.	Messung der Viskosität	79
4.3.4.	Dispergieradditive	82
4.3.5.	Sonstige Additive	84
5.	Bewertung, Zusammenfassung und Ausblick	87
5.1.	Bewertung	87
5.2.	Industrielle Anwendung	90
5.2.1.	Dam and Fill	90
5.2.2.	Preforms	92
5.2.3.	Vollverguss	92
5.3.	Zusammenfassung der Untersuchungen und Ergebnisse	94
5.4.	Weiterführende Entwicklungen und Untersuchungen	95
A.	Anhang	97
A.1.	Literatur	97
A.2.	Tabellen	105
A.3.	Quelltexte	113
A.4.	Abbildungen	117

Abbildungsverzeichnis

1.1:	Auswirkung unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten	3
1.2:	Stadienunterteilung Kriechen	4
1.3:	Temperatureinfluss auf die Ladungsträgerdichte und Leitfähigkeit eines Halbleiters	6
2.1:	Thermisches Ersatzschaltbild für ein exemplarisches elektronisches Bauteil	13
2.2:	Schematischer Aufbau eines integrierten Schaltkreises im Querschnitt	13
2.3:	Thermische Widerstände innerhalb eines ICs	14
2.4:	Temperaturverlauf bei sensibler und latenter Wärmespeicherung	15
2.5:	Phasenübergänge mit den benötigten Energien	16
2.6:	Druck-Temperatur (pT) Diagramm	16
2.7:	Metriken für die Charakterisierung von Kristallen	17
2.8:	Strukturformel Pentaerythritol	18
2.9:	Strukturformel Trimetylolethan	18
2.10:	Gibbs-Energiebarriere bei Keimbildung und Keimwachstum	19
2.11:	Teilchen setzen sich für ein Keimwachstum an bestehenden Strukturen an	19
3.1:	Überblick über verschiedene Stoffgruppen, welche als PCM eingesetzt werden	23
3.2:	Phasendiagramm einer binären Mischung der Stoffe A und B	29
3.3:	Ausgabe der Simulation einer binären eutektischen Mischung aus Erythritol und Xylitol	30
3.4:	Ofenkurve für eine Erythritol Probe	32
3.5:	Schema des Technologiedemonstrators	33
3.6:	Technologiedemonstrator mit Controllerboard und Messboard	33
3.7:	Benutzersoftware für die Steuerung des Technologiedemonstrators	34
3.8:	DSC Messung von Erythritol	35
3.9:	Tracker Anwendungsfenster	36
3.10:	Schematischer Aufbau des Messstandes für TIM Messungen	37
3.11:	Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen der betrachteten Additiv-Partikel	40
3.12:	Wärmewiderstand am Beispiel sphärischer Additivpartikel	41
3.13:	REM Aufnahme des Aerosil COK84	42
3.14:	SIR Platine nach IPC-B-24 Norm mit 400-500 Kämmen	44
4.1:	Schmelzkurven der PCMs	46
4.2:	Abkühlkurven der PCMs	47
4.3:	Simulationsergebnis der Mischung Erythritol und TME	48
4.4:	Ofenkurve PCM160-B für eine kristalline und eine amorphe Probe	49
4.5:	DSC h_{fus} Messungen mit unterschiedlichen Heizraten der erstellten Mischungen	51
4.6:	DSC h_{fus} Messung für PCM80-B	52
4.7:	Bestimmung von Onset, Peak und Endset-Temperaturen aus einer DSC Messkurve	53

4.8: Auswertung der Hygroskopiemessung nach 24 Stunden bei 40 °C/93% rel. Feuchte	54
4.9: Wasseraufnahme von Zuckeraustauschstoffen aus der Umgebung	55
4.10: DSC h_{fus} Auswertung der Zyklen-Messungen PCM120-A	56
4.11: DSC h_{fus} Auswertung der Zyklen-Messungen PCM120-B	57
4.12: DSC h_{fus} Auswertung der Zyklen-Messungen PCM160-A	58
4.13: DSC h_{fus} Auswertung der Zyklen-Messungen PCM160-B	58
4.14: Auswertung der Kristallwachstumsmessungen	60
4.15: Ablauf der kalten Kristallisation beim Aufwärmen des PCM160-B	61
4.16: Auswertung der Temperaturschockmessungen	62
4.17: SIR Messungen für PCM80-A, PCM120-A, PCM160-A	64
4.18: SIR Messungen für alle PCMs sowie einer Referenzplatine	65
4.19: SIR Messungen bei einer Trocknung nach 7 Tagen Belastung	67
4.20: SIR Messungen bei einer Trocknung nach 7 Tagen (fort.)	68
4.21: Metallographische Analyse nach 7 Tagen 40 °C/85% rel. Feuchte	69
4.22: Optische Auswertung nach 7 Tagen Belastung	69
4.23: Demonstratoraufbau mit einem CR2512 Chipwiderstand	70
4.24: Temperaturverlauf mit PCM60-A/B	70
4.25: Temperaturverlauf mit PCM80-A/B/C	71
4.26: Demonstratoraufbau mit einem TO-247 Feldeffekttransistor	72
4.27: Temperaturverlauf eines Si-FET mit PCM120-A/B	73
4.28: Zyklischer Temperaturverlauf eines Si-FET mit PCM120-A/B	74
4.29: Zyklischer Temperaturverlauf eines SiC-FET mit PCM160-A/B	75
4.30: Auswertung der Wärmleitfähigkeitsmessungen	76
4.31: PCM120-A mit 25 wt% Al ₂ O ₃ Flakes	77
4.32: Lewis-Nielsen-Modell für die Al ₂ O ₃ Flakes	78
4.33: Messwerte der Viskositätsmessungen	80
4.34: Messwerte der Viskositätsmessungen der Additive	81
4.35: Einzelmesswerte der Viskositätsmessungen der Additive	81
4.36: Segmentierung von 20wt% Talk in Xylitol	83
4.37: Segmentierung von COK84 in PCM120-A	84
4.38: REM Aufnahmen von PCM120-A mit 5 wt% COK84 und 25 wt% Wärmeleitadditiven	84
5.1: SIR PCM120-A auf beschichteten Leiterplatten	88
5.2: Beispielmessungen mit den finalen Kompositen aus PCM und Additiven	90
5.3: Dispenserauftrag einer Dammstruktur	91
5.4: Auftrag des PCM/PCC mittels Dispenseranlage	91
5.5: Applikation der PCM/PCC Preforms	92
5.6: IGBT 3RF5020 mit appliziertem PCM	93
5.7: Vergossener IGBT nach thermischer Alterung	93
5.8: Mit PCM vergossene Ausfräsung	94
A.1: Beispielaufnahme einer Ofenmessung	117
A.2: SIR Atmosphärenprotokoll in der Klimakammer	117
A.3: Optische Untersuchung nach 100 Zyklen Temperaturschock Belastung	118

A.4: DSC h_{fus} Zyklen-Messungen PCM120-A	119
A.5: DSC h_{fus} Zyklen-Messungen PCM120-B	120
A.6: DSC h_{fus} Zyklen-Messungen PCM160-A	121
A.7: DSC h_{fus} Zyklen-Messungen PCM160-B	122
A.8: Kristallformen von PCM80-B bei unterschiedlichen Temperaturen	123
A.9: Kristallformen von PCM120-A bei unterschiedlichen Temperaturen	123
A.10: Kristallformen von PCM120-B bei unterschiedlichen Temperaturen	123
A.11: Kristallformen von PCM160-A bei unterschiedlichen Temperaturen	123

Tabellenverzeichnis

1.1: Gebräuchliche Lote mit Liquidus- und Solidustemperatur	5
1.2: Übersicht unterschiedlicher Halbleitertechnologien	7
3.1: Parameter für eine PCM Beschichtung	24
3.2: Auswahl der Zuckeralkohole, sortiert nach dem Schmelzpunkt	27
3.3: Weitere Auswahl an Materialien für den Einsatz als Latentwärmespeicher	28
3.4: Bauformen für den Technologiedemonstrator	34
3.5: Betrachtete flüssige Rheologieadditive	41
3.6: Betrachtete pulverförmige Rheologieadditive	42
4.1: Erstellte Materialien	45
4.2: Ergebnisse der DSC Messungen	50
4.3: Auswertung der Kristallwachstumsgeschwindigkeit	59
4.4: Regression und Interpolation der Verdunstung	63
4.5: Regression der Messwerte der Viskosität	79
A.1: Vergleich unterschiedlicher Stoffgruppen für die Eignung als PCM	105
A.2: Betrachtete Additive zur Optimierung der Wärmeleitfähigkeit	106
A.3: Inhalt der Materials Datenbank	107
A.4: Ergebnisse der MATLAB Simulation eut. Mischungen	110
A.5: Regression der DSC Zyklusmessungen für PCM120-A/B	111
A.6: Lineare Regression für die Materialien PCM120-A/B	111
A.7: Lineare Regression für die Materialien PCM160-A/B	111
A.8: Einfluss der Additive auf die Wärmeleitfähigkeit	112

Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen

AVT	Aufbau- und Verbindungstechnik	
CTE	thermischer Ausdehnungskoeffizient, Materialkonstante	K^{-1}
DCB	Direct Copper Bonded	
DDBST	Dortmund Data Bank	
EN	Elektronegativität	
PCB	Leiterplatte, engl. <i>printed circuit board</i>	
PCC	Phasenwechselkompositmaterial, engl. <i>Phase Change Composite</i>	
PCM	Phasenwechselmaterial, engl. <i>Phase Change Material</i>	
RT	Raumtemperatur	
TIM	Wärmeleitmaterial, engl. <i>thermal interface material</i>	
UNIFAC	Universal Quasichemical Functional Group Activity Coefficients	

Griechische Buchstaben

α	Längenausdehnungskoeffizient	ppm/K
Δ	Allgemein: Differenzenoperator, Änderung bzw. Differenz einer Einheit	
$\dot{\epsilon}$	Dehnrate	$\% h^{-1}$
ϵ	Emmissionskoeffizient	1
γ	Volumenausdehnungskoeffizient	ppm/K
λ	Wärmeleitwert	$W m^{-1} K^{-1}$
λ_k	Wärmeleitwert des Kompositmaterials	$W m^{-1} K^{-1}$
λ_m	Wärmeleitwert der Matrix	$W m^{-1} K^{-1}$
λ_p	Wärmeleitwert der Additivpartikel	$W m^{-1} K^{-1}$
ρ	Dichte	g/cm^3
σ	Stefan-Boltzmann-Konstante $5,67051 \pm 0,00019 \cdot 10^{-8}$	$W/m^2/K^4$
ϵ_0	zeitunabhängige Dehnung	ppm/%

Römische Buchstaben

$\Delta h_{fus,vol}$	Volumenschmelzenthalpie	$J cm^{-3}$
ΔT	Temperaturdifferenz	K
ΔT_{sc}	Grad der Unterkühlung	K
\dot{N}	Keimbildungsgeschwindigkeit	1/s
\dot{Q}	Wärmestrom	W

Abkürzungen und Symbole

\dot{q}	Wärmestromdichte	W m^{-2}
A	Querschnittfläche	m^2
c_p	spezifische Wärmekapazität	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
E_0	Bandlücke bei $T = 0\text{K}$	eV
E_g	Bandlücke	eV
G	Gibbs-Energie, freie Enthalpie	J
G_O	freie Oberflächenenthalpie	J
G_V	freie Volumenenthalpie	J
H	Enthalpie	J
h_{fus}	Schmelzenthalpie, <i>enthalpy of fusion</i>	J g^{-1}
h_{vap}	Verdampfungsenthalpie, <i>enthalpy of vaporisation</i>	J g^{-1}
k	Boltzmann-Konstante, $k = 8.62 \times 10^{-5}$	J K^{-1}
M	Molare Masse	g mol^{-1}
M_{eut}	Molare Masse am eutektischen Punkt	g mol^{-1}
p	Druck	Pa
R	Gaskonstante 8,3144598	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
R_{SIR}	Oberflächenwiderstand	Ω
R_{th}	Wärmewiderstand	K W^{-1}
S	Entropie	J K^{-1}
T_g	Glasübergangstemperatur	$^{\circ}\text{C}$
T_m	Schmelzpunkt, Übergang von fester zu flüssiger Phase	$^{\circ}\text{C}$
T_s	Erstarrungstemperatur, Solidustemperatur	$^{\circ}\text{C}$
T_{amb}	Raumtemperatur $\approx 300\text{ K}$, 27°C	
T_{hom}	homologe Temperatur	1
$T_{m,K}$	absolute Schmelztemperatur	K
T_{tr}	Transitionstemperatur bei einem fest-fest Übergang	$^{\circ}\text{C}$
U	Innere Energie	J
V	Volumen	m^3
$v_{crystal}$	Kristallwachstumsgeschwindigkeit	$\mu\text{m s}^{-1}$

1. Einleitung

1.1. Motivation

Die historische Entwicklung der Elektronik zeigt eine steigende Integrationsdichte seit der Entwicklung der Halbleitertechnologie. Die Entdeckung des pn-Übergangs definiert die Basis des noch immer gültigen Gesetzes von Moore [1]. Durch die Integration von Komponenten in Halbleiter war es von diesem Zeitpunkt an möglich, dedizierte Bauelemente auf einem Chip zu fertigen. Mit dem Fortschreiten der Entwicklung der Halbleiterbranche schrumpfen seit Jahrzehnten die Strukturgrößen und so wird eine immer höhere Packungsdichte bei reduziertem Energiebedarf möglich.

Mit steigender Anzahl an Transistoren, Dioden und anderen Bauelementen pro Fläche erhöht sich im gleichen Maße die Verlustleistungsdichte innerhalb eines Chips. Es kommt zu selektiven Hotspots, deren Wärmeenergie über das Substrat gespreizt und im Anschluss an die Umgebung abgeführt wird. Fasst man nun alle Hotspots zusammen, entstehen so mehrere Watt Verlustleistung pro Quadratzentimeter, welche vom Chip abgeführt werden müssen.

Auch andere Bereiche der Elektronik sind von der Wärmeproblematik betroffen. Im Bereich der Leistungselektronik werden *Insulated-Gate-Bipolar-Transistors* (IGBTs) mit einer Verlustleistung von mehr als 100 W [2] eingesetzt. Diese muss in Form von Wärme vom Bauteil abgeführt werden, um die Halbleitereigenschaften beizubehalten und eine Schädigung der Baugruppe zu vermeiden. Aktueller Stand der Technik ist der Einsatz von Kühlkörpern und Heatpipes, um den Wärmeüberschuss vom Bauteil abzuführen und an die Umgebung zu überführen. Reicht hierbei eine passive, konvektive Kühlung an der Luft nicht aus um die Wärme abzuführen, wird eine aktive, also erzwungene Konvektion verwendet. Weiterhin kann statt Luft ein Wärmetransferfluid eingesetzt werden. Die häufig auf Ölen basierenden Flüssigkeiten haben eine höhere Wärmekapazität und einen höheren Wärmeleitwert. Heatpipes arbeiten nach dem Verdunstungsprinzip. In einem geschlossenen System wird lokal an einer Stelle die Wärme an die Heatpipe übergeben und erhitzt eine Flüssigkeit in deren Inneren. Diese verdampft und nimmt dabei die Wärmeenergie auf. Durch Konvektion wird der Dampf an den Ort innerhalb der Heatpipe transportiert, welcher die niedrigste Temperatur aufweist. Dort kondensiert der Dampf und gibt die thermische Energie wieder an seine Umgebung ab. Oft befinden sich am kühlen Ende Kühlrippen mit einem aktiven Lüfter, um einen Wärmeaustausch mit der Umgebung zu forcieren.

1.2. Thermische Alterung

Thermische Alterung beschreibt die temperaturabhängige Verschlechterung physikalischer Eigenschaften von Materialien und Verbünden/Gruppen aus mehreren Materialien (Komposit). In der Elektronik wird diese Abhängigkeit eingesetzt, um das Alterungsverhalten von Komponenten, Ma-

1. Einleitung

Materialien, Fügemethoden und Baugruppen zu untersuchen. Die Grundlage liefern unterschiedliche Schadensmodelle und Schadensbilder.

1.2.1. Thermische Schädigung

Zerstörung Elektronische Komponenten und Baugruppen sind für einen eingeschränkten Temperaturbereich einsetzbar. Diese Begrenzung basiert auf unterschiedlichen Faktoren. Für epoxidharzbasierte Leiterplatten ist der Hauptfaktor die Glasübergangstemperatur T_g , welche den Erweichungspunkt beschreibt, ab dem das Material seine Steifigkeit verliert [3]. Für Komponenten einer Baugruppe müssen mehrere Faktoren berücksichtigt werden. Das Bauteilgehäuse muss die maximale Betriebstemperatur dauerhaft aushalten, hierbei aber den mechanisch-thermischen Spannungen standhalten und die im Inneren erzeugte Wärme an die Umgebung abführen.

Komplexe Komponenten wie integrierte Schaltkreise (ICs) und System-on-Chips (SoC) fassen mehrere miniaturisierte Bauelemente in einem Gehäuse zusammen. Die Verbindung untereinander wird hierbei häufig mit Bonddrähten oder Bändchen hergestellt. Diese Pressschweißverbindungen können bei starken thermischen Belastungen abreißen. Durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten (engl. *coefficient of thermal expansion (CTE)*) zwischen Trägersubstrat (engl. *interposer*) und Chip kann es zu einem Bruch im Substrat des Chips kommen. Dieser Effekt kann sowohl bei der ersten Belastung als auch nach mehreren Belastungszyklen auftreten.

Sowohl Leiter als auch Halbleiter haben einen spezifischen elektrischen Widerstand, welcher bei einem Stromfluss unweigerlich zu thermischen Verlusten führt. Übersteigt die so entstehende Verlustleistung einen kritischen Wert, erhitzt sich die betreffende Komponente über eine kritische Temperatur. Wird diese Wärme nicht abgeführt, kann das Bauteil thermisch zerstört werden.

Derating Die Zerstörung einer Komponente markiert das Ende seiner Lebensdauer. Jedoch hat die Temperatur auch vor dem Erreichen des Zerstörungspunktes einen großen Einfluss auf die Arbeitsweise einer elektronischen Komponente oder eines elektronischen Systems.

Jede Komponente hat eine maximale Verlustleistung, welche durch die Bauform definiert und daraus ableitbar auf die Arbeitstemperatur zurückzuführen ist. Wird sie überschritten, kann das Bauteil zerstört werden. Der Prozess beginnt jedoch bereits bei niedrigeren Temperaturen. So ist eine Leistungsminderung in vielen Systemen ab etwa der Hälfte der maximalen Arbeitstemperatur zu erkennen. Die maximal umzusetzende Verlustleistung sinkt ab diesem Punkt technologieabhängig linear oder exponentiell mit der Temperatur.

1.2.2. Lebensdauervorhersage und Ausfallwahrscheinlichkeit

Für die Abschätzung der Lebensdauer eines elektronischen Systems gibt es eine Vielzahl von Modellen [4], wobei viele unterschiedliche Parameter zur Grundlage nehmen. Interessanterweise spielt laut Jones [5] die Temperatur in allen Modellen eine tragende Rolle.

Arrhenius-Gesetz

Grundlage für die Beschreibung der Aktivität vieler physikalisch-chemischer Prozesse ist die Arrhenius-Gleichung (Gl. (1.1), [4, 6]).

$$A_T = \exp \left[\frac{-E_{aa}}{k} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right] \quad (1.1)$$

Sie ist ein mathematischer Ausdruck für die thermisch beschleunigte Alterung und thermisch induzierte Ausfallmechanismen. Die Aktivierungsenergie E_{aa} liegt hierbei für unterschiedliche Schädigungsmechanismen in der elektronischen Aufbau- und Verbindungstechnik im Bereich 0.3 eV bis 1.3 eV [7]. Das Ergebnis ist ein Beschleunigungsfaktor A_T , der für eine gegebene Temperaturdifferenz ΔT eine Reziproke für die Lebensdauer angibt. Bereits eine kleine Temperaturerhöhung um 10 K genügt, um - je nach Schädigungsmodell - eine Halbierung der Lebensdauer zu erhalten.

Thermomechanische Spannungen

Erhöht sich die Temperatur eines Körpers, dehnt er sich aus. Die zugehörige Materialkonstante ist der Ausdehnungskoeffizient (engl. *coefficient of thermal expansion, CTE*). Es wird zwischen einer zweidimensionalen Ausdehnung in der Längsachse α (1.2) sowie der dreidimensionalen Ausdehnung im Volumen γ (1.3) unterschieden.

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L \cdot \Delta T} \quad (1.2)$$

$$\gamma = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} \quad (1.3)$$

$$[\alpha] = [\gamma] = \text{ppm K}^{-1} \quad (1.4)$$

Werden zwei oder mehrere Komponenten mit unterschiedlichen CTEs miteinander starr verbunden, beispielsweise durch Löten einer elektronischen Komponente auf ein PCB, kommt es zu einem Ungleichgewicht der CTEs. Ändert sich nun die Temperatur dieses Aufbaus ($T \neq T_{eq}$), dehnen sich die Komponenten unterschiedlich aus, es entstehen mechanische Spannungen im Material bzw. deren Verbindung. Dabei wirken Scherkräfte auf das System aus Komponenten und Verbindungsstelle, wie Abbildung 1.1 zeigt. Dieser *CTE mismatch* kann zu einer Schädigung des Aufbaus führen und die Baugruppe zerstören. Hierbei kann dies bei starken Temperaturunterschieden sofort eintreten oder erst nach mehreren hundert bis tausend Temperaturzyklen mit einem geringeren Temperaturhub. Es existieren unterschiedliche Zerstörungsmodi, abhängig von der Art der Schädigung.

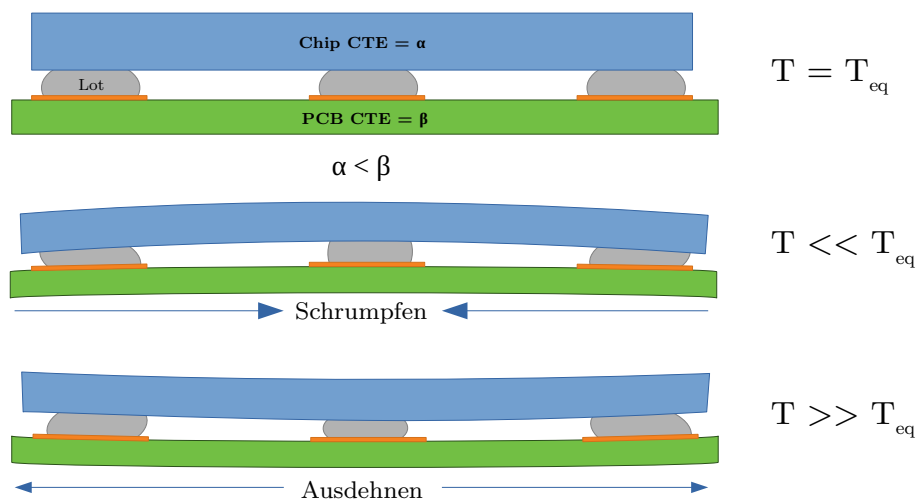


Abbildung 1.1.: Unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten führen zu thermomechanischen Spannungen in elektronischen Aufbauten.

Ermüdung und die Coffin-Manson-Gleichung

Ein weiterer Einflussfaktor ist die Ermüdung der verwendeten Materialien. Ein Punkt hierbei ist das Kriechen. Es bezeichnet die zeitabhängige plastische Deformation eines Metalls oder einer Keramik bzw. die elastische Verformung eines Polymers [8] unter Belastung bis hin zu dessen Zerstörung. Das Fortschreiten des Kriechens ist stark temperaturabhängig. Nach Erreichen bzw. Überschreiten der homologen Temperatur ($T_{hom} = T_K / T_{m,K}$) von 0,3 - 0,4 dehnt sich der Körper zeitunabhängig mit abnehmender Dehngeschwindigkeit ε_0 aus.

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_t(1 - e^{-rt}) + \dot{\varepsilon}_{II}t \quad (1.5)$$

$$\dot{\varepsilon}_{II} = B\sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{R \cdot T}\right) \quad (1.6)$$

$$\varepsilon_a = \varepsilon_B^* (2N_B)^c \quad (1.7)$$

Die Garofalo-Gleichung (1.5) beschreibt die Abhängigkeit des Kriechens von der Spannung σ und von der Temperatur T . Die Kriechrate $\dot{\varepsilon}_{II}$ (Gl. (1.6)) ist abhängig von den Materialkonstanten B , dem Kriechexponenten n und ebenfalls von der Temperatur T . Kriechen wird in drei Stadien unterteilt: Primäres Kriechen (Abbildung 1.2, Stadium I), sekundäres Kriechen (Abbildung 1.2, Stadium II) und tertiäres Kriechen mit der Zerstörung des Materials. Für weitere Details sei auf [8] verwiesen, das Thema soll an dieser Stelle lediglich als Motivation dienen. Neben dieser zeitlichen Abhängigkeit

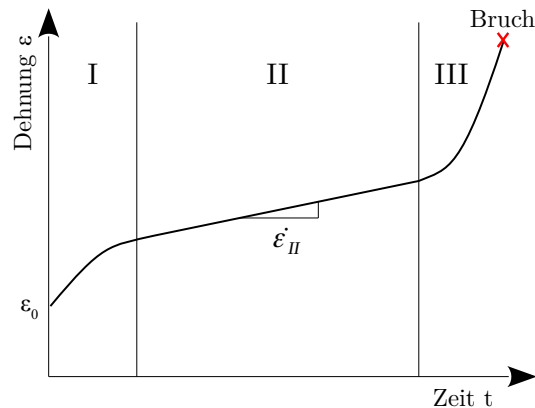


Abbildung 1.2.: Stadienunterteilung des Kriechens.

beschreibt die Coffin-Manson-Gleichung (1.7) die plastische Deformation als Funktion der Temperaturzyklen N_B . ε_B^* beschreibt die Bruchdehnung, c den *Duktilitätsexponenten* (häufig im Bereich $[0,4; 0,73]$) und N_B die Anzahl der zyklischen Belastungen [9].

Je geringer daher die maximale Temperaturdifferenz ΔT ausfällt, desto weniger wird eine metallische Verbindung – im Falle der Elektronik die Lötverbindung bzw. die Metall-/Keramikrahmen im Chipgehäuse – mechanischem Stress ausgesetzt. Es ist daher davon auszugehen, dass die Begrenzung von hohen Temperaturspitzen die Lebensdauer solcher Systeme verlängern kann.

Legierung	Liquidustemperatur °C	Solidustemperatur °C
Sn42Bi58	138	138
Sn60Pb40	191	183
Sn93,5Ag3,0Cu0,5	219	217
Sn99,3Cu0,7	227	227
Sn100	232	232

Tabelle 1.1.: Gebräuchliche Lote mit Liquidus- und Solidustemperatur.

1.3. Thermische Belastungsgrenzen von elektronischen Komponenten

1.3.1. Verbindungstechnologien

Das Standardverfahren für die Herstellung von permanenten elektrischen Verbindungen ist das Weichlöten. Hierbei wird ein Metall oder eine Legierung mehrerer Metalle mit einem Schmelzpunkt $T_m \leq 450$ °C erwärmt, bis es flüssig wird und eine elektrisch leitfähige Verbindung zwischen mehreren Komponenten wie beispielsweise Widerstand und Leiterbahn aufbaut. Die Schmelztemperatur ist hierbei durch die Zusammensetzung der Legierungen definiert und besteht meistens aus zwei bis drei, selten aus vier oder mehr Komponenten. Gebräuchliche Lote sind in Tabelle 1.1 mit ihrem Schmelzpunkt dargestellt. Verbindungen, welche mit einem niedrig schmelzenden Lot hergestellt wurden, dürfen die Solidustemperatur daher nicht überschreiten.

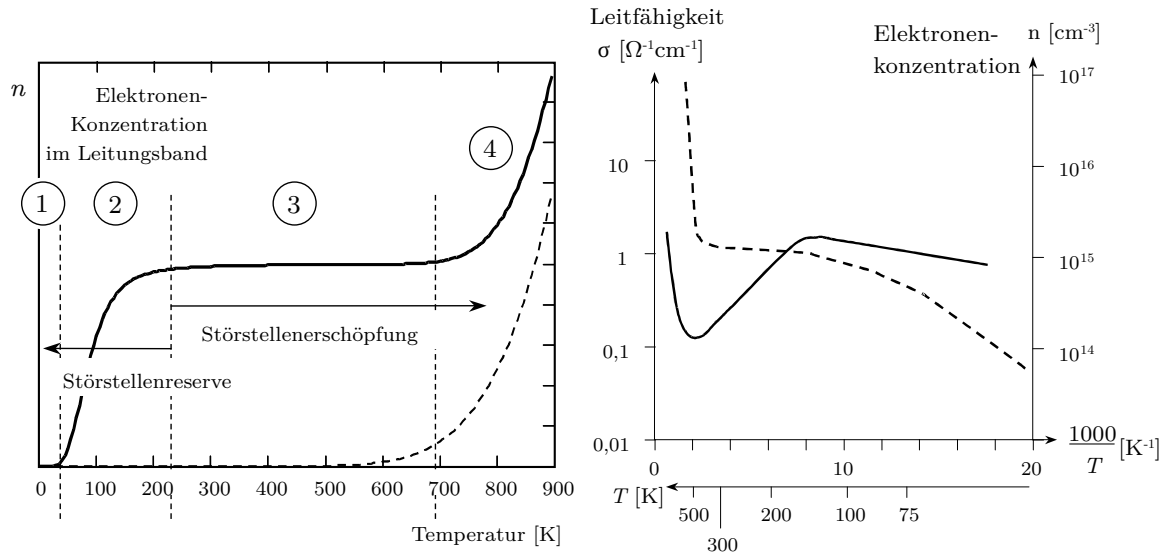
Alternativen zur Lötverbindung stellen Einpressverbindungen oder Sinterverbindungen dar. Hierbei hat die Temperatur einen wesentlich geringeren Einfluss, da die unterschiedlichen Schädigungsmechanismen weit oberhalb gewöhnlicher Arbeitstemperaturen der Elektronik liegen.

Neben der Aufbau- und Verbindungstechnik (AVT) auf der Leiterplatte werden Halbleiter mit ihren Gehäusen verbunden. In Abbildung 2.2 erkennt man dünne Bonddrähte, welche den Halbleiterchip mit den Kontaktpads im Inneren des Gehäuses verbinden. Diese werden mittels Pressschweißverfahren appliziert, bei dem der Draht mittels einer Kraft (z.B. mechanischer Druck, Ultraschall) auf eine metallisierte Oberfläche gedrückt wird und so eine stoffschlüssige Verbindung herstellt. Die Strukturen bewegen sich hierbei in Bereichen von 10 µm bis 500 µm und bieten daher nur eine geringe Toleranz für mechanische Belastungen zur Laufzeit. Durch die unterschiedlichen Materialien kann es durch einen Temperatursprung bzw. durch eine zyklische Temperaturdifferenz zu einem Abriss der Pressschweißverbindung kommen (siehe Kapitel 1.2.2).

1.3.2. Halbleiter

Halbleiter besitzen unter bestimmten Umständen die Fähigkeit, elektrischen Strom zu leiten. Auch hier ist die Temperatur ein wichtiger Einflussparameter. In sehr niedrigen Temperaturbereichen $T \ll RT$ agieren sowohl intrinsische (reine) als auch dotierte Halbleiter wie Isolatoren (Abbildung 1.3 (a), Bereich 1). In mittleren Bereichen (Abbildung 1.3 (a), Bereich 2) unterhalb der Raumtemperatur beginnt der dotierte Halbleiter leitfähig zu werden, die Ladungsträgerkonzentration und somit die Leitfähigkeit steigt. Mit der Störstellenschöpfung (Abbildung 1.3 (a), Bereich 3) befindet sich der

1. Einleitung



- (a) Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration in dotierten Halbleitern. Die gestrichelte ansteigende Kurve rechts ist der Anteil, der allein durch Eigenleitung zustande kommt.
- (b) Elektronenkonzentration n (rechte Skala, gestrichelte Kurve) und Leitfähigkeit σ (linke Skala, durchgezogene Kurve) über der reziproken Temperatur in Silizium.

Abbildung 1.3.: Temperatureinfluss auf die Ladungsträgerdichte (a) sowie auf die Leitfähigkeit (b) eines Halbleiters [10].

dotierte Halbleiter in seinem Arbeitsbereich. Steigt die Temperatur nun weiter an, wird der Halbleiter immer leitfähiger, da die thermische Energie ausreicht, um Ladungsträger (Elektronen, Löcher) in das Valenzband zu überführen (Abbildung 1.3 (a), Bereich 4). Er verhält sich an dieser Stelle wie ein Leiter und verliert somit seine isolierenden Eigenschaften. Zum Ende des dritten Bereiches beginnt auch der intrinsische Halbleiter mit seiner Eigenleitung, wodurch die Leitfähigkeit des dotierten Halbleiters stark ansteigt.

Die Elektronenkonzentration ist im Arbeitsbereich nahezu gleich und steigt mit Überschreiten einer kritischen Temperatur stark an, wie Abbildung 1.3 (b) zeigt. Durch die hohe Verfügbarkeit von Ladungsträgern steigt die entsprechende Leitfähigkeit stark an.

$$n_i = \sqrt{N_C N_V} \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right) \quad (1.8)$$

Gleichung (1.8) zeigt die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträger in diesem Bereich. N_V und N_C sind hierbei Materialparameter (Zustandsdichte der Valenzbandzustände bzw. Leitungszustände [10, Kap. 2.2]) und E_g der Bandlücke des Halbleiters. Auch die Bandlücke ist temperaturabhängig, die Berechnung erfolgt über die Varshni-Gleichung (1.9) [14].

$$E_g = E_0 - \frac{\alpha \cdot T^2}{T + \beta} \quad (1.9)$$

Technologie	Bandlücke @ 300K eV	intrin. Temp. °C	Quelle
InAs	0,354	-	[10]
Ge	0,67	100	[10, 11]
Si	1,12	170	[12, 13]
InP	1,34	-	[10]
GaAs	1,42	350	[12]
GaP	2,26	300	[10]
3C-SiC	2,36	600	[12]
6H-SiC	3,03	700	[12]
4H-SiC	3,28	750	[12]
GaN	3,39	300	[10]
C	5,46	1100	[12]
SiO ₂	ca. 8	-	[10]

Tabelle 1.2.: Übersicht unterschiedlicher Halbleitertechnologien mit Bandlücke bei 300 K sowie maximaler Arbeitstemperatur. SiO₂ ist zum Vergleich als Isolator aufgeführt.

1.4. Stand der Technik

Durch die in diesem Kapitel präsentierten Punkte ist es klar erkennbar, dass – wie hinlänglich bekannt – eine Begrenzung der Temperatur in elektronischen Komponenten und Aufbauten sinnvoll ist.

In Forschung und Industrie werden hierfür unterschiedliche Konzepte genutzt.

1.4.1. Passive Kühlsysteme

Im einfachsten Fall wird für den Abtransport der Wärme von einer Quelle an die Umgebung ein Kühlkörper verwendet, um die Kühloberfläche einer Komponente zu erhöhen [15]. Durch eine größere Schnittstelle zur Umgebung mittels Lamellen oder Kühlrippen kann mehr Wärme an die Umgebung übertragen werden. Solche Körper bestehen aus Materialien mit sehr hohen Wärmeleitwerten wie Metallen (Kupfer, Aluminium). Durch die Vergrößerung der wärmeabführenden Oberfläche, verglichen mit der Oberfläche der alleinigen Komponente, kann konvektiv sowie radiativ die überschüssige Wärme an die Umgebung abgeführt werden.

Oft werden Heatpipes eingesetzt, um Wärme von einer Quelle schnell und effektiv an eine Senke zu übertragen. Eine Heatpipe ist ein mit einer Flüssigkeit gefülltes, gekapseltes Rohr mit einer thermisch angebundenen Schnittfläche für eine Quelle und Senke(n). Die Flüssigkeit hat hierbei einen Siedepunkt im Bereich der Arbeitstemperatur des zu kühlenden Objektes. Durch den Phasenübergang flüssig-gasförmig wird thermische Energie an der Wärmequelle aufgenommen und durch natürliche Konvektion im gekapselten Rohr an den kältesten Punkt, die Wärmesenke, abgegeben. Die Flüssigkeit kondensiert hier, gibt die Wärme an die Senke, beispielsweise ein Kühlkörper mit Lüfter, ab und fließt wieder in Richtung der Quelle. Somit ergibt sich ein Kreislauf. Solche Lösungen kommen oft in Anwendungen mit einem sehr hohen Bedarf an Wärmeabfuhr zum Einsatz, da sie aufwändig in der Montage und teuer in der Anschaffung sind. Weiterhin können so Wärmequelle und -senke voneinander getrennt positioniert werden und die Wärme kann in einem Gerät effektiv an einen unkritischen Punkt bzw. an einen Gehäuserand transportiert werden. Da es sich um ein geschlossenes System

1. Einleitung

ohne externe Beeinflussung handelt, zählt es zu den passiven Systemen. Diese Zweiphasenkühlung (engl. *two phase cooling*) ähnelt der Lösung in dieser Arbeit jedoch mit dem Unterschied, dass der Phasenübergang fest-flüssig genutzt wird, um thermische Energie zu puffern.

Eine weitere Lösung ist die Applikation eines Sorptionsspeichers. Dieser arbeitet auf dem Prinzip der Verdunstungsenthalpie von Wasser in einem sehr offenporigen hygroskopischen Material wie beispielsweise Silica-Gel (Kieselsäure) [16]. Wasserdampf aus der Umgebungsluft lagert sich in der offenporigen Struktur ein und verdunstet bei Überschreiten des Siedepunktes. Die dafür notwendige Energie wird einer beschichteten Komponente somit entzogen. Man kann dieses Prinzip auch der Zweiphasenkühlung ohne geschlossenen Kreislauf zuordnen.

1.4.2. Aktive Kühlsysteme

Als Ergänzung zu rein passiven Systemen werden Aktuatoren in aktiven Systemen eingesetzt, um die Effizienz der Wärmeabfuhr zu steigern.

Im einfachsten Fall wird auf einem Kühlkörper ein elektrisch angesteuerter Ventilator montiert, welche durch eine erzwungene Konvektion das Umgebungsmedium (Luft, Wasser oder andere Fluide) mit einem erhöhten Durchsatz an den Kühlrippen vorbeiführt. Alternativ zu rotierenden Blättern werden auch durch Hochspannung erzeugte Ionenwinde zur Umwirbelung der Luft eingesetzt [17].

Auch bei Zweiphasenkühlungen kann mittels Pumpe das Kühlfluid zur Quelle befördert werden. Hiermit wird ein höherer Durchsatz im Vergleich zur natürlichen Konvektion erreicht.

Mit einem Peltierelement kann durch das Anlegen einer Spannung ebenfalls eine Kühlung elektronischer Komponenten realisiert werden. Der Peltier-Effekt (Jean Peltier, 1834) beschreibt das Verhalten der erzwungenen Wärmeleitung einer stromdurchflossenen Kombination aus zwei Materialien. Je nach Stromrichtung kann so Wärme freigesetzt und entzogen werden. Die so abgeführte Wärme muss jedoch mittels Kühlkörper an die Umgebung abgegeben werden, es wird daher die Wärme unabhängig von der Umgebungstemperatur einer Quelle entzogen.

Weitere Möglichkeiten sind Kühlanlagen aus anderen Industriezweigen wie Kompressionskältemaschinen, Verdampfungskühlung oder Wärmepumpen. Diese Lösungen bestehen aus komplexen Systemen und werden in der Elektronik für die Kühlung von Großanlagen und speziellen oder komplexen Systemen eingesetzt.

1.4.3. Einsatz von Latentwärmespeichern

Latentwärmespeicher sind aktuell ein Trend in Industrie und Forschung [18–21]. Durch den Einsatz als thermischer Speicher für erneuerbare Energien werden aktuell viele Untersuchungen von Materialien und Methoden durchgeführt [22–24]. Hierbei wird die überschüssige Energie einer regenerativen Quelle wie Solarthermie oder Windkraft in Wärme umgewandelt – wenn sie nicht direkt in der Form vorliegt – und anschließend im Phasenübergang fest-flüssig gespeichert. Die so gespeicherte Energie kann im Bedarfsfall durch eine erneute Kristallisation wieder in Wärme umgewandelt und einem System nutzbar gemacht werden, entweder als direkte Wärme oder nach Umwandlung in Strom oder Kraft.

Auch in der Baubranche finden Latentwärmespeicher mehrere Einsatzzwecke. So werden Materialien mit einem geringen Schmelzpunkt $T_m \leq 25^\circ\text{C}$ in Zwischenwände von Häusern und Wohnungen verbaut [25], um die täglichen Temperaturschwankungen auszugleichen und die absolute Differenz zu minimieren. Auch in direkt von der Sonne beschienene Elemente wie Fassaden oder Dächer werden

gekapselte Latentwärmespeicher eingebettet, um die eingestrahlte Sonnenenergie aufzunehmen und das Hausinnere kühl zu halten.

Ein aktueller Trend in der Bekleidungsbranche ist das Einweben von gekapselten Latentwärmespeichern mit Schmelzpunkten im Bereich der Körpertemperatur, um ein Überhitzen von Leistungssportlern während des Trainings zu verhindern [26]. Die Thermospeicher nehmen überschüssige Körperwärme auf und geben diese nach der Trainingseinheit wieder ab. Umgekehrt kann auch eine Unterkühlung durch eingelassene Heizkissen vermieden werden. Dieses Prinzip wird seit langer Zeit von den bekannten Taschenwärmern verwendet. Weiterhin werden diese Materialien in Berufsbekleidung von Feuerwehr und Katastrophenschutz eingebettet [27, 28], um die Menschen vor von außen einwirkender Hitze zu schützen.

In der Elektronik finden Latentwärmespeicher ebenfalls seit einigen Jahren Einzug. In [29–32] wird ein Kühlkörper mit einem Phasenwechselmaterial gefüllt und anschließend verkapselt. Auch [33, 34] verfolgen diesen Ansatz. Zur Optimierung der Wärmeleitfähigkeit werden unterschiedliche Matrixstrukturen für das Umhüllen des flüssigen PCMs untersucht. Poröse Metallschwämme [35–37] oder Keramikschwämme [38], Honigwabenstrukturen [39], Graphene-Aerogele [40, 41] oder das Hinzufügen von Partikeln mit hoher Wärmeleitfähigkeit [42–45] werden untersucht.

1.5. Zieldefinition für diese Arbeit

Ziel dieser Arbeit soll nun die Anwendung von Latentwärmespeichern in elektronischen Systemen sein. Im Unterschied zu bestehenden Lösungen und Forschungen soll auf einen einkapselnden Kühlkörper verzichtet werden, um zum einen einen maximalen Füllgrad des PCMs zu erreichen, als auch zum anderen um Nachteile wie Platzbedarf, Gewicht, Design-Randbedingungen oder Kosten zu minimieren.

Hierbei werden primär organische PCMs aus der Klasse der Zuckeralkohole (Polyole) eingesetzt. Die Applikation erfolgt direkt auf die zu beschichtende Komponente unter Verwendung polymer- oder silikonbasierter Matrix- und Dammstrukturen durch den Einsatz üblicher industrieller Applikationstechnologie mittels Dispenser/Jetter.

Hierfür wurden mehrere Materialien auf ihre Eignung als thermischer Puffer untersucht. Die Kriterien dafür werden später im Kapitel 3.1.1 erläutert. Anschließend werden Optimierungen im Hinblick auf Schmelzpunkt, Langzeitstabilität, Applizierbarkeit, Wiederverwendbarkeit sowie Flüchtigkeit durchgeführt und ausgewertet. Weiterhin werden unterschiedliche Additive zur Optimierung der Wärmeleitfähigkeit, Viskositätsanpassung und Langzeitstabilität untersucht. Schlussendlich werden Temperaturmessungen mit den unterschiedlichen Beschichtungen auf mehreren Braugruppen unterschiedlicher Größe und Leistungsklassen durchgeführt und somit die grundsätzliche Funktionsweise nachgewiesen.

2. Theoretische Betrachtungen und Grundlagen

2.1. Wärmeenergietransport

Die Temperatur eines Materials beschreibt als extensive physikalische Größe die Eigenbewegung von dessen Atomen bzw. Molekülen. Diese bewegen sich in chaotischer Ordnung um einen Mittelpunkt. Die Temperatur entspricht der Geschwindigkeit und dem Richtungsvektor dieser Teilchen. Steigt die Temperatur, so steigt auch die Amplitude der Schwingungen, bezeichnet als thermische Energie.

2.1.1. Wärmeleitung

Bei direktem Kontakt eines Objektes mit einem benachbarten Objekt oder Medium wird die Wärmeenergie durch die Anregung benachbarter Teilchen weitergegeben [46]. Somit ist die Wärmeleitung immer an Materie gebunden. Die Geschwindigkeit des Wärmetransportes wird als *Wärmeleitwert* λ bezeichnet. Diese temperaturabhängige Materialkonstante ist für Feststoffe, Fluide und Gase definiert und berechnet sich nach Gleichung 2.1. Der Wert ist abhängig vom Wärmestrom \dot{Q} [W], der Schichtdicke l [m] sowie Querschnittsfläche A [m²] und der Temperaturdifferenz ΔT [K]. Bei Feststoffen und Flüssigkeiten ist $\lambda = \lambda(T)$ und bei Gasen $\lambda = \lambda(T, p)$.

$$\lambda = \frac{\dot{Q} \cdot \delta}{A \cdot \Delta T} \quad [\lambda] = \frac{\text{W}}{\text{m K}} \quad (2.1)$$

2.1.2. Konvektion

In bewegten Medien wie Gasen oder Flüssigkeiten wird der Wärmetransport durch die Fortbewegung von Teilchen als Konvektion bezeichnet. Diese Teilchen besitzen hierbei ihre Eigenschwingung, womit die Wärmeenergie im Volumen bewegt wird. Eine Konvektion bezeichnet somit eine Strömung im Volumen. Die Ursache der Strömung kann hierbei entweder eine externe Erregung sein oder ein durch die Temperaturdifferenz hervorgerufenen Ungleichgewicht. Wird extern eine Strömung z.B. durch einen Ventilator erzeugt, spricht man von *erzwungener Konvektion*. Ist die Ursache ein Temperaturgradient im Medium selbst, wird dies als *freie* oder *natürliche Konvektion* bezeichnet. In einem geschlossenen System tritt daher nur die natürliche Konvektion auf. Ursächlich hierfür ist die Temperaturabhängigkeit der Dichte ρ eines Materials. Mit wenigen Ausnahmen¹ sinkt diese mit steigender Temperatur.

Befinden sich Partikel unterschiedlicher Materialien in einem Medium, wird die Wärmeenergie ebenfalls an diese übertragen.

¹Dichteanomalie bei z.B. Wasser, Zirkoniumwolframat, Bismut, Gallium, Germanium, Plutonium, Silizium und Tellur, Wood-sches Metall [47, 48]

2.1.3. Wärmestrahlung

Wärmestrahlung ist eine elektromagnetische Strahlungsform im Wellenlängenbereich von 0.8 μm bis 400 μm [49]. Die Leistung pro Frequenz ist hierbei temperaturabhängig, das Maximum verschiebt sich nach dem Wienschen Verschiebungsgesetz auf Basis des Planckschen Strahlungsgesetzes mit steigender Temperatur in einen kürzeren Wellenlängenbereich [50]. Sie ist eine quantenmechanische Eigenschaft eines jeden Stoffes.

Im Unterschied zur Wärmeleitung und Wärmekonvektion benötigt die Wärmestrahlung kein Medium. Der Wärmestrom \dot{Q} ist nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz abhängig von dem Emissionskoeffizient ϵ , der betrachteten Oberfläche A und der absoluten Temperatur T_k eines Körpers (2.2).

$$\dot{Q} = \frac{\partial Q}{\partial t} = \epsilon \cdot \sigma \cdot A \cdot T_k^4 \quad \sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4} \quad (2.2)$$

Der Emissionskoeffizient (auch: Emissionsgrad) ϵ ist ein dimensionsloser temperaturabhängiger Materialparameter im Bereich 0 (perfekter Spiegel) – 1 (idealer schwarzer Körper).

2.1.4. Wärmewiderstand und Wärmeübergang

Nicht alle Materialien leiten Wärme gleich gut wobei es einen direkten Zusammenhang zwischen Dichte, Härte (Phononen) und Wärmeleitfähigkeit gibt. Beim Übergang von Wärme in einem Körper oder Volumen auf ein angrenzendes Volumen wird hierbei zwischen festen und flüssigen oder gasförmigen Volumina unterschieden. Bei einem Übergang von Festkörper auf Festkörper wird die Energie mittels Wärmeleitung übertragen, entstehend durch die Teilchenbewegung an der Grenzfläche beider Körper. Bei Gasen und Flüssigkeiten entsteht zwischen zwei Volumen eine Prandtl-Grenzschicht [51, Kap. 7] mit der Schichtdicke δ in der Größenordnung 1 mm bis 1×10^{-2} mm. Innerhalb dieser Schicht entsteht ein Temperaturgradient, welcher eine freie Konvektion im Medium erzeugt. Durch die turbulente Vermengung entsteht ein gleichmäßiges Temperaturgefälle in der Grenzschicht und daraus ein geringer Temperaturunterschied zwischen Flüssigkeit/Gas und Feststoffkörper an der direkten Grenzfläche.

Wärmewiderstand Äquivalent zum elektrischen Widerstand besitzen Bauteile einen Wärmewiderstand R_{th} , welcher den Wärmestrom \dot{Q} begrenzt. In (2.3) erkennt man die Materialabhängigkeit durch die Materialkonstante λ sowie die Schnittstellengeometrie mit der Grenzflächengröße A und der Grenzflächendicke l . So kann für einen homogenen Körper fester Geometrie ein Wärmewiderstand bestimmt werden.

$$R_{th} = \frac{\Delta T}{\dot{Q}} = \frac{l}{\lambda \cdot A} \quad [R_{th}] = \frac{\text{K}}{\text{W}} \quad (2.3)$$

$$\Delta T = \dot{Q} \cdot R_{th} \quad (2.4)$$

Die Temperaturdifferenz ΔT kann daher auch als Produkt aus Wärmestrom und Wärmewiderstand beschrieben werden (Gl. (2.4)).

Thermisches Ersatzschaltbild

Es gelten in einem thermischen Ersatzschaltbild die selben Rechenäquivalente (2.5), wie in einer elektronischen Schaltung. Man kann daher mit den entsprechenden SPICE Simulationstools den Wärmeverlauf mittels Ersatzschaltbild für eine beliebige Anordnung

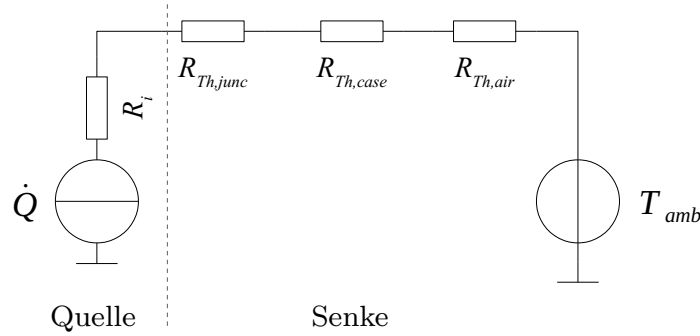


Abbildung 2.1.: Thermisches Ersatzschaltbild für ein exemplarisches elektronisches Bauteil.

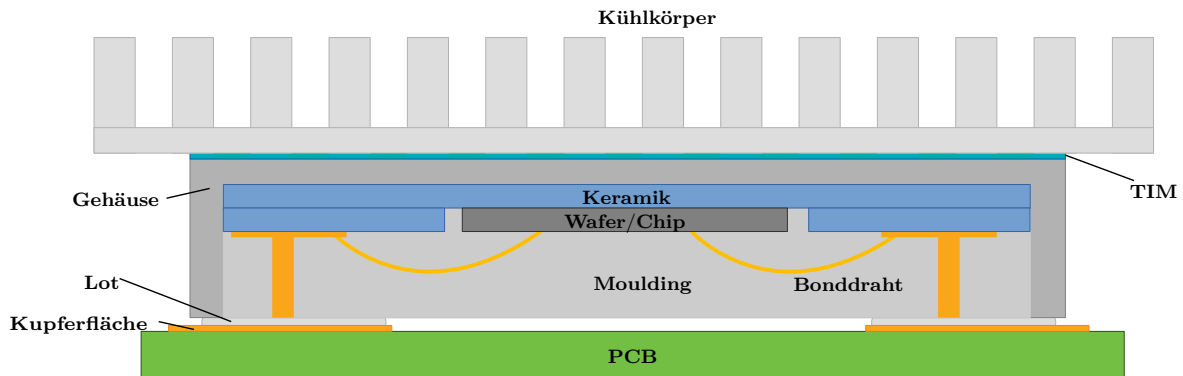


Abbildung 2.2.: Schematischer Aufbau eines integrierten Schaltkreises in einem Standard-Keramikgehäuse (nach [52]). Auf dem Chipgehäuse befindet sich ein Kühlkörper, welcher mit einem TIM mit dem Gehäuse thermisch kontaktiert wurde.

unterschiedlicher Materialien mit bekannten Zahlenwerten berechnen. Abbildung 2.1 zeigt beispielhaft ein Ersatzschaltbild für einen elektronischen Chip. Jeder Körper besitzt einen thermischen Widerstand, an Grenzflächen bildet sich ebenfalls ein weiterer Widerstand aus. Abbildung 2.3 zeigt exemplarisch einige thermische Übergangswiderstände, welche sich an den unterschiedlichen Materialgrenzen in einer Komponente ausbilden. Die Wärmequelle ist hierbei der rot-gelb hervorgehobene Chip selber.

$$R = \frac{U}{I} \rightarrow R_{th} = \frac{\Delta T}{\dot{Q}} \quad (2.5)$$

2.1.5. Wärmestromdichte

Wärmeenergie ist immer auf ein bestimmtes Volumen definiert. Der Wärmetransport durch ein Medium oder durch eine Grenzfläche ist daher über den Wärmestrom \dot{Q} definiert.

$$\dot{Q} = \frac{\partial Q}{\partial t} \quad [\dot{Q}] = \frac{J}{s} = W \quad (2.6)$$

$$\dot{q} = \frac{Q}{A \cdot \Delta T} = \frac{\dot{Q}}{A} \quad [\dot{q}] = \frac{W}{m^2} \quad (2.7)$$

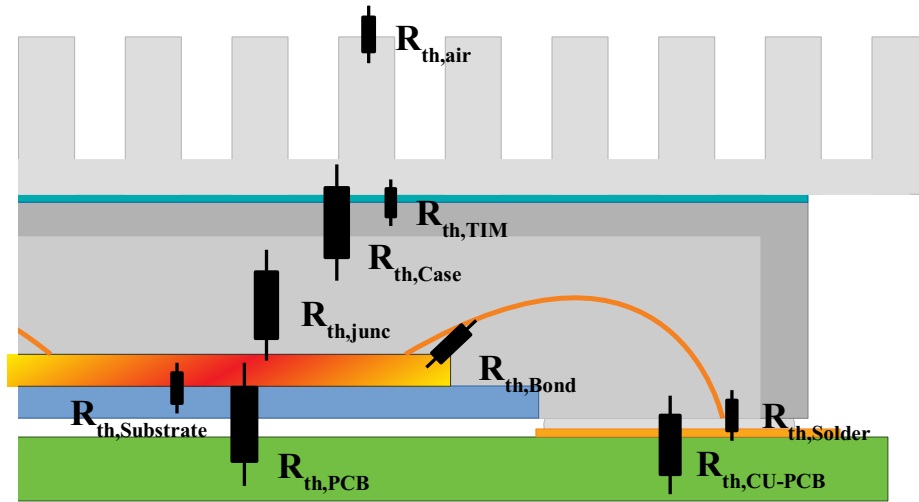


Abbildung 2.3.: Thermische Widerstände bilden sich an allen Grenzflächen unterschiedlicher Materialien aus. Hier sind beispielhaft einige thermischen Widerstände in einem IC Gehäuse dargestellt. Die Größe der abgebildeten Widerstände entspricht qualitativ dem thermischen Widerstand.

Die Dichte des Wärmestroms wird als Wärmestromdichte \dot{q} (engl. *heat flux*) bezeichnet und bestimmt die Wärmemenge pro Fläche, wie (2.7) zeigt.

2.2. Wärmespeicherung

Ein Körper hat die materialspezifische Eigenschaft, Wärmeenergie zu speichern. Je mehr Energie in Form von Wärme ihm zugefügt wird, desto höher ist die gespeicherte Energie. Es gibt hierbei unterschiedliche Arten der Wärmespeicherung. Die Summe aus allen ergibt den relativen Energiezuwachs (2.8) bei einer Temperaturänderung ΔT .

$$\Delta Q = \Delta Q_s + \Delta Q_l \quad (2.8)$$

2.2.1. Sensible Wärmespeicher

$$\Delta Q_s = C \cdot \Delta T = m \cdot \int_{T_l}^{T_h} c_p \delta T = m \cdot c_p \Delta T \quad (2.9)$$

Die direkte Speicherung der Energie als Teilchenbewegung wird als *sensible* Wärmespeicherung bezeichnet [53]. Diese ist direkt linear abhängig von der zugefügten Wärme. Abbildung 2.4 zeigt dies. Die physikalische Größe ist die spezifische Wärmekapazität c_p . Sie gibt an, wie viel Energie ein homogener Körper mit definierter Größe speichern kann. C gilt hierbei als *allgemeine Wärmekapazität* eines Körpers unter Annahme einer inhomogenen Zusammensetzung einschließlich Masse. c_p ist gemäß (2.9) massenspezifisch. Je höher dieser Wert ist, desto länger braucht ein Körper, um bei konstanter Zufuhr von Wärmeenergie auf eine bestimmte Temperatur erhitzt zu werden. Im selben Maße hat ein Körper mit einer hohen spezifischen Wärmekapazität ein langsames Abkühlungsverhalten.

2.2.2. Latentwärmespeicher & Phasenumwandlungen

Latentwärmespeicher basieren auf dem Energiebedarf eines Stoffes für einen Phasenübergang. Es existieren die klassischen Aggregatzustandsänderungen, also die Temperatur, an der ein Stoff von einem Aggregatzustand in einen anderen übergeht, als auch weitere Übergänge der Dichte, Enthalpie, Entropie, Magnetismus, Volumen, spez. Wärmekapazität oder elektrischen Leitfähigkeit. Die Einteilung erfolgt nach der *Ehrenfest-Klassifikation* als eine Unstetigkeit im Verlauf über der Temperatur, bedingt durch eine Umordnung der atomaren- oder molekularen Struktur (z.B. Kristallstruktur) [54]. Abbildung 2.5 zeigt die Zusammenhänge zwischen den drei möglichen Aggregatzuständen eines Stoffes. Auf Plasma, welches gelegentlich als vierter Aggregatzustand bezeichnet wird, soll hier nicht eingegangen werden. Die Energie für einen Phasenwechsel wird benötigt, um den Abstand der Moleküle bzw. Atome für die Zielphase zu erhöhen. Für die Dauer des Prozesses bleibt die Temperatur konstant (vgl. Abbildung 2.4).

Neben der Temperatur hat auch der Druck einen Einfluss auf die Änderung des Aggregatzustandes. Abbildung 2.6 zeigt ein beispielhaftes Druck-Temperatur (p-T) Diagramm. Üblicherweise werden die Angaben der Materialien - wenn nicht anders angegeben - auf Raumtemperatur bei einem Bar (=100 kPa) Umgebungsdruck bezogen. Die gestrichelte Linie beschreibt eine Dichteanomalie, d.h. der proportionale Zusammenhang Temperatur-Volumen ist nicht gültig, das Volumen steigt also bei Absenkung der Temperatur. Am Tripelpunkt besteht ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen allen drei Aggregatzuständen. Oberhalb des kritischen Punktes gleichen sich die Dichten der flüssigen und der Gasphase soweit an, dass keine Unterscheidung mehr gemacht werden kann. Es wird als *überkritisches Fluid* bezeichnet, welches sich in einem überkritischen Zustand befindet.

Schmelzen und Kristallisation

In einem Feststoff liegen die Atome oder Moleküle in einem festen Gitter nah beieinander. Bestimmt durch die Van-der-Waals Kräfte schwingen sie um ihren Mittelpunkt in einem Radius, welcher von der Temperatur abhängig ist [55]. Je höher die Temperatur, desto größer ist der Schwingungsradius (Amplitude) vom Mittelpunkt aus. Steigt nun die Energie durch externe Erwärmung, reichen die Van-der-Waals Kräfte nicht mehr aus, das Teilchen festzuhalten, es beginnt in einem deutlich größeren Radius zu schwingen. Dieser Punkt wird als Schmelzpunkt T_m bezeichnet. Die Teilchen sind nun nicht mehr in ihrer Gitterstruktur angeordnet, sondern bewegen sich bestimmt durch ihre Nahordnung [56]. Der Stoff geht in seine flüssige Phase über, er schmilzt. Sinkt die thermische Energie unterhalb vom T_m , beginnen die Van-der-Waals Kräfte zu dominieren

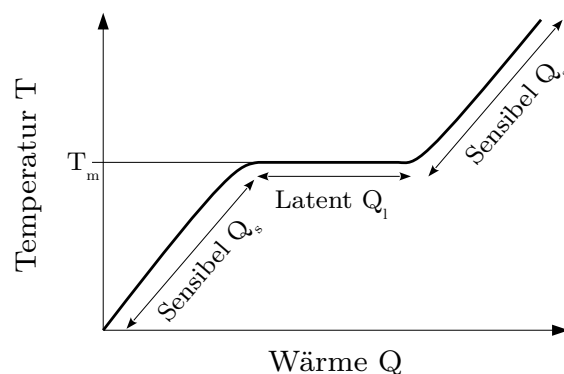


Abbildung 2.4.: Temperaturverlauf bei sensibler und latenter Wärmespeicherung.

2. Theoretische Betrachtungen und Grundlagen

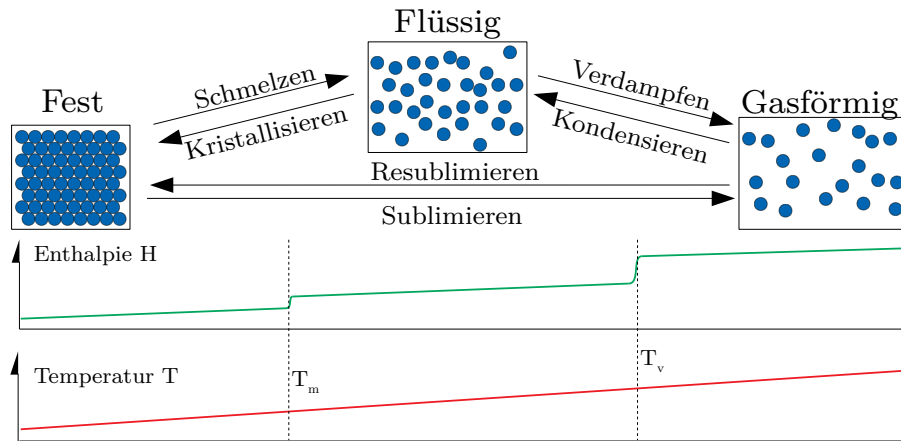


Abbildung 2.5.: Klassische Aggregatzustände mit den Phasenübergängen sowie dem qualitativen Enthalpie- und Temperaturverlauf.

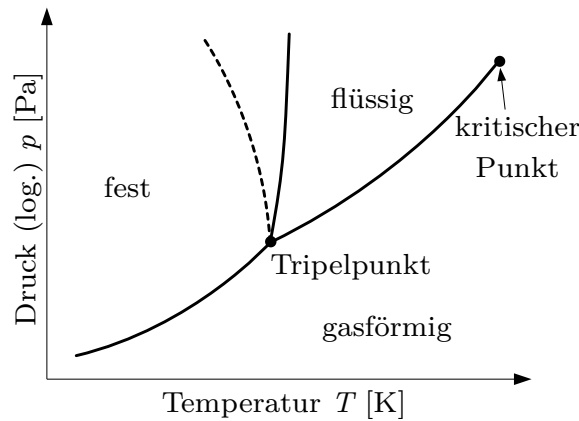


Abbildung 2.6.: Druck-Temperatur (p - T) Diagramm eines Reinstoffes. Der Aggregatzustand wird in Abhängigkeit der Temperatur und des Drucks angegeben. Die gestrichelte Linie markiert eine Dichteanomalie.

und die Teilchen beginnen sich in einem Kristallgitter anzuordnen. Der Stoff beginnt zu erstarren und kristallisiert oder geht in einen amorphen Zustand über. Während in einem Kristall die Teilchen sich in streng regelmäßigen, symmetrischen Strukturen anlagern (Nah- und Fernordnung) ist im amorphen Zustand der Teilchenabstand zwar etwas geringer im Vergleich zur flüssigen Phase, beruht jedoch lediglich auf einer Nahordnung, es existiert keine regelmäßige Struktur. Um einen Stoff in den amorphen Zustand zu überführen, muss dieser so schnell abgekühlt werden, dass das System keine Kristalle ausbilden kann, bevor die Viskosität des Materials einen kritischen Punkt übersteigt.

Es gibt auch Stoffe, welche eine Unterkühlung besitzen. Diese beginnen erst zu erstarren, wenn der Erstarrungspunkt T_s unterschritten wurde. Dieser kann stark vom Schmelzpunkt abweichen ($T_s \leq T_m$) und ist vom Druck abhängig. Während dieser Unterkühlung besitzen sie einen amorphen Zustand. Jeder Stoff besitzt eine unterschiedliche Kristallstruktur, welche wie in Abbildung 2.7 klassifiziert wird. Die Wachstumsformen werden unterteilt in prismatischem, nadeligem, dendritischem, tafligem oder isometrischem Habitus [58].

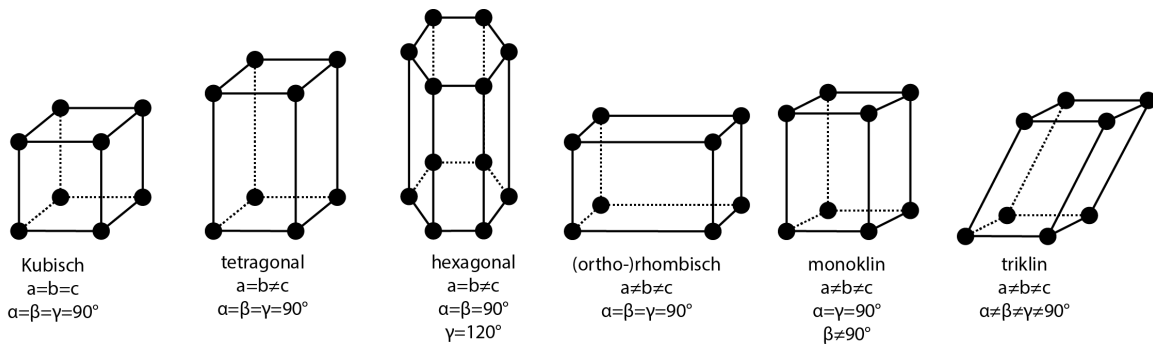


Abbildung 2.7.: Metriken für die Charakterisierung von Kristallen. Die Kantenlängen und -winkel beschreiben die jeweiligen Achsen im kartesischen Koordinatensystem [57].

Kalkristallisation

Wird eine Schmelze sehr schnell abgekühlt, können sich wenig bis keine Kristallkeime bilden, es kann zu keiner einsetzenden Kristallisation kommen. Ein so behandeltes Material geht in einen amorphen und somit hochviskosen Zustand über. Die hohe Viskosität führt dazu, dass sich in diesem Zustand zwar langsam Keimzellen ausbilden können, von diesen aber auf Grund der fehlenden benötigten thermischen Energie keine Kristalle wachsen können.

Befinden sich in einem amorphen Medium ausreichend Keimzellen, können sich an diesen bei Aufheizen des Materials über die Glasübergangstemperatur T_g Kristalle ausbilden, wenn die Viskosität einen kritischen Punkt unterschritten hat. Hat die Kristallisation eingesetzt, so wird die vorab gespeicherte latente Wärme freigegeben und das restliche Volumen des Materials weiter erwärmt. Dieser Lawineneffekt führt zu einer schnellen Kristallisation des Materials bei gleichzeitig starker Erhitzung.

Verdampfung und Kondensation

Nach dem Übergang in einen flüssigen Zustand bewegen sich die Teilchen in unregelmäßigen Bereichen unterschiedlich schnell. Sie stoßen aneinander, kollidieren und tauschen so untereinander Bewegungsenergie aus. Je mehr Energie einem System zugeführt wird, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit einer Teilchenkollision. Ein Teilchen verliert hierbei die Kohäsionskraft zu seinen benachbarten Teilchen und wird in einen größeren Raum geschleudert. Die dazu notwendige Energie wird dem System der Nahbeziehungen, also der flüssigen Phase, entzogen. Wird ausreichend Energie dem System hinzugefügt und so die Siedetemperatur überschritten, bleiben die Teilchen in diesem Zustand, sie gehen mittels Verdampfung in die gasförmige Phase über.

Verliert ein Teilchen Energie durch Kollision mit benachbarten Teilchen, kann es einen Punkt erreichen, an welchem seine Energie nicht ausreicht, sich der Kohäsionskraft benachbarter Teilchen zu entziehen. Es fällt zurück in das System der Nahbeziehungen und bildet mit nahen Teilchen mit einem ähnlichen oder niederen Energieniveau die flüssige Phase aus. Hierfür müssen ausreichend Teilchen mit einem niedrigeren Energieniveau verfügbar sein, da die Teilchen mit höheren Niveaus das betreffende energieärmere Teilchen sonst erneut auf einen Punkt oberhalb des Siedepunktes heben würden. Durch Anlagerung an energetisch niedrige Teilchen sammeln sich mehrere Teilchen an einem Ort und bilden einen Kondensationskeim. Ähnlich der Kristallisation wird zwischen homogener und heterogener Kondensation unterschieden. Homogene Kondensation findet in einer übersättigten Gasphase statt, heterogene Kondensation an Fremdteilchen in einer leicht übersättigten Atmosphäre. Die Temperatur der Teilchen muss hierbei unterhalb der Siedetemperatur liegen, da diese sonst sofort wieder in die Gasphase überführt werden würden.

2. Theoretische Betrachtungen und Grundlagen

Auch unterhalb der Siedetemperatur kommt es zu einem Übergang in die Gasphase. Eine Verdunstung tritt auf, wenn der Sättigungsdampfdruck größer ist als der Partialdruck der umgebenden Atmosphäre (Luft). Im thermischen Gleichgewicht sind beide Drücke gleich, man spricht von einer gesättigten Atmosphäre.

Sublimation und Resublimation

Wird genug Energie in ein System zugefügt, so dass die Teilchen aus der festen Phase direkt in die Gasphase abgestoßen werden, wird dies als Sublimation bezeichnet. Das Prinzip ist äquivalent der Verdunstung.

Auch die Resublimation, also das Zusammenfügen von Teilchen aus der Gasphase in die feste Phase, arbeitet äquivalent der Kondensation. Lediglich ordnen sich die Teilchen hier direkt in einem Kristallgitter an. Beide Phänomene benötigen eine Temperatur-Druck Bedingung unterhalb des Tripelpunktes (vgl. Abbildung 2.6).

Festphasenübergänge

In der festen Phase können Materialien sowohl in einer kristallinen Form als auch in einer amorphen Form vorliegen. Amorphe Stoffe besitzen keine regelmäßigen, geordneten Strukturen in ihrem Molekular- bzw. Atomgitter. Sie werden nur durch die Nahordnung bestimmt und sind chaotisch orientiert [8]. In einer kristallinen Form hingegen ordnen sich die Teilchen in gleichförmigen, regelmäßigen Gittern an. Hierbei kann ein Stoff unterschiedliche Strukturen bei der Kristallisation aufbauen. Die Unterscheidung der verschiedenen Strukturen erfolgt durch die Einteilung der Verbindungsabstände und -winkel sowie die Zusammensetzung bei Kristallen unterschiedlicher Reinstoffe (Mischkristall) und deren geometrischer Struktur. Die Bezeichnung erfolgt hierbei oft zur Unterscheidung mittels des griechischen Alphabets, z.B. α -Phase oder β -Phase.

Stoffe wie Metalle oder verschiedene organische Substanzen bilden je nach Umgebung bei der Kristallisation unterschiedliche feste Phasen aus. Bei einer Umwandlung von einer Phase in eine andere wird Energie benötigt, oft in Form von Wärme. Stoffgemische – bei Metallen Legierungen – bil-

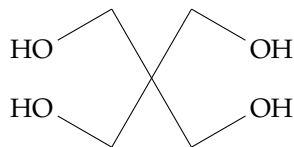


Abbildung 2.8.: Strukturformel Pentaerythritol

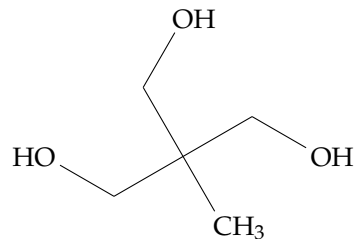


Abbildung 2.9.: Strukturformel Trimetylolethan

den ebenfalls je nach Temperatur und Mischungsverhältnis unterschiedliche feste Phasen aus. Ein Spezialfall ist die so genannte *plastische Kristallisation*. Im Normalfall greifen beim Schmelzen von Kristallen zwei Faktoren: die Auflösung/Bildung einer räumlichen Kristallstruktur (Kristallinität) und die Auflösung/Bildung einer kollektiven Molekülorientierung (Anisotropie), beides bei Erreichen des Schmelzpunktes. Bei Molekülen mit rotationssymmetrischen Strukturen wie Pentaerythritol (Abbildung 2.8) oder Trimetylolethan (Abbildung 2.9) kommt es jedoch dazu, dass die Kristallinität bei niedrigeren Temperaturen aufgelöst werden kann. Die so entstehenden plastischen Kristalle bilden somit nur auf Grund der Anisotropie eine Gitterstruktur aus, der Stoff bleibt im festen Aggregatzustand. Für diesen so genannten fest-fest Übergang wird ebenfalls Energie in Form von Wärme benötigt. Bei Erreichen des Schmelzpunktes wird auch die Anisotropie aufgelöst, die Moleküle verlassen ihre Nahordnung und der Stoff verflüssigt sich. Im Gegensatz dazu wird bei *Flüssigkristallen* bei der Transi-

tionstemperatur die Anisotropie aufgelöst, die Kristallinität erst beim Erreichen des Schmelzpunktes, welcher meistens weit oberhalb der Transitionstemperatur T_{tr} liegt [59, Kap. 9].

Keimbildung Befinden sich in einem System nur Teilchen der flüssigen respektive gasförmigen Phase, kann dem System Energie in Form von Wärme entzogen werden, ohne dass sofort bei Unterschreiten des Schmelzpunktes bzw. Kondensationspunktes ein Übergang in die energetisch ärmere Phase (flüssig \rightarrow fest, gasförmig \rightarrow flüssig) stattfindet. Die Ursache ist das Nichtvorhandensein von Kristallkeimen bzw. Kondensationskeimen. Um einen Keim ausbilden zu können, müssen ausreichend Teilchen mit einem entsprechend niedrigem Energieniveau nah beieinander liegen und sich zusammenschließen.

Man unterscheidet bei der Keimbildung zwischen *heterogener Keimbildung* und *homogener Keimbildung*.

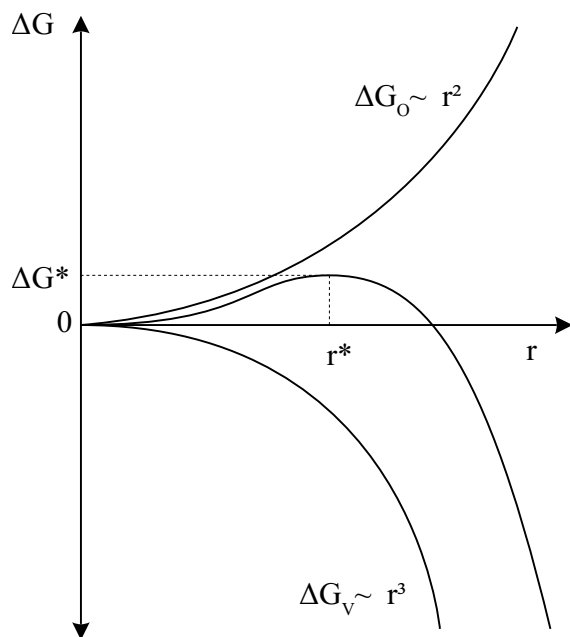


Abbildung 2.10.: Keimbildung und Keimwachstum hängen von der kritischen Überschreitung der Gibbs-Energiebarriere ab.

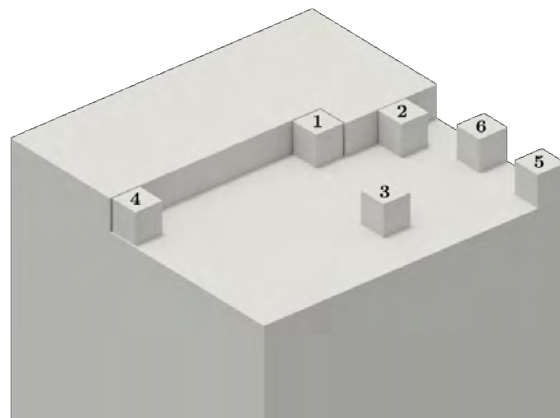


Abbildung 2.11.: Teilchen setzen sich für ein Keimwachstum an bestehenden Strukturen an (Kossel-Würfel [60]).

Heterogene Keimbildung basiert auf einem Fremdkeim, welcher in ein System geimpft wird. An diesem können sich nun die Teilchen anlagern und die Keimzelle wachsen lassen, wie Abbildung 2.11 verdeutlicht.

Homogene Kristallbildung ist ein komplexer Vorgang, da sich hierbei in einem System aus einer reinen einzelnen Phase genügend Teilchen für eine Keimzelle zusammenschließen müssen. Dabei werden bereits kleine Agglomerate energieärmerer Teilchen durch ständige Kollisionen mit energiereichen Teilchen erneut angeregt. Es gibt historisch betrachtet unterschiedliche Theorien für die homogene Kristallisation, wobei hier auf die klassische Keimbildungstheorie nach Becker und Döring [61] zurückgegriffen wird. Weiterhin ist für das Wachstum von Keimzellen die Gibbs-Energiebarriere zu

2. Theoretische Betrachtungen und Grundlagen

überwinden. Unter der Annahme, dass eine Keimzelle sich als Kugelform bildet, muss diese das Gleichgewicht von Oberflächenarbeit (2.13) und Volumenarbeit (2.11) bei der Bildung überschreiten.

$$\Delta G = -\Delta G_V + \Delta G_O \quad (2.10)$$

$$\Delta G_V = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_U \quad (2.11)$$

$$\Delta G_U = G_{\text{Schmelze}}(T) - G_{\text{Kristall}}(T) \quad (2.12)$$

$$\Delta G_O = 4\pi r^2 \sigma \quad (2.13)$$

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta G_U} \quad (2.14)$$

Erst wenn ein Kristallkeim über eine kritische Größe anwachsen konnte und die Volumenarbeit die Oberflächenarbeit übersteigt, ist er stabil genug, um zu einem Kristall anzuwachsen. Der kritische Punkt ist in Abbildung 2.10 der Punkt mit r^* , an dessen Stelle Gleichung (2.10) mit $\frac{\partial G}{\partial r} = 0$ gilt (2.14) [55]. Da eine niedrige freie Enthalpie ΔG nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik in einem abgeschlossenen System einen energetisch günstigeren Zustand darstellt, ist ein System stets bestrebt, diesen zu erreichen.

$$\dot{N} \propto \exp \left[\frac{\Delta G}{kT} \right] \quad (2.15)$$

Die Keimbildungsgeschwindigkeit \dot{N} lässt sich proportional zur Temperatur ausdrücken, wie Gleichung (2.15) zeigt. Dies bedeutet, dass bei einer heterogenen Keimbildung die Oberflächenenergie des Gegenspielers eine wichtige Rolle spielt. Je höher diese ist, desto schneller bilden sich Keimzellen [55]. Nachdem sich eine Keimzelle gebildet hat, wachsen an dieser weitere Kristallanteile. Nach [60] gibt es sechs mögliche Wachstumspunkte (siehe Abbildung 2.11), an denen ein Kristall wachsen kann, wobei Position 1 den geringsten Energiebedarf hat. Mit steigender Position sinkt die Wahrscheinlichkeit, dass dort der Kristall wächst, da der Energiebedarf steigt. Erst wenn eine Kristalllage in der Ebene vollständig ist, wächst der Kristall an Position 5 oder 6 weiter und bildet eine neue Ebene aus.

Entropie und Enthalpie

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (2.16)$$

Gleichung (2.16) beschreibt den Zusammenhang zwischen der *Gibbs-Energie* (auch als innere oder freie Enthalpie bezeichnet) ΔG , der *Enthalpie* H und der Entropie S . Die Entropie ist ein Maß für die Unordnung in einem System [62]. Jedes System ist bestrebt, seine innere Energie zu minimieren, um einen stabilen Zustand einzunehmen. Wie (2.16) zeigt, ist diese mit der Temperatur dieses Systems verknüpft.

$$H = U + p \cdot V \quad (2.17)$$

$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V = Q_p \quad (2.18)$$

Die Enthalpie H (2.17) beschreibt die thermische Energie unter konstantem Druck ($p = \text{const.}$). Daher ist die Änderung der Enthalpie abhängig von der inneren Energie und der Volumenänderung.

Ist der Wert der Enthalpieänderung $\Delta H > 0$, ist die Reaktion endotherm, es wird Energie für die Umwandlung benötigt. Ist $\Delta H < 0$ wird Energie bei der Reaktion freigegeben, meistens in Form von Wärme. Während einer chemischen Reaktion oder eines physikalischen Prozesses ändert sich die Enthalpie eines Systems durch das Hinzufügen oder Abnehmen von Energie. Hierzu zählt auch der Phasenübergang, an dessen Temperatur sich die Enthalpie sprunghaft ändert. Im Phasenübergang 1. Ordnung (fest-flüssig) wird diese Änderung Δh_{fus} als Schmelzenthalpie, der Phasenübergang 2. Ordnung (flüssig-gasförmig) Δh_{vap} als Verdampfungsenthalpie bezeichnet. In Abbildung 2.5 erkennt man den Zusammenhang von Temperatur und Enthalpie. Besonders bei einem Phasenübergang steigt die Enthalpie sprunghaft an.

Soll nun die Schmelzenthalpie eines Materials als thermischer Puffer genutzt werden, müssen Materialien gefunden werden, welche beim Schmelzen einen hohen Schmelzenthalpiewert besitzen.

Unterkühlung Unterkühlung bezeichnet das Phänomen, dass ein Stoff unterhalb seines Schmelzpunktes gekühlt werden kann, ohne dass dieser kristallisiert ($T_s \leq T_m$). Dieser instabile Zustand hängt von mehreren Faktoren ab. Wichtigster Punkt ist die Reinheit des Stoffes und seiner Umgebung. Befinden sich Fremdpartikel in einer Schmelze, genügen diese für eine spontane heterogene Kristallisation. Für eine homogene Kristallisation aus der Schmelze kommt es ebenfalls auf mehrere Faktoren an. Einer ist der Grad der Unterkühlung ΔT_{sc} , also die Temperaturdifferenz zwischen T_m und T_s . Sie ist stark von der Kühlrate $\partial T / \partial t$ abhängig und kann zu einer Kaltkristallisation führen, sollte die Kühlrate sehr hoch sein. Hierbei erreicht ein Stoff seinen Glasübergang vor dem Entstehen erster Kristallkeime und wird in einen amorphen Zustand überführt. Erst beim erneuten Aufheizen ist der Stoff ausreichend niedrigviskos, um Kristallkeime ausbilden zu können.

Um eine unterkühlte Schmelze oder Lösung zum Kristallisieren zu bringen, muss dem Stoff entweder ein Kristallkeim zugegeben werden oder ein Impuls als Druck-Stoß oder elektrische Entladung (Funken). Im Phasendiagramm (p-T-Diagramm) wird der Bereich der Unterkühlung auch als Oswald-Miers-Bereich bezeichnet.

2.2.3. Stefan-Problem

Der Phasenübergang fest-flüssig erfolgt entlang einer sich fortbewegenden Grenzfront (Schmelzfront), von einer punktförmigen Wärmequelle radial abstrahlend. Hierbei wird die Wärmeenergie beim Transport durch das Medium für den Schmelzprozess genutzt. Die Temperatur fällt daher radial als Gradient von der Quelle hin zur Umgebung über das Medium mit dem Wärmeleitwert λ und der spez. Wärmekapazität c_p ab. Da sich im flüssigen Zustand λ und c_p ändern, wird die Wärme nicht gleichmäßig abtransportiert, es kommt zum Wärmestau nahe der Quelle. Diese Problematik kann mathematisch als Randwertproblem beschrieben werden. Rubenstein und Alberto [63, 64] beschreiben unterschiedliche Lösungsansätze für die partielle Differentialgleichung mit der Stefan-Bedingung als Randwert. Die Berechnung erfolgt über die Wärmeleitungsgleichung als partielle Differentialgleichung für das Körpervolumen. Jedoch gilt diese an der Schmelzfront nicht (Unstetigkeit). Die Stefan-Bedingung setzt an dieser Stelle eine Randwert-Bedingung unter Berücksichtigung der Enthalpieänderung Δh_{fus} sowie der Wärmeleitfähigkeit λ . Eine analytische Lösung hierzu gibt es bis zum heutigen Zeitpunkt nicht. Verschiedene Ansätze [65–67] verfolgen jedoch numerische Lösungen bei gegebenen Randwertbedingungen.

Aktuelle FEM Simulationstools wie ANSYS oder Comsol bieten ebenfalls Module für die Simulation des Stefan-Problems an, approximieren jedoch diverse Randwerte.

3. Material und Methoden

Dieses Kapitel betrachtet die Anforderungen an Beschichtungsmaterialien für elektronische Aufbauten für das Puffern von thermischer Energie. Weiterhin werden die untersuchten Materialien vorgestellt und die unterschiedlichen Analysemethoden erläutert.

3.1. Vorstellung der betrachteten Latentwärmespeicher

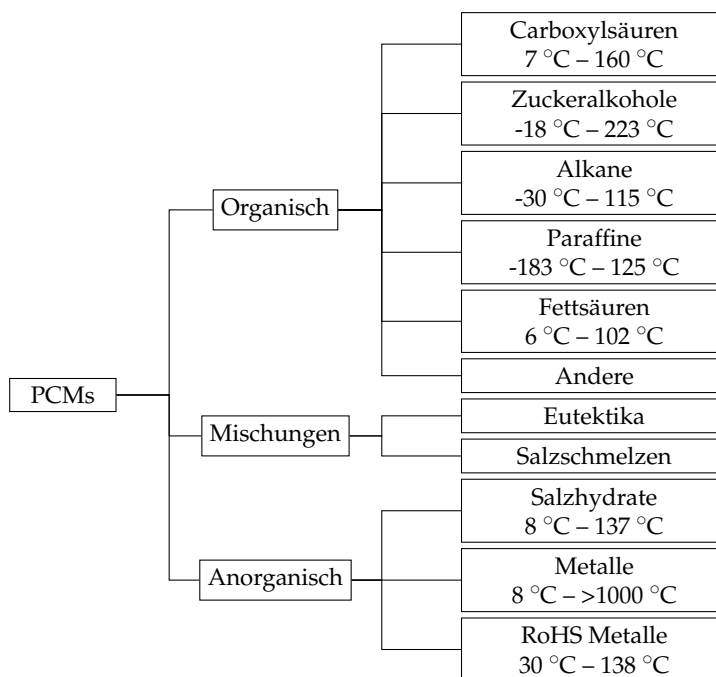


Abbildung 3.1.: Überblick über verschiedene Stoffgruppen, welche als PCM eingesetzt werden. Die Angaben der Temperaturbereiche beziehen sich auf einen Umgebungsdruck von 1 bar [68, 69].

Der Begriff Latentwärmespeicher (engl. *latent heat storage, LHS*) beschreibt die Stoffgruppe der Phasenwechselmaterialien (engl. *phase change Materials, PCMs*) mit der Eigenschaft einer relativ hohen Schmelzwärme bzw. einer hohen Schmelzenthalpie Δh_{fus} . Die Materialien können in mehrere Untergruppen klassifiziert werden (Abbildung 3.1). Jede dieser Gruppen hat sowohl Vorteile als auch Nachteile, abhängig von der jeweiligen Zielanwendung. Hauptkriterien sind Schmelzpunkt und Schmelzenthalpie.

3.1.1. Anforderungsdefinition für den Einsatz in der Elektronik

Für die Applikation von Materialien in und auf elektronischen Komponenten und Aufbauten gibt es eine Vielzahl von Randbedingungen, welche eingehalten werden müssen. Betrachtet man andere Beschichtungen wie Lötstopplack, Vergussmasse oder GlobTops, genügt ein Blick in die dafür geltenden Industriestandards, um Parameter zu finden. Ebenso existieren in der Aufbau- und Verbindungstechnik Vorschriften für Lotpasten und Flussmittel, deren Parameter für die Anwendung von PCMs in Betracht gezogen werden können. Andere Parameter sind spezifisch für diese Beschichtung und müssen daher empirisch ermittelt und definiert werden. Ein Großteil der Parameter ist den Testkriterien für die Qualifizierung elektronischer Systeme IPC-CC-830B [70] angelehnt. Neben den

Materialparameter		Sollwert	Einheit	Norm
Enthalpie	ΔH_{fus}	> 200	J g^{-1}	-
Zyklusstabilität	n	> 1000	1	-
Wärmeleitfähigkeit	λ	$\geq 1,5$	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	ASTM D5470
Oberflächenisolation (SIR)	-	$\geq 10^8$	Ω	IPC-TM-650 2.6.3.7, ASTM D257
Wasseraufnahme	-	< 1	%	angelehnt IPC-TM-650 2.6.2.1
Ausdehnungskoeffizient	CTE	< 1	%	TMA
Flammpunkt	T_{fl}	≥ 230	$^{\circ}\text{C}$	-
Selbstentzündung	T_{exp}	≥ 300	$^{\circ}\text{C}$	-
Haltezeit	t_h	≥ 30	s	-
dyn. Viskosität	η	80 – 200	mPa s	ISO 3219
Brennbarkeit	-	V-0	-	IEC 60695-11-10
Durchschlagfestigkeit	-	≥ 50	kV mm^{-1}	IPC-TM-650 2.5.6.1, DIN EN 60243-1
Elektrochem. Migration	-	keine	-	angelehnt an IPC TM-650 2.6.14D
Temperaturschock	-	stabil	-	IPC-CC-830B, 3.7.2
Lösungsmittelbeständigkeit	-	stabil	-	IPC-SM-840D 3.6.1
Prozessparameter				
Prozesstemperatur	T_{proc}	≤ 200	$^{\circ}\text{C}$	-
Lagerstabilität	t_{store}	> 6	Monate	-
Toxizität	-	keine Giftstoffe	-	-
Halogengehalt	-	halogenfrei	-	-
Arbeitshygiene	-	keine G-Sätze	-	67/548/EWG

Tabelle 3.1.: Parameter für eine PCM Beschichtung für eine Anwendung auf elektronischen Komponenten und Aufbauten.

eigentlichen Materialparametern aus Tabelle 3.1 sind dort ebenfalls zusätzlich Prozessparameter für die Applikation der Beschichtung auf die Ziellplattform gegeben. Parameter ohne Normangabe sind empirisch ermittelt.

3.1.2. Auswahl der Phasenwechselmaterialien

Unter Berücksichtigung der Parameter und Anforderungen an ein PCM wurde ein Vergleich der verfügbaren Materialgruppen durchgeführt. Tabelle A.1 zeigt eine Übersicht mit den relevantesten Parametern. Neu aufgeführt ist hier die Schmelzenthalpie pro Volumen $\Delta h_{fus,vol}$. Diese ist über die Dichte ρ an die Δh_{fus} gekoppelt und spielt in der Praxis eine bedeutendere Rolle. Durch die unterschiedlichen Dichten der betrachteten PCMs ist für eine Beschichtung die speicherbare Energie pro Volumen aussagekräftiger als die massebezogenen Werte.

Im einleitenden Kapitel 1.3 wurde auf die unterschiedlichen Arbeitstemperaturen von elektronischen Komponenten hingewiesen. Diese werden unter anderem durch die Technologie oder durch die Aufbau- und Verbindungstechnik (AVT) definiert. Halbleiter haben demnach einen minimalen und maximalen Arbeitspunkt, welcher nicht unter- bzw. überschritten werden darf, da der Halbleiter sonst als Leiter ($T > T_{max}$) oder als Isolator ($T < T_{min}$) agiert. Zugleich geben die Materialparameter der AVT eine weitere Beschränkung wie die Glasübergangstemperatur T_g des Trägersubstrats oder die Erweichungstemperatur des Lotes. Hersteller geben daher in Datenblättern die Arbeitstemperaturen für ihre Produkte an und unterteilen diese oft in einen zulässigen dauerhaften Arbeitsbereich und einen kurzzeitigen Maximalbereich. Letzterer sollte nie über einen längeren Zeitraum erreicht oder überschritten werden.

Für die unterschiedlichen Halbleiter sowie konventionellen passiven Bauteile wie Widerstände oder Kondensatoren werden daher Temperaturbereiche definiert, bei deren Erreichung ein beschichtetes Element gekühlt werden sollte.

- 60 °C – Kondensatoren, Induktivitäten, niedrigschmelzende Lote wie 66.3In-33.7Bi (Indalloy 162)
- 80 °C – Leistungswiderstände (SMD), Germanium-Halbleiter-Bauelemente, IC-Gehäusekomponenten, mittelschmelzende Lote wie 60Sn-40Bi (Indalloy 281-338, max. 110 °C)
- 120 °C – Silizium-Halbleiter-Bauelemente, IC-Gehäusematerialien, Consumer-FR4, hochschmelzende Lote wie SAC305
- 160 °C – GaAs, GaN, SiC, SOI Halbleiter

Der Großteil der Chip-Gehäuse besteht aus epoxidharzbasierten Kunststoffen sowie Metallträgern. Diese halten kurzzeitig hohe Temperaturen für die Montage aus (Reflow-Löten), sind aber nicht für eine dauerhafte Hochtemperaturanwendung geeignet. Klassische FR4 Leiterplatten mit einer $T_g \approx 130\text{ °C}$ ¹ benötigen ebenfalls eine Temperaturbegrenzung, da der CTE Mismatch bei Temperaturen über T_g durch die Erweichung des Basismaterials einen weitaus größeren Einfluss gewinnt. Weiterhin existieren mit flexiblen Polyimid (PI) oder Polytetrafluorethylen (PTFE) Basismaterialien für einen erhöhten Temperaturbereich bis hin zu 250/260 °C.

Spezielle Hochtemperaturanwendungen wie IGBTs, Sensorengehäuse oder Komponenten für die Luft- und Raumfahrt benötigen daher neben der anderen Halbleitertechnologie ebenfalls andere Trägersubstrate. Mit *Direct Copper Bonding* (DCB) existiert eine Technologie auf Basis von gesintertem Aluminiumoxid, welche thermisch stabil und mechanisch belastbarer als FR4 ist. Der CTE Mismatch zwischen keramikbasierten Komponenten und Leiterplatte fällt hier geringer aus. Die Kosten sind

¹ T_g für klassische Consumer-Anwendungen. Es gibt ebenfalls Hersteller für FR4 Basismaterialien mit einem höheren Wert von etwa 150 °C bis 175 °C. Hauptfaktor ist hier das verwendete Epoxy.

hierbei jedoch im Vergleich zu FR4 wesentlich höher.

Für die oben aufgelisteten Temperaturbereiche sollen nun PCMs gesucht werden, deren Schmelzpunkt diesen entspricht. Betrachtet man die Parameter aus den Tabellen 3.1 und A.1 und zieht die Zieltemperaturen mit ein, erscheinen die Zuckeralkohole als aussichtsreiche Kandidaten.

3.2. Auswahl der betrachteten Materialien

3.2.1. Zuckeralkohole

Die Gruppe der Zuckeralkohole (auch: Alditole) besteht aus mehr als 900 möglichen Stoffen, von denen etwa 50 kommerziell produziert und vertrieben werden [71].

Hauptsächlich für die Nahrungsmittelindustrie als kalorienarme Süßungsmittel werden Zuckeralkohole (Untergruppe der Polyole), ebenfalls für die Mikrobiologie, organische Chemie und Medizin in unterschiedlichen Reinheitsgraden von 97% bis 99,9% hergestellt.

Unter Berücksichtigung der kommerziellen Verfügbarkeit und der interessierenden Schmelzbereiche wurde die Auswahl der Materialien auf die in Tabelle 3.2 gelisteten beschränkt. Die Materialien wurden von den Firmen *Arcos Organics* oder *Alfa Aesar* bezogen, üblicher Weise mit einer Reinheit von $\geq 98\%$.

Mit Ausnahme des Myo-Inositols bestehen die Zuckeralkohole aus einer Kohlenstoffkette mit Wasserstoffatomen oder Hydroxylgruppen an den freien Elektronenbindungen. Die Herstellung erfolgt entweder im Labor mittels Reduktion aus den entsprechenden Mondsacchariden oder durch Hydrierung oder Fermentation aus organischen Naturprodukten (Rinde, Blätter, Früchte, Kerne) beispielsweise Xylitol (Birkenrinde) oder Erythritol (Mais).

Alle aufgeführten Materialien liegen bei Raumtemperatur T_{amb} als weißes, kristallines Pulver vor.

3.2.2. Weitere Materialien

Neben den reinen Zuckeralkoholen wurden ebenfalls die Materialien aus Tabelle 3.3 einer näheren Betrachtung unterzogen. Speziell der Einsatz von Zuckeralkoholen in niedrigen Temperaturbereichen (60 °C bis 80 °C) soll sich im Verlauf der Untersuchungen als schwierig erweisen. Die weiteren Materialien dienen dabei sowohl als direktes PCM als auch als Teilkomponente eines Kompositmaterials.

3.2.3. Binäre eutektische Mischungen

Eine positive Eigenschaft der Zuckeralkohole ist die Mischbarkeit von zwei oder mehr Materialien zu einem neuen Material. Hierbei kommen sowohl andere Zuckeralkohole als auch weitere organische Materialien aus der Reihe der Polyole in Frage. Durch das Vermengen zweier Komponenten in einem bestimmten Mischungsverhältnis ändern sich die physikalischen Eigenschaften wie Schmelzpunkt, Enthalpie (Entropie), Kristallwachstumsrate, Kristallkinetik sowie Siedepunkt und Flammpunkt. Je nach Mischungsverhältnis (auch: Molenbruch) χ existieren sowohl feste als auch flüssige Anteile unterhalb der Liquiduslinie (vgl. Abbildung 3.2) einer der beiden Komponenten. Treffen beide Liquiduslinien auf der Soliduslinie zusammen, definiert dies den eutektischen Punkt. Für die Zusammensetzung beider Materialien in diesem eutektischen Verhältnis existiert ein direkter fest-flüssig Phasenübergang [59]. Die eutektische Temperatur an diesem Punkt ist ein Minimum für die Materialkombination. Unterhalb der eutektischen Temperatur $T_{m,eut}$ existiert ein Kristallgemisch der Komponenten A und B. Unter

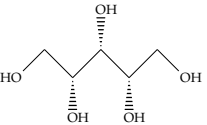
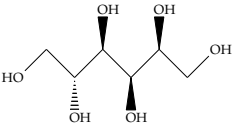
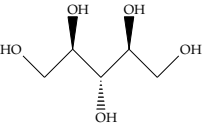
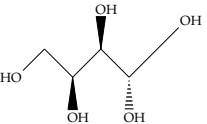
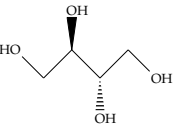
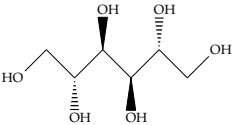
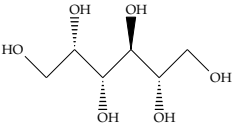
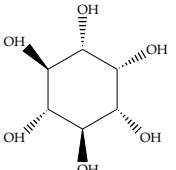

Name	CAS	T_m [°C]	Δh_{fus} [J g ⁻¹]	Summenformel	Strukturformel Keilstrichformel
Xylitol	87-99-0	94 – 97	210,25	$C_5H_{12}O_5$	
D-Sorbitol	50-70-4	98 – 100	165,75	$C_6H_{14}O_6$	
D-Ribitol	488-781-3	102	239,37	$C_5H_{12}O_5$	
D-Arabitol	7643-75-6	103	283,95	$C_5H_{12}O_5$	
Erythritol	149-32-6	118	353	$C_4H_{10}O_4$	
D-Mannitol	69-65-8	156	326,8	$C_6H_{14}O_6$	
D-Dulcitol	608-66-2	185-189	119,28	$C_6H_{14}O_6$	
Myo-Inositol	87-89-8	223	265,9	$C_6H_{12}O_6$	
Pentaerythritol	115-77-5	258	36,29	$C_5H_{12}O_4$	

Tabelle 3.2.: Auswahl der Zuckeralkohole, sortiert nach dem Schmelzpunkt.

der Annahme einer idealen Mischung existiert nach dem Raoult'schen Gesetz (keine Wechselwirkung der Moleküle von Stoff *A* und *B*) ein Kristallgemisch beider Komponenten in der festen, kristallinen Phase. Weicht χ vom eutektischen Punkt ab, entsteht ein Kristallgemisch mit Anteilen von *A* und *B*. Mit Überschreitung von $T_{m,eut}$ bei $\chi_{AB,eut}$ geht die Mischung vollständig in eine flüssige Phase über. An diesem Punkt besitzt das System ein Maximum der Gibbs Freien Energie *G* und somit auch ein Maximum der Enthalpie *H* [59]. Neben solch eutektischen Mischungen existieren für Metalle auch peritektische und monotektische Systeme, welche hier jedoch nicht behandelt werden.

Name	CAS	T _m [°C]	ΔH _{fus} [J g ⁻¹]	Summenformel	Strukturformel Skelettformel
Paraffin	8002-74-2	56 – 58	≈ 200	C _n H _{2n+2}	H ₃ C – (CH ₂) _n – CH ₃
Palmitinsäure	57-10-3	62	213	C ₁₅ H ₃₁ OOH	
Acetamid	60-35-5	81	264	C ₂ H ₅ NO	
Trimetylolethan	60-35-5	201	41	C ₅ H ₁₂ O ₃	

Tabelle 3.3.: Weitere Auswahl an Materialien für den Einsatz als Latentwärmespeicher.

3.3. Entwickelte Materialien

3.3.1. Simulation

Solche Phasendiagramme können messtechnisch erstellt werden, in dem die Temperaturverläufe (T-History) der Stoffgemische unterschiedlicher Konzentration ausgewertet werden und die Schmelzpunkte und Kristallisationspunkte analysiert werden. Da dies jedoch für eine große Anzahl an Materialien nicht realisierbar ist, eignet sich die Simulation für die Abschätzung sinnvoller Materialkombinationen.

$$\Psi = \sum_{i=a,b} \chi_i \cdot \gamma_i = 1 \quad (3.1)$$

$$= \sum_{i=a,b} \exp \left[\left(\frac{\Delta h_{fus,mi}}{R \cdot T_{mi}} \right) \left(\frac{T - T_{mi}}{T} \right) \right] - \frac{\Delta c_{pi}(T_{mi} - T)}{R \cdot T_{mi}} + \frac{\Delta c_{pi}}{R} \ln \frac{T}{T_{mi}} \quad (3.2)$$

$$\Psi \stackrel{\Delta c_{pi} \rightarrow 0}{=} \sum_{i=a,b} \exp \left[\left(\frac{\Delta h_{fus,mi}}{R \cdot T_{mi}} \right) \left(\frac{T - T_{mi}}{T} \right) \right] \quad (3.3)$$

$$\Psi_{eut} \rightarrow \Psi_a = \Psi_b = \min(\Psi) \quad (3.4)$$

$$(3.5)$$

Die Berechnung der Zusammensetzung Ψ setzt sich aus dem molaren Anteil χ_i und dem Aktivitätskoeffizient γ_i zusammen (Gl. (3.1)). Ein Aktivitätskoeffizient gibt die chemische Aktivität eines Stoffen in einem realen Stoffgemische an. Er kann in diesem Fall über das modifizierte UNIFAC (Universal Quasichemical Functional Group Activity Coefficients) Modell ermittelt werden [72]. Dieses Modell beschreibt ähnliches physikalisches Verhalten unterschiedlicher Stoffe auf Grundlage gleicher chemischer Gruppen in deren Molekülen, beispielsweise die Anzahl der C=C, CH₂ oder OH Gruppen (Gruppenbeitragsmethode). Die Zuweisung der Gruppen zu den Stoffen erfolgt über die DDBST [73].

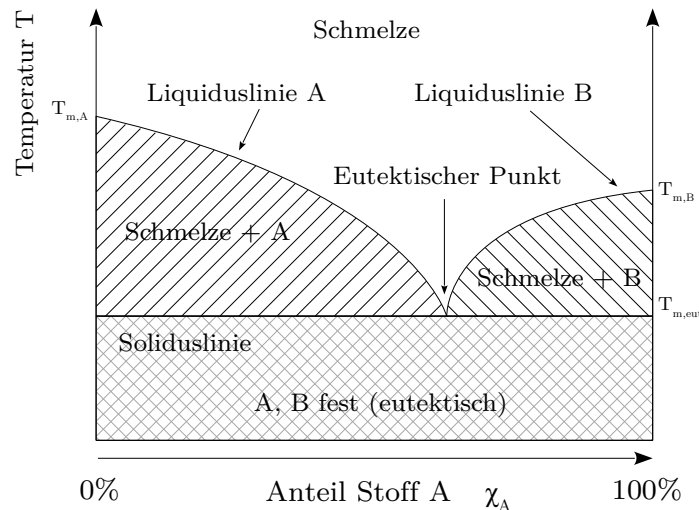


Abbildung 3.2.: Phasendiagramm einer binären Mischung der Stoffe A und B.

Für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten γ_i in MATLAB (Version 2018a) wird auf die Unterlagen von J. Richard Elliott und Carl T. Lira [74] zurückgegriffen.

Für die Berechnung der Parameter sind Schmelzpunkt T_m , Schmelzenthalpie Δh_{fus} , molare Masse M und die Gruppenzuweisung der DDBST notwendig. Weiterhin wird die Dichte ρ verwendet, um weitere Berechnungen durchzuführen.

Die Berechnung der binären eutektischen Phasendiagramme wird durch ein entwickeltes MATLAB Programm umgesetzt. Neben den Zuckeralkoholen können auch andere organische Materialien simuliert werden. Der Quelltext befindet sich im Anhang unter Listing A.1. Die Funktion `SLE_sugar_alcohols2(idxA, idxB, varargin)` benötigt die Indices der Stoffe aus der Datenbank Datei `Materials.mat` (siehe Tabelle A.3). Weiterhin können die Temperaturschritte für die Berechnung als Festkommazahl sowie die obere und untere Temperaturgrenze angegeben werden.

```

1 >> load('Materials.mat')
2 >> SLE_sugar_alcohols2(11,5)
3
4 using: Xylitol and Erythritol
5 enthalpy of fusion at eutectic point (approx.): 39.2002 kJ/mol (274.0496 J/g; 410.7361
   J/cm^3)
6 eutectic point: 85.00 degC at 0.6966 molar fraction (0.7410 mass fraction) Xylitol
7 density at eutectic point: 1.50 g/cm^3 (approx.)

```

Listing 3.1: Ausgabe einer Simulation eines Phasendiagramms zwischen Xylitol und Erythritol

Die Ausgabe der Simulation, hier beispielsweise für Erythritol und Xylitol, ist in Listing 3.1 sowie in Abbildung 3.3 gezeigt. Neben den Zahlenwerten wird auch ein Plot mit dem Verlauf der Liquiduslinien beider Materialien als Temperatur über dem Molenbruch χ (linke Ordinatenachse) sowie der Verlauf der interpolierten Enthalpie Δh_{fus} (rechte Ordinatenachse) angegeben. Der eutektische Punkt ist mit einem blauen Stern markiert.

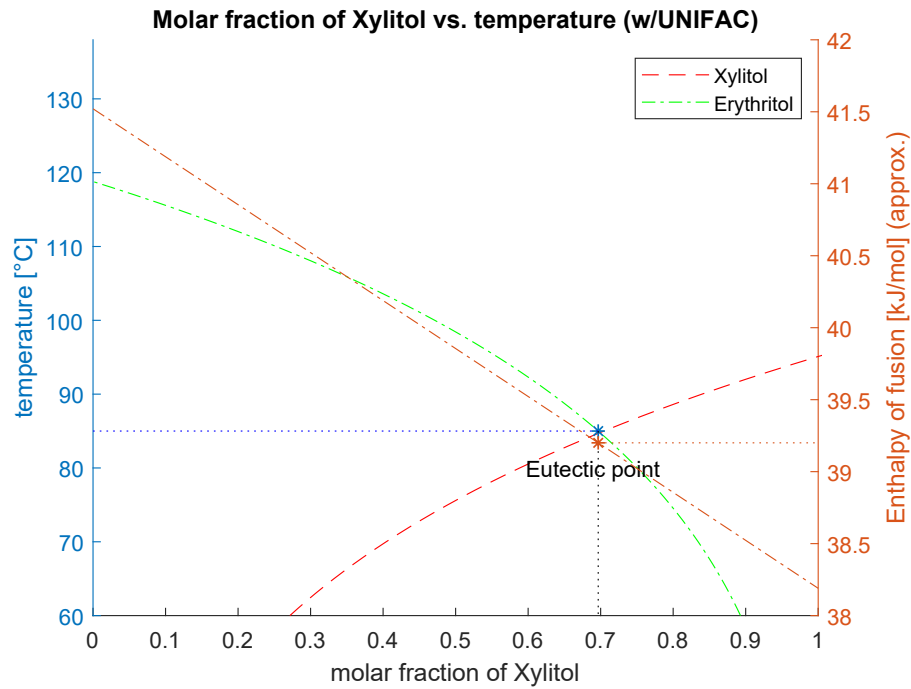


Abbildung 3.3.: Ausgabe der Simulation einer binären eutektischen Mischung aus Erythritol und Xylitol.

Mit Hilfe der Simulation ist es nun möglich, die Kombination der verschiedenen PCMs zu simulieren und den eutektischen Punkt zu definieren. Mit Hilfe eines weiteren MATLAB-Scriptes wurden alle betrachteten Materialien miteinander kombiniert und das Ergebnis tabellarisch aufgeführt. Die Ergebnisse befinden sich im Anhang in Tabelle A.4. Die Ergebnisse liegen teilweise im negativen Molanteil, was sich durch Schrittfehler bei der Berechnung erklären lässt. Die Werte wurden mit einem Detailgrad von 0.1 K berechnet. Wenn der eutektische Punkt unterhalb des kleinsten Schrittes liegt, berechnet sich ein negativer Wert in der Ausgabe. Die Ergebnisse aus der Simulation wurden nun für potentielle Stoffgemische mit Schmelzpunkten im Zielbereich für die unterschiedlichen Temperaturen betrachtet.

3.3.2. Untersuchungsmethoden und Parameter

Für die Charakterisierung der Materialien müssen mehrere Parameter definiert werden:

- Der **Schmelzpunkt** T_m definiert die Einsetzbarkeit des Materials bzw. Stoffgemisches für eine bestimmte Technologie.
- Die **Schmelzenthalpie** Δh_{fus} erlaubt einen Vergleich von Materialien mit gleichem oder ähnlichem Schmelzpunkt.
- Mit der **Kristallisationskinetik** bzw. **Kristallisationsdynamik** kann die Zykluszeit bis zum vollständigen Erstarren der Schmelze definiert werden.

- Durch eine **Unterkühlung** muss die maximale Kristallisationstemperatur definiert werden. Wird diese nicht erreicht, ist eine Kristallisation ohne vorhandene Keimzellen nicht gewährleistet.
- Eine **Überhitzung** zeigt die gepufferte thermische Energie an, welche beim Kristallisieren an die Umgebung abgegeben wird.
- Mit der temperaturabhängigen **Viskosität** kann ein Prozessfenster für die Applikation während des Aufbauprozesses erstellt werden.
- Der **Wärmeleitwert** definiert die Fähigkeit eines Materials, Wärme durch sein Volumen zu leiten.

Ofenkurven

Eine der einfachsten und dennoch hilfreichen Messungen besteht aus dem Erstellen von Temperaturkurven der Materialien – auch T-History Messung genannt – während des Schmelzens und Erstarrens. Hierfür wurde eine fest definierte Masse des Materials ($m = 1.5 \text{ g}$) in ein Teströhrchen aus Borosilikatglas 3.3 gegeben. Dieses wurde in einem Heizbad auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes erhitzt und so vollkommen eingeschmolzen. In die Mitte der flüssigen Schmelze wurde ein Thermoelement von Typ K (NiCr/Ni) mit einem Leitungsdurchmesser von $80 \mu\text{m}$ der Firma Omega (Produktbezeichnung 5SC-TT-KI-40-1M) eingelassen. Die Masse wurde dann abgekühlt und es wurde gewartet, bis sie vollständig durchkristallisiert war. Die Prüfung erfolgte hierbei sowohl optisch nach sichtbaren Kristallstrukturen als auch thermisch durch Messung der Temperatur.

Als Messgeräte für die Temperatur wurden ein kabelloser Datenlogger *globalPoint ICS PTP* mit 8 Kanälen oder ein USB Datenlogger *Picotech TC-08* mit ebenfalls 8 Kanälen verwendet.

Mehrere Proben wurden nach der Präparation in einen Umluftofen *Memmert UF55* gestellt. Dieser besitzt eine forcierte Luftumwälzung, um eine homogene Temperaturverteilung in der Ofenkammer zu gewährleisten. Die Proben wurden anschließend mit der maximalen Heizrate des Ofens von 13 K min^{-1} auf eine Temperatur von 200°C (Materialien mit Schmelzpunkt $T_m \leq 200^\circ\text{C}$) bzw. 270°C (Materialien mit $200^\circ\text{C} \leq T_m \leq 270^\circ\text{C}$) erhitzt. Die Trennung erfolgte auf Grund der Siedetemperaturen einiger untersuchter Materialien. Nach dem Erreichen der Maximaltemperatur aller Proben wurde die Heizung deaktiviert, die Konvektion jedoch aktiv gelassen und die Ofentür geöffnet, um die Proben per Konvektion auf Raumtemperatur von etwa 21°C herunter zu kühlen.

Neben der Materialtemperatur wurden ebenfalls die Ofentemperatur aufgezeichnet. An Hand des Temperaturverlaufs können nun Schmelzpunkt, Schmelzplateau, Unterkühlung, Überhitzung und in groben Abschätzungen die Kristallisationskinetik unter realen Anwendungsbedingungen bestimmt werden.

Ein Beispiel für eine solche Messung ist in Abbildung 3.4 zu sehen. Die Ofentemperatur (schwarz) eilt auf Grund der schlechten Wärmeleitfähigkeit des PCMs Erythritol sowie des Probengefäßes aus Borosilikatglas der Probentemperatur voraus. Man erkennt deutlich das Schmelzplateau bei etwa 110°C sowie das erneute Aufheizen des Materials bei der Rekristallisation. Das Material besitzt eine starke Unterkühlung und kristallisiert bei 73°C .

Technologiedemonstrator

Um die Anwendung an realen elektronischen Komponenten testen zu können, wurde ein Technologiedemonstrator erstellt. Ziel hierbei ist es, unterschiedliche elektronische Komponenten in unterschiedlichen Bauformen mit einer Beschichtung zu versehen und unter Last die Temperatur zu messen. Das System besteht aus 3 Komponenten.

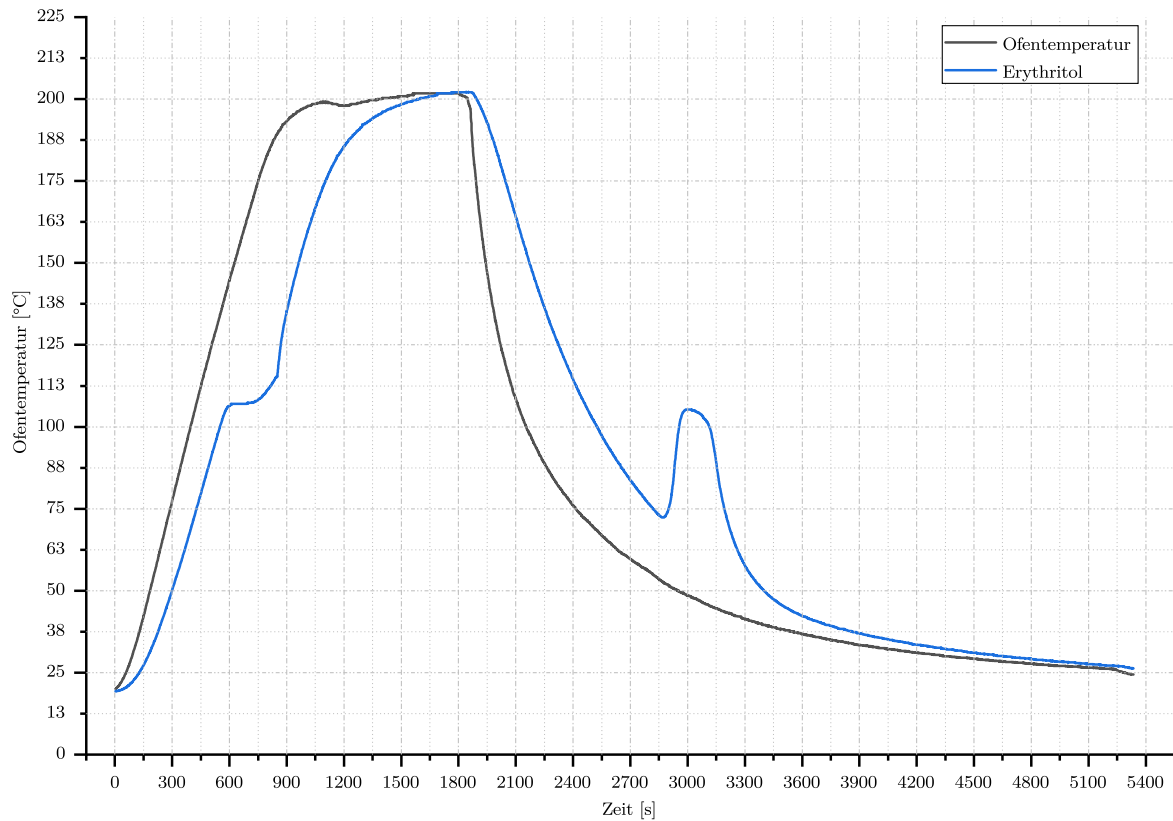


Abbildung 3.4.: Ofenkurve für eine Erythritol Probe ($m = 1.5$ g)

Controllerboard Das Controller- oder Steuerboard ist die zentrale Steuereinheit, auf welcher sich ein Mikrocontroller befindet, der die Ein- und Ausgänge steuert (vgl. Abbildung 3.5) und die Steuerung der Lastobjekte sowie die Datenerfassung übernimmt. Die Konfiguration erfolgt entweder über eine Konfigurationsdatei auf der SD Karte oder über eine graphische Benutzersoftware auf einem per USB verbundenem PC. Auf der SD Karte können die Messergebnisse gespeichert werden. Die Stromversorgung wurde mittels geregelter Labornetzteil mit 12 V umgesetzt, pro Kanal sind Belastungen bis zu 40 W möglich. Somit können Langzeitmessungen durchgeführt werden, ohne dass ein PC notwendig ist.

Messboard Auf dem Messboard werden die zu untersuchenden Komponenten mit den Beschichtungen aufgebaut. Es besteht aus vier Quadranten, welche getrennt und unabhängig voneinander gesteuert werden können. Im Standardlayout können SMD (CR2512 Widerstand, D²PAK Leistungswiderstand) sowie THT (MOSFET TO-247 Gehäuse) montiert werden. Somit können unterschiedlich große Komponenten betrachtet werden. Das Layout lässt ausreichend Platz für die PCM Beschichtung in unterschiedlichen Applikationsvarianten. Das Board kann sowohl per Sandwich auf das Controllerboard gesteckt als auch mittels Kabel verbunden werden. Bei Letzterem muss jedoch die Stromversorgung über eine dedizierte Leitung angeschlossen werden.

Benutzersoftware Die Steuersoftware (Abbildung 3.7) für das Controllerboard wurde mit Python 3.6, Qt5, pyserial sowie der Bibliothek libUSB umgesetzt. Hierbei kann das Board per USB gesteuert werden oder es können mit der Software Konfigurationsdateien für die SD Karte erstellt

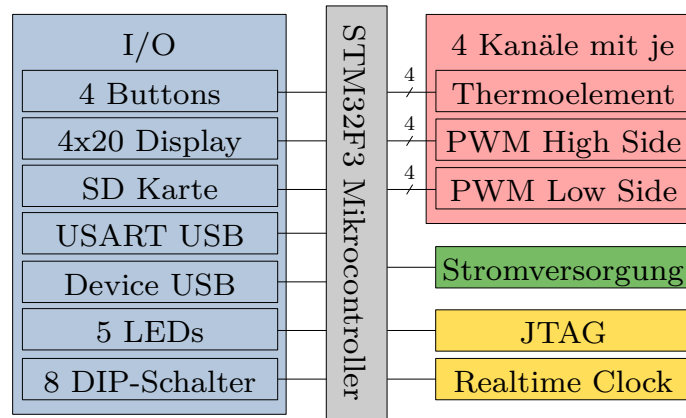


Abbildung 3.5.: Schema des Technologiedemonstrators

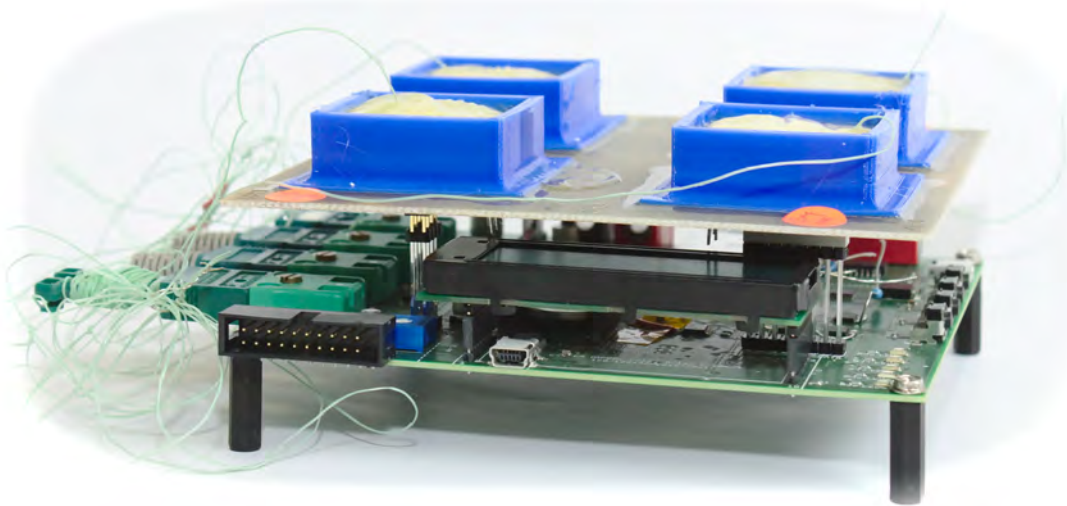


Abbildung 3.6.: Technologiedemonstrator mit Controllerboard (unten) und Messboard (oben).

werden. Die Software ist plattformunabhängig und kann somit auf allen gängigen Betriebssystemen eingesetzt werden.

Neben der Steuerung des Systems werden auch die aktuellen Messwerte der vier Kanäle ausgegeben, sowohl als Zahlenwert als auch als Temperatur-Zeit-Verlaufs-Plot. Weiterhin kann die Systemzeit auf das Board übertragen werden, um die Echtzeituhr (RTC) zu setzen. Somit können spätere Messungen auch ohne PC in Realzeit geloggt werden. Hierfür ist das Controllerboard mit einer Knopfzelle (CR2032) versehen, welche die Echtzeituhr im Mikrocontroller mit Energie versorgt.

Für Messungen muss ein Thermoelement auf die zu belastende Komponente geklebt werden. Hierzu wird mit Polyimidklebeband (pro-Power KPT-238) eine isolierende Schicht zwischen Thermoelement und Komponente aufgebracht. Dieses ist thermisch stabil ($T_{max} = 280^{\circ}\text{C}$) und hält somit den Anforderungen stand. Zugleich ist es dünn ($d = 25\text{ }\mu\text{m}$) und liefert so einen geringen thermischen Widerstand ($R_{th} = 2,083 \cdot 10^{-4}\text{ K W}^{-1}$), um die Messung möglichst wenig zu verfälschen. Gemessen wird bei einem CR2512 Chipwiderstand die Temperatur an der Keramik und beim TO-247 Gehäuse

3. Material und Methoden

Bauform	Temperaturbereich °C	P_{max} W	\dot{q} $W\,cm^{-2}$	Technologie
CR2512	60, 80, 120	1.5	7.5	Dickschicht-Widerstand
TO-247	120, 160	20	20	Silizium (Si), Siliziumkarbid (SiC)
TO-263 (D ² PAK)	80, 120	20	55	Dickschicht-Widerstand

Tabelle 3.4.: Bauformen der Komponenten für den Technologiedemonstrator.



Abbildungung 3.7.: Benutzersoftware für die Steuerung des Technologiedemonstrators.

am Kühlfahnenanschluss ($R_{th,jc} = 1.5\,K\,W^{-1}$), welcher thermisch direkt mit dem Substrat des Chips verbunden ist.

Kalorimetrische Messungen

Für eine exakte Bestimmung der Schmelzenthalpie sowie der spezifischen Wärmekapazität wird ein Differenzkalorimeter *Mettler Toledo DSC823e* verwendet. Diese Standardmessgeräte arbeiten nach einem Differenzverfahren mit einem kalibriertem Referenzobjekt und einem zu untersuchenden Messobjekt [75]. Dazu wird das zu untersuchende Material in einen verkapselten Aluminiumtiegel gegeben. Übliche Massen sind hier $15\,\mu g$ bis $20\,\mu g$, womit die hiermit getätigten Messungen Aussagen über sehr kleine Massen zulassen.

Der Messtiegel wird hermetisch versiegelt und auf eine beheizbare Plattform mit integrierten Temperatursensoren gegeben. Man unterscheidet beim Messverfahren zwischen *dynamischer Wärmestromdifferenzkalorimetrie* und *dynamischer Leistungsdifferenzkalorimetrie*. Im ersten Fall wird auf Grund der Temperaturdifferenz in beiden Messtiegeln bei konstanter Heizleistung auf den Wärmestrom bzw. die Wärmestromdifferenz der Tiegel geschlussfolgert. Im zweiten Fall wird versucht, die Temperatur in beiden Tiegeln gleich zu halten und die dafür notwendige Heizleistungsdifferenz ermittelt [76].

Gemessen wird der Wärmestrom bzw. die Heizleistung, angegeben in mW über der Temperatur oder Zeit. Ausgewertet wird im Anschluss die Leistung über der Temperatur. Ein wichtiger Parameter für die Charakterisierung der Materialien ist hierbei die Heizrate. Je nach Gerät kann diese zwischen

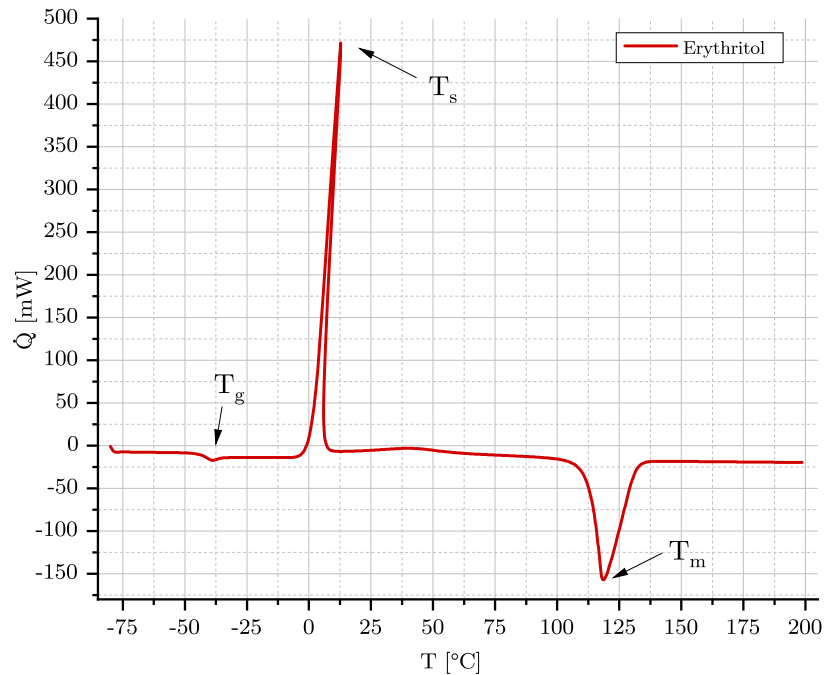


Abbildung 3.8.: DSC Messung von Erythritol. Der negative Peak kennzeichnet die aufgenommene Leistung beim Schmelzen, der positive Peak die wieder abgegebene Leistung beim Kristallisieren. $m = 18.57 \text{ mg}$, Heizrate 1 K s^{-1}

$5 \times 10^{-6} \text{ K s}^{-1}$ bis zu $5 \times 10^5 \text{ K s}^{-1}$ betragen. Für die in dieser Arbeit untersuchten Materialien wurden hierbei 3 Heizraten verwendet: 0.1 K s^{-1} , 0.3 K s^{-1} und 1 K s^{-1} . Für die Messungen wurden Proben im Bereich von 5 mg bis 20 mg verwendet.

Mit diesem Standardmessverfahren können die Glasübergangstemperatur T_g , die Schmelzenthalpie Δh_{fus} , der Schmelzpunkt T_m sowie die spezifische Wärmekapazität c_p bestimmt werden.

Ein Beispiel für eine solche Kurve ist die Messung von Erythritol in Abbildung 3.8. Man erkennt die von der Probe aufgenommene Leistung (negativ) beim Schmelzen sowie die abgegebene Leistung (positiv) beim Kristallisieren. Die Umrechnung in die Enthalpiedifferenz erfolgt durch Einberechnung der Probenmasse und Bildung des Integrals über Onset und Offset Temperatur bzw. über dessen Basislinie. Weiterhin ist bei etwa -40°C der Glasübergang zu erkennen.

Neben der Bestimmung der initialen Daten der Materialien wurden ebenfalls Langzeituntersuchungen einiger Materialien durchgeführt. Hierbei soll der zeitliche Verlauf unter zyklischer Belastung (Schmelzen/Kristallisieren) untersucht werden, da die Untersuchung ähnlicher Materialien eine Degeneration von Δh_{fus} zeigt [77, 78].

Kristallkinetik und Keimbildung

Bedingt durch die Anwendung in elektronischen Systemen muss sich die wärmespeichernde Beschichtung nach dem Schmelzvorgang mit den gegebenen Umgebungsparametern schnell regenerieren, um für den folgenden Arbeitszyklus bereit zu sein. Hierbei spielen sowohl die Keimbildungsrate, also die Anzahl der sich bildenden Kristalle pro Zeit, als auch die Kristallwachstumsgeschwindigkeit $v_{crystal}$ eine entscheidende Rolle.

Die Kristallwachstumsrate unterliegt hierbei mehreren Faktoren wie Reinheitsgrad des Ausgangsmaterials, Störpartikel im Volumen (Verunreinigung der Proben) sowie der Temperatur. Diese Faktoren

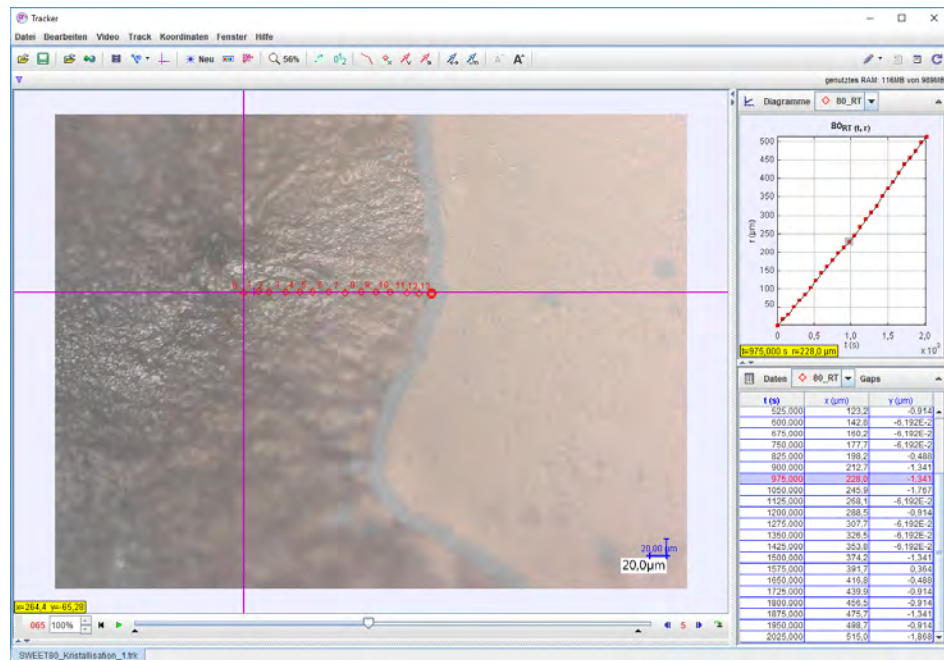


Abbildung 3.9.: Tracker Anwendungsfenster mit geladener Videodatei, Kalibriermaßstab und Messwerten.

beeinflussen die Ausbildung von Kristallkeimen.

Hingegen ist die Kristallwachstumsgeschwindigkeit hauptsächlich von der Viskosität und somit von der Temperatur abhängig [58, Kap. 7]. Um diese zu bestimmen, wurden die Materialien eingeschmolzen, auf einen Objektträger aus Borsilikat-3.3-Glas gegeben und mittels Heizplatte und Lüfter isotherm gehalten. Die Temperatur wurde hierbei mit einem Typ K Thermoelement gemessen, welches auf der Oberseite des Objektträgers in einem geringen Abstand von wenigen Millimetern von der Schmelze befestigt wurde. Diese Konstruktion wurde unter ein Digitalmikroskop (Keyence VHX-6000, Objektiv VH-Z100R 100x-1000x) montiert, mit welchem die Messungen durchgeführt wurden. Nach der vollständigen Schmelze der Materialien wurde ein Kristallkeim geimpft und das Wachstum von dieser Keimzelle aus unter dem Mikroskop bei 100x Vergrößerung als Video (1600x1200 Pixel bei 15 Bildern pro Sekunde) aufgezeichnet. Die Auswertung der Videos wurde mit der Software *Tracker* 5.0.6 [79] (Abbildung 3.9) durchgeführt. Die Kalibrierung der Videos in Tracker wurde mit einem Referenzbild des Mikroskops mit eingezeichneter Skala durchgeführt. Die Auswertung und Statistik erfolgt in Microsoft Excel 2016.

Wärmeleitfähigkeiten

Für die Verteilung der Wärme im PCM bzw. Kompositwerkstoff (PCC) ist ein hoher Wärmeleitwert λ notwendig, da, um das gesamte PCM Reservoir anzusprechen, die Temperatur des gesamten Volumens möglichst schnell isotherm den Schmelzpunkt erreichen sollte. Da die Wärmequelle auf einem elektronischen Bauteil meistens nur eine sehr kleine Wärmetransferfläche zum PCM bietet, muss diese schnell gespreizt werden, um zum einen die Wärmemenge schnell von der Komponente abzuführen und zum anderen gleichmäßig im PCM zu verteilen.

Die Messung der Wärmeleitfähigkeit erfolgt auf einem statischen Messstand für *TIM* Proben². Dieser

²Der Messplatz wurde freundlicherweise durch die Firma Siemens CT in Berlin zur Verfügung gestellt.

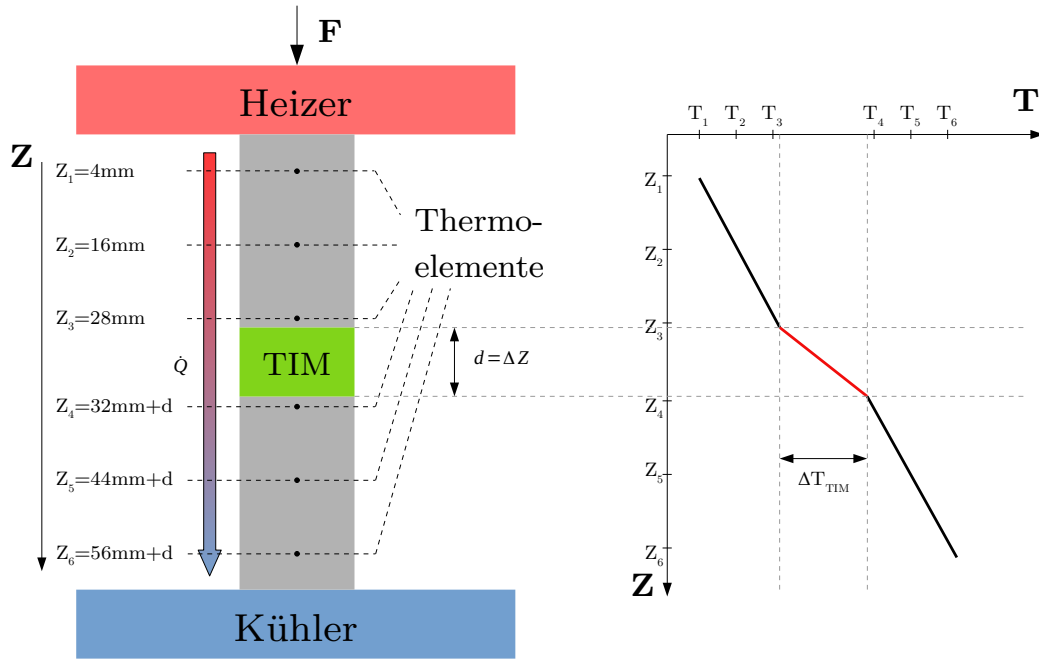


Abbildung 3.10.: Schematischer Aufbau des Messstandes für TIM Messungen.

arbeitet nach der Steady-State-Methode gemäß ASTM D5470. Hierbei wird ein Prüfobjekt im festen Zustand mit einem definierten Druck zwischen zwei mit Thermoelementen versehenen Aluminiumblöcken eingespannt. Abbildung 3.10 zeigt dieses Prinzip. Der untere Aluminiumblock wird dabei gekühlt, der obere Block kann beheizt werden. Es stellt sich nach dem Einstellen einer festen Temperatur (Normvorgabe: 50°C) ein Temperaturgradient ein, welcher nach einer kurzen Einschwingphase als stationär angesehen werden kann. Dieser Gradient wird nun über die Thermoelemente gemessen, es stellen sich zwei Knicke im Temperatur-Weg-Diagramm (Abbildung 3.10 rechts, rote Linie) ein. Über den thermischen Widerstand R_{th} kann nun bei bekannter Geometrie des Probenkörpers mit der Grundfläche A der Wärmeleitwert λ_{TIM} berechnet werden (Gleichungen (3.6) bis (3.9)).

$$R_{th} = \frac{\Delta Z}{\lambda \cdot A} \quad (3.6)$$

$$\dot{Q} = \frac{\Delta T}{R_{th}} \quad (3.7)$$

$$R_{th,TIM} = \frac{\Delta T_{TIM}}{\dot{Q}} \quad (3.8)$$

$$\lambda_{TIM} = \frac{\Delta Z}{A \cdot R_{th,TIM}} \quad (3.9)$$

Um Kontaktierungsfehler zwischen Prüfkörper und Aluminiumblöcken zu reduzieren, werden je Messung drei Prüfkörper mit einer Breite und Länge von 20 mm und je einer Höhe von 1.5 mm, 3 mm und 4.5 mm aus demselben Material benötigt. Die Probenkörper werden hierbei über Gussformen aus einem flexiblen Thermoplast (TPC) hergestellt. Die Materialien werden dazu eingeschmolzen und in flüssiger Phase in die Gussformen gefüllt. Im Anschluss werden die Kontaktflächen zu den Messkörpern geschliffen, um eine ebene Grundfläche zu erhalten.

Die mit diesem Aufbau erstellten Messwerte sollen einen Vergleich der Materialien untereinander

darstellen. Da es alternative Messmethoden für die Bestimmung von λ gibt, kann der Zahlenwert von denen aus vergleichender Literatur abweichen. Voruntersuchungen zeigten jedoch zumindest für die Zuckeralkohole vergleichbare Messwerte.

Viskosität

Die Applikation der wärmespeichernden Beschichtung soll idealerweise mittels Standardverfahren möglich sein. Da sich im geschmolzenen Zustand die Materialien einfach auf einer Oberfläche oder in einem eingedämmten Volumen verteilen lassen, eignen sich sowohl Jetter als auch Dispenser-automaten für das Auftragen. Hierbei spielt die Viskosität der Materialien eine wichtige Rolle. Ist die Schmelze zu niedrigviskos, kann sie aus der Dosiernadel tropfen. Ist sie zu hochviskos, lässt sich das Material nicht durch eine schmale Jetter- oder Dispenserdüse drücken. Übliche Werte für Applikationen im Elektronikumfeld liegen bei 1000 mPa s.

Die Viskosität ist für die betrachteten Materialien temperaturabhängig und steigt mit sinkender Temperatur. Für die Bestimmung der dynamischen Viskosität wird ein beheizbares Rheometer *Anton Paar MCR302* mit einer Temperiereinheit *P-PTD 200/AIR* verwendet. Die Messung der Viskosität der Materialien beginnt bei einer Temperatur von 40 K oberhalb des Schmelzpunktes und wird pro Temperaturschritt um 10 K abgesenkt, bis die Probe zu kristallisieren beginnt. Pro Temperaturschritt werden 25 Messwerte aufgenommen und daraus ein Mittelwert bestimmt. Gemessen wird mit einer Platte-Platte Konfiguration mit einer Rotationsplatte mit einem Durchmesser von 25 mm (PP25/TG) und einer Scherrate von 10 s^{-1} .

3.4. Additive

Literaturwerte für die Wärmeleitfähigkeit der untersuchten Materialien zeigen, dass diese im Ausgangszustand schwerlich in der Lage sind, sowohl die Wärme im Volumen zu spreizen als auch mit akzeptabler Geschwindigkeit überschüssige Wärme an die Umgebung abzuführen. Mit Werten von $\lambda \approx 0.7 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ eignen sie sich zwar besser als Luft ($\lambda = 0.0262 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), sind jedoch von denen von Metallen oder Keramiken weit entfernt. Daher werden den Materialien und Mischungen Additive in Pulverform hinzugefügt mit dem Ziel, die Wärmeleitfähigkeit des Kompositmaterials zu verbessern.

Problematisch ist hierbei die Verteilung der Partikel innerhalb des PCMs in der flüssigen Phase. Auf Grund des Gewichtes bewegen sich diese im PCM Volumen in Richtung Schwerkraft, wodurch sich eine ungleichmäßige Verteilung ergibt. Somit wird die Wärme ebenfalls ungleichmäßig im Volumen verteilt. Es ist daher notwendig, für eine Stabilisierung der Partikel Sorge zu tragen. Es bieten sich hierbei entweder eine Funktionalisierung der Additive oder eine Anpassung der Viskosität der flüssigen Phase des PCMs an.

3.4.1. Wärmeleitadditive

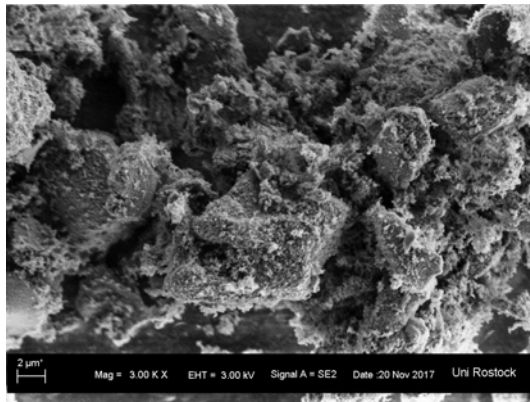
Das Konzept sieht die Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit des Kompositmaterials durch Hinzufügen von Partikeln mit sehr hoher Wärmeleitfähigkeit ($\lambda \geq 40 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) vor. Hierbei werden die Additive durch Einmengen in die flüssige Phase in das PCM gegeben. Dort sollen sie eine thermisch leitfähige Matrix aufbauen, über welche die Wärme von der Quelle zum PCM bzw. dessen Umgebung

transportiert werden soll.

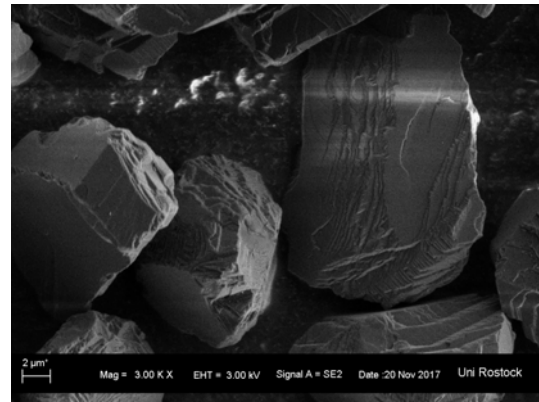
In Tabelle A.2 ist eine Übersicht der betrachteten Additive gegeben. Die Materialien liegen in der Rohform als Pulver vor. Die Partikelgröße ist durch eine spätere Anwendung des Kompositmaterials mittels Jetter/Dispenser auf einen Durchmesser von $d \leq 100 \mu\text{m}$ begrenzt. Sind die Partikel zu groß, kann es zu einer Verstopfung der Düse führen. Weiterhin sollten die Partikel eine Mindestgröße besitzen, um eine effektive Wärmeleitung umsetzen zu können. Es gilt hierbei ein Optimum zwischen diesen Parametern zu finden, wobei sich Werte im Bereich $10 \leq d \leq 40 \mu\text{m}$ als praktikabel erwiesen haben. Neben der Partikelgröße ist auch die Form relevant. Der Hintergrund ist, dass sich eine wärmeleitende Matrix nur dann ausbilden kann, wenn alle Partikel einen direkten Kontakt zueinander besitzen. Andernfalls ist der Wärmewiderstand des sich zwischen den Partikeln befindenden PCMs höher. Abbildung 3.12 beschreibt dieses Problem. Die Wärme wird vom IC beginnend an das PCM abgegeben. Vereinfacht wird von einer unidirektionalen Wärmeabgabe ausgegangen. Durch die Füllpartikel mit hohem Wärmeleitwert (=niedrigem Wärmewiderstand) bildet sich eine Reihenschaltung aus hohen und niedrigen Widerstandswerten aus, deren Gesamtwiderstand sich aus der Summe der Einzelwiderstände ergibt. Befindet sich auf einem solchen Pfad eine geringe Anzahl an wärmeleitfähigen Partikeln (rote Linie), so ist der Gesamtwiderstand von der Quelle zu den Senken PCM-Volumen bzw. Umgebung hoch. Befinden sich hingegen ausreichend Partikel auf einem Pfad, ist der Gesamtwiderstand niedriger, die Wärme kann sich schneller im PCM verteilen oder an die Umgebung abgeführt werden.

Neben der Verteilung im PCM ist auch die Form der Additive zu berücksichtigen. Bei sphärischen (=kugelförmigen) Partikeln wird eine leitfähige Matrix durch tangentielle Kontakte zwischen den Partikeln mit minimaler Kontaktfläche aufgebaut. Hier ist bei gleichgroßen Kugeln eine maximale Packungsdichte von 52,36 % (kubisch primitive Packung), 74,05 % (kubisch flächenzentrierte Packung) oder 68,02 % (kubisch raumzentrierte Packung) möglich. Da in realen Pulvern die Partikel jedoch oft nur mit standardverteilten Größen lieferbar sind, befinden sich sowohl größere als auch kleine Kügelchen im Pulver, so dass sich so eine theoretisch höhere Füllichte ergibt (vgl. Abbildung 3.11 (e)). Bei planaren Partikeln (Plättchen, Flakes) kann bei ideal planarer Anordnung der Partikel ein maximaler Füllgrad von nahezu 100 % erreicht werden, wobei kein PCM mehr im Komposit vorhanden wäre. Hier wäre die Wärmeleitung der Matrix optimal, da die Plättchen sowohl an den Flächen als auch an den Kanten die Wärme verteilen können. Jedoch ist häufig der Wärmeleitwert λ anisotrop, leitet also nicht in allen Ebenen identisch gut. Dies gilt beispielsweise für das hexagonale Bornitrid (vgl. Abbildung 3.11a, eigentlich α -hBN). Realistisch betrachtet ist jedoch auf Grund der Oberflächenspannung und Benetzbarkeit der Partikel ein Maximum um die 60% Füllgrad umsetzbar, da die Masse dann für die Applikation zu hochviskos wird bzw. in Abhängigkeit der Ausrichtung der Partikel Anisotrop auf Grund der Adhäsion der flüssigen Phase des PCMs an den Partikeln. Bei linearen bzw. tubischen Partikeln besteht eine maximale Anisotropie bezüglich der Wärmeleitung. Kohlenstoffnanoröhrchen (CNTs, vgl. Abbildung 3.11 (h)) zum Beispiel haben in ihrer Längsachse einen Wärmeleitwert bis zu $3000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, in der Querachse lediglich $10 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bis $110 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [80].

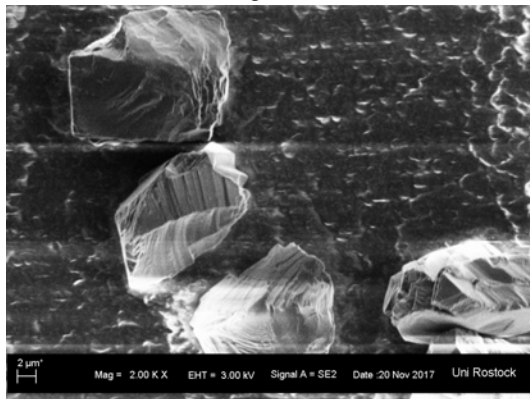
3. Material und Methoden



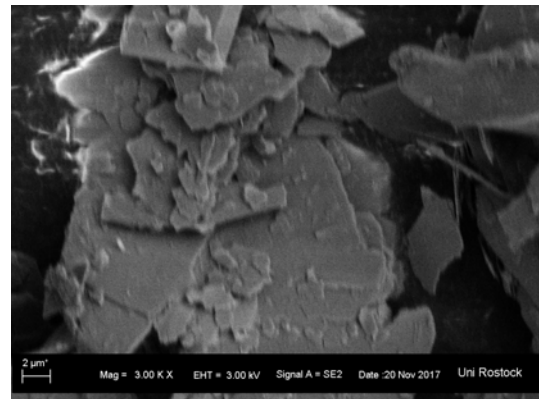
(a) hexagonales Bornitrid



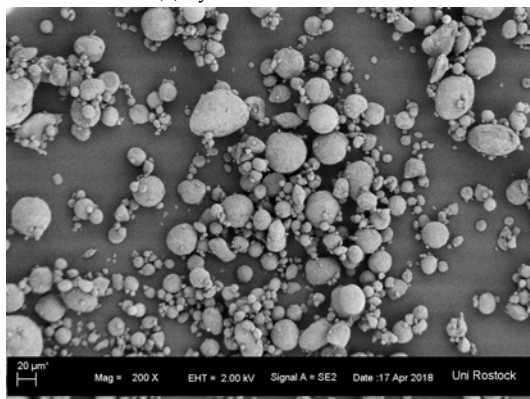
(b) kubisches Bornitrid



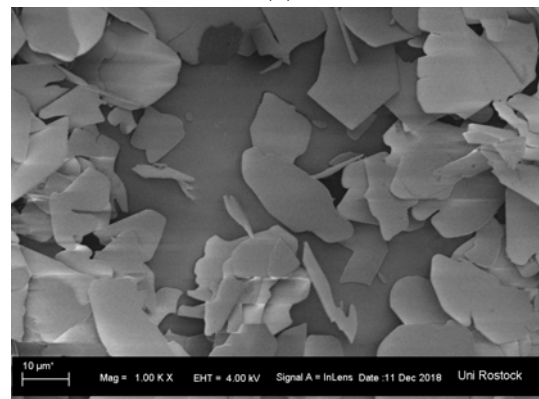
(c) synthetische Diamanten



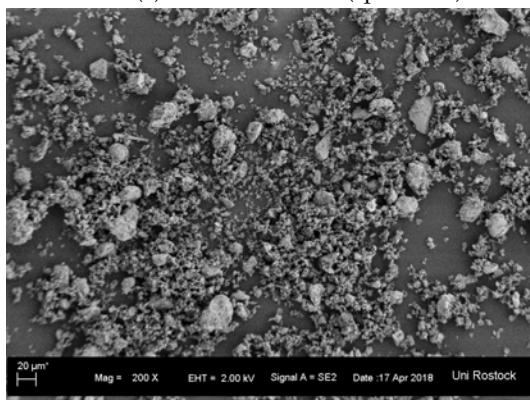
(d) Talk



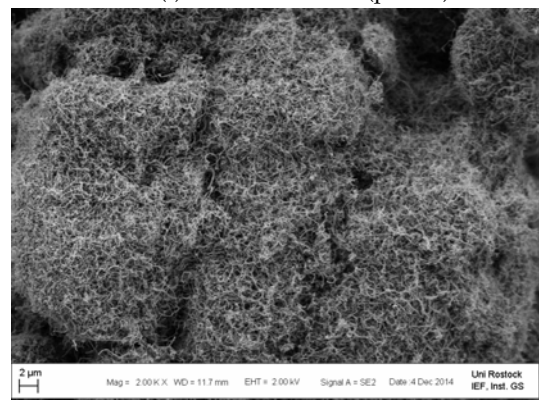
(e) Aluminiumoxid (sphärisch)



(f) Aluminiumoxid (planar)



(g) Aluminiumnitrid



(h) Multi Walled Carbon Nano Tube (MWCNT)

Abbildung 3.11.: Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen der betrachteten Additiv-Partikel.

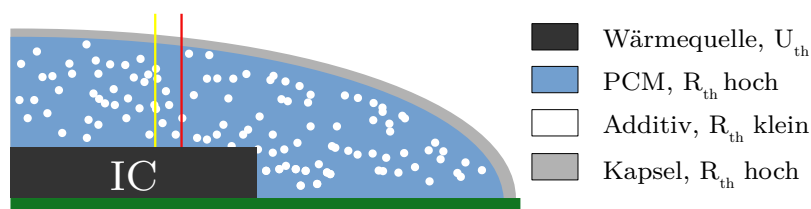


Abbildung 3.12.: Wärmewiderstand am Beispiel sphärischer Additivpartikel.

3.4.2. Rheologieadditive

Das Hinzufügen von Additiven zur Optimierung der Wärmeleitfähigkeit bringt ein Problem mit sich: Die Segmentierung der Partikel im geschmolzenen PCM, bedingt durch ihre höhere Dichte, in Richtung Schwerkraft. Die Viskosität der PCMs sinkt mit steigenden Temperaturen. Wird eine Grenztemperatur überschritten, sinken die Partikel in Richtung Schwerkraftvektor ab. Durch das Absinken steigt zwar die Partikeldichte der Wärmeleitpartikel im Komposit an dieser Stelle, verdünnt sich zugleich aber an der gegenüberliegenden Seite. Es ist daher notwendig die Viskosität der Kompositen zusätzlich so anzupassen, dass die Segmentierung der Partikel auch im Bereich der maximalen Temperaturen verhindert wird. Untersucht wurden hierfür flüssige wie pulverförmige Komponenten.

Flüssige Additive

Primär für den Einsatz in Lacken und Farben entwickelt, werden flüssige Rheologieadditive eingesetzt, um das Absetzen der Farbpartikel in Lacken und Dispersionsfarben zu verhindern und gleichzeitig die Farbe streich-/rollfähig zu halten. Hierzu werden maximal 10 vol% Additiv hinzugefügt. Hierbei spielt die chemische Polarität der Materialien eine wichtige Rolle. Untersucht wurden Lösungen modifizierter Harnstoffe. Diese bauen innerhalb des PCMs im geschmolzenen Zustands eine dreidimensionale Struktur auf und bilden so eine Matrix zur Stabilisierung von Partikeln im flüssigen Medium. Untersucht wurden verschiedene Produkte der Firma BYK, wie Tabelle 3.5 zeigt. Die Additive wurden dazu in das geschmolzene PCM bei Temperaturen von $>130\text{ }^{\circ}\text{C}$ gemischt und etwa eine Minute verrührt.

Pulverförmige Additive

Pulverförmige Additive arbeiten nach dem Prinzip der Adsorption, welche über die Adhäsion die Materialien an ihrer Oberfläche binden und somit die benötigten Scherkräfte hinaufsetzen. Der Füllgrad der Partikel liegt bei $> 10\text{ wt\%}$ bezogen auf das PCM. Die Materialien besitzen oft Mikrostrukturen oder Nanostrukturen, womit eine sehr hohe innere Oberfläche bei geringem Volumen erzielt wird. Für die Anpassung der Viskosität der PCMs wurden die in Tabelle 3.6 gelisteten Materialien untersucht.

Name	Wirkstoff	Träger	Füllgrad	T_{max}
BYK-7410 ET	mod. Harnstoff	Amidether	13%	$146\text{ }^{\circ}\text{C}$
BYK-7411 ES	mod. Harnstoff	Amidester	13%	$118\text{ }^{\circ}\text{C}$
BYK-7420 ES	mod. Harnstoff	Amidester	13%	$>120\text{ }^{\circ}\text{C}$
BYK ANTI-TERRA 250	Lsg. eines Alkylolammoniums Salzes	-	13%	$<100\text{ }^{\circ}\text{C}$

Tabelle 3.5.: Betrachtete flüssige Rheologieadditive.

Name	Material	Füllgrad wt%	BET $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
BYK GARAMITE 3705	organophiles Schichtsilikat	3-7	-
BYK TIXOGEL MP250	organophiles Schichtsilikat	1-5	-
BYK CLAYTONE HY	organophiles Bentonit	1-3	400-600
Aerosil COK84	pyrogenes SiO_2 & Al_2O_3	1-6	155-215
Aerosil R202	pyrogenes SiO_2	1-6	155-215
Talk	Magnesiumsilikat	1-20	-

Tabelle 3.6.: Betrachtete pulverförmige Rheologieadditive.

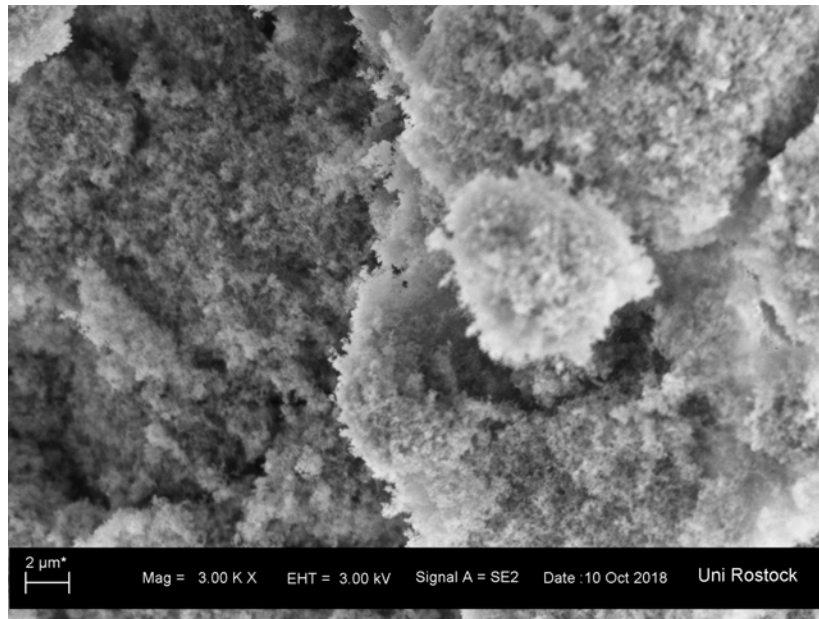


Abbildung 3.13.: REM Aufnahme (3000x) des Aerosil COK84. Man erkennt die Agglomerierung der Partikel sowie die Nanostrukturen der einzelnen Aggregate.

Schichtsilikate Siliziumverbindungen - beispielsweise als Siliziumoxid (SiO_2) oder als Magnesiumsilikat ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, Talk) - werden in der Chemiebranche oft als Viskositätsregulatoren für Flüssigkeiten, aber auch als mechanische Stabilisatoren für Kunststoffe oder Papier eingesetzt. Je nach Anwendungsfall haben sie Partikelgrößen $1 \mu\text{m} \leq d \leq 100 \mu\text{m}$ und je nach Herstellungsverfahren Plättchenformen mit geringer innerer Oberfläche (BET) oder poröse Agglomerate bzw. Hohlkörper mit sehr hoher innerer Oberfläche $>200 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ BET. *Aerosil COK84* ist ein Spezialfall eines Schichtsilikates. Dieses pyrogene Siliziumoxid wird mittels Brennerverfahren hergestellt. Hierzu wird Siliziumtetrachlorid SiCl_4 , Wasserstoff H_2 sowie Sauerstoff O_2 auf über 1500°C erhitzt. In der Brennkammer bilden sich zuerst die SiO Moleküle, welche sich zu Aggregaten und Agglomeraten zusammenfügen. Diese besitzen Durchmesser von $5 \text{nm} \leq d \leq 50 \text{nm}$, gelten daher als Nanomaterialien. Abbildung 3.13 zeigt eine REM Aufnahme der Agglomerate in 3000-facher Vergrößerung.

Bentonit Eine weitere offenporige Struktur ist Bentonit. Dieses natürliche Mineral ist eine Tonmischung mit einem Montmorillonitanteil von mindestens 50%. Es entsteht aus verwitterter Vulkanasche. Es hat die Eigenschaft große Wassermengen zu binden und besitzt eine sehr hohe Quellfähigkeit. Dies ist bedingt durch seine innere Oberfläche von $400 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ bis $600 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ BET.

3.5. Zuverlässigkeit

Neben den Materialparametern ist es für eine reale Anwendung einer Beschichtung wichtig, dass diese für die gesamte Laufzeit der Elektronik ihre Funktion beibehält. Unter dem Oberbegriff Zuverlässigkeit werden hierbei Untersuchungen bezeichnet, welche ein beschleunigtes Altern der Elektronik simulieren, um die reale Laufzeit abzubilden. Diese Untersuchungen werden ebenfalls für die Beschichtungen durchgeführt.

3.5.1. Hygroskopiemessung

Die Feuchtaufnahme (Hygroskopie) bezeichnet das Vermögen eines Materials, Feuchte aus der umgebenden Atmosphäre aufzunehmen. Die maximale Menge an aufgenommener Feuchtigkeit (Wasser) ist durch die Sättigung der entstehenden Lösung begrenzt. Der Wassergehalt der Lösung wird für jedes adsorptionsfähige Material durch die Sorptionsisotherme definiert. Diese definiert einen Gleichgewichtszustand zwischen Adsorption und Desorption. Sie ist von der Temperatur und der Zeit abhängig.

Für elektronische Systeme gibt es verschiedene Testnormen für die Zuverlässigkeitsuntersuchungen unter verschiedenen Umweltbedingungen. Diese sind normiert in der IEC 60068-2-X Serie und umfassen unter anderem auch Klimatest [81]. Eine Standarduntersuchung ist die Lagerung in definierter Klimaumgebung *kalte Feuchte* (25 °C/97% rel. Feuchte), *warme Feuchte* (40 °C/93% rel. Feuchte), *heiße Feuchte* (80 °C/85% rel. Feuchte). Unter Berücksichtigung der Schmelzpunkte einiger betrachteter PCMs wurde der *warme Feuchte* Test nach IEC-60068-2-78 Norm [81] durchgeführt, um die Hygroskopie der Materialien zu betrachten. Dazu wurden einige Gramm jedes PCMs in ein Becherglas gegeben und die Probe für 24 Stunden in einer Klimakammer (CTS Umweltsimulation C40-60) bei 40 °C und 93% relativer Luftfeuchte gelagert. Die Auswertung erfolgt gravimetrisch durch Wiegen der Proben mittels Feinwaage (Modell: Mettler Toledo AT260, d=0.01 mg) vor und nach der Belastung. Es wurden hierbei sowohl die Reinstoffe als auch die eutektischen Mischungen untersucht.

3.5.2. Oberflächenisolation (SIR)

Weiterhin wurde der Einfluss des PCMs auf elektronische Leitungen untersucht. Es wurde dazu ein Oberflächenisolationstest (engl. *surface insulation resistance, SIR*) der PCMs durchgeführt. Bei diesem Test wird auf in Kammstrukturen aufgebrachte Leiterzüge ein Testmaterial aufgebracht und diese anschließend unter Klimabelastung mit einer Prüfspannung beaufschlagt. Die Testplatinen dafür wurden nach IPC-B-24 Norm (400-200 Kämme) (Abbildung 3.14) beschafft und in einer Klimakammer gemäß IPC-TM-650 2.6.3.3B unter *kalter Feuchte* (40 °C/93% rel. Feuchte) für 168 Stunden (7 Tage) bei einer Bias-Gleichspannung von ± 5 V gelagert. Weiterhin wurden Proben in einer modifizierten *warmen Feuchte* (50 °C/70% rel. Feuchte) untersucht. Diese wurden mit einer Bias-Gleichspannung von ± 50 V beaufschlagt. Gemessen wurde der Oberflächenwiderstand mit einem Megaohmmeter (Gen 3 Systems *AutoSIR*). Die Platinen wurden dazu in ein Rack gesteckt, welches mit dem Messgerät über isolierte Leitungen verbunden ist. Das Rack wurde in die Klimakammer (CTS C40-60) eingebracht und die Messung durchgeführt.

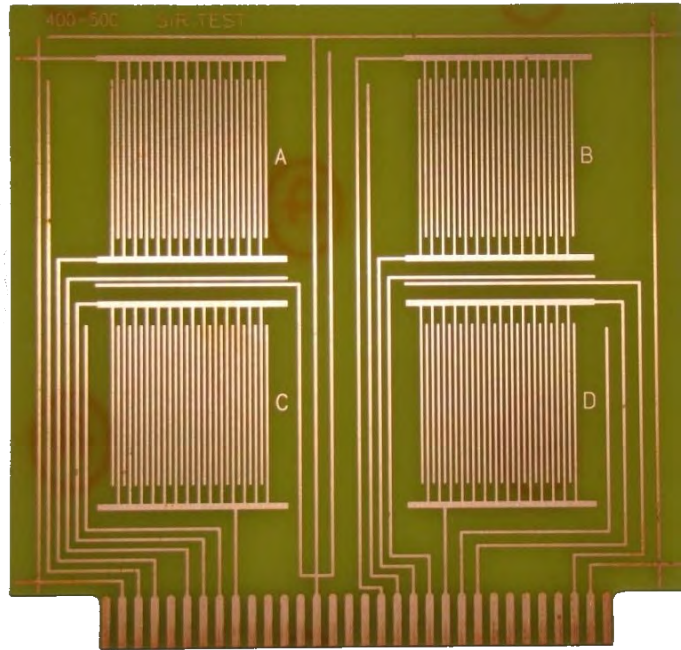


Abbildung 3.14.: SIR Platine nach IPC-B-24 Norm mit 400-500 Kämmen.

3.5.3. Temperaturwechseltest/Verdunstung

Liegt ein Material in flüssigem Aggregatzustand vor, werden immer einige Teilchen in den gasförmigen Zustand übergehen. Somit wird kontinuierlich Material einer Probe an seine Umgebung abgegeben, sollte es nicht gekapselt sein. Um zu erkennen, wie flüchtig die Materialien sind, aber auch um das zyklische Verhalten von Schmelzen und Kristallisieren zu untersuchen, wurden einige PCMs sowie Mischungen im Temperaturschockschrank (TSS) gelagert und einem Temperaturwechseltest (TWT) unterzogen.

Die Proben wurden dazu in ein Becher aus Silikon gegeben, da Becher aus Glas (Borosilikat 3.3) den Temperaturschock unter mechanischem Druck nicht standgehalten haben. Die Proben wurden mit einer Masse von $m = 10\text{ g}$ in ein Becher gegeben und anschließend im TSS für 30 min auf 180 °C erhitzt und anschließend für 30 min auf 10 °C abgekühlt. Es wurden 100 und 200 Zyklen Belastung untersucht. Hierbei wurden sowohl Proben ohne Abdeckung untersucht als auch Proben, welche mit einer dünnen Schicht Silikon abgedeckt wurden. Anschließend wurde gravimetrisch der Masseverlust bestimmt. Die Proben besitzen hierbei einen unterschiedlichen Schmelzpunkt womit ein unterschiedliches ΔT zwischen T_m und T_{amb} besteht. Somit kann bei einer Messung ein Unterschied bzgl. der homologen Temperatur betrachtet werden.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Auswertung und Verifizierung der Simulation

4.1.1. Ofenmessungen

Nach der Simulation aller Kombinationen der organischen PCMs (vgl. Tabelle A.4) wurden die Materialien hergestellt und untersucht. Hierzu wurden die Materialien nach Gewichtsanteilen in Pulverform zusammengemischt und auf etwa 10 K oberhalb des Schmelzpunktes der höherschmelzenden Komponente erhitzt, um eine vollständige Schmelze beider Komponenten zu erhalten. Die Schmelze wurde anschließend durch Rühren mindestens eine Minute vermengt, um den Konzentrationsausgleich zu beschleunigen. Im Anschluss wurde die Schmelze in einer Silikonform in kleine Formen gegossen. Die so erstellten Halbkugeln wurden anschließend in einer Mühle mit Edelmahlwerk zerkleinert und in Pulverform abgefüllt. Die Auswahl der Materialkombinationen erfolgte auf Grundlage des eutektischen Schmelzbereiches sowie der maximalen Volumenschmelzenthalpie $\Delta h_{fus,vol}$ für diesen Temperaturbereich. Wie Tabelle 4.1 zeigt, ist Erythritol für die niedrigeren Temperaturbereiche um 80 °C sowie 120 °C eine der Hauptkomponenten.

Zur Verifikation der Schmelzpunkte wurden sowohl Ofenmessungen (T-History) als auch DSC Messungen durchgeführt. Die Ofenkurven wurden mit $m = 1.5$ g durchgeführt. Die Kurven sind in Abbildung 4.1 dargestellt. Die Proben wurden alle mit identischen Heizrate von 13 K s^{-1} und aktivierter Umluft (Konvektion) gemessen (siehe Abbildung A.1), jedoch nicht alle im selben Messlauf. Daher variieren die Ausgangstemperaturen um einige Kelvin in Abhängigkeit der Raumtemperatur. Die Breite des entstehenden Schmelzplateaus kann als Indikator für die Schmelzenthalpie gewertet werden. Jedoch können nur Materialien mit ähnlichen Schmelztemperaturen bei identischer Probenmasse verglichen werden. Durch das ΔT zwischen Schmelzpunkt T_m und T_{amb} wird mehr thermische Energie der Probe hinzugefügt, wodurch die Masse schneller durchschmilzt. Die zugehörigen

Name	Komponente A	Komponente B	χ_A	χ_B	$T_{m,sim}$ °C	$T_{m,meas}$ °C
PCM60-A	Paraffin	–	1	–	61	61
PCM60-B	Palmitinsäure	–	1	–	62	62
PCM80-A	Erythritol	Xylitol	0,24	0,71	84,8	81
PCM80-B	Erythritol	Trimetylolethan	0,33	0,66	89,3	80
PCM80-C	Acetamid	–	1	–	80	80
PCM120-A	Erythritol	–	1	–	118	118
PCM120-B	Erythritol	Myo-Inositol	0,93	0,07	117	110
PCM160-A	Dulcitol	Mannitol	0,30	0,70	156	156
PCM160-B	Mannitol	Myo-Inositol	0,83	0,17	161	158

Tabelle 4.1.: Erstellte Materialien

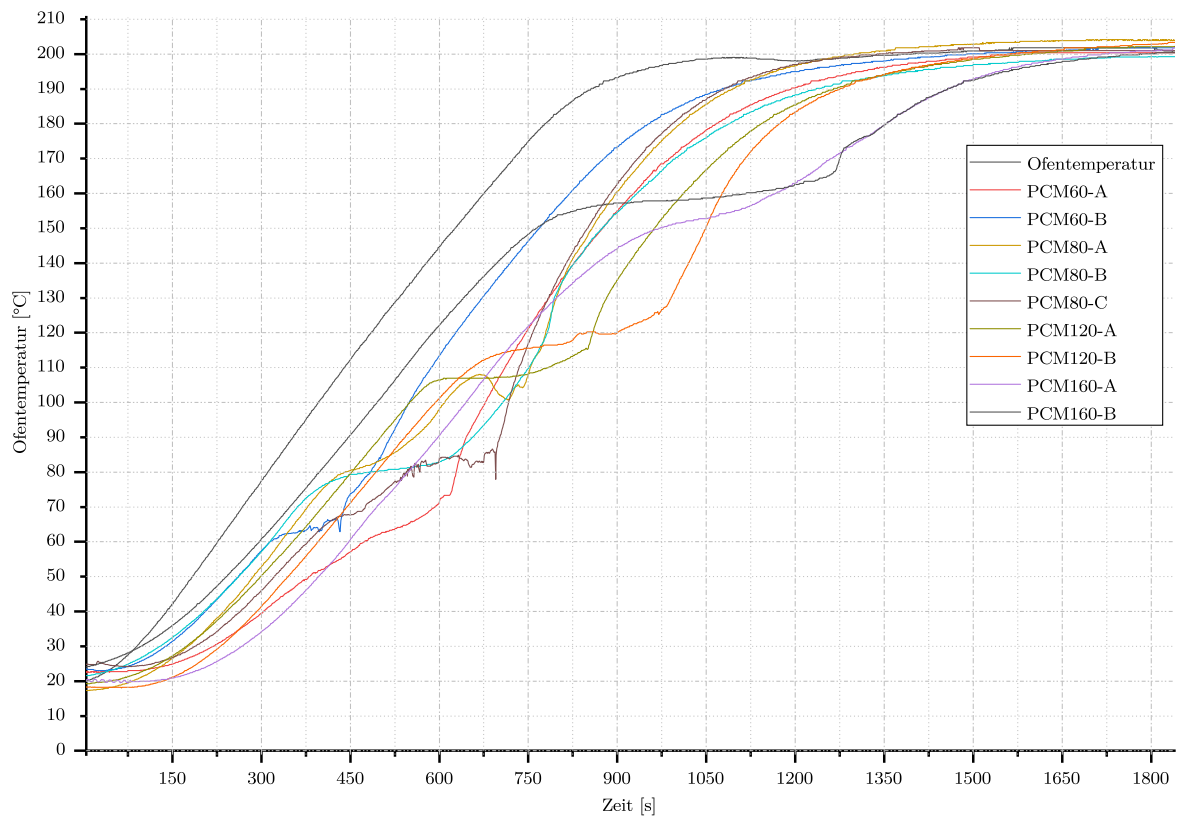


Abbildung 4.1.: Schmelzkurven der PCMs

Kristallisations-/Abkühlkurven sind in Abbildung 4.2 gezeigt. Das eingebettete Diagramm ist eine Ausschnittsvergrößerung. Kühlt die Masse ohne sofortige Kristallisation ab (vgl. PCM80-A in Abbildung 4.2), geht sie in einen amorphen Zustand über, es tritt keine Spontankristallisation mit exothermer Reaktion auf.

Bei einigen Materialien (z.B. PCM160-A/160-B/120-A/80-C) ist deutlich die exotherme Reaktion erkennbar, es kommt zu einer Überhitzung, welche jedoch niemals den Schmelzpunkt überschreitet. In einem solchen Fall würden die Kristalle nicht weiter wachsen können, der energetisch günstigere Zustand wird nicht erreicht. Der Temperaturunterschied zwischen Schmelzpunkt T_m und Kristallisationsbeginn T_s wird als Unterkühlung bezeichnet (siehe Abschnitt 2.2.2). Da die Proben während der Messung vollständig eingeschmolzen wurden, müssen zuerst Kristallkeime entstehen. In den Probengläsern ist die Grenzfläche zur Luft jene mit der höchsten Oberflächenenergie, wodurch sich hier die ersten Keime bilden. Von dort wachsen diese dann durch das Volumen bis die gesamte Masse kristallin ist. Im Anschluss kühlt die Probe wieder ab.

PCM60-A/B

Die niedrigschmelzenden PCMs werden als Reinstoffe betrachtet. Bei jeder Kurve (PCM60-A: rot; PCM60-B: blau) ist der Schmelzprozess erkennbar. Beide Materialien kristallisieren sofort bei Unterschreitung des Schmelzpunktes, somit ist $T_m = T_s$. Man erkennt einen Knick in der Abkühlkurve, welcher den Beginn der Kristallisation markiert. Das PCM ist daher direkt nach dem Erstarren wieder einsatzbereit.

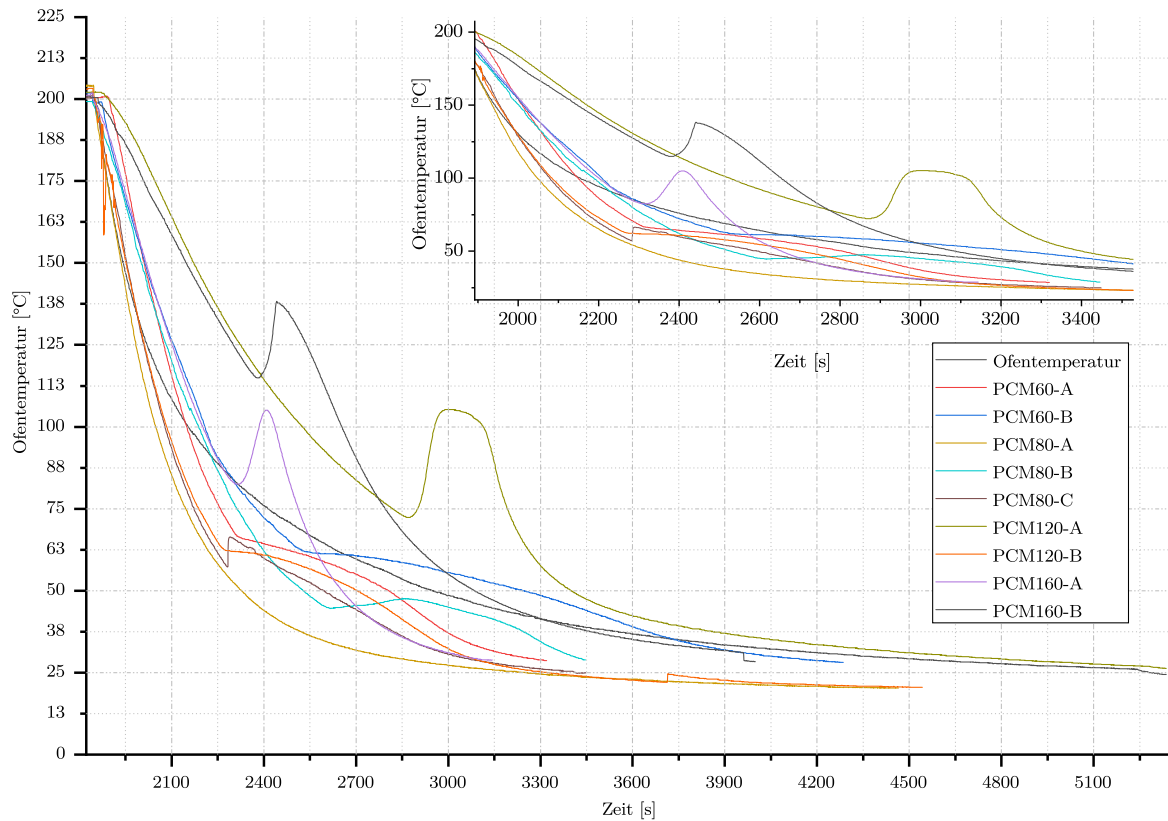


Abbildung 4.2.: Abkühlkurven der PCMs

PCM80-A Die Mischung PCM80-A besitzt neben dem Erythritol-Xylitol Eutektikum zusätzlich 5 Gewichtsprozent fein gemahlenes Pentaerythritol. Die Idee dahinter liegt in der Bereitstellung von Keimzellen in der Schmelze. Da Pentaerythritol einen Schmelzpunkt von 260°C besitzt und die Mischung beim Erstellen auf maximal 160°C erhitzt wird, bleiben die Partikel in der Mischung in Pulverform erhalten. Es ist ein Schmelzbereich von 80°C bis 103°C erkennbar, womit die Simulation bestätigt werden kann. Mischungen mit Xylitol als Bestandteil zeigen eine schwache Kristallkeimbildungsrate und niedrige Kristallwachstumsrate. Die Mischung geht beim Abkühlen in einen amorphen Zustand über, wodurch die Kristallbildung weiter verlangsamt wird. Daher ist auch in der Abkühlkurve kein erneuter exothermer Peak erkennbar.

PCM80-B Durch das Hinzufügen des TME kann der Schmelzpunkt der Mischung stark herabgesenkt werden. Da das TME einen hohen Aktivitätskoeffizienten γ besitzt, zeigt es im Phasendiagramm einen konvexen Kurvenverlauf mit starker Steigung. Der Unterschied zwischen dem simulierten und realen Schmelzpunkt $T_{m,sim} = 89^{\circ}\text{C}$ und $T_{m,meas} = 78^{\circ}\text{C}$ bis 84°C ergibt sich vermutlich aus leicht abweichenden Parametern für die Materialdatenbank (Tabelle A.3), da diese aus der Literatur entnommen wurden.

Weiterhin besitzt TME einen fest-fest Übergang bei $T_{tr} = 82^{\circ}\text{C}$. Die Kristallumwandlung in der festen Phase benötigt ebenfalls Wärmeenergie. Es wird vermutet, dass sich in der eutektische Mischung bei 80°C sowohl der Schmelzpunkt der Mischung befindet als auch eine Umkristallisation stattfindet.

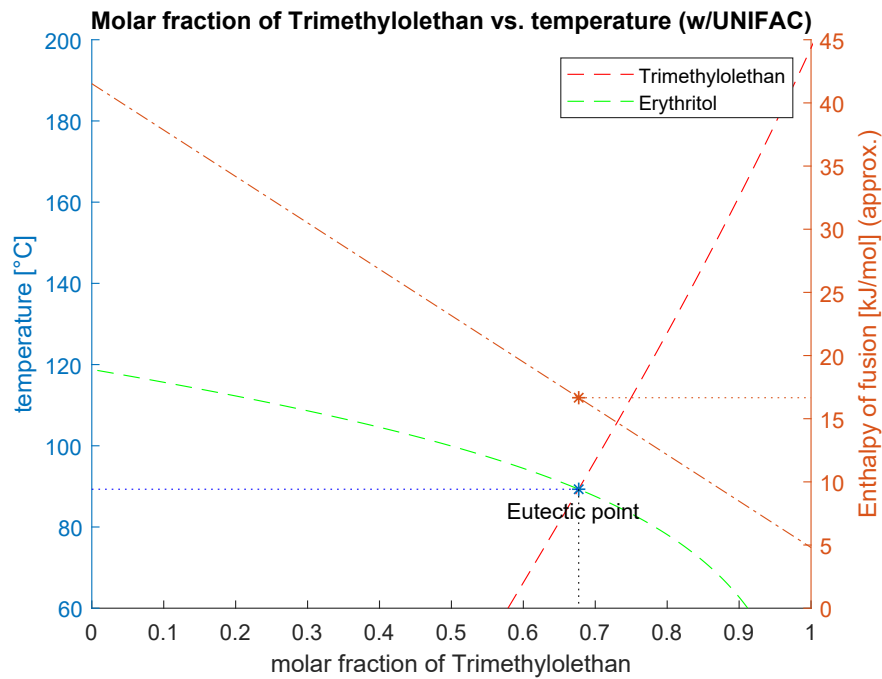


Abbildung 4.3.: Simulationsergebnis der Mischung Erythritol und TME.

Die Kristallisation besitzt eine Unterkühlung von $T_{sc} = 38^\circ\text{C}$ mit einer exothermen Reaktion, welches die Probe bei $T_s = 44^\circ\text{C}$ auf 48°C aufheizt.

PCM80-C Ähnlich der 60°C PCMs ist PCM80-C als Reinstoff Acetamid mit einer Schmelzenthalpie von $\Delta h_{fus} = 264 \text{ J g}^{-1}$ und Schmelzpunkt von 80°C gemäß Literatur geeignet. Sowohl die Schmelzkurve als auch die Abkühlkurve bestätigen diese Werte. Die Schmelztemperatur zeigt sich als breiter Bereich ab 67°C bis 85°C . Problematisch bei diesem Material ist der Tripelpunkt bei 353.33 K (80.18°C) [82], womit das Material direkt nach dem Schmelzen in seine Gasphase übergeht. Die Eignung als PCM ist daher schlecht, da das Material massiv gekapselt sein muss.

PCM120-A PCM120-A ist keine Mischung. Da jedoch der Schmelzpunkt von Erythritol mit 118°C (lit.) ideal für den 120°C Bereich ist und die Schmelzenthalpie mit 340 J g^{-1} sehr hoch ist, wurde der Reinstoff ebenfalls genutzt. Er hat ein deutliches Schmelzplateau im Bereich 105°C bis 115°C . Beim Abkühlen tritt bei nicht forcierter Kühlung eine Unterkühlung auf, das Material beginnt bei 72°C zu kristallisieren und erreicht eine Spitzentemperatur von 105°C . Es ergibt sich eine Unterkühlung von $T_{sc} = 46^\circ\text{C}$ bei $T_{amb} = 22^\circ\text{C}$.

PCM120-B Die eutektische Mischung aus Erythritol und Myo-Inositol soll eine höhere thermische Stabilität als Schutz vor Degeneration der Enthalpiewerte sowie des Schmelzpunktes erreichen (siehe [78]). Der simulierte Schmelzpunkt $T_{m,sim} = 117^\circ\text{C}$ wird durch die Messung im Bereich von 112°C bis 125°C verifiziert. Auch zeigt diese Mischung eine Spontankristallisation bei $T_s = 62^\circ\text{C}$ mit Unterkühlung von $T_{sc} = 55^\circ\text{C}$. Vorteilhaft ist das Ausbleiben einer Temperaturüberhöhung, da die Kristallwachstumsgeschwindigkeit und die Wärmeabfuhr der exothermen Kristallisation ausgeglichen sind.

PCM160-A Im hohen Temperaturbereich ab 160 °C wird die eutektische Mischung aus Mannitol und Dulcitol mit einem simulierten Schmelzpunkt von $T_{m,sim} = 156$ °C eingesetzt. Der gemessene Schmelzbereich von 149 °C bis 159 °C bestätigt diesen Wert. Die Kristallisation setzt bei einer Temperatur $T_s = 82$ °C spontan ein, der Temperaturanstieg erreicht $T = 105$ °C. So ergibt sich eine Unterkühlung von $T_{sc} = 74$ °C.

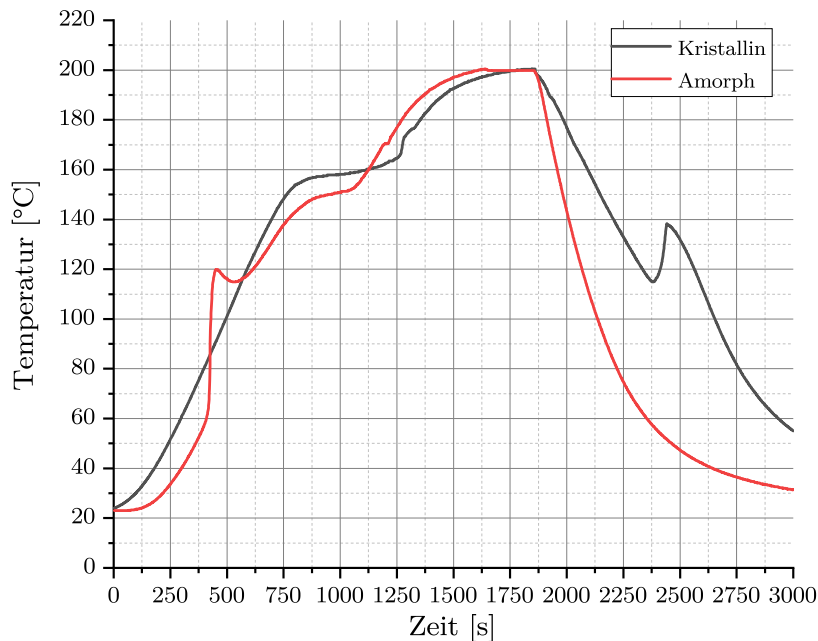


Abbildung 4.4.: Ofenkurve PCM160-B für eine kristalline und eine amorphe Probe.

PCM160-B Ähnlich der PCM120-B Mischung wurde eine Kombination mit Myo-Inositol ausgewählt, um die thermische Langzeitstabilität zu erreichen. Der Schmelzbereich reicht von 153 °C bis 166 °C und bestätigt den simulierten Schmelzpunkt von $T_{m,sim} = 161$ °C. Die Kristallisation setzt bei $T_s = 115$ °C ein, der Temperaturanstieg erreicht 138 °C. Die Unterkühlung beträgt daher $T_{sc} = 23$ °C.

In Abbildung 4.4 sind die Ofenkurven einer Erstschnmelze aus der kristallinen Phase sowie einer Zweitschnmelze aus der amorphen Phase abgebildet. Man erkennt die kalte Kristallisation beim Wiederaufheizen der amorphen Phase. Die Ursache hierfür liegt darin, dass die Probe schnell abgekühlt wurde, bevor sich Keimzellen bilden konnten. Die Probe wird hochviskos und geht in einen amorphen Zustand über [83]. Beim erneuten Aufheizen sinkt die Viskosität soweit ab, dass die inzwischen gebildeten Keimzellen wachsen können und das Volumen erstarrt. Die gespeicherte thermische Energie wird nun bei der exothermen Kristallisation freigegeben.

Diskussion

Die Ofenkurven bestätigen für alle erstellten Materialien sowie alle verwendeten Reinstoffe deren Literaturwerte für den Schmelzpunkt T_m . Zugleich erkennt man anhand des Kristallisationspeaks, ob die Materialien unter realen Standardbedingungen eine spontane Kristallisation zeigen. Für PCM60-A/B, PCM80-B/C, PCM120-A/B sowie PCM160-A ist dies der Fall, PCM80-A zeigt dagegen keine sofortige Kristallisation und wird sehr hochviskos. PCM160-B zeigt in der Ofenkurve einen Übergang

4. Ergebnisse und Diskussion

in den amorphen Zustand, da die Viskosität bedingt durch die schnelle Abkühlung schneller ansteigt, als dass sich Kristallkeime ausbilden können. Dieses Problem lässt sich entweder durch Keimgabe oder mittels unvollständiger Schmelze handhaben. Ist ein kristalliner Rest in der Masse vorhanden, wird auch bei schneller Abkühlung der Kristall von diesem Rest wachsen, da die freiwerdende thermische Energie die Masse unterhalb eines kritischen Viskositätsniveau hält.

Bei den Schmelzkurven ist auch ein inkongruentes Schmelzen - sichtbar durch die Fluktuationen der Temperatur - erkennbar, wenn kristalline Bestandteile der Probe in die Schmelze eintauchen. Ebenfalls bedingt durch die eher mäßige Wärmeleitfähigkeit der Materialien steigt die Temperatur in den Proben auch während des Schmelzprozesses an. Die Ursache liegt in der Schmelzfront, welche sich sowohl langsam als auch ungleichmäßig von der Glasröhrchenwand zum Mittelpunkt ausbreitet. Da die Temperatur nur an einem Punkt gemessen wurde, kann der Wert durch einen ungleichmäßigen thermischen Gradienten im Probenvolumen zwischen Messpunkt und restlichem Volumen variieren.

4.1.2. DSC Messungen

Mittels Standardmessverfahren sollen zum einen die Ofenmessungen verifiziert werden als auch die Schmelzenthalpien und spezifischen Wärmekapazitäten der entwickelten Materialien ermittelt werden. Für bekannte Reinstoffe werden hierbei Literaturwerte verwendet.

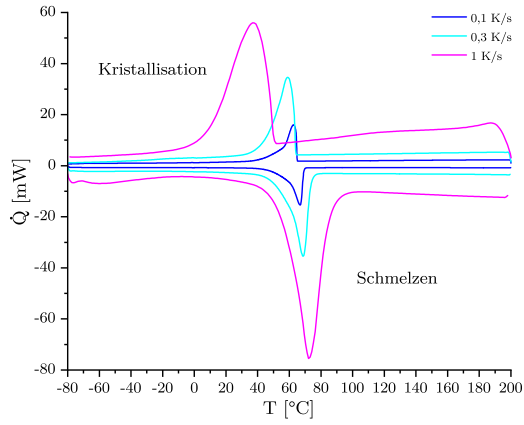
In Abbildung 4.5 sind hierzu die DSC Messungen für die Schmelzenthalpie der Materialien PCM60-A/B, PCM120-A/B, PCM160-A/B. Die Messung für PCM80-B ist in Abbildung 4.6 abgebildet, mangels schlechter Kristallisationsrate wurde die Messung für PCM80-A nicht durchgeführt. Auch PCM80-C wurde auf Grund niedrigen Triplepunktes nicht vermessen.

Name	<i>m</i> µg	<i>T_m</i>				<i>h_{fus}</i>		<i>T_g</i> Glas °C	Δc_p J g ⁻¹ K ⁻¹
		Sim. °C	Onset °C	Peak °C	Endset °C	Masse J g ⁻¹	Volumen J cm ⁻³		
PCM60-A	6,293	61	50,16	72,0	86,31	217,31	184,71	-76,81	-
PCM60-B	9,447	61	60,95	68,49	82,73	192,76	163,85	-75,72	-
PCM80-A	4,714	80	-	-	-	-	-	-27,46	0,973
PCM80-B	15,629	89	80,88	87,33	120,1	252,61	378,92	-38,35	-
PCM80-C [84]	-	80	79,6	90	93	232,18	269,33	-	-
PCM120-A	4,427	118	108,33	116,06	123,1	320,38	464,55	-41,83	1,0001
PCM120-B	5,935	117	115,71	120,64	141,34	303,9	439,35	-33,84	1,354
PCM160-A	4,81	156	152,25	160,38	173,95	257,65	386,47	17,2	1,151
PCM160-B	21,366	161	161,77	168,7	192,7	262,25	419,60	23,0	0,73

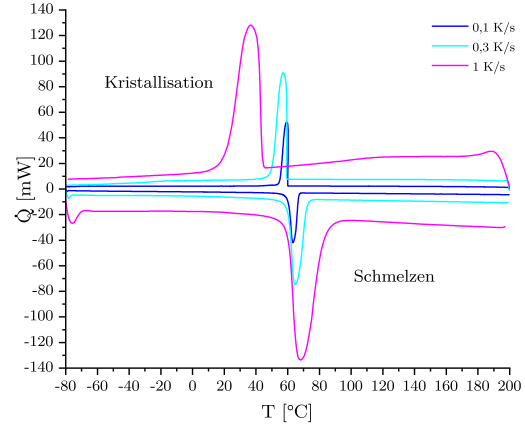
Tabelle 4.2.: Ergebnisse der DSC Messungen. Die Werte für T_m sind der 1 K s⁻¹ Heizraten Messung entnommen.

$$\Delta h_{fus} = \int_{T_{Onset}}^{T_{Endset}} \dot{Q} dT \cdot \frac{1}{m_{sample} \cdot \text{Heizrate}} \quad (4.1)$$

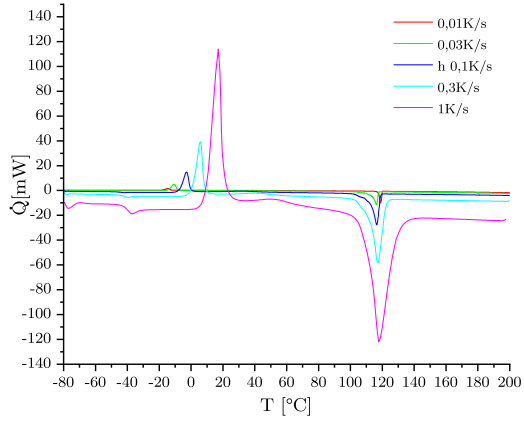
Tabelle 4.2 fasst die Messergebnisse zusammen. Die Berechnung der Werte erfolgt nach Gleichung (4.1). Man erkennt bei allen Diagrammen die Peaks beim Schmelzen (endotherm, negativer Wärmestrom) sowie beim Kristallisieren (exotherm, positiver Wärmestrom). Im Vergleich zu den Ofenmessungen wird im DSC mit konstanter Heiz- und Kühlrate gemessen. Daher werden die Proben schnell abge-



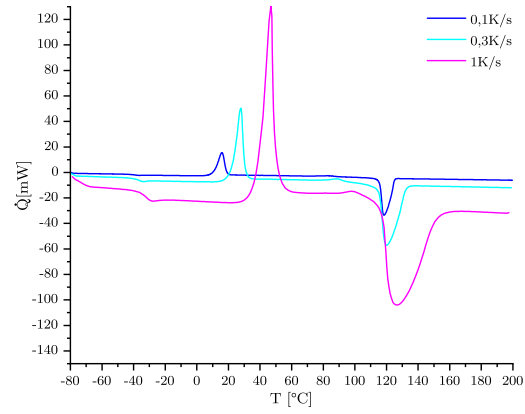
(a) PCM60-A



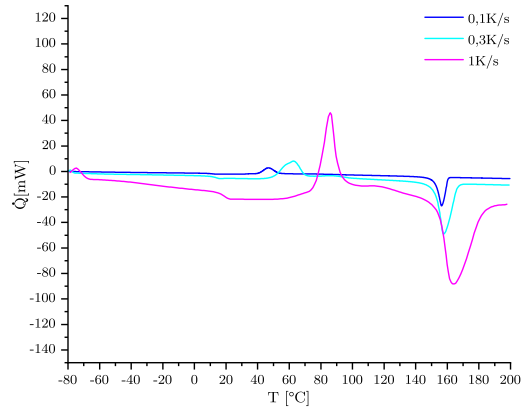
(b) PCM60-B



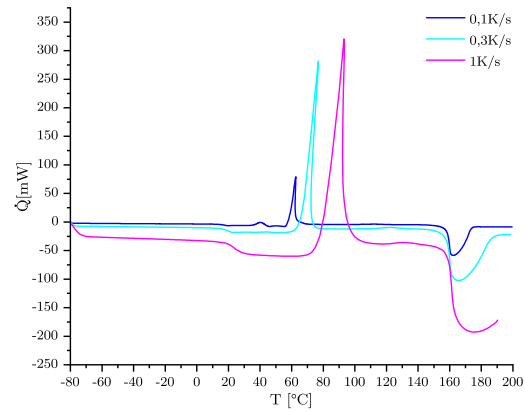
(c) PCM120-A



(d) PCM120-B



(e) PCM160-A



(f) PCM160-B

Abbildung 4.5.: DSC h_{fus} Messungen mit unterschiedlichen Heizraten der erstellten Mischungen.

4. Ergebnisse und Diskussion

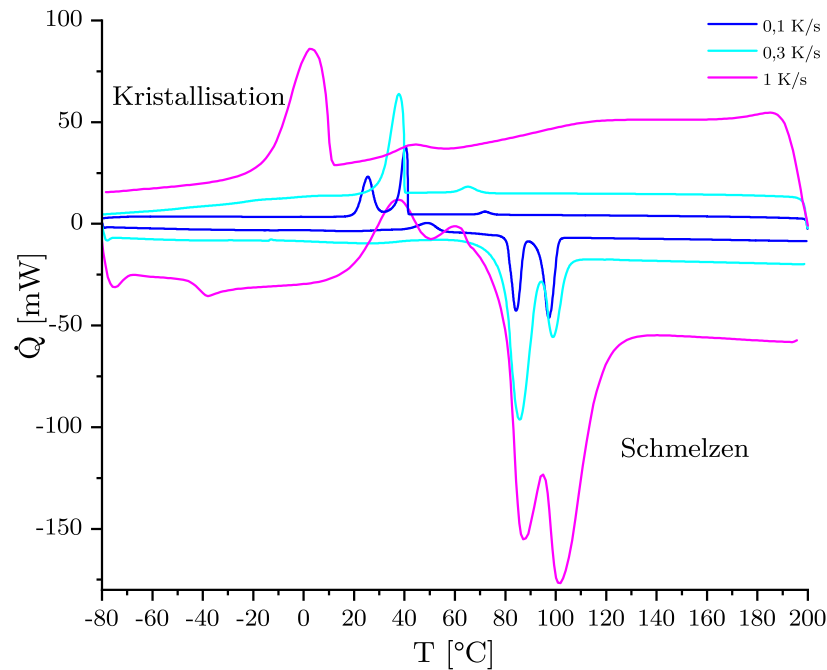


Abbildung 4.6.: DSC h_{fus} Messung für PCM80-B.

kühlt. Somit lassen sich alle 120 °C und 160 °C Proben in einen amorphen Zustand überführen, es kommt zu kalter Kristallisation beim Aufheizen im folgenden Messzyklus. Aus diesem Grund ist der exotherme Peak beim Aufheizen zu beobachten.

Die unterschiedlichen Heizraten zeigen unterschiedliche Peak-Werte für die Schmelztemperaturen T_m sowie Kristallisationstemperaturen T_s . Vergleicht man allerdings die Onset-Temperaturen, liegen diese bei allen Heizraten nahe beieinander. Die Bestimmung der Onset- und Endset-Temperaturen erfolgt mittels linearer Interpolation einer Tangente an der Kurvenflanken beim Schmelz- bzw. Kristallisationspeak. Der Schnittpunkt mit der Basislinie entspricht den genannten Temperaturen, wie Abbildung 4.7 visualisiert. Die Onset-Temperaturen der unterschiedlichen Heizraten liegen alle in einem Bereich ± 0.5 K und damit innerhalb der Fehlertoleranz des Messgerätes. Die Verschiebung der Peak Werte lässt sich durch die schlechte Wärmeleitfähigkeit des Materials erklären. Der Peak beschreibt üblicherweise den Punkt, an welchem die Masse komplett eingeschmolzen ist [85]. Da bei höheren Heizraten die Trägheit des Schmelzprozesses zu einem späteren Ansprechen des gesamten Volumens führt, verschiebt sich der Peak zeitlich nach hinten. Da sich mit konstanter Heizrate bei späterer Zeit auch eine höhere Temperatur einstellt, wird der Peak erst an dieser Temperatur registriert. Das PCM80-B nimmt eine besondere Rolle ein. Wie man in Abbildung 4.6 erkennt, gibt es hier zwei Peaks, welche auf zwei unterschiedliche Vorgänge hindeuten. Der erste Peak bei etwa 80 °C ist auf einen fest-fest Übergang des TME der Mischung zurückzuführen. Der zweite Peak ist durch die eutektische Mischung beider Komponenten zu erklären, da dieser eher dem simulierten Schmelzpunkt entspricht. Für die Auswertung in Tabelle 4.2 wurde jeweils der erste Peak gemessen. Die Enthalpiewerte werden jedoch über das komplette Integral zur Basislinie bestimmt.

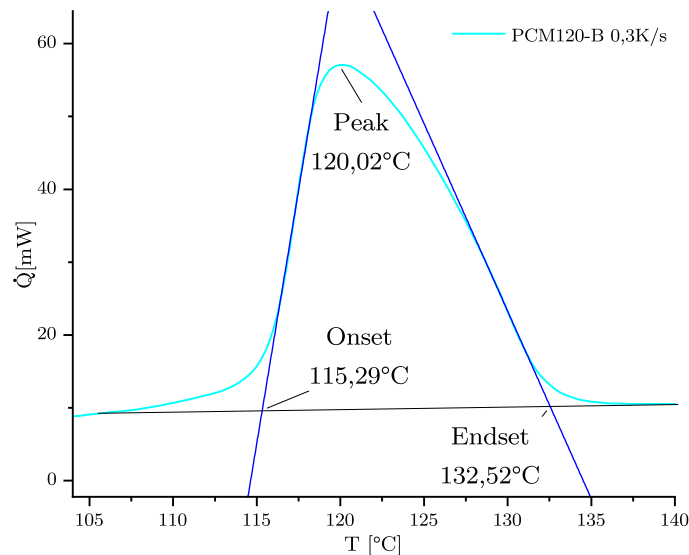


Abbildung 4.7.: Bestimmung von Onset, Peak und Endset-Temperaturen aus einer DSC Messkurve.

4.2. Betrachtung der Zuverlässigkeit

4.2.1. Hygroskopiemessungen

Die Messungen der Hygroskopie nach IEC-60068-2-78 *feuchte Wärme* bestätigen die hygroskopischen Eigenschaften der Zuckeralkohole sowie deren Mischungen. Die Auswertung der Materialien aus Abbildung 4.8 zeigt unterschiedliche Phänomene.

- Die PCMs für 60 °C außerhalb der Gruppe der Zuckeralkohole zeigen eine zu vernachlässigende Wasseraufnahme aus der Umgebung. Die Massezunahme der Probe ist wahrscheinlich auf Kondensation am Becherglas oder auf Messunsicherheiten der Waage ¹ zurückzuführen. Die Pulver zeigten kein Verklumpen oder Auflösen.
- PCMs aus der Gruppe der Zuckeralkohole zeigen stark hygroskopisches Verhalten.
- Die Mischung von Zuckeralkoholen mit Xylitol und Erythritol zeigen sehr starkes hygroskopisches Verhalten.
- PCM80-C (Acetamid) zeigt extrem hygroskopisches Verhalten.
- Mischungen mit hochschmelzenden Zuckeralkoholen (Myo-Inositol, Dulcitol, Mannitol) zeigen eine reduzierte Hygroskopie im Vergleich zu den Reinstoffen.
- Die Temperaturdistanz zwischen T_{amb} und T_m , dargestellt als homologe Temperatur T_{hom} (Abbildung 4.8), hat bei der Gruppe der Zuckeralkohole einen Einfluss auf die Wasseraufnahme aus der Atmosphäre. Je höher T_{hom} , desto größer die Wasseraufnahme.

¹Mettler Toledo AT261, $\Delta m = 0.01$ mg

4. Ergebnisse und Diskussion

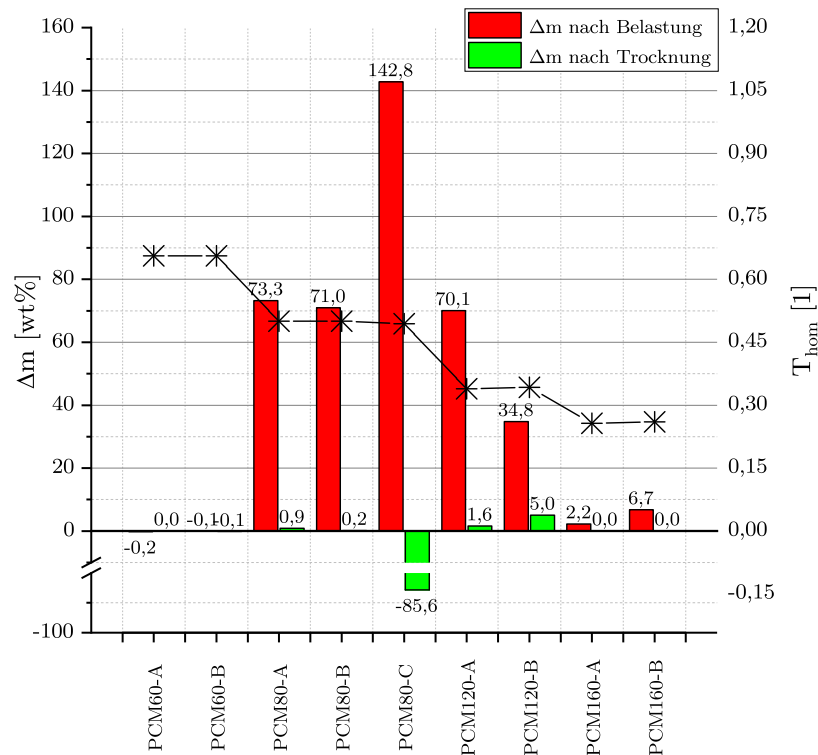


Abbildung 4.8.: Auswertung der Hygroskopiemessung nach 24 Stunden bei 40 °C/93% rel. Feuchte. Die rechte Achse (*) markiert die homologe Temperatur des Materials.

- Nach der Trocknung (3h bei 100°C im Konvektionsofen) ist die Gewichtsaufnahme durch das Wasser weitestgehend zurückgegangen. Dies unterstützt die Annahme, dass der Gewichtsunterschied auf die Wasseraufnahme zurückzuführen ist.²

Hierbei ist die Wasseraufnahme für die Zuckeralkohole per Definition keine Hygroskopie, sondern wird als Deliqueszenz bezeichnet, da die Wasseraufnahme zur Bildung einer Lösung des Stoffes führt. Die Ursache für die starke Wasseraufnahme liegt in der chemischen Struktur der Zuckeralkohole. Diese bilden leicht Wasserstoffbrücken mit den Wassermolekülen aus der umgebenden Luft und binden diese so an sich. Die Sauerstoffionen besitzen eine stark negative Elektronenladung $EN = 3,50$. Gleiches gilt für das Acetamid, hier ist die hydrophile Gruppe die Stickstoffverbindung mit $EN = 3,07$. Diese Elektronegativitätsdifferenz ist ein Richtwert für die Neigung zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Betrachtet man nun noch T_{hom} , scheint hier auch die Temperatur auf die chemische Aktivität einen Einfluss zu haben, ähnlich der Arrhenius-Beziehung. Jene sagt unter anderem aus, dass die chemische Aktivität mit steigender Temperatur zunimmt. Die Wasseraufnahme erfolgt, wenn der Dampfdruck der Lösung geringer ist als der Partialdruck des Wasserdampfes in der Umgebung. Üblicherweise existieren für solche Stoffe Tabellen mit Deliqueszenzfeuchtekurven, welche die Beziehung relative Luftfeuchte über der Temperatur darstellen. Werden diese überschritten, bildet sich eine Lösung. Für die betrachteten Materialien sind diese in der Literatur nicht verfügbar. Nach der Belastung wurden die Proben weiterhin optisch begutachtet. Sowohl die Materialien PCM80-A, PCM80-B, PCM120-A als auch PCM120-B lagen in wässriger Lösung mit kristallinen Bestandteilen

²Ausnahme bildet das PCM80-C (Acetamid), da es seinen Tripelpunkt überschritten hat und verdunstet ist. So lässt sich der hohe Masseverlust erklären.

vor. PCM60-A und PCM60-B zeigten keinerlei Wasseraufnahme, waren daher im identischen Zustand (Pulverform) wie vor der Belastung. PCM80-C lag als vollständige Lösung vor, es waren keinerlei Kristalle erkennbar, die Flüssigkeit war klar. Die Materialien PCM160-A und PCM160-B lagen nach der Belastung als weißes kristallines Pulver vor, zeigten jedoch leichte Verklumpung, wodurch das Pulver als inhomogener Block auftrat. Er ließ sich mechanisch leicht zerstören und wieder in Pulver zerteilen.

Ein Vergleich mit der Literatur bestätigt diese Messungen. Abbildung 4.9 zeigt die Wasseraufnahme

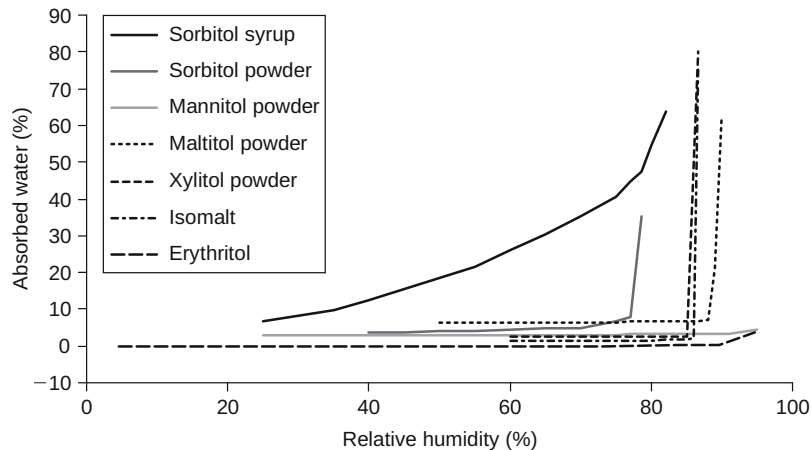


Abbildung 4.9.: Wasseraufnahme von Zuckeraustauschstoffen aus der Umgebung [86, S. 224].

von u.a. Sorbitol, Mannitol, Xylitol und Erythritol. Man erkennt eine rapide Zunahme ab etwa 85% rel. Feuchte. Diese Angaben beziehen sich vermutlich auf Raumtemperatur ($\approx 300\text{ K}$, 27°C). Mit Erhöhung der Temperatur steigt Neigung zur Wasseraufnahme.

Für eine spätere Anwendung muss bei der Wasseraufnahme die Arbeitstemperatur der Beschichtung in Betracht gezogen werden. Die PCMs ab einem Schmelzpunkt von 80°C werden bei ihrer Anwendung mindestens auf diesen Schmelzpunkt erhitzt, sehr wahrscheinlich auch auf Temperaturen $\geq 100^\circ\text{C}$. Der flüssig-gasförmig Phasenübergang des Wassers beginnt durch Verdunstung bereits ab 0°C und erreicht am Siedepunkt mit der Verdampfung sein Maximum. Somit wird das aufgenommene Wasser der Materialien wieder an die Umgebung abgegeben. Die Messungen nach der Trocknung belegen diese These.

4.2.2. Zyklische DSC Messungen

Eine kleine Probenmenge wurde hierzu in ein DSC gegeben und über mehrere Hundert Zyklen aufgeheizt und wieder abgekühlt, dass es zu einer vollständigen Schmelze sowie erneuten Kristallisation kam.

Die erste Messung wurde mit PCM120-A (Erythritol, $m = 18.996\text{ mg}$) durchgeführt. Dieses Material wurde in der Literatur oft betrachtet und als Latentwärmespeicher untersucht. Zyklische Langzeituntersuchungen sind bisher jedoch auf wenige Zyklen, meist $n \leq 100$ begrenzt. Da die angestrebte Anwendung mehrere Hundert bis mehrere Tausend Zyklen durchlaufen muss, sollten auch vergleichbar viele Zyklen vermessen werden. Auf Grund der Dauer einer Messung wurden die Messungen auf 1700 Zyklen beschränkt. Es wurde hierbei eine Heizrate von 0.3 K s^{-1} verwendet. Abbildung A.4 zeigt den Kurvenverlauf jeder 100. Messung. Ein deutlicher Abfall der Schmelzenthalpie ist hierbei zu

des Schmelzpeaks. Die Kurven wurden analysiert und

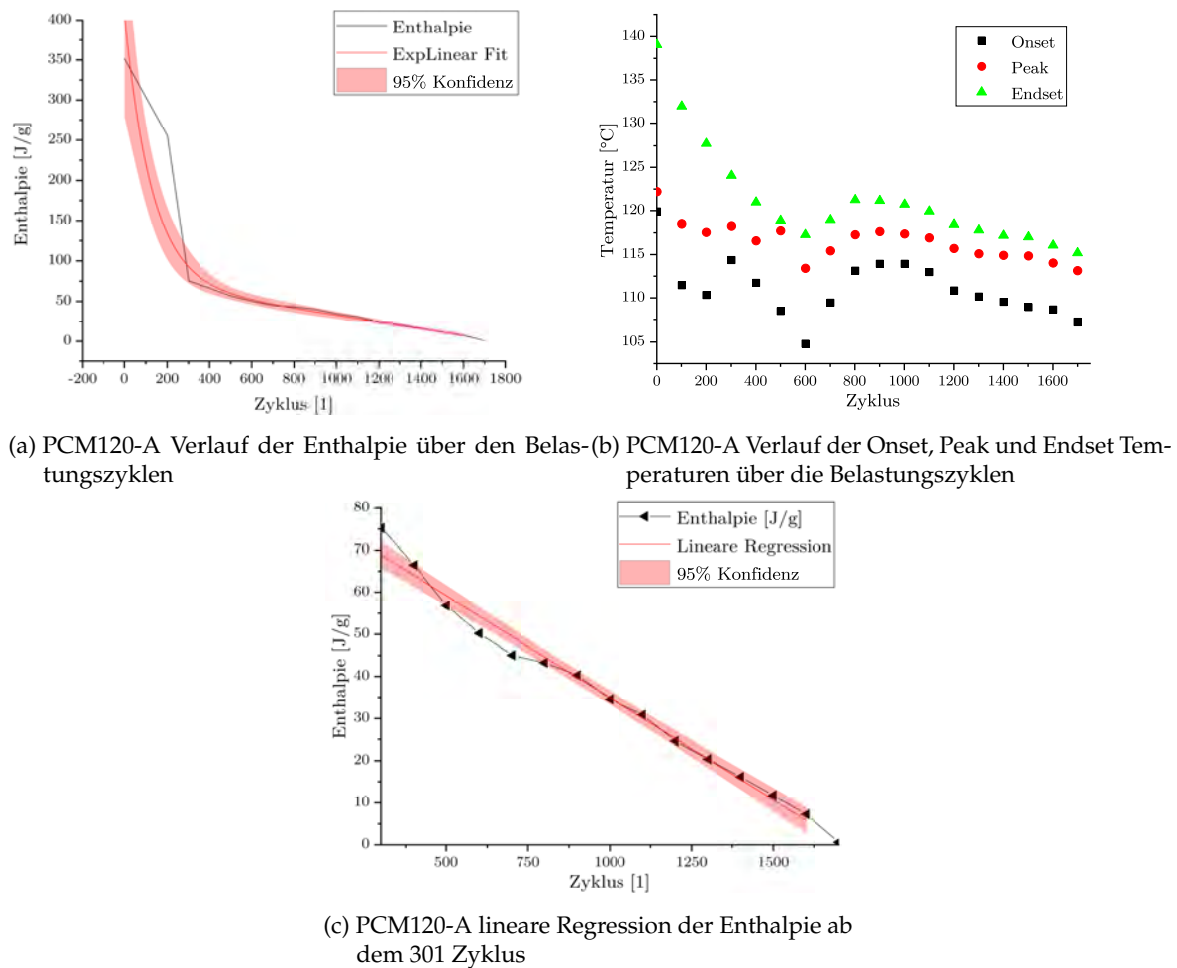
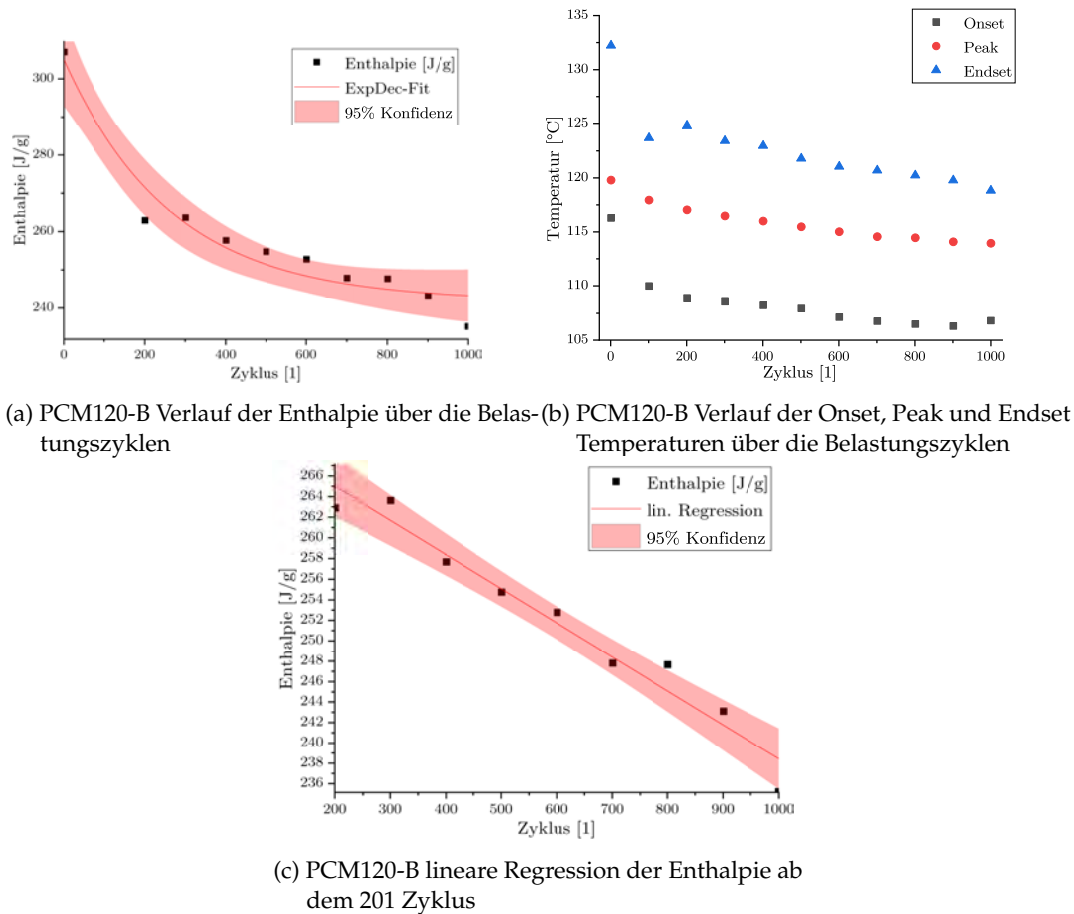


Abbildung 4.10.: DSC h_{fus} Auswertung der Zyklen-Messungen PCM120-A.

statistisch ausgewertet. Die Δh_{fus} zeigt einen Abfall mit exponentiellem Verlauf. Der Regressions-Fit der Messwerte wurde mit Origin 2019 erstellt. Der Plot befindet sich in Abbildung 4.10 (a). Die ermittelten Verläufe der Onset, Peak und Endset Werte (Abbildung 4.10 (b)) ähneln diesem Verlauf, zeigen jedoch einen Anstieg nach etwa 600 Zyklen. Dies lässt auf eine chemische Reaktion des Materials schließen, möglicherweise eine Oxidation mit dem im Probentiegel befindlichen Restsauerstoff. Ab dem 301. Zyklus ist der Verlauf der Enthalpie linear abnehmend (Abbildung 4.11 (c)) mit 48.49 mJ g^{-1} pro Zyklus. Die Parameter der Regression und der Fittings befinden sich in Tabelle A.5 bzw. A.6. Für eine dauerhafte Anwendung eignet sich dieses Material daher nicht. Der rapide Abfall der Enthalpie sowie die Verschiebung des Schmelzpunktes deuten auf eine chemische Reaktion mit der Umgebung hin, möglicherweise eine Zersetzung. Weiterhin kann eine Verunreinigung der Probe in Betracht gezogen werden. Auf Grund des Zeitbedarfs der Messung ($t = 33,6 \text{ d} = 806 \text{ h}$) sowie der Ressourcenauslastung der Messgeräte ist eine erneute Messung für den Zeitraum dieser Untersuchung leider nicht möglich. Es wird jedoch dringend empfohlen, diese Messung zu wiederholen. Der Abfall auf $\Delta h_{fus} = 0,18\%$ nach 1700 Zyklen schließt das Material für einen produktiven Einsatz auf elektronischen Baugruppen aus.

Die weiteren Materialproben wurden mit einer Belastung mit 1000 Zyklen vermessen. Das PCM120-B

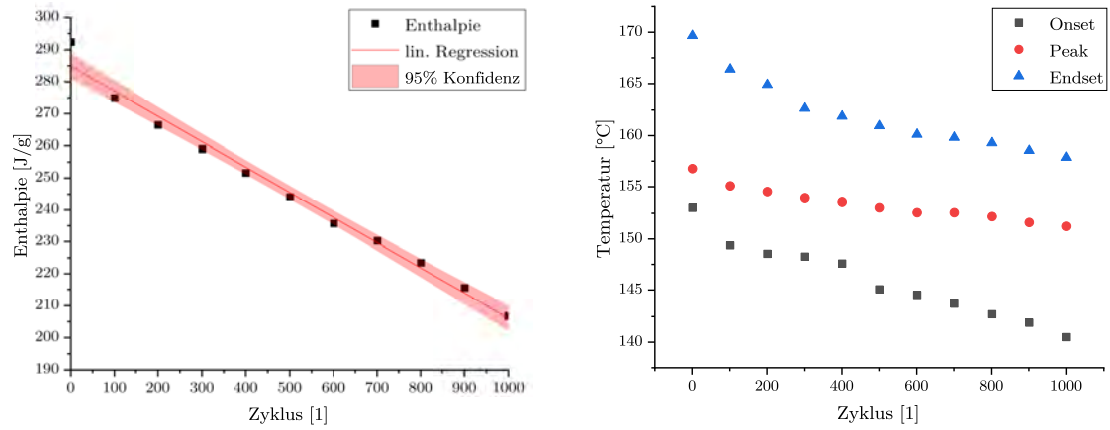
Abbildung 4.11.: DSC h_{fus} Auswertung der Zyklen-Messungen PCM120-B.

(Erythritol, Myo-Inositol) wurde hierbei mit einer Probenmasse von $m = 7.701$ mg ebenfalls im Bereich -80 °C bis 200 °C der zyklischen Belastung ausgesetzt. Abbildung A.5 zeigt die Messkurven jeder hundertsten Messung. Die Auswertung in Abbildung 4.11 zeigt ebenfalls einen Abfall der Schmelzenthalpie, jedoch in einem wesentlich geringeren Bereich im Vergleich zum PCM120-A. Nach 1000 Zyklen ist die Schmelzenthalpie auf 79,1% der Ausgangsschmelzenthalpie gesunken. Im Vergleich dazu ist bei PCM120-A nach 1000 Zyklen ein Abfall auf 9,83 % erkennbar.

Ab dem 200. Zyklus verläuft der Abfall linear, wie die Regression in Abbildung 4.11 (c) zeigt. Der Abfall ist hier lediglich 33.25 mJ g^{-1} pro Zyklus. Bei linearer Interpolation wäre so nach 2156 Zyklen eine Schmelzenthalpie von 200 J g^{-1} übrig, nach 8171 Zyklen wäre diese auf 0 abgesunken. Identische Messungen wurden für die Materialien PCM160-A/B durchgeführt. Für PCM160-A ergibt sich abweichend von den bisherigen Ergebnisse ein linearer Abfall der Schmelzenhalpiewerte. Die Kurven für das Kristallisieren und Schmelzen sind in Abbildung A.6 zu sehen und zeigen ein gleichmäßiges Verhalten aller Messungen. Die Messwerte aus Abbildung 4.12 lassen deutlich einen linearen Verlauf erkennen. Der erste Messwert kann vermutlich als Ausreißer gewertet werden, die Probe wurde zum ersten Mal eingeschmolzen und hat sich erst an dieser Stelle der Probenkörpergeometrie angepasst. Nach 1077 Zyklen ist der Wert auf 200 J g^{-1} gesunken, nach interpoliert 3612 Zyklen ist die Schmelzenthalpie auf 0 J g^{-1} abgefallen.

Für PCM160-B ergibt sich ebenfalls wie für PCM160-A ein linearer Abfall der Schmelzenhalpiewerte.

4. Ergebnisse und Diskussion

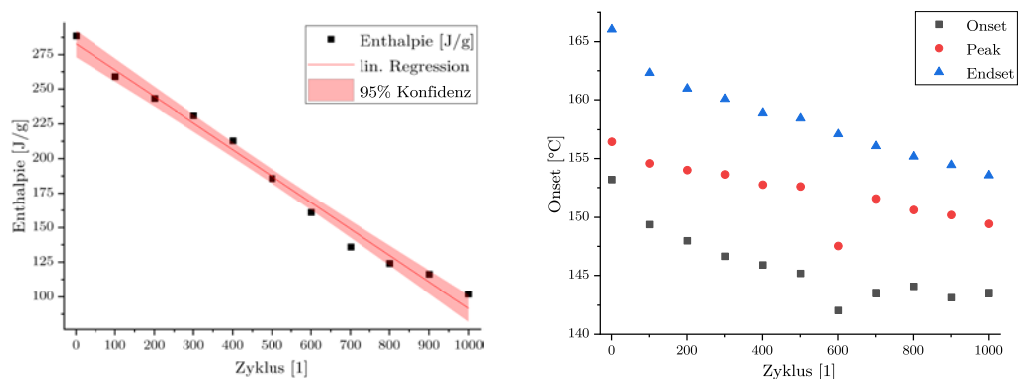


(a) PCM160-A Verlauf der Enthalpie über den Belastungszyklen (b) PCM160-A Verlauf der Onset, Peak und Endset Temperaturen über die Belastungszyklen

Abbildung 4.12.: DSC h_{fus} Auswertung der Zyklen-Messungen PCM160-A.

Die Messkurven aus Abbildung A.7 zeigen dies sowohl beim Schmelzen (a) als auch beim Kristallisieren (b). Weiterhin zeigt sich eine Aufteilung in mehrere Peaks beim Schmelzen. Dies könnte auf eine Entmischung des Materials in seine Bestandteile deuten. Dieses Phänomen ist nach etwa 550 Zyklen erkennbar, es bildet sich jedoch im weiteren Verlauf erneut ein einzelner Peak im erwarteten Temperaturbereich aus (vgl. Abbildung 4.13 (b)). Der Onset- und Peak-Wert der Probe zeigen hier einen Ausreißer von der Mittellinie.

Die lineare Regression aus Abbildung 4.13 (a) zeigt eine langsame Oszillation der Messwerte um den Mittelwert (Regressionsgerade). Das Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0,98575$ (vgl. Tabelle A.7) zeigt eine sehr hohe Modelltreue der Messwerte. Nach 433 Zyklen besteht eine Restschmelzenthalpie von 200 J g^{-1} , nach interpoliert 1479 Zyklen ist dieser Wert auf 0 abgesunken. Es muss an dieser Stelle berücksichtigt werden, dass die Materialien im DSC vollständig eingeschmolzen und weit über und unter den Anwendungstemperaturbereich belastet werden. Dies soll als Worst-Case-Abschätzung dienen. In der Realität muss immer ein geringer kristalliner Rest vorhanden bleiben, um eine Unterkühlung



(a) PCM160-B Verlauf der Enthalpie über die Belastungszyklen (b) PCM160-B Verlauf der Onset, Peak und Endset Temperaturen über die Belastungszyklen

Abbildung 4.13.: DSC h_{fus} Auswertung der Zyklen-Messungen PCM160-B.

Temp. °C	PCM80-A $\mu\text{m s}^{-1}$	PCM80-B $\mu\text{m s}^{-1}$	PCM120-A $\mu\text{m s}^{-1}$	PCM120-B $\mu\text{m s}^{-1}$	PCM160-A $\mu\text{m s}^{-1}$	PCM160-B $\mu\text{m s}^{-1}$
37	$0,239 \pm 0,012$	$0,917 \pm 0,03$				
40		$1,010 \pm 0,020$	$17,681 \pm 0,872$	$5,746 \pm 0,430$		
50		$0,802 \pm 0,042$	$46,758 \pm 3,545$			
60		$1,195 \pm 0,057$		$5,957 \pm 0,422$		
70		$1,371 \pm 0,171$		$13,379 \pm 0,698$		
75			$19,607 \pm 1,204$			
80				$12,628 \pm 1,226$		
85			$24,960 \pm 1,821$			
93				$5,002 \pm 0,384$		
100			$2,396 \pm 0,065$			
105			$1,557 \pm 0,198$	$0,153 \pm 0,093$	$0,645 \pm 0,053$	
108					$1,014 \pm 0,030$	
128					$1,349 \pm 0,182$	
135						$27,270 \pm 3,542$
139					$1,199 \pm 0,222$	

Tabelle 4.3.: Auswertung der Kristallwachstumsgeschwindigkeit $v_{crystal}$ mit Angabe der Standardabweichung.

zu verhindern und eine sofortige Kristallisation zu initialisieren. In den hermetisch verschlossenen Messtiegeln befindet sich immer eingeschlossene Luft und somit ein gewisser Grad an Restsauerstoff.

Schutzmaßnahmen

Vergleichbare DSC Messungen mit 30-50 Zyklen wurden im Projekt SAM.SSA [87] durchgeführt. Hier wurde weiterhin eine Schlenk-Line aufgebaut, um die Materialien unter Sauerstoffabschluss zu bewerten. Es zeigt sich, dass der Abfall der Schmelzenthalpie unter zyklischer Belastung reduziert werden kann. Für Xylitol wurde unter Stickstoffatmosphäre ein Abfall auf 1,4% gemessen, bei Erythritol ein Abfall von 9,1%. Bei D-Mannitol zeigte sich keinerlei Abfall der Schmelzenthalpie unter Stickstoffatmosphäre. Dieser Fakt deutet auf eine Oxidation der Materialien hin, welche mittels Stickstoffatmosphäre unterbunden werden kann. Für die aktuelle Aufgabe ist diese Möglichkeit unpraktikabel, da eine solche Schutzkapsel zu aufwändig für die Beschichtung wäre. Ziel sollte es daher sein, die Kapsel möglichst luftdicht und das PCM benetzend zu konstruieren, um den Sauerstoffanteil gering zu halten.

4.2.3. Kristallkinetik

Die Wachstumsgeschwindigkeiten der Materialien PCM80-A/B, PCM120-A/B sowie PCM160-A/B wurden untersucht. Tabelle 4.3 sowie Abbildung 4.14 zeigen die Ergebnisse. Für die Materialien PCM60-A/B sowie PCM80-C wurden keine Untersuchungen gemacht, da sich bereits bei den DSC Messungen ein sehr schmaler Peak zeigt, welcher für eine rasche Keimbildung und sehr schnelle Kristallisation spricht. Speziell bei PCM80-C war jedoch durch die rasche Verdunstung bzw. Sublimation eine Messung nicht umsetzbar. Weiterhin wurde bei PCM160-B nur eine Temperatur gemessen, da das Material auf Grund der vollständigen Schmelze beim Abkühlen schnell in einen amorphen Zustand überging. Die niedrige Kristallisationsgeschwindigkeit des PCM80-A ließ keine Messung bei anderen Temperaturen als Raumtemperatur zu. Eine einzelne Messung dauerte 150 min.

4. Ergebnisse und Diskussion

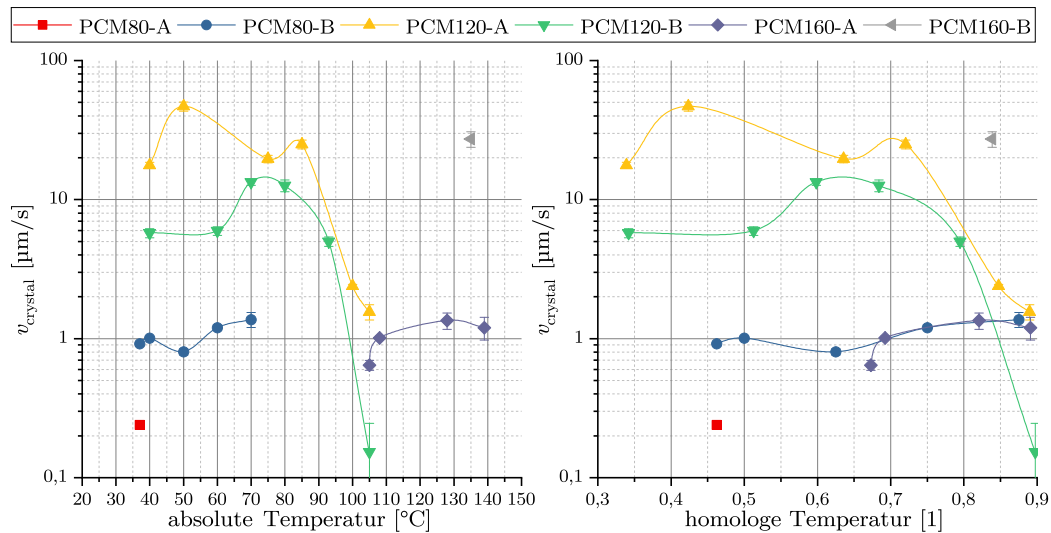


Abbildung 4.14.: Auswertung der Kristallwachstumsmessungen. Links unter Angabe der absoluten Temperatur, rechts mit Angabe der homologen Temperatur.

Diskussion

Man erkennt deutlich eine Temperaturabhängigkeit der Materialien. Wie bereits vermutet zeigt PCM120-A die höchste Wachstumsgeschwindigkeit mit einem Maximum von $46.758 \mu\text{m s}^{-1}$ bei 50°C . Für PCM120-B zeigt sich ein ähnliches Verhalten mit verringerter, aber dennoch hoher Kristallwachstumsgeschwindigkeit. Die Temperaturabhängigkeit ist hier besser ersichtlich. Diese Kurve zeigt einen zur Theorie nach [58] passenden Peak-Wert und fällt dann mit sinkender Temperatur. Verglichen mit den Ergebnissen von Zhang [83] liegen die Messwerte für PCM120-A (Erythritol) in vergleichbaren Bereichen. Das dort angegebene Simulationsmodell für die Wachstumsgeschwindigkeit konnte hierfür jedoch nicht verifiziert werden.

Für PCM160-A wurden Werte um $v_{\text{crystal}} = 1 \mu\text{m s}^{-1}$ ermittelt. Diese lassen einen Einsatz als PCM zu, wenn die zu applizierenden Volumina entsprechend gering sind. Es soll sich zeigen, dass dem Genüge getan wird. Die Alternative PCM160-B zeigt hier eine bessere Wachstumsgeschwindigkeit, jedoch ebenfalls eine starke Neigung zur Unterkühlung in einen amorphen Zustand. Wird eine Probe des Materials aus diesem Zustand heraus erhitzt, kristallisiert diese sofort, die Keimzellen entstehen über das gesamte Volumen verteilt. Abbildung 4.15 zeigt den zeitlichen Ablauf im Maßstab etwa einer Sekunde. Es sei anzumerken, dass sich die Kristalle zuerst an der Oberfläche bilden und anschließend durch das Volumen verteilen und anwachsen.

Das PCM80-A zeigt wie bereits vorab vermutet eine minimale Wachstumsgeschwindigkeit und bleibt mit etwa $0.24 \mu\text{m s}^{-1}$ weiter hinter den anderen Materialien zurück. Im direkten Vergleich zeigt das PCM80-B eine wesentlich bessere und mit etwa $1 \mu\text{m s}^{-1}$ akzeptable Wachstumsgeschwindigkeit. Diese zeigt eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit und bleibt über den gesamten Messbereich in dieser Geschwindigkeitsregion.

Kristallformen

Neben unterschiedlichen Geschwindigkeiten ändert sich auch die Ausbreitungsform der Kristalle in Abhängigkeit der Temperatur.

Die Abbildungen A.8 bis A.11 im Anhang zeigen die unterschiedlichen Ausbildungen bei unterschiedlichen Temperaturen. Allgemein ist die Kristallbildung nahe des Schmelzpunktes eher nadelförmig

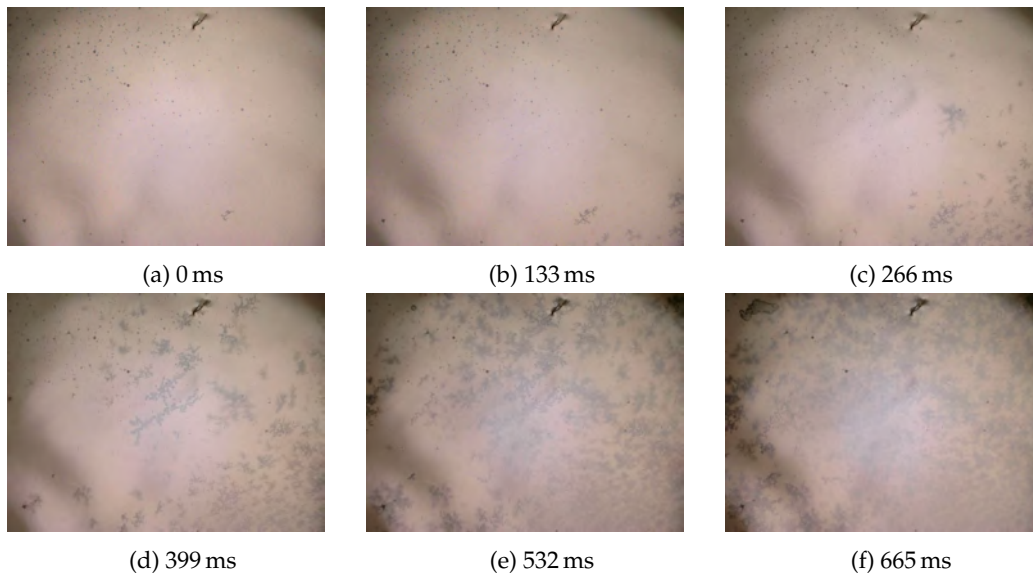


Abbildung 4.15.: Ablauf der kalten Kristallisation beim Aufwärmen des PCM160-B bei 125 °C.

(A.11 (c)) oder dendritisch, während sie bei der maximalen Kristallwachstumsgeschwindigkeit durchweg dendritisch ist. Steigt die Viskosität der Schmelze über einen kritischen Wert, wachsen die Kristalle als gemeinsame Front durch die Schmelze (A.8 (a), A.9 (a)). Bei Keimgabe ist ein radiales Wachstum zu beobachten (A.11 (a)). Der Theorie [55] nach ist der primäre Faktor für die Kristallform die Wärmeabfuhr während der Kristallisation. Erfolgt diese über die Kristalle, entstehen eher Dendriten und Nadeln. Erfolgt sie über die Schmelze, entstehen geschlossene Kristallfronten.

Schutzschicht Kritisch hierbei ist der Volumensprung beim Ausbilden der Kristalle. Scherkräfte, welche durch das Kristallwachstum auftreten, können zu einer Zerstörung der Baugruppe führen und somit zu einem vorzeitigen Totalausfall. Es müssen daher vor der Applikation entsprechend Schutzmaßnahmen ergriffen werden. Eine Möglichkeit ist das Aufbringen einer elastischen Schutzschicht auf Basis eines Silikons. Hierbei muss der Wärmewiderstand der Beschichtung berücksichtigt werden, es empfehlen sich Materialien mit einem hohen Wärmeleitwert, beispielsweise mit zugefügten Wärmeleitadditiven. Ergebnisse aus dem Projekt *SWE-eT* [88] zeigen ebenfalls, dass epoxidharzbasierte Lacke eine ausreichende Schutzschicht mit einer Dicke von 50 µm erzeugen.

Kristallisationskatalysator Im Projekt *SAM.SSA* [87] wurde eine Kombination aus Lösung- und Anti-Lösungsmittel (Solvent-Antisolvent-System (SAS)) untersucht, welches beispielsweise in Xylitol eine schnelle Keimzellenbildung forcierte. Als Ergebnis unterschiedlicher Materialstudien wurden DMSO (Dimethylsulfoxid, CAS 67-68-5) als Lösungsmittel und Isobuttersäureisobutylester (CAS 97-85-8) als Gegenspieler ausgewählt. Diese zeigten zwar eine leicht verminderte Kristallwachstumsgeschwindigkeit, jedoch eine um den Faktor 7 erhöhte Keimbildungsrate.

4.2.4. Temperaturwechselschock/Verdunstung

Mit diesem Test soll sowohl die Verdunstung als auch die Zyklfestigkeit der Materialien bewertet werden. Nach 50, 100, 150 und 200 Zyklen von 10 °C bis 180 °C wurden diese gewogen und somit die

4. Ergebnisse und Diskussion

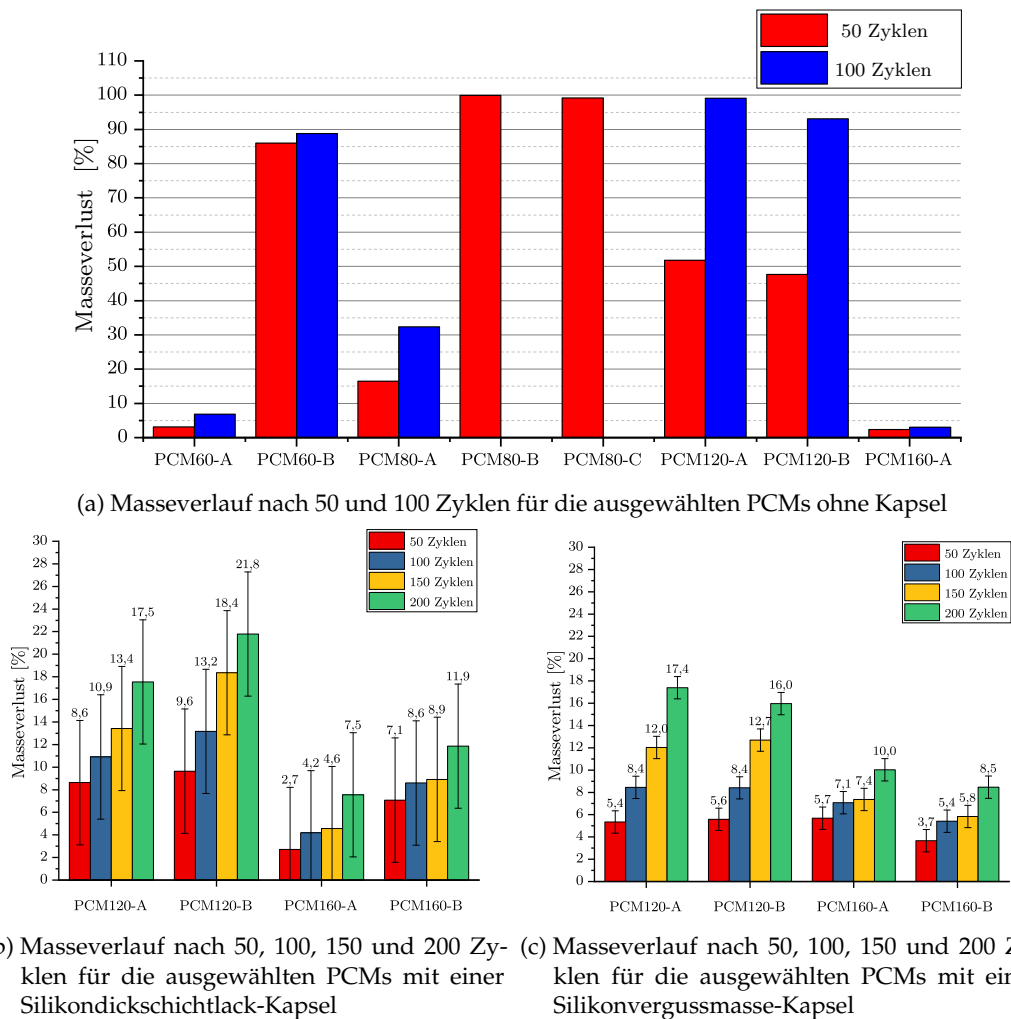


Abbildung 4.16.: Auswertung der Temperaturschockmessungen.

Massendifferenz bestimmt. Anschließend erfolgt eine optische Begutachtung. Eine zyklische Belastung ohne Kapselung (=Abdeckung) der Proben zeigt einen teilweise massiven Masseverlust.

Das Paraffin PCM60-A zeigt einen sehr geringen Masseverlust mit 3,15 %/6,18 % sowie eine gelbliche Verfärbung der Masse. Interpoliert ist die Probe nach 1465 Zyklen vollständig verdunstet. Im direkten Vergleich zeigt hier PCM60-B bereits nach 50 Zyklen (und somit der ersten Messung) einen Verlust von 86,04 %, wobei die Masse bräunlich und hochviskos wurde. Es zeigte sich keinerlei Kristallisation der Probe, sie blieb in einem zähflüssigen Zustand. Der weitere Gewichtsverlust nach 100 Zyklen von 88,79 % ist daher irrelevant, eine Kristallisation trat in keinem weiteren Zyklus auf.

PCM80-A zeigt ein mäßiges Verdunstungsverhalten. Mit 16,5%/32,4% nach 50/100 Zyklen lässt sich grob interpoliert ein vollständiger Verlust nach 313 Zyklen berechnen. Die weiteren Varianten PCM80-B/C sind bereits nach 50 Zyklen vollständig verdunstet, es blieb lediglich ein verbrannter/-karamelisierter Rest im Becherglas zurück. Speziell PCM80-C war bereits optisch nach dem ersten Belastungszyklus vollständig verdunstet.

Die Materialien für den 120 °C Bereich zeigen nach 50 Zyklen einen Verlust von etwa 50% und nach 100 Zyklen nahezu eine vollständige Verdunstung (vgl. Abbildung 4.16 (a)). Die PCMs für den Bereich

160 °C zeigen dem entgegen eine geringe Verdunstung. Für PCM160-A wäre die Probe nach 7623 Zyklen vollständig verdunstet. Hier wird wieder der Einfluss des Temperaturunterschieds ΔT zwischen maximaler Zyklustemperatur T_{peak} und T_m sichtbar. PCM160-B zeigte während der Messung einen starken Volumensprung, sodass das Probenglas während der Messung zerstört wurde und das flüssige PCM ausgelaufen ist. Aus diesem Grund wurde die Messung nicht weiter ausgewertet.

Kapsel	PCM	m	a	100%
ohne	PCM60-A	$0,06834 \pm 0,00306$	$-0,08825$	1465
	PCM60-B	$0,88787 \pm 0,48086$	$13,88117$	97
	PCM80-A	$0,64626$	$0,31729$	313
	PCM80-B	$1,99889$	0	50
	PCM80-C	$2,00125$	0	50
	PCM120-A	$0,94642$	$4,43681$	101
	PCM120-B	$0,90803$	$2,26124$	108
	PCM160-A	$0,01289$	$1,74527$	7623
	PCM160-B	-	-	-
VU4675	PCM120-A	$0,07939 \pm 0,00743$	$0,8789 \pm 1,01698$	1247
	PCM120-B	$0,07085 \pm 0,00378$	$1,80584 \pm 0,51759$	1386
	PCM160-A	$0,02668 \pm 0,00634$	$4,20409 \pm 0,86766$	3591
	PCM160-B	$0,0296 \pm 0,00569$	$2,14712 \pm 0,77963$	3306
DSL1706	PCM120-A	$0,05852 \pm 0,00615$	$5,30979 \pm 0,84262$	1618
	PCM120-B	$0,08325 \pm 0,00489$	$5,33522 \pm 0,66905$	1137
	PCM160-A	$0,02971 \pm 0,00709$	$1,03971 \pm 0,97122$	3331
	PCM160-B	$0,02933 \pm 0,00705$	$5,449 \pm 0,96544$	3224

Tabelle 4.4.: Regression und Interpolation der Verdunstung. Die Werte entsprechen der Form $y = a + m \cdot x$. Angabe \pm Standardfehler, sofern relevant.

Kapselung In Tabelle 4.4 sind die Werte für die lineare Regression der Messungen angegeben. Weiterhin ist in der Spalte 100% die interpolierte Anzahl der Zyklen angegeben, bis die gesamte Masse verdunstet ist. Die Kapselungen sowie deren Materialien auf Silikonbasis werden in [89] vorgestellt, es sei an dieser Stelle darauf verwiesen. VU4675 ist eine 2-komponentige Silikonvergussmasse mit hoher Dichte ($\rho = 2.19 \text{ g cm}^{-3}$) für elektronische Baugruppen, hergestellt von der Firma *Lackwerke Peters GmbH*. DSL1706 ist ein einkomponentiger Dickschichtlack mit niedriger Dichte ($\rho = 0.98 \text{ g cm}^{-3}$) für Elektronikanwendungen der selben Firma. Die Erprobung der Materialien im Zusammenhang mit PCMs wurde im begleitenden Projekt SWE-eT [88] untersucht; es sei auch hier auf diese Quelle verwiesen.

Betrachtet man die Interpolation auf 100% Verdunstung, so ist eine Kapselung der Materialien dringend anzuraten. Diese hat mehrere Aufgaben zugleich:

- Reduzierung der Verdunstung der Materialien auf ein Minimum
- Abschottung des PCMs von der Umweltfeuchte
- Mechanische Fixierung des PCMs im flüssigen Zustand
- Schutz der PCMs vor Strahlung (IR, UV)
- Ausgleich des Volumensprungs beim Schmelzen und Kristallisieren (elastische Kapsel notwendig)

4. Ergebnisse und Diskussion

Die nicht gekapselten Materialien wurden nach der Belastung (100 Zyklen) visuell untersucht (Abbildungen A.3 (a)-(i)). Bis auf PCM160-B zeigen alle Materialien eine bräunliche Verfärbung, welche auf eine Karamellisierung hindeutet. Diese chemische Reaktion findet bei längerer Erwärmung eines Zuckers oder Zuckeralkohols oberhalb des Schmelzpunktes statt und läuft umso schneller ab, je näher die Temperatur am Siedepunkt liegt. PCM80-A (Abbildung A.3 (c)) weicht hierbei davon ab, da es während des Test nach dem ersten vollständigen Einschmelzen nicht wieder kristallisiert, sondern in einen amorphen Zustand übergegangen ist. PCM120-A ist nahezu vollständig verdunstet, es ist lediglich ein karamellisierter Rest zu erkennen.

4.2.5. Oberflächenisolation (SIR)

Durch den direkten Auftrag der PCMs bzw. der darauf aufbauenden Composite mit Additiven (engl. *phase change composites*, PCC) auf eine elektrische Struktur wurde die Oberflächenisolation der Materialien bestimmt. Diese wurden auf SIR Käme nach IPC-B-24 Norm als Tropfen appliziert und im Anschluss vermessen.

40 °C und 93 % rel. Feuchte

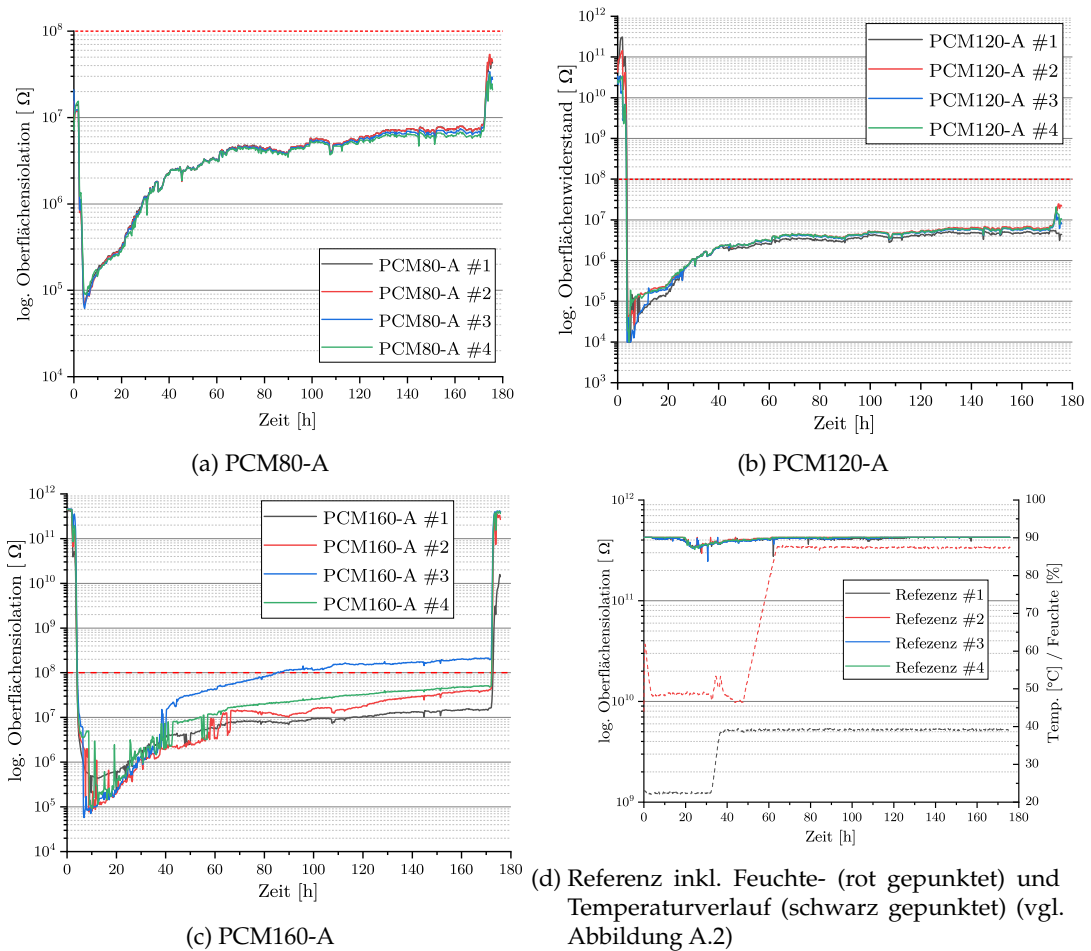


Abbildung 4.17.: SIR Messungen für PCM80-A, PCM120-A, PCM160-A sowie einer Referenzplatine. Die Proben wurden bei 40 °C/93 % rel. Feuchte gelagert.

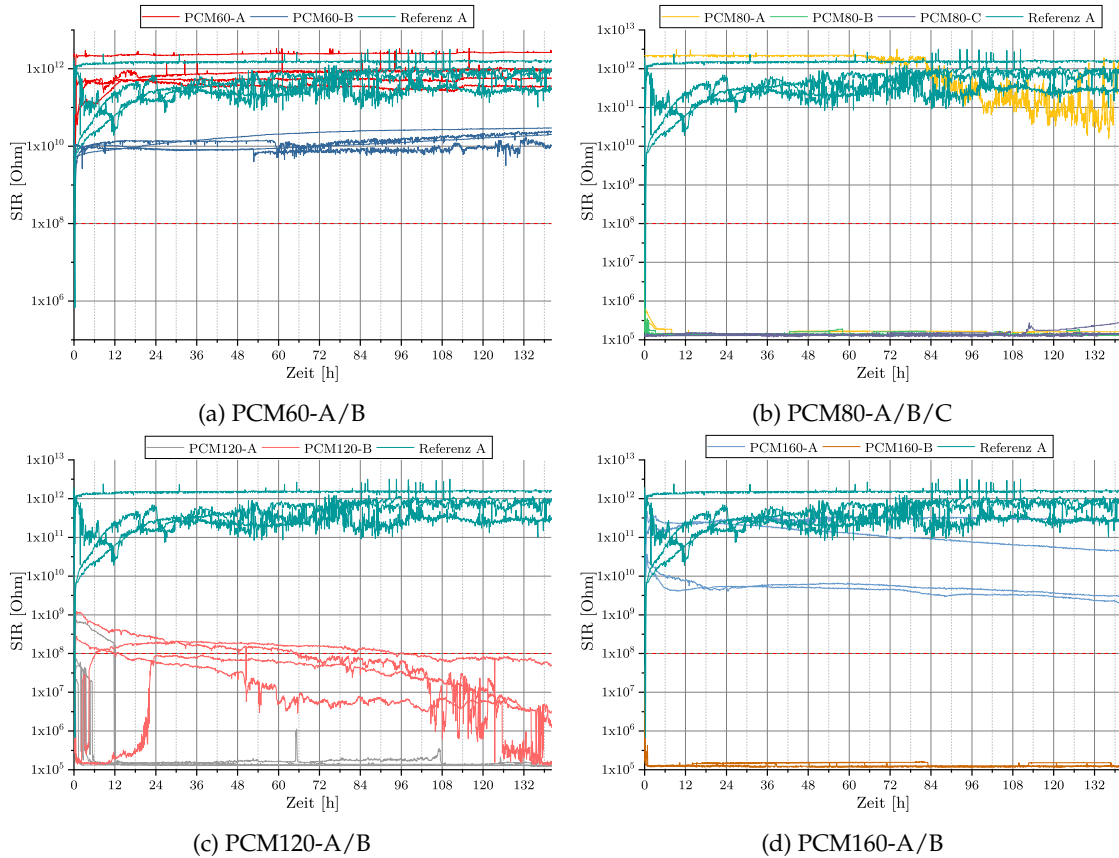


Abbildung 4.18.: SIR Messungen für alle PCMs sowie einer Referenzplatte. Die Proben wurden bei 50 °C/70 % rel. Feuchte gelagert.

Als allgemeines Akzeptanzkriterium gilt ein Oberflächenwiderstand $R_{SIR} \geq 10^8 \Omega$. Die Auswertung der Messwerte in Abbildung 4.17 (a-d) zeigt die exemplarischen Messungen der angegebenen Materialien. Als Vergleich ist in 4.17 (d) eine Referenzplatte ohne Beschichtung angegeben. Die Proben wurden unter 40 °C/93 % rel. Feuchte gelagert mit einem DC BIAS von 5 V. Die rot gestrichelte Linie markiert das Akzeptanzkriterium. Pro Material wurden 4 Kanäle parallel vermessen. Man erkennt deutlich einen rapiden Abfall der Messungen unter das Akzeptanzkriterium mit einem Einschwingverhalten und einer Angleichung nach $t > 48$ h.

50 °C und 70% rel. Feuchte

Ein weitere Messung für alle PCMs wurde mit 50 °C bei 70 % relativer Feuchte durchgeführt. Die Messwerte in Abbildung 4.18 sind auf die unterschiedlichen Temperaturbereiche aufgeteilt. Die Messplatten wurden mit Dammstrukturen versehen, welche ein Abfließen des PCMs verhindern sollen. Diese wurden mittels Silikonlack (DSL1706) auf die Boards geklebt und anschließend mit den PCMs vergossen. Es wurden jeweils 3-5 Tropfen flüssiges PCM aufgetragen und kristallisieren gelassen. Die Referenz ist ebenfalls mit einem Damm versehen, hat aber keine Füllung. Somit soll der Einfluss der Dammstrukturen berücksichtigt werden. Weiterhin wurde eine Bias-Spannung von ± 50 V verwendet. Der Einfluss der so entstehenden E-Felder sollte somit um den Faktor 10 größer sein. Die gestrichelte rote Linie zeigt erneut das Akzeptanzkriterium von $1 \times 10^8 \Omega$.

Diskussion

40 °C und 93 % rel. Feuchte

Der anfängliche Abfall der Werte lässt sich durch Ionenwanderungen auf der Leiterplatte erklären. Da die Referenzplatine lediglich einen minimalen Abfall zeigt, muss dieser Einfluss durch die applizierten PCMs erfolgen. Hierbei wird durch die angelegte BIAS-Spannung von 5 V ein E-Feld zwischen den Kämmen aufgebaut. In diesem können sich nun aus dem PCM gelöste Ionen – vermutlich OH^- Ionen der Zuckeralkohole in Verbindung mit Wasser als wässrige Lösung – von Kathode zu Anode bewegen [90]. Diese OH^- Ionen haben eine hohe elektrische Beweglichkeit ($u = -20.5 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1} @ T_{amb}$ [90]) und können somit bei einem Auftrag auf den SIR Kämmen zu einer elektrischen Leitfähigkeit führen. Diese ist unter anderem von der Viskosität und somit ebenfalls von der Temperatur abhängig (vgl. Gleichung (4.2)).

$$u = \frac{z \cdot e_0}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r} \quad (4.2)$$

z = Ladungszahl

$e_0 = 1,6021766208(98) \cdot 10^{-19} \text{ C}$ Elementarladung

η = dyn. Viskosität

r = Ionenradius

Die Erhöhung des Widerstandes bei den 40 °C/93 % rel. Feuchte Messungen lässt auf eine Erschöpfung der Ionenwanderung schließen. Nach einer bestimmten Zeitkonstante sind die verfügbaren Ionen „gewandert“ und somit nicht mehr für einen Stromfluss verfügbar. Der Stromfluss fällt ab, der Widerstand steigt und konvergiert an einem Wert, welchen man als eingeschwungenen Zustand beschreiben könnte.

Es zeigt sich ebenfalls ein Zusammenhang zwischen Feuchtigkeitsaufnahme der Materialien (Abschnitt 4.2.1) bzw. der homologen Temperatur T_{hom} und des Oberflächenwiderstandes. Je niedriger die homologe Temperatur, desto höher die Viskosität, desto niedriger die Ionenbeweglichkeit. Daraus folgt ein niedrigerer Stromfluss und somit ein höherer Widerstand.

50°C und 70% rel. Feuchte

Für die 60 °C PCMs zeigt sich über die gesamte Messdauer ein stabiler Oberflächenwiderstand oberhalb der Grenzwerte. Hier zeigt sich auch der Einfluss der Dammstrukturen bzw. des Silikonklebers, welcher Werte zwischen $1 \times 10^{11} \Omega$ bis $1 \times 10^{12} \Omega$ erreicht. Das chemisch inerte PCM60-A sowie das hydrophobe PCM60-B zeigen elektrisch betrachtet keine Wechselwirkung mit den SIR Kämmen.

Für die PCM80-A/B/C sind alle Messungen an der unteren Messgrenze des Messgerätes. Ein Kanal, welcher durchgängig oberhalb der Grenze liegt, muss als Messfehler betrachtet werden. Gleiches gilt für PCM120-A, welches auch direkt zu Beginn der Messung unterhalb des Akzeptanzniveaus fällt. Diese Materialien können daher nicht direkt auf eine elektronische Komponente oder Baugruppe aufgetragen werden. Für PCM120-B liegen die Werte zwar eingangs oberhalb der Grenze, verschlechtern sich jedoch nach mehreren Stunden unterhalb der Akzeptanzgrenze. Das Myo-Inositol scheint eine stärkere Bindung der OH -Gruppen zu besitzen, wodurch sich dessen Ionen schwerer lösen.

Für die PCM160-A/B scheint sich diese Vermutung nicht zu bestätigen, da die PCM160-B Mischung mit Myo-Inositol als Komponente bereits zu Beginn der Messungen unterhalb der Akzeptanzlinie fällt. Hingegen ist die PCM160-A Mischung durchgehend ohne Einbrüche oberhalb der Akzeptanzgrenze,

zwei der 4 Kämme bleiben sogar oberhalb der $1 \times 10^{10} \Omega$ Grenze. Dieses Material scheint daher aus Sicht der Oberflächenisulationsmessung am geeignetsten für elektronische Aufbauten.

Im Vergleich zur $40^\circ\text{C}/93\%$ rel. Feuchte Messungen zeigt sich bei dieser Messreihe der Einfluss der Feldstärke auf die Ionen-Beweglichkeit. Außerdem erholen sich die Messwerte nicht nach einer Einschwingzeit von mehr als 48 h, sondern bleiben weit unterhalb des Grenzwertes.

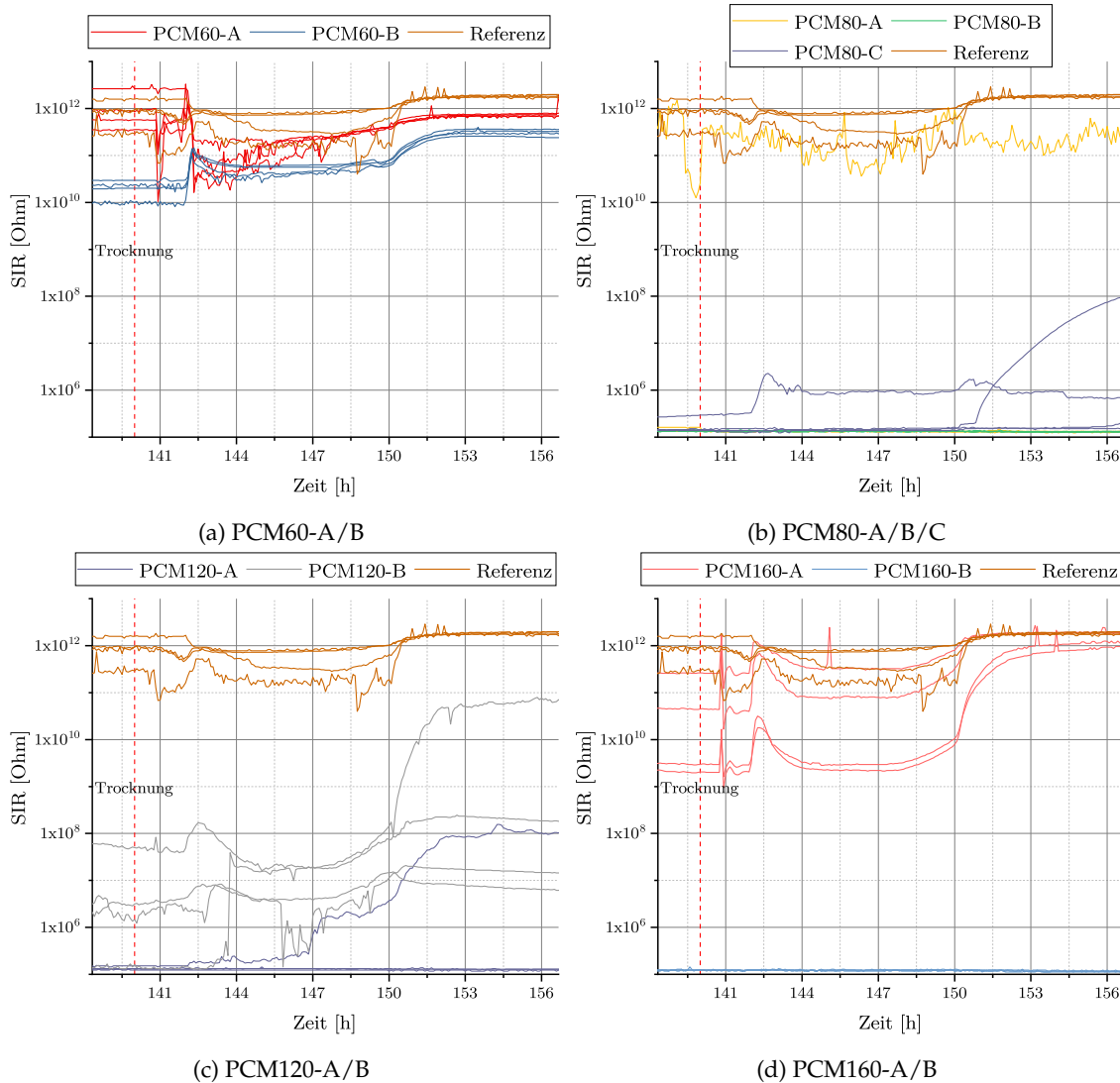


Abbildung 4.19.: SIR Messungen bei einer Trocknung nach 7 Tagen $50^\circ\text{C}/70\%$ rel. Feuchte bei $70^\circ\text{C}/1\%$ rel. Feuchte.

Trocknung Nach der Belastung wurde untersucht, wie sich der Oberflächenwiderstand bei der erneuten Trocknung der Proben verhält. Hierzu wurden die Proben für 24 Stunden bei 70°C und 1% relativer Luftfeuchte gelagert und kontinuierlich vermessen. Es zeigt sich bei PCM60-A/B, PCM80-C, PCM120-A/B sowie PCM160-A eine Verbesserung der Werte. Abbildung 4.19 zeigt den zeitlichen Verlauf der gemessenen Proben. Nach etwa 10 Stunden nach Beginn der Trocknung beginnen die Werte zu steigen und sich auf die Ausgangswerte zurück zu bewegen. Diese Zeit war vermutlich notwendig, um die Luftfeuchte in der Klimakammer auf die angestrebten Werte abzusenken und die Feuchtigkeit

4. Ergebnisse und Diskussion

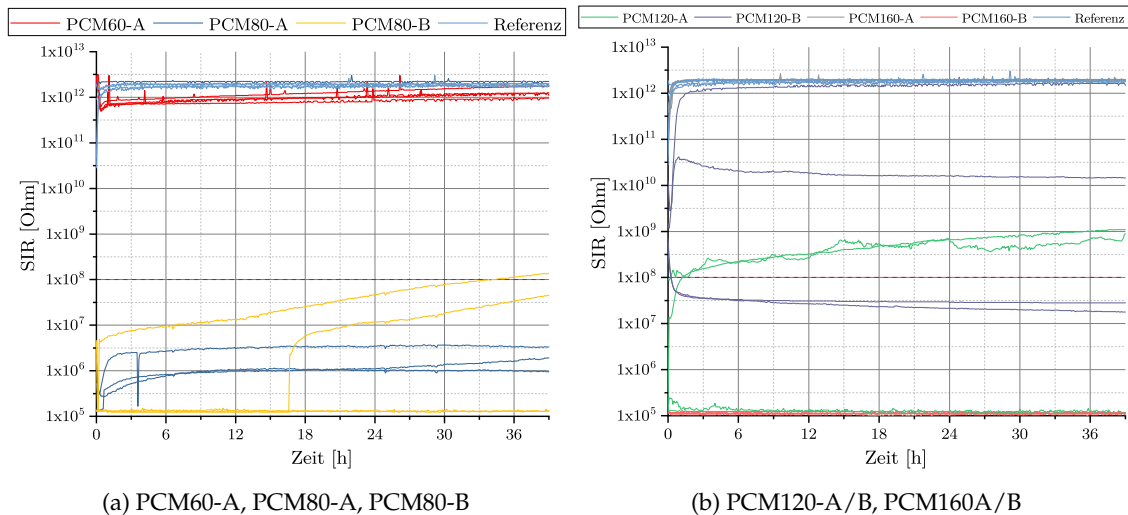


Abbildung 4.20.: SIR Messungen bei einer Trocknung nach 7 Tagen 50 °C/70% rel. Feuchte Belastung bei 70 °C/1% rel. Feuchte.

aus dem PCM zu ziehen (thermodynamisches Gleichgewicht). Nachdem die Proben für 7 Tage bei Raumklima (22 °C, 50% rel. Feuchte) gelagert wurden, wurde erneut ein Trocknungsprozess bei 70 °C, 1% rel. Feuchte durchgeführt. Die Messwerte aus Abbildung 4.20 zeigen einen Regenerationsprozess für PCM120-A und PCM80-B. PCM160-B hat nach den 7 Tagen Lagerung bei Raumklima nach wie vor Messwerte an der Untergrenze des Messbereiches.

Schutz der elektronischen Komponenten

Wie bereits in Abschnitt 4.2.3 erläutert, können die elektronischen Komponenten durch eine Schutzschicht auf Basis eines Epoxidharzlackes vor dem Einfluss des PCMs geschützt werden. Eine weitere Möglichkeit - mit Hinblick auf die Oberflächenisolation - ist die Beschichtung der Baugruppe mit einer Parylene-Schicht. Dieses Polymer ist je nach Klasse temperaturbeständig bis 350 °C, chemisch inert, hydrophob, transparent und nach Applikation luftdicht [91]. Es ist je nach Modifikation thermisch dauerhaft stabil bis zu 350 °C und somit auch im Hochtemperaturbereich anwendbar, die Auftragung erfolgt im CVD Verfahren. SIR Tests aus dem SWE-eT Projekt zeigen diese Beschichtung als optimal für den Schutz von Baugruppen und Leiterplatten. Vorteilhaft ist hierbei die vergleichsweise extrem dünne Schichtdicke ($d = 10 \mu\text{m}$) im Vergleich zum Epoxidharzlack ($d = 50 \mu\text{m}$).

Optische und metallographische Untersuchungen

Um die Ausfälle besser bewerten zu können, wurden stichprobenartig metallographische Untersuchungen der SIR Kämme durch Siemens CT REE ELM EMI-DE Berlin durchgeführt. Bei den Untersuchungen (vgl. Abbildung 4.21) wurde ein epoxidharzbasierter Schutzlack ($d = 15 \mu\text{m}$) auf die SIR Kammstrukturen aufgetragen, bevor das PCM appliziert wurde. Es zeigt sich sowohl ein Dendritenwachstum (Abbildung 4.21 (b)) als auch eine Interaktion zwischen PCM und Lack. Es ist nicht genau bekannt, wie es zu der Verlagerung der Lackschicht (Aufwölbung) gekommen ist. Möglicherweise wurde durch die Kristallisation der PCMs die schützende Lackschicht beschädigt. Eine chemische Interaktion zwischen PCM und Lack sollte bei ausgehärtetem Lack nicht vorgefallen sein. Weiterhin können auch Auftragsfehler des Lackes zu den betrachteten Fehlern führen; möglich ist eine verunreinigte Leiterplatte/Kupferschicht, auf welcher der Lack keine ideale Haftung bzw. Benetzung zeigt.

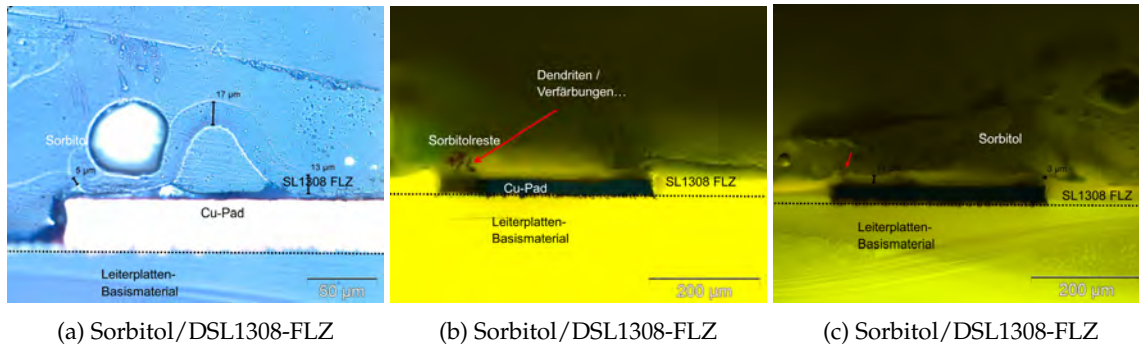


Abbildung 4.21.: Metallographische Analyse nach 7 Tagen 40 °C/85% rel. Feuchte.

Optische Begutachtungen zeigen eine grünliche Verfärbung der Leiterzüge wie auch des PCMs. Dies deutet auf eine Korrosion des Kupfers hin. Hierbei reagiert das Kupfer zuerst mit dem Sauerstoff aus der Luft oder dem PCM zu Kupfer(I)-oxid (CuO) und dieses anschließend mit Kohlenstoffdioxid aus der Atmosphäre zu Kupfer(II)-carbonat ($CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$). Die hierbei gelösten OH -Ionen tragen zum Ladungstransport auf den SIR Kämmen bei und senken so den Oberflächenwiderstand. Alternativ kann es sich hierbei auch um eine Bildung von Kupfer(II)-acetat ($Cu(CH_3COO)_2$) handeln. Hierbei ist möglicherweise durch die Verunreinigung der Klimakammer durch gasförmiges Acetamid eine Reaktion der Kupfer-PCM-Schnittstelle abgelaufen. In den Abbildungen 4.22 erkennt man die

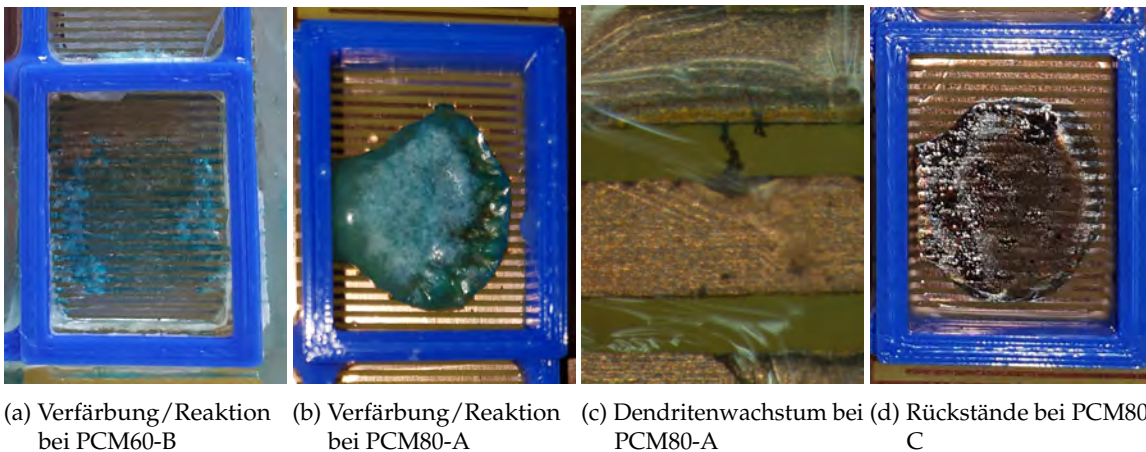


Abbildung 4.22.: Optische Auswertung nach 7 Tagen 50 °C/70% rel. Feuchte. Die blauen Strukturen sind Dämme aus TPU, fixiert mit Silikonlack DSL1706.

chemischen Reaktionen für PCM60-B und PCM80-A/C. PCM80-C hinterließ schwarz-bräunliche Rückstände nach der Belastung. Dies könnte ebenfalls auf eine Reaktion des Acetamids mit dem Kupfer hindeuten, es könnte sich hierbei um Kupfer(II)-oxid handeln. Interessanterweise reagierten die Materialien mit Ausnahme des PCM60-B unterhalb ihres Schmelzpunktes mit dem Kupfer, also in ihrer festen Phase. Jedoch ist bedingt durch die hohe Feuchte in der Atmosphäre die Bildung einer Lösung wahrscheinlich, womit eine gesteigerte chemische Aktivität einhergeht.

4.2.6. Zyklenmessungen auf dem Demonstrator

Die Materialien wurden auf dem Demonstrator je nach Zieltemperaturbereich auf unterschiedliche Komponenten aufgetragen. Für die Materialien PCM60-A/B und PCM80-A/B/C wurde ein CR2512 Chipwiderstand aufgebaut, mit einer Dammstruktur versehen und mit den Materialien vergossen. Abschließend wurde eine Kapsel aufgetragen, um das Material von der Umgebung abzuschirmen und gleichzeitig ein Verdunsten/abfließen zu vermeiden. Abbildung 4.23 zeigt die einzelnen Schritte. Alle

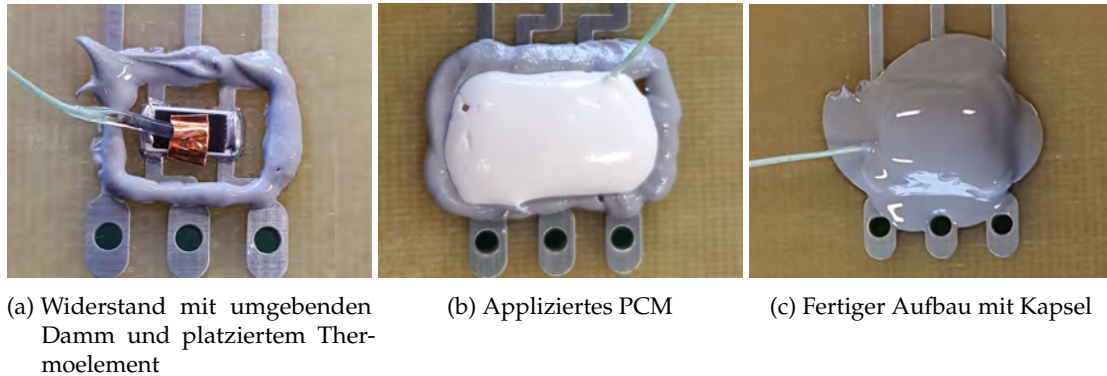


Abbildung 4.23.: Demonstratoraufbau mit einem CR2512 Chipwiderstand.

Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Diese schwankt jahreszeitenbedingt zwischen 20 °C und 27 °C. Der Volumensprung für PCM60-A beim Schmelzen liegt laut Literatur [92] bei < 2% und ist somit zu vernachlässigen, da dieser durch die Kapsel kompensiert werden kann.

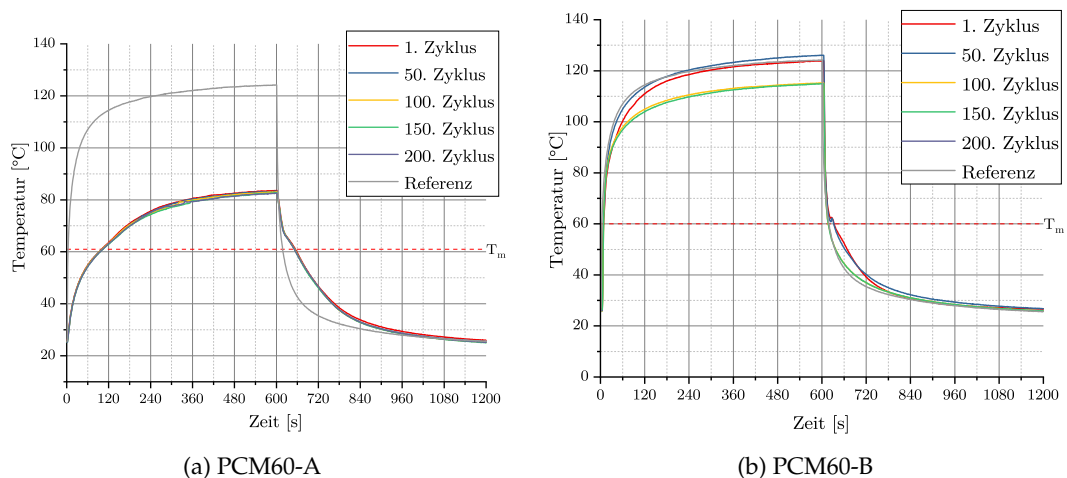


Abbildung 4.24.: Temperaturverlauf eines CR2512 Widerstands mit 1.5 W Verlustleistung mit PCM60-A/B.

PCM60-A/B

Abbildung 4.24 zeigt die Temperaturverläufe von PCM60-A (a) und PCM60-B (b). Als Referenz dient ein identischer 2512-Chipwiderstand, welcher auf die Leiterplatte montiert wurde und nur an Luft konvektiv gekühlt wird. Man kann insbesondere bei PCM60-A die begrenzende Wirkung durch das PCM erkennen. Durch PCM60-B wird ebenfalls eine Absenkung der Maximaltemperatur erreicht, jedoch fällt diese geringer aus. Im Verlauf der Messung ist das PCM aus seiner

Kapsel entwichen, wodurch es nach einigen Zyklen zu einem Abfall des PCM Volumens auf dem Bauteil kam und somit weniger Beschichtung auf der Komponente vorhanden war.

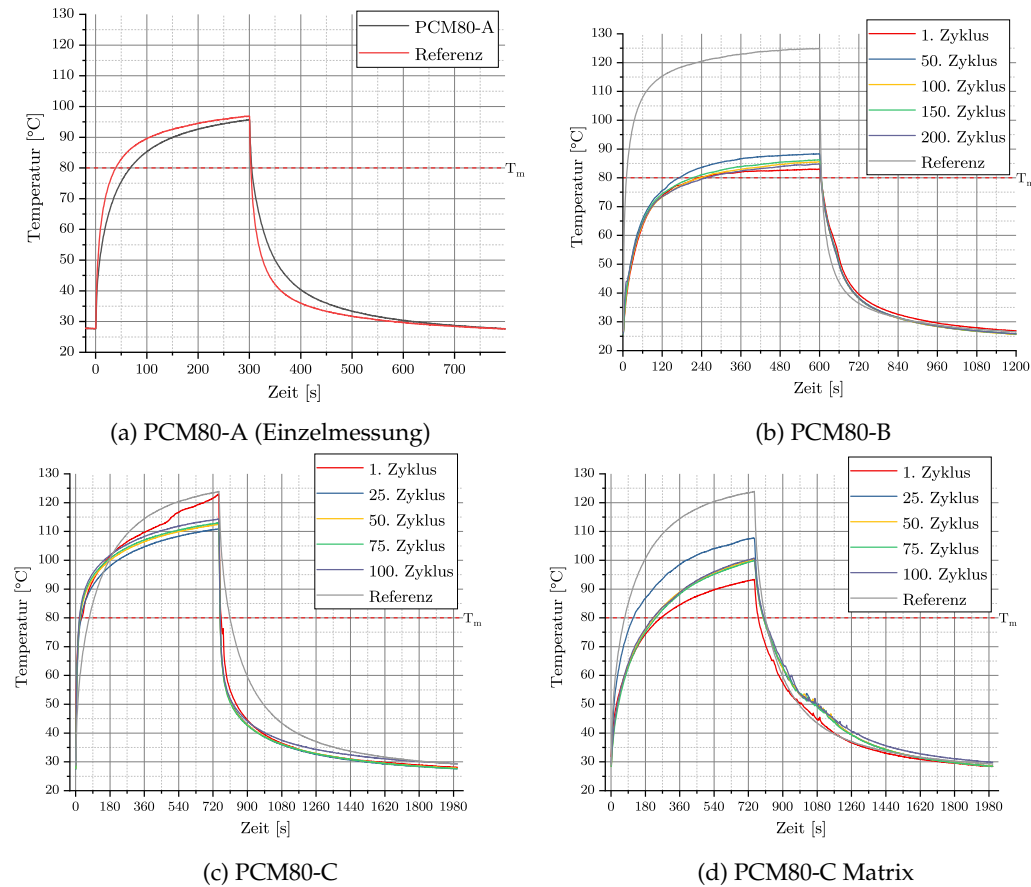


Abbildung 4.25.: Temperaturverlauf eines CR2512 Widerstands mit 1.5 W Verlustleistung mit PCM80-A/B/C.

PCM80-A/B/C Ebenfalls auf einem CR2512 Chipwiderstand wurden die PCM80-A/B/C Materialien untersucht. Wie die Abbildungen 4.25 (a-d) zeigen, wird durch jedes Material eine Begrenzung der Maximaltemperatur erreicht. Für das PCM80-A wurde auf Grund einer sehr langsamen Kristallisation auf eine zyklische Messung verzichtet. Wie Abbildung 4.25 (a) zeigt, wird eine geringe Temperaturdifferenz ($\Delta T = 1.28 \text{ K}$) zur Referenz (Silikonvergussmasse VU4675) erreicht. Geheizt wurde hier mit 1 W. Man erkennt einen leichten Abfall des Anstiegs der Temperaturkurve, der primäre Unterschied ist jedoch wahrscheinlich auf die höhere sensible Wärmespeicherung des PCMs zurückzuführen.

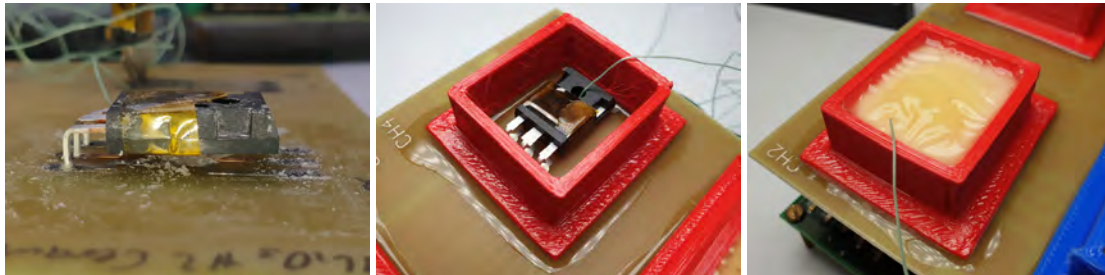
Hingegen zeigt PCM80-B eine signifikante Absenkung der Maximaltemperatur im Vergleich zur Referenz ($\overline{\Delta T} = 39.34 \text{ K}$). Als Referenz diente hier wieder das Silikon DSL1706, geheizt wurde mit 1.5 W Verlustleistung. Auch nach 200 Zyklen ist die Temperaturbegrenzung wirksam, das Material ist nicht flüchtig.

PCM80-C zeigt ebenfalls eine Reduzierung der Maximaltemperatur, jedoch ist diese bei zyklischer Belastung aus der Kapselung ausgetreten und das Material ist verdampft. Bei der ersten Messung hat das PCM scheinbar noch keinen idealen Kontakt zum Chipwiderstand gehabt, weshalb die

4. Ergebnisse und Diskussion

Spitzentemperatur um lediglich $\Delta T_1 = 0.97 \text{ K}$ abfällt. Nach 25 Zyklen wurde eine Begrenzung von $\Delta T_{25} = 12.98 \text{ K}$ erreicht, welche sich mit steigender Zyklenzahl reduziert ($\Delta T_{50} = 11.46 \text{ K}$, $\Delta T_{75} = 10.99 \text{ K}$, $\Delta T_{100} = 9.72 \text{ K}$).

Alternativ wurde eine Applikation in einer Polymermatrix betrachtet. Das PCM wurde in Pulverform mit 50 wt% Füllgrad in die Silikonvergussmasse VU4675 gemischt und auf den Chipwiderstand appliziert. Die Messwerte in Abbildung 4.25 (d) zeigen eine bessere Temperaturbegrenzung. Während im ersten Zyklus eine Begrenzung $\Delta T_1 = 30.66 \text{ K}$ erreicht wurde, sind nach dem 75. Zyklus $\Delta T_{75} = 23.38 \text{ K}$ und nach dem 100. Zyklus $\Delta T_{100} = 16.22 \text{ K}$ Begrenzung gemessen worden.



(a) Mit 1,6mm Abstand montierter Transistor (b) Montierter Damm aus einem 3D-Drucker (c) Fertiger Aufbau mit vergossendem PCM und Silikonlack-Kapsel

Abbildung 4.26.: Demonstratoraufbau mit einem TO-247 Feldeffekttransistor.

PCM120-A/B

Für die Messungen der PCM120-A/B Materialien wurden auf Grund der langsamen konvektiven Abkühlung der Proben - bedingt durch die vergleichsweise große thermische Masse - weniger Zyklen betrachtet. Wie Abbildung 4.26 (a) zeigt, wurde hierzu ein Transistor im TO-247 Gehäuse mit einem Spacer (Standard-Leiterplattendicke 1.6 mm) montiert, um so den Transistor vollständig in PCM gießen zu können. An der Unterseite befindet sich das Thermoelement. Nach dem Verguss mit dem PCM (Abbildung 4.26 (c)) wurde eine Silikonlackschicht als Kapsel aufgetragen. Es wurden pro Transistor 12 g PCM aufgetragen. Die Einzelmessungen in Abbildung 4.27 zeigen den Aufheizvorgang mit etwa 10 W pro Kanal. Als Referenz wird einmal ein unbeschichteter Transistor und einmal ein mit der Silikonvergussmasse VU4675 vergossener Transistor (Referenz) betrachtet. Für PCM120-A ergibt sich zur Referenz ein $\Delta T_1 = 29.05 \text{ K}$, für PCM120-B $\Delta T_1 = 34.20 \text{ K}$. Bei Erreichen der 200°C Marke wurden die Transistoren abgeschaltet, um eine Beschädigung des Aufbaus zu vermeiden. Der unbeschichtete Transistor erreicht bereits nach 96 s die Grenze und schaltet ab. Der Referenztransistor bleibt nach 480 s mit knapp 1 K unter dieser Grenze. Man erkennt ab dem Schmelzpunkt T_m eine Abflachung der Aufheizkurve bei beiden mit PCM beschichteten Transistoren. Die Abbildungen 4.28 (a, b) zeigen den Temperaturverlauf von 50 Zyklen (jede 10. Messung ist dargestellt) mit einer Messdauer von 1540 s pro Zyklus. Es ist ein Abfall der Temperaturbegrenzung erkennbar, wobei beachtet werden muss, dass nach der Abkühlphase nicht die vorherige Ausgangstemperatur erreicht wurde. Es ist bei jeder Messung sehr gut die Rekristallisation am erneuten Aufheizen der Komponente zu erkennen.

PCM160-A/B

Equivalent zu den PCM120-A/B Messungen wurden für die PCM160-A/B Materialien Messungen auf einem TO-247 Transistor in SiC Technologie durchgeführt. Dieser hat eine maximale Arbeitstemperatur $T_j = 175^\circ\text{C}$, kann jedoch auch kurzzeitig über 200°C belastet werden.

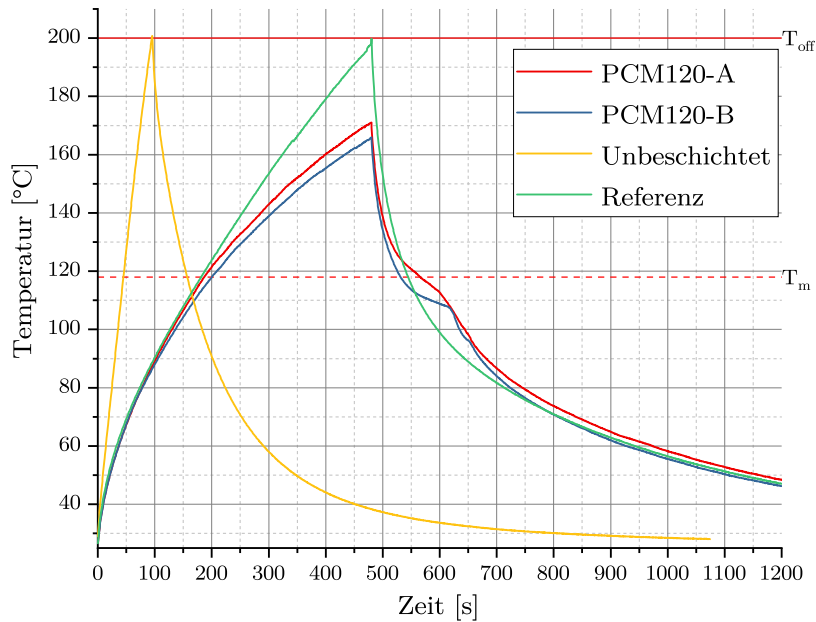


Abbildung 4.27.: Temperaturverlauf eines Si-Feldeffekttransistors im TO-247 Gehäuse mit 10 W Verlustleistung mit PCM120-A/B.

Hier wurde ab einer Temperatur von 200 °C (230 °C je nach Messung) die Belastung abgebrochen, um eine Zerstörung der Baugruppe zu vermeiden. Abbildung 4.29 (a) zeigt den Temperaturverlauf der Bauteile. Zum Vergleich wurde ein unbeschichteter Transistor vermessen, sowie erneut ein mit der Vergussmasse VU4675 ausgegossener Transistor als Referenz herangezogen. Es zeigt sich bereits bei Annäherung an den Schmelzpunkt ein unterschiedlicher Temperaturverlauf zwischen Referenz und Beschichtung. Hier greift bereits der Einfluss der unterschiedlichen Wärmeleitwerte sowie der spezifischen Wärmekapazität c_p der Beschichtungen.

Bei einer Messung mit 80 Zyklen Belastung (Abbildung 4.29 (b, c)) zeigt sich ein deutlicher Unterschied der beiden Materialien für den 160 °C Temperaturbereich. Hier haben sowohl die Wärmeleitfähigkeit als auch die Wärmekapazität und Viskosität der Materialien einen Einfluss. Während bei PCM160-A (Abbildung 4.29 (b)) oberhalb des Schmelzbereiches ein Fluktuieren der Temperatur erkennbar ist, bedingt durch ein Fortschreiten der Schmelzfront, zeigt die PCM160-B Messung eine kontinuierlich verlaufende Aufheizkurve mit leichtem Knick oberhalb des Schmelzpunktes.

Diskussion

Alle Messungen zeigen eine Begrenzung der Temperatur im Vergleich zur Referenzmessung. Hierbei wurde ein Transistor bzw. Widerstand mit einer thermisch leitfähigen Vergussmasse VU4675 (gemessen $\lambda = 0.88 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, Datenblatt $\lambda = 1.2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) als Referenz genommen. Interessanterweise hat der Kompositwerkstoff aus VU4675 und PCM als Matrixkapselung mit Füllgraden von 25 wt% teilweise höhere Werte (PCM80-A $\lambda = 0.83 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, PCM120-A $\lambda = 0.97 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, PCM160-A $\lambda = 0.75 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, D-Mannitol $\lambda = 1.42 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) als die reine Vergussmasse.

Im 60 °C Bereich zeigt PCM60-A ein vielversprechendes Verhalten. Die Temperaturbegrenzung war über die gesamte Messzeit von 200 Zyklen stabil. PCM60-B zeigte auf Grund des Volumensprungs eine

4. Ergebnisse und Diskussion

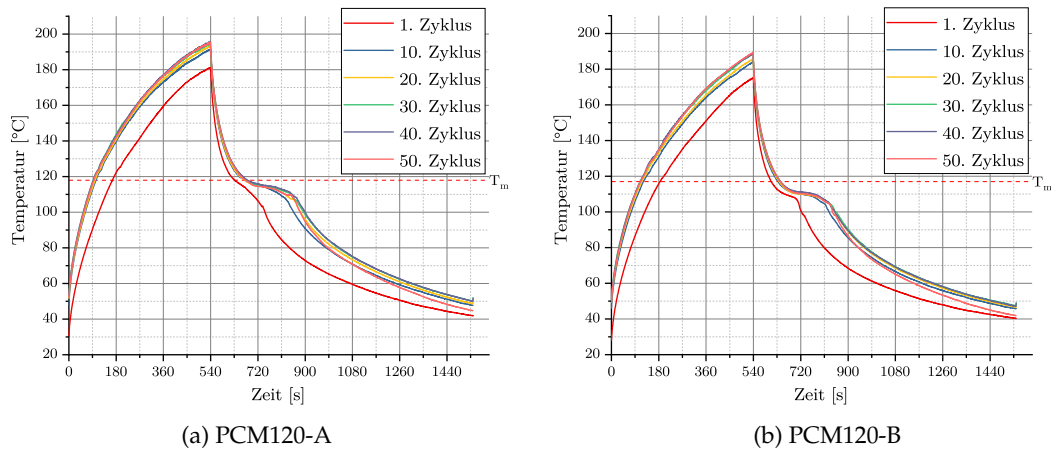


Abbildung 4.28.: Zyklischer Temperaturverlauf eines Si-Feldeffekttransistors im TO-247 Gehäuse mit 10 W Verlustleistung mit PCM120-A/B. Es wurde jede 10. Messung dargestellt.

Undichtigkeit der Kapsel, wodurch das PCM sich von dem Bauelement entfernt hat und die Kühlung nicht weiter vorhanden war. Für den 80 °C Bereich ist klar eine Reduzierung der Spitzentemperatur mit PCM80-B/C erkennbar. Die Flüchtigkeit des PCM80-C macht es alleinig für eine Matrixkapselung interessant, da hier das Material nicht verdunsten kann, solange die Matrix stabil ist. PCM80-B ist hier der vielversprechende Kandidat, die Temperaturbegrenzung bleibt für den gesamten Messzeitraum annähernd konstant, das Material war nicht flüchtig oder zersetzte sich. PCM80-A ist zu langsam in seiner Kristallisationskinetik und daher ungeeignet.

Für die höheren Temperaturbereiche 120 °C und 160 °C wurde eine Komponente mit wesentlich höherer Verlustleistung bis zu 40 W verwendet. Auch wenn sich eine größere Oberfläche zur Wärmeabfuhr ergibt, stellt diese Komponente wesentlich höhere Ansprüche an eine Wärmeabfuhr. Man erkennt an der gelben Kennlinie in Abbildung 4.27 ein Erreichen der Maximaltemperatur nach <100 s für einen unbeschichteten Transistor. Um einen realistischen Vergleichswert zu haben, wurde eine thermisch leitfähige Vergussmasse verwendet. Hier zeigt sich eingangs ein vergleichbarer Temperaturanstieg. Bei Erreichen des Schmelzbereiches der Materialien flacht die Kurve jedoch signifikant ab, der Temperaturanstieg wird gedrosselt.

PCM120-A/B zeigen einen ähnlichen Verlauf. Nach Erreichen des Schmelzpunktes fällt der Anstieg der Temperatur ab, bei der Abkühlung wird die Wärme wieder abgegeben. Die jeweils erste Messung zeigt einen im Vergleich zu den Folgemessungen anderen Verlauf. Dies lässt sich durch Anpassungen der Materialien an die Oberfläche des Transistors erklären, da es an diesem Punkt zum ersten mal endogen erwärmt wird. Hier kann es dazu kommen, dass das Material im flüssigen Zustand auf Grund der niedrigen Viskosität bei diesen Temperaturen in umgebende Hohlräume läuft und somit ein Hohlraum an der Schnittstelle zwischen PCM und Transistor entsteht. Wie Abbildung 4.29 (a) zeigt, kann der Luftspalt auch bereits am Anfang vorhanden sein und nach ersten Belastungen verschwinden, da das flüssige PCM den Transistor besser benetzt.

Für den Bereich ab 160 °C zeigt sich eine bessere Zyklenbeständigkeit für PCM160-A, da die Temperaturbegrenzung ein besseres Ergebnis zeigt. Das Ausbleiben der exothermen Kristallisation deutet jedoch auf eine rein sensible Wärmespeicherung hin, das Material besitzt eine höhere c_p . PCM160-A zeigt eine Fluktuation der Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes, jedoch wird der Referenzwert nach bereits 70 Zyklen erreicht. Man erkennt jedoch eindeutig bei etwa 130 °C die einsetzende Kristal-

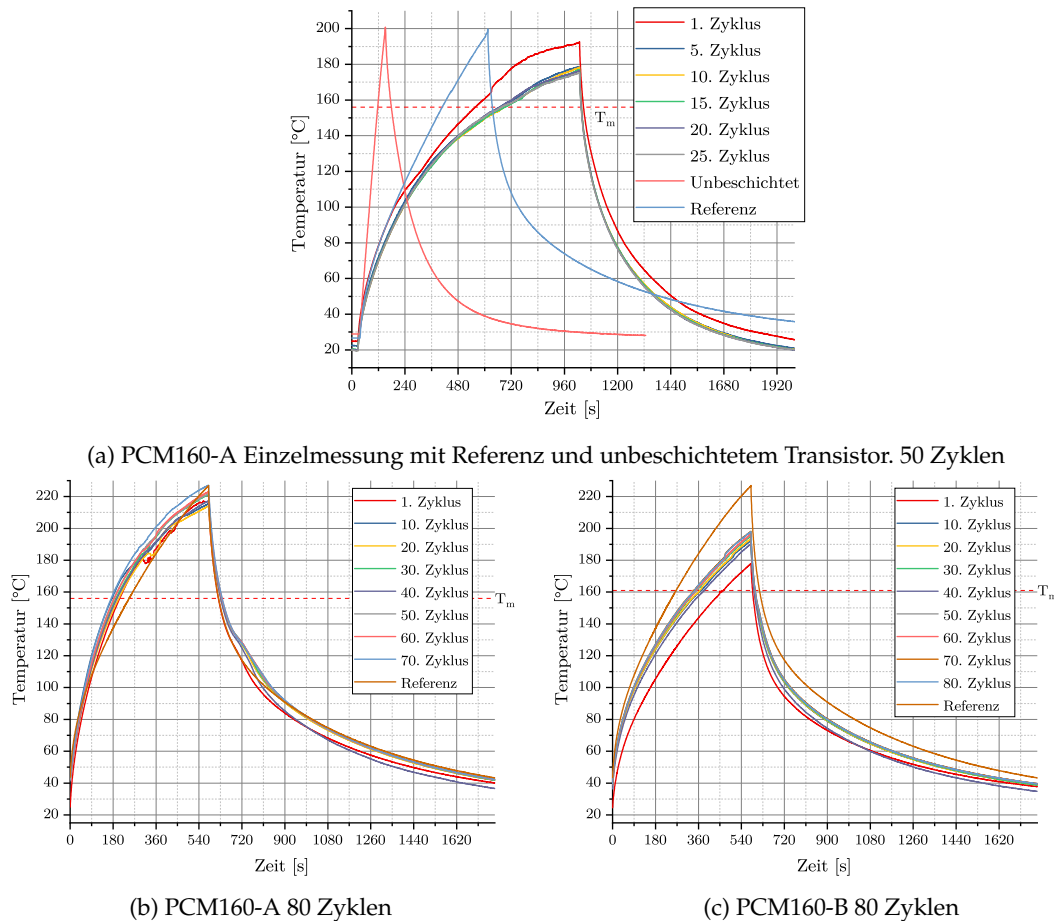


Abbildung 4.29.: Zyklischer Temperaturverlauf eines SiC-Feldeffekttransistors im TO-247 Gehäuse mit 10 W Verlustleistung mit PCM160-A/B. Es wurde jede 10. Messung dargestellt.

lisation, wodurch die latente Wärmespeicherung nachgewiesen wird.

Problematisch an dieser Stelle ist erneut die schlechte Wärmeleitfähigkeit der Materialien, welche den Abtransport der Wärme von der Quelle ausbremst und somit zu einem Wärmestau führt. Die hochwärmeleitfähigen Additive sollen dem Abhilfe schaffen.

4.3. Anwendung der Additive

4.3.1. Füllgrade

Auf Grund der Menge der Additive und PCMs wurde auf eine allumfassende Testmatrix verzichtet und stattdessen eine Auswahl an repräsentativen Messungen vorgenommen. Hierbei wurde zum einen ein PCM im Ausgangszustand vermessen als auch mit unterschiedlichen Füllgraden der Additive. Die Prozentangaben beziehen sich immer, sofern nicht anders angegeben, auf das Gewicht des jeweiligen Materials (wt%).

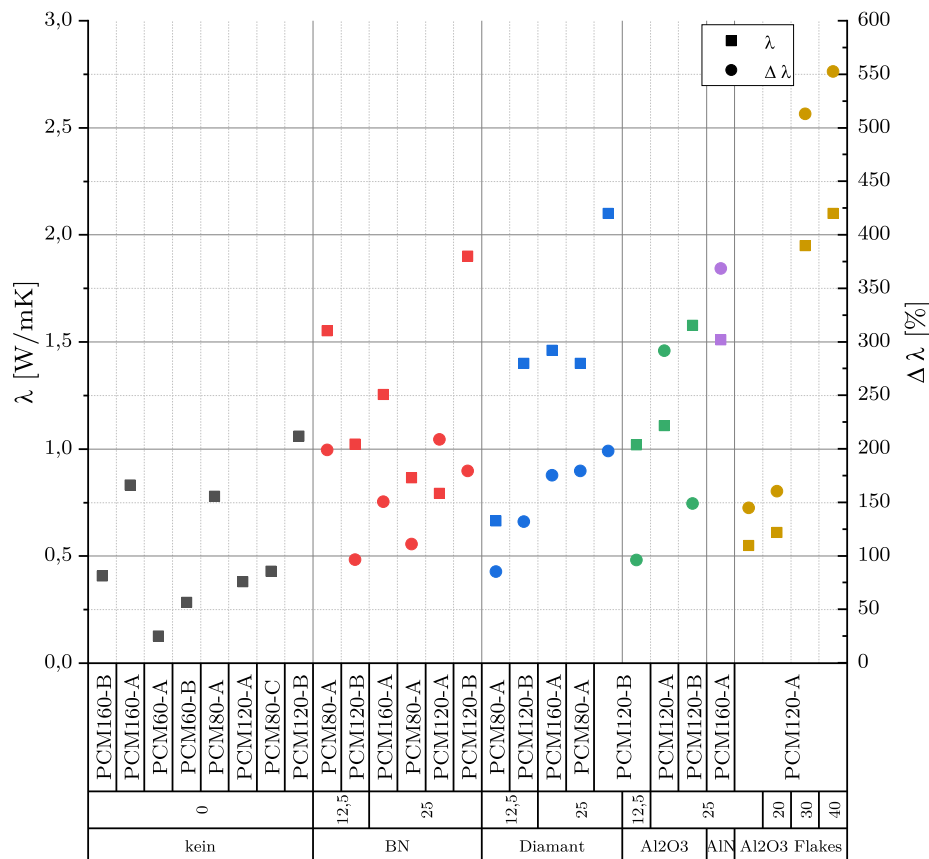


Abbildung 4.30.: Auswertung der Wärmleitfähigkeitsmessungen. ■ zeigen die absoluten Werte, ● die relativen Werte im Vergleich zum alleinigen PCM.

4.3.2. Messung der Wärmeleitfähigkeit

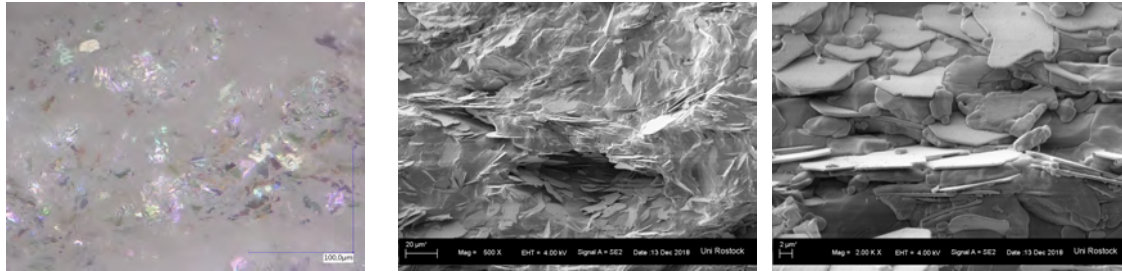
Die Wärmeleitwerte der Materialien wurden für PCM60-A/B aus der Literatur entnommen, die restlichen Werte nach der in Abschnitt 3.3.2 beschriebenen Methode durchgeführt. Die Messungen wurden bei Siemens CT REE ELM EMI-DE Berlin durchgeführt. Die Ergebnisse in Tabelle A.8 sowie in Abbildung 4.30 zeigen die Wärmeleitwerte der Reinstoffe sowie die Änderung der Ausgangswerte in Prozent. Es scheint, dass keine direkte Gesetzmäßigkeit bezüglich einzelner Additive gilt, vielmehr scheinen manche Additive in einigen Materialien eine Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit zu erzielen, in anderen Materialien eine Verschlechterung.

Für die Auswertung wurde eine lineare Regression der Messwerte durchgeführt und so der thermische Übergangswiderstand der Messung bestimmt.

Fehlerbetrachtung Jede Messung wurde aus 3 Einzelmessungen erstellt, der Mittelwert wurde als Messwert genommen. Für teilweise sehr große Unterschiede bis zu $\pm 15\%$ müssen die Proben genauer betrachtet werden. Für die Herstellung wurden $20\text{ mm}^2 \times 20\text{ mm}^2$ Blöcke der Materialien und Kompositen unterschiedlicher Höhen mittels Gussform hergestellt. Dazu wurden diese eingeschmolzen, mit dem Additiv vermennt und in die Form gegossen. Beim Auskristallisieren bilden sich hierbei Kristalle in unterschiedlichen Formen, wodurch es zu Unebenheiten in der Oberfläche, zu Lunkern (Vertiefungen in der Oberfläche) sowie zu Hohlräumen (Voids, Poren) in den Proben kommt.

Diese stellen eine Verunreinigung der Probe dar und verfälschen den Messwert. Da für die Messung die Probe eine annähernd plane Oberfläche besitzen muss, um im Teststand eine gute Kontaktierung zum Messkörper herzustellen, müssen die Proben nach Herstellung geschliffen werden. Durch die Wasserlöslichkeit der PCMs muss hierbei auf das Schleiflubrikant verzichtet werden, es entstehen unebene Oberflächen. Um diesen Fehler zu minimieren wurden mindestens zwei bis drei Probenkörper unterschiedlicher Höhe hergestellt, um den Übergangswiderstand herausrechnen zu können.

Diskussion



(a) Lichtmikroskopische Aufnahme von PCM120-A mit 25 wt% Al_2O_3 Flakes bei einer Vergrößerung von 900x. (b) REM Aufnahme von PCM120-A mit 25 wt% Al_2O_3 Flakes bei einer Vergrößerung von 500x. (c) REM Aufnahme von PCM120-A mit 25 wt% Al_2O_3 Flakes bei einer Vergrößerung von 2000x.

Abbildung 4.31.: PCM120-A mit 25 wt% Al_2O_3 Flakes.

Betrachtet man die Ergebnisse aus Abbildung 4.30 zeigen sich die größten Verbesserungen der Wärmeleitfähigkeit durch Aluminiumoxid (Al_2O_3). Hierbei ist sowohl die sphärische Variante mit Kugeln als auch die planare Variante als Flakes als optimales Additiv der betrachteten Kandidaten einzustufen. Mit einer Verbesserung auf mehr als das 5-fache der Ausgangswerte des Reinstoffes zeigen die Al_2O_3 Flakes das Maximum der vermessenen Proben. Abbildung 4.31 zeigt optische sowie elektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen bei verschiedenen Vergrößerungen. Zwischen einem Füllgrad von 20-30 wt% scheint es zu einem Sprung der Wärmeleitfähigkeit zu kommen. Dies lässt den Schluss auf eine Perkolationschwelle zwischen 25 wt% und 30 wt% zu. Die dort aufgebaute thermische Matrix leitet die Wärme zwischen den Partikeln durch das Volumen. Ein wichtiger Punkt wäre hier zu klären, ob es sich um eine isotrope oder anisotrope Verteilung handelt. Da die Proben manuell gegossen und verarbeitet wurden, ist von einer chaotischen Ausrichtung der Partikel auszugehen. Dies würde für eine isotrope Wärmeleitung sprechen. Betrachtet man die Fotos aus Abbildung 4.31 scheint zumindest für die betrachteten Schnitte ³ eher eine Parallelanordnung der Partikel vorzuliegen. Dies würde eher für eine Anisotropie sprechen. Da die Proben auf Grund ihrer Geometrie jedoch nur in einer Lage vermessen werden können, ist es schwierig, mit dieser Methode eine Aussage bezüglich der (An-)Isotropie zu treffen.

Theoretische Berechnungen

Nach der Recherche aktueller Modelle [93, 94] erscheint für die Betrachtung von Wärmeleitung in Kompositmaterialien das Lewis-Nielsen-Modell [95] unter dem Aspekt der Zuverlässigkeit auf Grund der Unabhängigkeit von Partikelform und keinen Randbe-

³An dieser Stelle wurden die Proben nach der Kristallisation zerbrochen um an der Schnittkannte keine Verunreinigung durch Schneidspäne zu haben. Anschließend wurden die Proben mit 8 nm Gold besputtert, um ein Aufladen der Proben im REM zu unterbinden.

4. Ergebnisse und Diskussion

dingungen an die Schnittstelle zwischen Partikel und Matrix (PCM) am besten geeignet. Nach [96] berechnet sich der Wärmeleitwert des Komposits mit den Geometrieparameter A aus [97] wie folgt:

$$\lambda_k = \lambda_m \cdot \frac{1 + AB\Phi}{1 - B\psi\Phi} \quad (4.3)$$

$$B = \frac{\frac{\lambda_p}{\lambda_m} - 1}{\frac{\lambda_p}{\lambda_m} + A} \quad (4.4)$$

$$A = k_e - 1 \quad (4.5)$$

$$\Psi = 1 + \left(\frac{1 - \Phi_m}{\Phi_m^2} \right) \cdot \Phi \quad (4.6)$$

Per Curve-Fit wurden die Parameter $A = 8 = 2 \cdot (2/0,5)$ und $\Phi_m = 0,5$ bestimmt (Φ = Füllgrad, Φ_m = max. Füllgrad, Indices m Matrix, p Partikel). Das Resultat der MATLAB Simulation in Abbildung

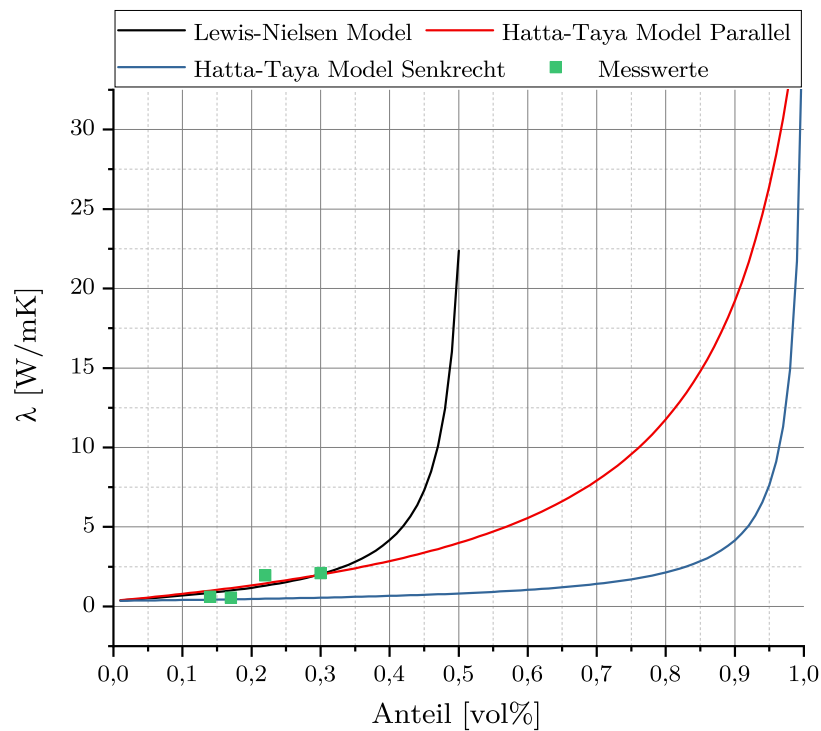


Abbildung 4.32.: Lewis-Nielsen-Modell für die Al_2O_3 Flakes.

4.32 zeigt die berechneten Werte im Vergleich zu den Messwerten. Die Vermutung eines Agglomerates der Partikel zu einer wärmeleitfähigen Matrix wird durch diese Theorie nicht bestätigt. Ein solcher

PCM	$\eta_0 \pm \text{Standardfehler}$ Pa s	$E_A \pm \text{Standardfehler}$ J mol ⁻¹
PCM60-A	4,666E-2 \pm 0,066	15603,430 \pm 4049,772
PCM60-B	3,880E-3 \pm 0,001	22208,088 \pm 1073,106
PCM80-A	5,160E-11 \pm 8,611E-12	88727,898 \pm 400,448
PCM80-B	-	-
PCM80-C	-	-
PCM120-A	2,215E-8 \pm 1,316E-8	68425,179 \pm 1561,863
PCM120-B	5,610E-9 \pm 3,388E-9	73406,841 \pm 1578,164
PCM160-A	1,961E-8 \pm 1,296E-8	78956,058 \pm 1999,321
PCM160-B	2,957E-7 \pm 1,807E-7	71390,746 \pm 1970

Tabelle 4.5.: Regression der Messwerte der Viskosität nach der Arrhenius-Andrade Beziehung. η_0 ist eine Materialkonstante, E_a die Aktivierungsenergie.

Fall wird jedoch vom Modell auch nicht vorgesehen. Alternativ kann das Hatta-Taya Model [98, 99] evaluiert werden.

$$\lambda_k = \lambda_m \cdot \left(1 + \frac{\Phi}{S_i(1 - \Phi) + \frac{\lambda_m}{\lambda_p - \lambda_m}} \right) \quad (4.7)$$

$$S_a = S_b = \frac{\pi T}{4D} \quad (4.8)$$

$$S_c = 1 - \frac{\pi T}{2D} \quad (4.9)$$

Dieses Modell (Gleichung (4.7)) ist eher auf Plättchenpartikel adaptiert und bezieht sowohl die Form als auch die Orientierung der Partikel (S_i , $i = a, b, c$) in der Matrix mit ein. Die Parameter D und T beschreiben den Durchmesser und die Dicke der Partikel. Nach [100] wird hierbei jedoch nur die Partikelorientierung in der Matrix einbezogen, eine Perkolation wird nicht berücksichtigt. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Abbildung 4.32 mit den Parametern $D = 5$ und $T = 0,5$ abgebildet. Es zeigt sich eine bessere Vorhersage für niedrige Anteile in der planaren Ausrichtung sowie für höhere Anteile in der senkrechten Ausrichtung. In der Realität werden vermutlich beide Komponenten vorhanden sein. Aktuell existieren keine Modelle, welche den Faktor der Perkolation einbeziehen. In der Forschung wird hierbei primär auf FEM Simulationen zurückgegriffen, um eine Vorhersage der Wärmeleitfähigkeit von Kompositen treffen zu können [100].

4.3.3. Messung der Viskosität

Reinstoffe

Die Messungen wurden bei konstanter Scherrate mit $\frac{\partial \gamma}{\partial t} = 10 \text{s}^{-1}$ durchgeführt. So wird ein Kompromiss aus Einfluss auf Keimbildung und Vergleichbarkeit mit anderen Messungen erzielt. Üblicherweise werden diese Messungen mit logarithmisch ansteigender Scherrate bis zu $\frac{\partial \gamma}{\partial t} = 1000 \text{s}^{-1}$ vermessen. Die Messergebnisse aus Abbildung 4.33 zeigen die temperaturabhängige Viskosität der Materialien. Die Regressionsgerade wurde hierbei eingefügt und erlaubt eine Abschätzung der Viskosität für höhere Temperaturen. Die Messungen wurden bei einsetzender Kristallisation abgebrochen.

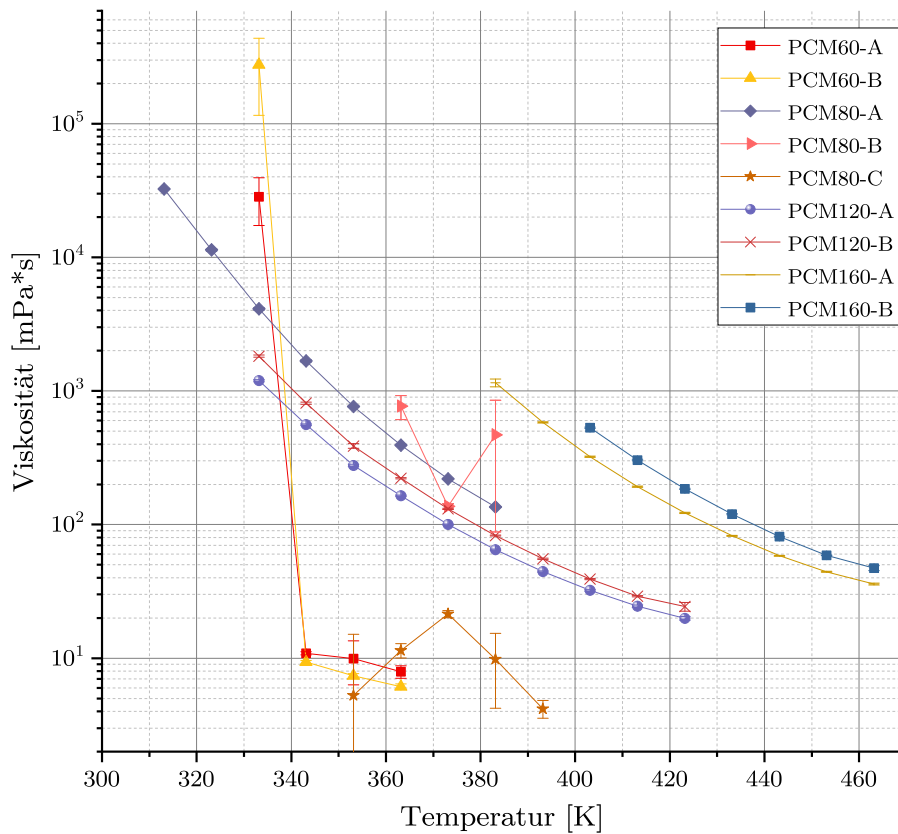


Abbildung 4.33.: Messwerte der Viskositätsmessungen mit Angabe der Standardabweichung.

$$\eta(T) = \eta_0 \cdot \exp\left(\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \quad (4.10)$$

Die Messwerte wurden per Curve-Fitting nach der Arrhenius-Andrade Beziehung (Gl. (4.10)) analysiert und somit η_0 sowie die Aktivierungsenergie E_A abgeschätzt. Die Ergebnisse befinden sich in Tabelle 4.5. Die Materialien PCM80-B/C zeigen keinen solchen Zusammenhang.

Kompositmaterialien mit Wärmeleitadditiven

Das Zufügen von Wärmeleitpartikeln führt zu einer Änderung der Viskosität der PCMs, wie Abbildung 4.34 zeigt. Je nach Form der Partikel ändert sich das Scherverhalten der Komposite. Für die Messungen wurde ein Füllgrad von 25 wt% verwendet. Das Additiv COK84 zählt zu den Dispergieradditiven und wird im folgenden Abschnitt behandelt.

Diskussion

Für eine spätere Applikation im industriellen Umfeld sind Werte unterhalb von 1000 mPa s für Dispenser bzw. Jetter notwendig. Oberhalb dieser Werte kann es zu einem Abriss des Fluids kommen und die Materialien werden ungleichmäßig ausgegeben. Weiterhin sollten die Materialien eine Viskosität von 1 mPa s nicht unterschreiten, da sonst eine kontrollierte Ausgabe des Fluids nicht mehr möglich ist und es aus der Düse tropft.

Sowohl für die Reinstoffe als auch für die Mischungen mit den Additiven sind die Messwerte der Stoffe innerhalb der Arbeitszone. Durch die Temperatur lässt sich die Viskosität der Materialien auf

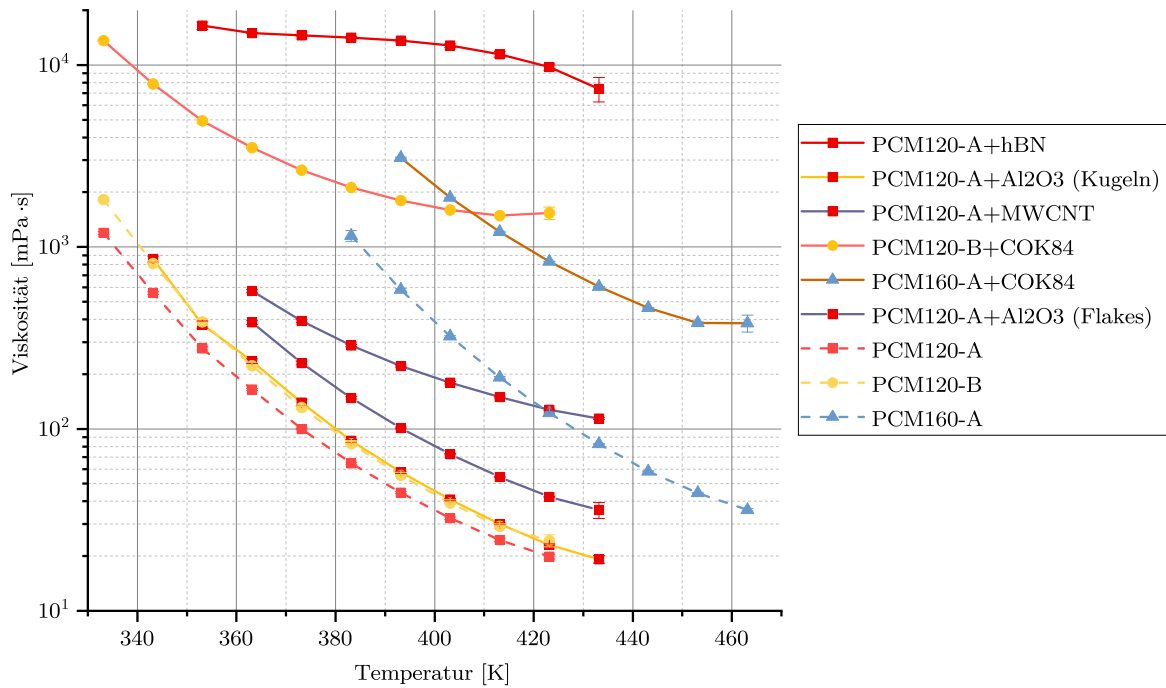


Abbildung 4.34.: Messwerte der Viskositätsmessungen der Additive mit Angabe der Standardabweichung. Zum Vergleich sind die reinen PCMs angegeben.

den gewünschten Wert einstellen. Es gilt jedoch zu beachten, dass alle Materialien zuerst über ihren Schmelzpunkt erwärmt werden und im Anschluss ggf. abkühlen müssen.

Betrachtet man die Messwerte, so ist ein Springen der Werte beobachtbar. Die Ursache hierbei scheint in der einsetzenden Kristallisation im PCM zu liegen. Kristalle, welche durch die Scherplatte angestoßen und bewegt werden, erhöhen bei einer Messung die Schubspannung. Dies gilt sowohl für die Reinstoffe als auch für die Additiv-Komposite.

Die Regression zeigt ein vorhersagbares Verhalten der Messungen auf Grundlage der Arrhenius-Andrade-Beziehung. Somit lassen sich mit den ermittelten Parametern auch Viskositätswerte für Werte oberhalb der gemessenen Temperaturen ermitteln. Unterhalb der Messwerte ist auf Grund der einsetzenden Kristallisation keine Bestimmung sinnvoll, da die Proben nicht weiter (zäh-)flüssig sind. Es zeigt sich weiterhin ein rheopexes Verhalten der Komposite bei Temperaturen oberhalb des

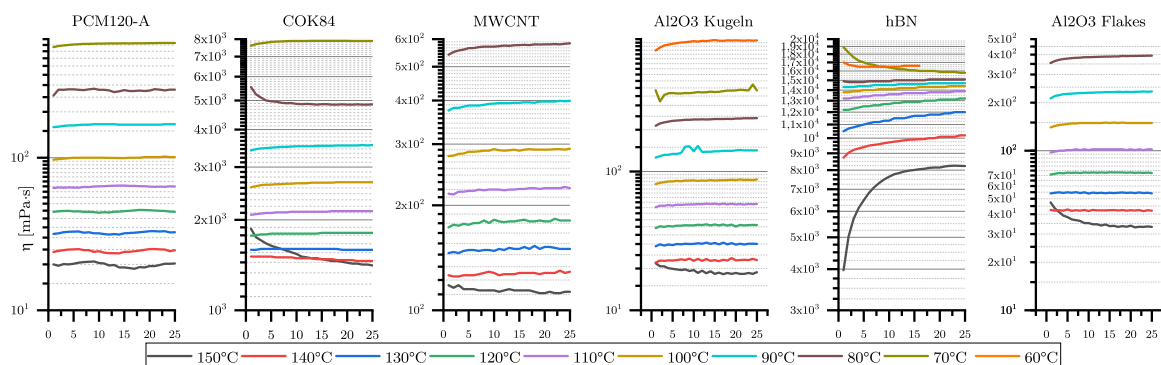


Abbildung 4.35.: Einzelmesswerte der Viskositätsmessungen der Additive.

Schmelzpunktes wie Abbildung 4.35 zeigt. Mit sinkender Temperatur verhalten sich die Kompositen wie ein nichtnewtonsches Fluid, die Viskosität bleibt im zeitlichen Verlauf pro Temperatur annähernd konstant. Mit weiterem Absinken in den unterkühlten Bereich zeigt sich ein leicht thixotropes Verhalten. Erklären lässt es sich durch ein Verkanten und Verklumpen der Partikel während der Rotationsscherung. Zwischen den Messungen lagern sich diese übereinander und aneinander an, bilden größere Agglomerate. Nach einsetzender Rotation werden diese im Volumen verwirbelt und verteilen sich homogen. Hierbei gibt es einen Unterschied in der Form der Partikel. Sphärische Partikel zeigen ein sehr geringes, kubische Partikel dagegen ein ausgeprägtes rheopexes/thixotropes Verhalten. Bei planaren Partikeln/Flakes ist dieses Phänomenen lediglich bei der ersten Messung anzutreffen. Danach sind die Partikel parallel ausgerichtet, die dynamische Viskosität bleibt bei allen folgenden Messungen gleich. Nanostrukturelle Partikel wie CNTs oder das COK84 haben einen kaum zu bestimmenden Einfluss, lediglich die erste Messreihe zeigt ein thixotropes Verhalten.

4.3.4. Dispergieradditive

Die Messungen der Viskosität der Materialien im flüssigen Zustand zeigen eine Temperaturabhängigkeit. Dies führt dazu, dass Additive zur Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit auf Grund ihrer im Vergleich zum PCM höheren Dichte in Richtung der Schwerkraft absinken. Somit sind diese nicht mehr gleichmäßig im Volumen verteilt, wodurch sich eine inhomogene Wärmeverteilung ergibt.

Flüssige Additive Die untersuchten flüssigen Additive sollen eine Polymer-Matrix im Volumen aufbauen, in dessen Zwischenräumen sich das PCM nebst Wärmeleitpartikeln befindet.

Das Einmengen der Materialien mit Füllgraden von 1 bis 13 wt% zeigte einige Probleme, da die Additive nicht im PCM lösbar waren, sondern auf Grund der geringeren Dichte auf dem flüssigen PCM schwammen. Getestet wurde sowohl PCM120-A als auch reines Xylitol als niedrigschmelzende Variante. Lediglich das BYK ANTI-TERRA 250 ließ sich untermengen, führte jedoch zu einer starken Verfärbung und stark unangenehmen Geruchsentwicklung. Die modifizierten Harnstofflösungen zeigten ein Verklumpen der Testadditive (Talk, Aluminiumoxid), jedoch keine gleichmäßige Verteilung im PCM Volumen.

Für die Vernetzung benötigen diese Stoffe jedoch zwei bis vier Stunden. Für eine Applikation im Rahmen der Elektronikfertigung ist dies unpraktikabel, da dieser Schritt erst nach Aufbringen der Materialien auf die Baugruppe erfolgen kann. Weiterhin wird diese aufgebaute Matrix durch die Scherkräfte der wachsenden Kristalle zerstört, womit sich die Vernetzung nach jedem Schmelzvorgang neu aufbauen müsste.

Bentonite Das BYK CLAYTONE-HY zeigte keine Mischbarkeit mit dem flüssigen PCM (PCM120-A) und wurde von diesem nicht benetzt. Laut Datenblatt soll dieses auch ohne polare Aktivatoren applizierbar sein, dies war jedoch bei den Untersuchungen nicht der Fall.

Schichtsilikate Modifizierte Schichtsilikate wie beispielsweise das BYK TIXOGEL MP 250 zeigen ebenfalls eine schlechte Benetzung durch die hoch polaren Zuckeralkohole. Laut Datenblatt sollen diese hierfür mittels Lösemittel (Alkohol) in das Zielmedium bei unter 50 °C untergemengt werden. Auf Grund der hohen Temperatur der geschmolzenen, flüssigen PCMs lassen sich diese Bedingungen nicht erfüllen. So wird das Additiv nicht durch das PCM benetzt, es kommt zu keiner Vermischung.

Unmodifizierte Schichtsilikate wie Talk, BYK GARAMITE 7305 oder Aerosil COK84 hingegen zeigen

eine sehr gute Benetzung durch die Zuckeralkohole und entsprechend eine gute Vermengbarkeit im PCM Volumen. Sowohl Talk als auch das BYK Produkt lassen sich im flüssigen PCM mit hohen Füllgraden einmengen. Hierbei zeigen sich auch nach mehreren Stunden Lagerung im Ofen bei Temperaturen von 120, 150 und 200 °C keine Reaktionen mit dem PCM. Das GARAMITE zeigt eine geringe Viskositätsanpassung bei 5 wt% Füllgrad, jedoch eine starke gelbliche-braune Verfärbung. Abbildung 4.36 zeigt in Xylitol eingemischtes Talk-Pulver mit einem Anteil von 20 wt% nach jeweils

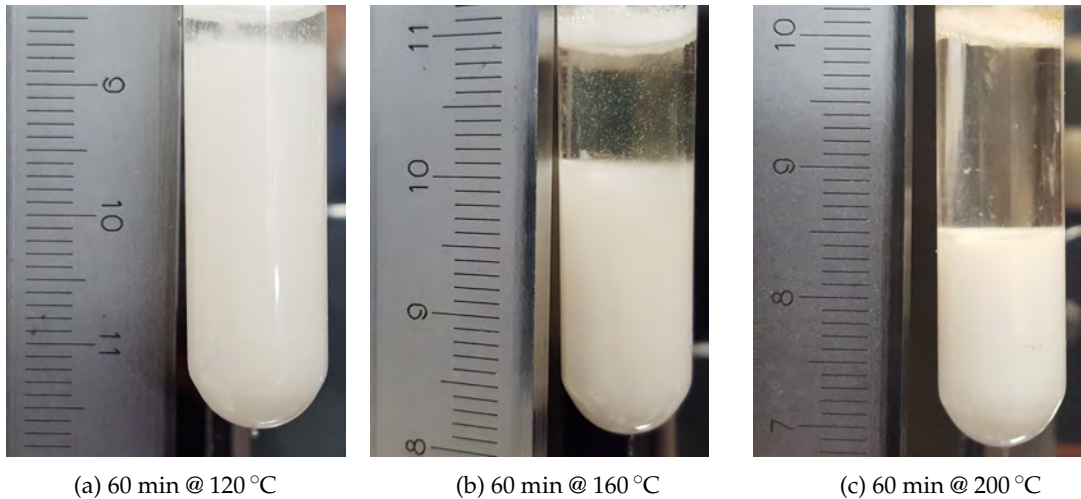


Abbildung 4.36.: Segmentierung von 20wt% Talk in Xylitol nach thermischer Lagerung.

60 minütiger Lagerung bei 120, 150 und 200 °C. Es ist deutlich ein Absetzen des Additivs erkennbar. Um eine Stabilisierung von Wärmeleitpartikeln zu erreichen, müsste daher mindestens ein Anteil von 40 wt% dem PCM beigelegt werden. Da sich der Anteil des PCMs und somit die speicherbare latente Wärme auf weniger als 50 % reduzieren würde, eignet sich dieses Additiv nicht für einen produktiven Einsatz.

Weiterhin wurde ein Gemisch aus pyrogener Kieselsäure (SiO_2) und pyrogenem Aluminiumoxid mit der Bezeichnung COK84 untersucht. Diese Nanostrukturen lassen sich sehr gut in die PCMs einmengen und verteilen sich nahezu homogen im geschmolzenen PCM. Wie Abbildung 4.37 zeigt, reichen wenige Gewichtsprozent des Additivs aus, um ein homogenes Komposit auszubilden. Bereits ab 3 wt% zeigt sich eine stabilisierende Wirkung auf Wärmeleitadditive. Getestet wurde dies mit hex. Bornitrid, sphärischem Aluminiumoxid, synth. Diamanten und als Worst-Case-Fall mit Kupferpulver aus kleinen Kupferkugeln ($d = 35 \mu\text{m}$). Letztere haben durch ihre sehr hohe Dichte ($\rho = 8.96 \text{ g cm}^{-3}$) eine sehr hohe Segmentierneigung.

Es zeigt sich eine starke stabilisierende Wirkung des PCM120-A durch das COK84 bei allen betrachteten Additiven. Mit einem Anteil von 6 wt% wird neben der Anti-Absetz-Eigenschaft auch eine Formstabilität des PCMs (PCM120-A) bei Temperaturen von 240 °C erreicht. Auch nach 6 Stunden Lagerung im Umluftofen ist das Komposit nicht verlaufen. Wie die Abbildungen 4.38 (a, b) zeigen, ist das Additiv gleichmäßig im PCM verteilt. Die Applikation erfolgte durch einfaches Einmischen in das geschmolzene PCM und kurzes manuelles durchrühren. Weiterhin sind Risse im PCM erkennbar. An diesen Stellen ist das PCM beim Kristallisieren auf Grund der Volumenausdehnung gerissen. Dies resultiert in einem spröden Kompositwerkstoff, welcher sich im festen Zustand einfach zerteilen lässt. Nachteilig ist hierbei die eingeschlossene Luft im Material, welche eventuelle Feuchte aus der

4. Ergebnisse und Diskussion

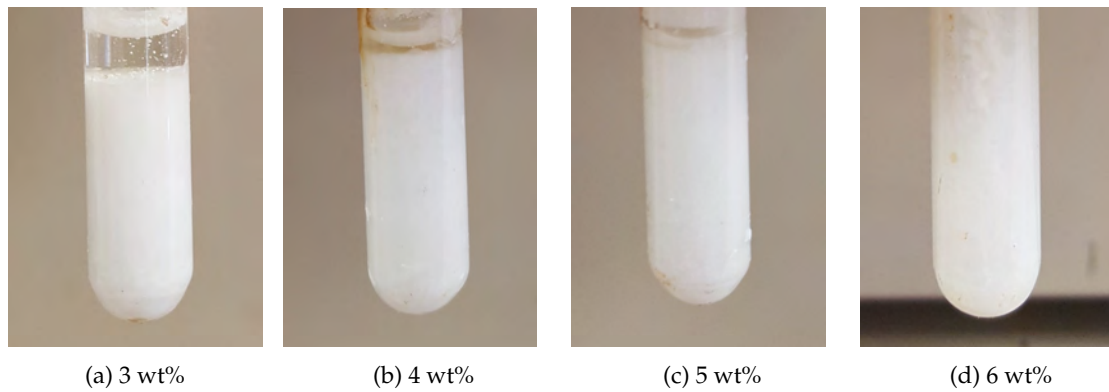


Abbildung 4.37.: Segmentierung von COK84 in PCM120-A nach 120 min thermischer Lagerung bei 200 °C.

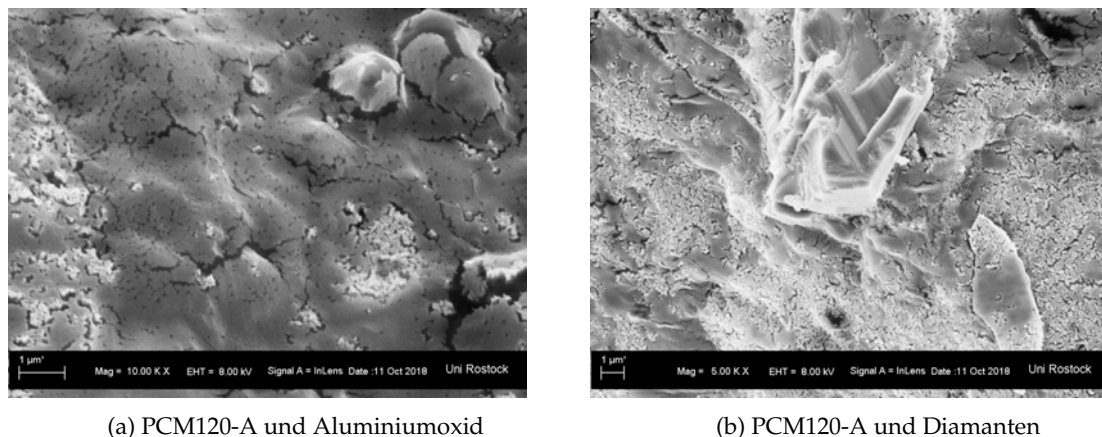


Abbildung 4.38.: REM Aufnahmen von PCM120-A mit 5 wt% COK84 und 25 wt% Wärmeleitadditiven.

Umgebung beinhalten kann.

Silica-Gel (Kieselsäure) könnte an dieser Stelle ebenfalls betrachtet werden. Es besteht aus sehr offenenporigen Agglomeraten, welche durch das PCM ausgefüllt werden und dieses somit auch im niedrigviskosen, flüssigen Zustand binden. Untersuchungen zeigen sowohl die gute Einmischbarkeit/Benetzung als auch die Bindung des PCMs in das Pulver. Durch die schlechte Wärmeleitfähigkeit eignet es sich allerdings weniger für den angestrebten Einsatz.

4.3.5. Sonstige Additive

Kristallisationshilfen

Zur Verbesserung der Kristallisation - sowohl der Wachstumsgeschwindigkeit als auch der Keimbildung - wurden nach der Veröffentlichung von [101] Methanol, Ethanol sowie Isopropanol (2-Propanol) als Wachstumsbeschleuniger untersucht. Diese kurzkettigen Alkohole sollen eine schnelle Kristallwachstumsgeschwindigkeit erzeugen. In verschiedenen Versuchen wurden zu PCM80-A auf Grund der langsamen Kristallisationsrate nach Einschmelzen der Probe 2 g des Alkohols beigemischt und untergerührt. Die Proben wurden für 15 min bei passiver Konvektion abgekühlt und optisch untersucht.

Bei keiner Probe zeigte sich eine beschleunigte Kristallisation nach Abkühlung. Erst durch das Vermengen der Probe mittels Rührer konnte eine Kristallisation initialisiert werden. Die hauptsächliche

Einflussgröße ist hierbei jedoch die Einbringung der an der Luftschnittstelle ausgebildeten Keime. Auf Grund der hohen Viskosität der Materialien können diese Keime nur sehr langsam zu Kristallen anwachsen. Durch das Untermischen der oberflächlich entstandenen Keime werden diese in kleinere Teile zerbrochen und homogen in die Masse gemischt. Ein ähnliches Phänomen berichtet auch [87]. Hier wurde sowohl mittels Mixer/Rührer als auch durch das Einblasen von Luftbläschen eine Kristallisationsbeschleunigung erreicht. Diese Verfahren sind jedoch für die hiesige Anwendung ungeeignet, da zu invasiv.

Der Einfluss der Alkohole zeigt einen vernachlässigbar geringen Einfluss. Lediglich Methanol zeigte eine leichte Beschleunigung für das Kristallwachstum des PCM80-A. Weiterhin wurde untersucht, ob es einen Einfluss auf die Kristallisation hat, wenn die Myo-Inositol Komponente als gemahlenes Pulver oder im geschmolzenen Zustand in die Erythritol-Xylitol Schmelze eingebracht wird. Es zeigten sich hierbei keine Unterschiede.

5. Bewertung, Zusammenfassung und Ausblick

5.1. Bewertung

Allgemein Alle untersuchten Materialien eignen sich prinzipiell als PCM. Mit Ausnahme des PCM80-C sind sie ungiftig, teilweise sogar als Lebensmittel zugelassen. Auch bezüglich der Schmelzenthalpie (latenter Wärmespeicherung) eignen sich die Materialien und entsprechen der in Tabelle 3.1 gezeigten Werte. Die Wärmeleitfähigkeit und Hygroskopie der Reinstoffe zeigte sich als ungenügend, kann jedoch mittels Additive und Kapselung auf die in Tabelle 3.1 angestrebten Werte hin optimiert werden. Messungen der Volumenausdehnung konnten leider im Rahmen der Arbeit nicht durchgeführt werden, sind jedoch in weiteren Untersuchungen geplant. Dilatometrische Messungen der Volumenänderung beim fest-flüssig Phasenübergang lassen sich nach aktuellem Stand nur mit einem optischen Dilatometer durchführen, welches leider nicht zur Verfügung stand.

Der Flammpunkt und die Selbstentzündung der Materialien wurden bei einer Lagerung in geschlossener Atmosphäre über 1h bei 300°C nicht erreicht. Es ist daher davon auszugehen, dass beide kritischen Punkte über diesen Temperaturen liegen. Es wurde allerdings beobachtet, dass beim Erhitzen der Materialien mittels Brenner über einen kritischen Punkt (vermutlich >400 °C) diese bzw. deren Gasphase entzündbar waren.

Kritisch bei nahezu allen Materialien aus der Gruppe der Zuckeralkohole mit Ausnahme des PCM160-A ist die Absenkung des Oberflächenwiderstands durch eine Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit durch die PCMs. Die Ergebnisse der SIR Messungen der Materialien zeigen einen essenziellen Bedarf an Schutzmaßnahmen der elektronischen Komponenten zur Vermeidung von Einflüssen auf die Zuverlässigkeit und Lebensdauer elektronischer Baugruppen. Hierbei müssen sowohl die Baugruppe als auch das PCM per se geschützt werden. Im Projekt *SWE-eT* zeigte sich, dass eine 50 µm Lackschicht des Conformal Coatings *Peters Elpeguard SL1308-FLZ* diesen Ansprüchen genügt. Es ist temperaturstabil und mechanisch stabil, um den Einfluss des PCMs auf die Baugruppe abzuschotten. Gleichzeitig zeigt sich ein stabiler SIR auf den mit diesem Coating versehenen Testplatinen. Für besonders kritische Fälle kann auf die Parylene Beschichtung *Parylene F* zurückgegriffen werden. Dieses Polymer bildet durch das CVD Verfahren eine besonders dichte, geschlossene Oberfläche auf der gesamten Baugruppe und schützt sowohl vor Feuchte als auch vor ionischen Einflüssen durch das PCM. Abbildung 5.1 zeigt die SIR Messungen zweiter Leiterplatten, welche entweder mit dem SL1308-FLZ oder Parylene-F beschichtet wurden. Anschließend wurde PCM120-A aufgetragen. Während der gesamten Messzeit wurde der Grenzwert nicht unterschritten, womit diese Coatings als valider Schutz bestätigt wurden.

Für eine Kapselung der PCMs wird wiederum ein feuchtigkeitsundurchlässiges und flexibles Polymer benötigt, welches dauerhaft temperaturstabil bis zu 200 °C und Spitzen bis zu 240 °C aushalten kann.

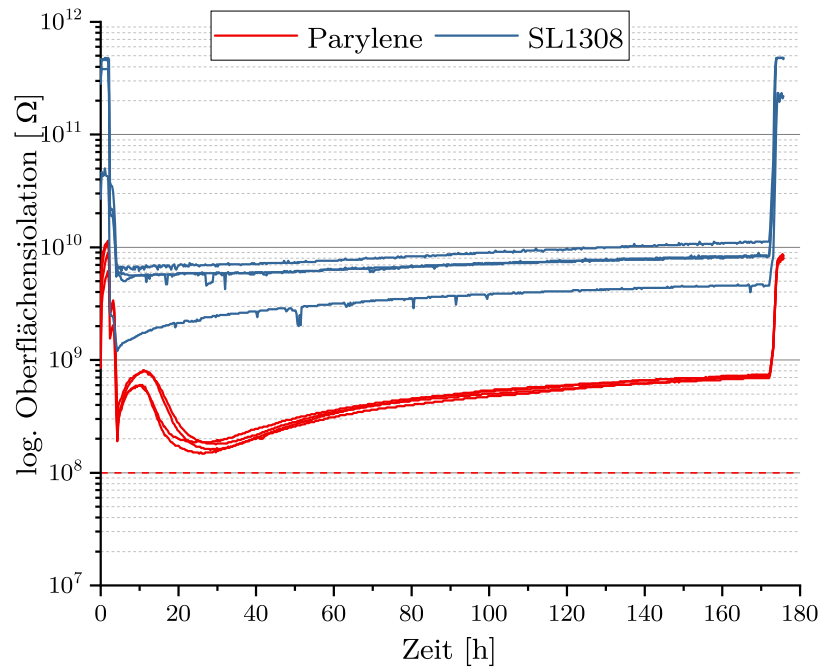


Abbildung 5.1.: SIR PCM120-A auf beschichteten Leiterplatten nach 168 h bei 40 °C und 93 % rel. Feuchte.

Für diesen Zweck eignen sich silikonbasierte Coatings oder Vergussmassen. Auch hier wurden aus dem SWE-eT Projekt der bereits vorgestellte *Peters Elpeguard DSL-1706* Silikondickschichtlack sowie die *Peters Wepesil VU 4675 2K* Silikonvergussmasse als mögliche Lösungen eingesetzt. Vorteil der Vergussmasse gegenüber dem Dickschichtlack ist eine optimierte Wärmeleitfähigkeit.

Neben der latenten Wärmespeicherung durch die PCMs bietet der Verguss der Komponenten einen weiteren Vorteil: Die Wärmeabfuhr wird sowohl durch die bessere spezifische Wärmekapazität als auch durch einen besseren Wärmeleitwert im Vergleich zu Luft verbessert und somit das Bauteil auch vor und nach Erreichung des Schmelzpunktes besser entwärmt. Für Messungen auf dem Demonstrator wurde daher als Referenz ein vergossenes Bauteil ausgewählt, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten. Als Verguss wurden die o.g. Silikonmassen eingesetzt.

60°C Bereich Für den 60 °C Bereich zeigt sich PCM60-A (Paraffin) als effektiv in der Temperaturbegrenzung und in der Kompatibilität mit elektronischen Komponenten. Sowohl die SIR Messungen als auch die Zyklusmessungen zeigen ein stabiles und inertes Verhalten der Beschichtung gegenüber der Elektronik. Die spontane und schnelle Rekristallisation zeigt eine schnelle Wiedereinsetzbarkeit des Materials für einen folgenden Zyklus. Die Verdunstungsmessungen sprechen ebenfalls für eine gute Langzeitverfügbarkeit. Nachteilig sind jedoch der geringe Wärmeleitwert im festen wie flüssigen Zustand sowie die mittelmäßige latente Wärmespeicherung von 217 J g^{-1} . Die Temperaturbegrenzung ist hierbei sowohl auf die sensible als auch auf die latente Wärmespeicherung zurück zu führen.

80°C Bereich Limitiert durch die langsame Kristallwachstumsrate ist PCM80-A für einen praktischen Einsatz für die ausgewählte Anwendung ungeeignet. PCM80-C zeigt durch seinen niedrigen Tripelpunkt und extrem hygroskopisches Verhalten ebenfalls eine geringe Eignung für

Anwendungen in der Elektronik. Zwar zeigt eine Applikation mittels Matriceinbettung eine durchaus akzeptable Temperaturbegrenzung, jedoch ist sowohl die Reaktion mit der Elektronik (vgl. SIR Messungen) als auch mit der Umgebungsfeuchte ein Ausschlusskriterium.

PCM80-B ist von den betrachteten Mischungen das Optimum für diesen Temperaturbereich. Kristallisationsrate, Keimbildungsrate und latente Wärme sind ausreichend für einen zyklischen Einsatz. Das hygroskopische Verhalten sowie die Verdunstung müssen durch entsprechend stabile Kapselung sowie Beschichtung der elektronischen Aufbauten minimiert werden. Weiterhin bietet dieses Material durch eine Mischung aus fest-fest und fest-flüssig Übergang einen breiten Schmelzbereich von 80 °C bis 100 °C und somit einen weiten Einsatzbereich. Hier vorteilhaft ist zudem eine gute Zyklisfestigkeit, welche jedoch lediglich auf den Demonstratormessungen gezeigt wurde, DSC Messungen stehen aus. Die SIR Messungen zeigen ähnlich der Hygroskopiemessungen den dringenden Schutzbedarf der zu beschichtenden Komponenten.

120°C Bereich PCM120-A hat von allen betrachteten Materialien die höchste latente Wärmespeicherung, fällt jedoch nach den zyklischen DSC Messungen als praktikables PCM aus der Auswahl heraus. PCM120-B zeigt hier ein zuverlässigeres Verhalten, hat eine hohe latente Wärmespeicherung sowie eine schnelle und spontane Kristallisation. Es zeigt ebenfalls ein hygroskopisches Verhalten, welches einen Schutz der elektronischen Komponente notwendig macht. Im direkten Vergleich zwischen PCM120-A und PCM120-B (vgl. Abbildung 4.28) ist die minimal bessere Wärmeleitfähigkeit der Materialien zu erkennen, da die Spitzentemperaturen sich um einige Kelvin unterscheiden. Die SIR Messungen zeigen hier ebenfalls, dass Mischungen mit Erythritol oder Xylitol als Bestandteil eine starke Erhöhung der Oberflächenleitfähigkeit mit sich bringen. Jedoch scheint die Kombination mit Myo-Inositol eine stärkere Bindung der OH-Ionen zu besitzen, wodurch der Oberflächenwiderstand zwar teilweise unterhalb der Grenze von $1 \times 10^8 \Omega$ liegt, jedoch, je nach zeitlichem Verlauf, mehrere Dekaden oberhalb des reinen Erythritols.

160°C Bereich Für diesen Bereich eignen sich nach den Messungen prinzipiell PCM160-A und PCM160-B bezüglich ihrer latenten Wärmespeicherung und Applizierbarkeit. Da jedoch sowohl die Wärmeleitfähigkeit als auch die SIR Messung zugunsten PCM160-A ausfallen, ist diese Mischung für diesen Temperaturbereich zu empfehlen. Dieses Material besteht als einziges der Zuckeralkohole teilweise den SIR Test ohne Schutz der Kammstrukturen. Bezüglich der Kristallwachstumsgeschwindigkeit liegen beide Materialien ebenfalls auf einem Niveau und zeigen somit eine gute Zyklisbeständigkeit. Die Langzeitstabilität spricht ebenfalls für die Anwendung der PCM160-A Mischung, der Abfall der Schmelzenthalpie fällt im direkten Vergleich wesentlich geringer aus.

Additive Mit dem Ergebnissen aus Abschnitt 4.3.2 ergibt sich als optimales Wärmeleitadditiv Aluminiumoxid in Plättchen/Flakes Form. Es wurde mit diesem Material eine Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit von > 400 % verglichen mit dem Reinstoff erreicht. Für die Messungen wurde jedoch primär das PCM120-A/B eingesetzt, die Ergebnisse sind der Theorie nach jedoch auf andere Materialien anwendbar.

Ausgewählte Beispielmessungen

Die Abbildungen 5.2 zeigen eine Messung mit PCM120-B (a) und PCM160-A (b). Es wurden plättchenförmige Aluminiumoxidpartikel (Al_2O_3) als Additiv verwendet. Bei 5.2 (b) wurde als Vergleich

5. Bewertung, Zusammenfassung und Ausblick

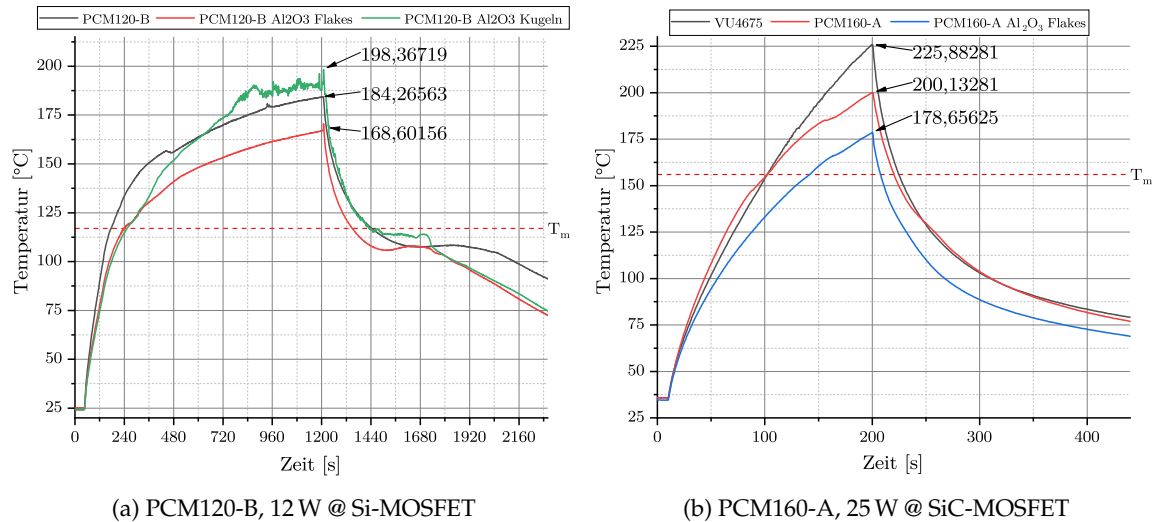


Abbildung 5.2.: Beispielmessungen mit den finalen Kompositen aus PCM und Additiven.

zusätzlich die Vergussmasse VU4675 abgebildet.

Es ist deutlich ein Unterschied der Spitzentemperaturen zu erkennen. Für PCM120-B wurden zum Vergleich alternativ einfache sphärische Al₂O₃ Partikel als Additiv verwendet. Diese bringen zwar eingangs eine Temperaturabsenkung, diese kehrt sich jedoch nach wenigen Sekunden ins Gegenteil um, es kommt zu einer Erhöhung der Temperatur. Die Flakes zeigen ein ΔT von 30 K zwischen den Additiven und 18 K zwischen reinem PCM und Kompositmaterial.

Im Vergleich dazu zeigt PCM160-A alleine schon ohne Additiv ein ΔT von 25 K zur Vergussmasse und 24 K Differenz zwischen reinem PCM und Kompositmaterial.

In allen Fällen ist neben der abgesenkten Spitzentemperatur auch ein Abfall des Temperaturgradienten beim Aufheizen erkennbar. Er liegt primär im festen Zustand vor, ist aber auch nach einsetzender Schmelze ablesbar.

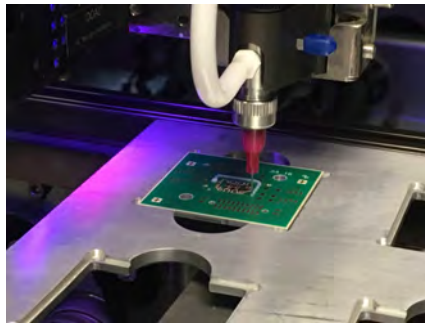
5.2. Industrielle Anwendung

Die vorgestellten PCMs und PCCs wurden mit dem Ziel einer industriellen Applikationslösung entwickelt. Im Folgenden soll eine mögliche Umsetzung in einem Herstellungsprozess gezeigt werden. Die Umsetzung erfolgt in einer Prototypenstrecke der Firma Siemens CT REE ELM EMI-DE Berlin. Die Bilder aus diesem Kapitel sind daher Eigentum Siemens CT und wurden freundlicherweise für diese Arbeit freigegeben.

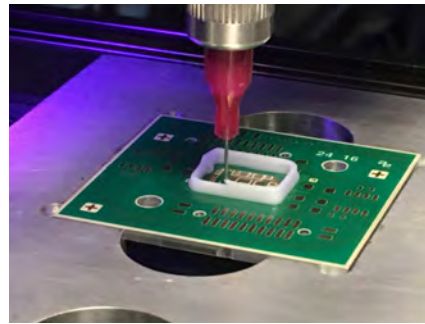
Als Voraussetzung wurden unterschiedliche Komponenten ausgewählt, welche mit einem PCC beschichtet werden sollen. Hierbei wurden MOSFETs, LEDs sowie ein IGBT ausgewählt. Die Prozessschritte finden nach dem Lötprozess und der optionalen optischen Inspektion der Baugruppe statt.

5.2.1. Dam and Fill

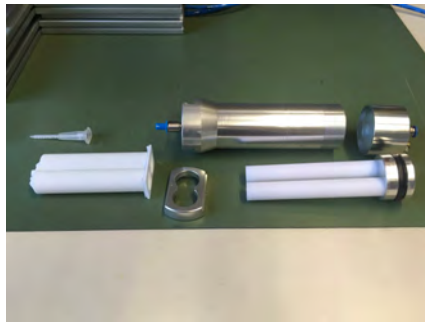
Dam and Fill beschreibt das Eindämmen der elektronischen Komponente(n) mit einer aus einem Polymer bestehenden Dammstruktur, welche im Anschluss vergossen und abschließend mit einem *Glob Top* versiegelt wird. Im ersten Schritt werden die Dammstrukturen auf die Leiterplatte aufgetragen.



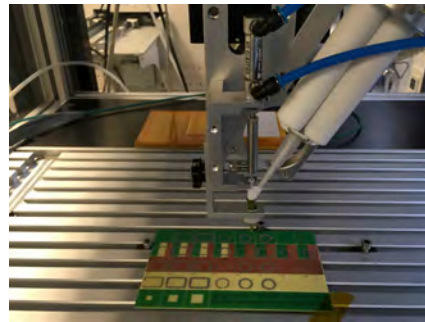
(a) 1K System Schicht 1



(b) 1K System Schicht 7



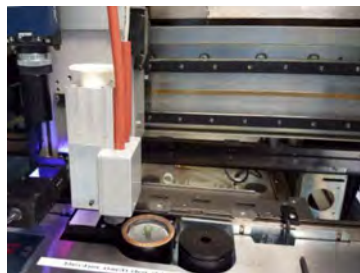
(c) 2K System Dispenseraufbau



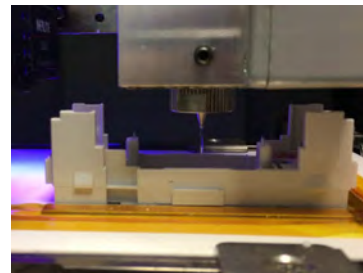
(d) 2K System Applikation

Abbildung 5.3.: Dispenserauftrag einer Dammstruktur mit einem 1-Komponenten-Polymer sowie 2-Komponenten-Silikon.

Abbildungen 5.3 (a-d) zeigen die beteiligten Elemente. Die Platinen werden unter einen XYZ-Tisch gefahren, an dessen Kopf ein Dispenser für das Dammmaterial befestigt ist. Mittels druckbasiertem Dispenserautomaten werden die Materialien aus einer Kartusche über eine Dispensernadel mit angepasstem Durchmesser/Öffnungsprofil automatisch nach vorgegebenen Koordinaten auf das PCB aufgetragen. Je nach Material muss nach einigen Schichten bzw. der finalen Schicht ein thermischer oder UV-basierter Härtingsprozess durchgeführt werden. Im nächsten Schritt wird das PCM/PCC


(a) Heizpatrone mit Teflon-Kartusche ($T_{max} = 180^{\circ}\text{C}$)


(b) Aufbau in Asymtek Spectrum S1-920N Dispenseranlage



(c) Einfüllen des geschmolzenen PCM auf Komponente

Abbildung 5.4.: Auftrag des PCM/PCC mittels Dispenseranlage.

ebenfalls mittels Dispenser in die Dammstrukturen gegossen. Hierbei ist die Einstellung der Viskosität über die Temperatur ein wichtiges Kriterium, um einen kontinuierlichen und gleichbleibenden Materialfluss zu erhalten. Wie die Abbildungen 5.4 (a-c) zeigen, wurde für eine Standard-Dispenseranlage ein beheizbarer Kopf nebst temperaturbeständiger Kartuschen entwickelt. In diesen wird das PCM/PCCs

5. Bewertung, Zusammenfassung und Ausblick

umgeschmolzen und ebenfalls druckbasiert und temperaturreguliert auf die Baugruppe aufgetragen (c). Abschließend wird erneut mit einer Dispenseranlage das Glob Top auf die Dammstruktur aufgetragen. Es gilt zu beachten, dass die Dammstruktur nicht maximal mit PCM gefüllt sein darf, damit sich eine materialschlüssige und somit hermetisch abgeschlossene Kapsel ergibt. Zwischen dem Auftrag des PCM/PCCs und dem Auftragen des Glob Tops muss die vollständige Kristallisation des PCM/PCCs abgewartet werden. An dieser Stelle wäre es ebenfalls möglich, ein Schutzgas (Stickstoff) mit in die Kapsel einzubringen, um so den Restsauerstoff zu verdrängen.

Matrix Soll das PCM/PCC in einer Polymermatrix als Füllstoff eingebettet werden, kann dies ebenso mit diesem Prozess durchgeführt werden. Hierbei muss jedoch keine beheizte Kartusche verwendet werden, da das Polymer (z.B. Silikon oder Epoxidharz) im nassen Zustand verarbeitet wird. Mit Füllgraden von bis zu 55 wt% lassen sich die PCC-Polymer-Mischungen auf die Komponenten applizieren. Sollte die Viskosität ausreichend hoch sein, kann auch auf eine umschließende Dammstruktur verzichtet werden, da das PCM auch im geschmolzenen Zustand gekapselt ist. Jedoch sollte eine finale Deckschicht des Polymers als Glob Top eine Außenhülle bilden, um PCM/PCC-Partikel am Rand der Matrix auch im geschmolzenen Zustand sicher in der Matrix einzubetten.

5.2.2. Preforms



(a) Vorbereitete Preforms aus PCM



(b) Positionierung auf Baugruppe



(c) Umschmelzen des Preforms

Abbildung 5.5.: Applikation der PCM/PCC Preforms.

Alternativ zum Eingießen des geschmolzenen PCMs/PCCs können aus diesen an die Baugruppe angepasste Preforms gegossen werden. Diese vorbereiteten Formteile können im Anschluss mittels *Fineplacer* oder *Pick and Place* Automat auf die vorbereiteten Dammstrukturen gelegt werden. Mittels eines selektiven Lötprozesses oder während eines Reflow-Prozesses muss das Preform nun umgeschmolzen werden. Abbildung 5.5 zeigt einen solchen Prozess beispielhaft. Im Anschluss muss auch hier noch das Glob Top aufgetragen werden, um das Material zu verkapseln.

5.2.3. Vollverguss

Befindet sich die Baugruppe in einem verschlossenen Container oder Gehäuse, kann auch dieses vollflächig mit einem PCM/PCC ausgegossen werden. Es gilt jedoch, die Interaktion zwischen PCM/PCC und Gehäuse zu beachten. Sowohl eine chemisch-physikalische Kompatibilität als auch die thermische-mechanische Belastung müssen berücksichtigt werden. Es sollte nur die Menge PCM/PCC

aufgetragen werden, welche auch benötigt wird. Die abschließende Kapsel muss ebenso aufgetragen werden. Abbildung 5.6 zeigt einen solchen Fall. Der IGBT 3RF5020 befindet sich in einem ABS

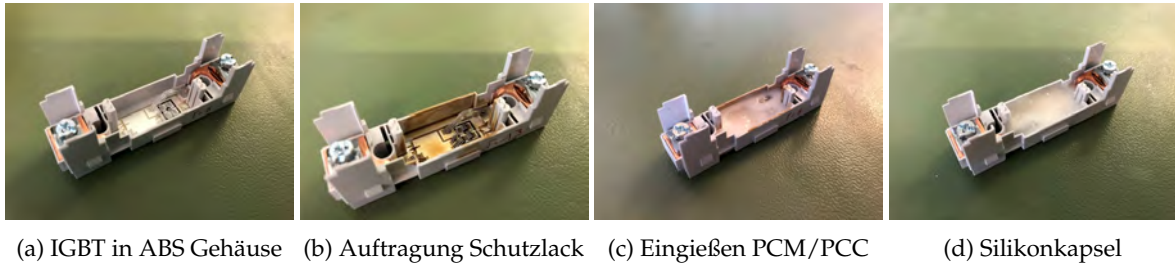


Abbildung 5.6.: IGBT 3RF5020 mit appliziertem PCM [102].

Spritzgussgehäuse, welches im Normalfall mit einer Silikonmasse vergossen wird (Abbildung 5.6 (a)). Alternativ wurde die Platine mit einem Schutzlack versehen (b) und das Gehäuse mit PCM160-A vergossen (c). Abschließend wurde eine Silikonschicht als Kapsel aufgebracht (d). Problematisch bei



Abbildung 5.7.: Vergossener IGBT nach thermischer Alterung.

diesem Beispiel war ein zu hoher Anteil an PCM/PCC, was dazu führte, dass dieses bei klimatischer Belastung im Klimaschrank Feuchte aus der Atmosphäre aufgenommen und das PCM verflüssigt hat. Der Volumensprung sprengte an dieser Stelle das Gehäuse und das PCM trat aus. Abbildung 5.7 zeigt das Schadensbild. Die Ursache liegt vermutlich in einer ungenügenden Benetzung des ABS-Gehäuses durch den Silikonverguss, wodurch kapillare Kanäle unverschlossen blieben und so Feuchte zum PCM vordringen konnte. Eine Vorbehandlung des Gehäuses sowie eine geringere PCM Schicht und daraus resultierende dickere Silikonschicht würden diesen Schadensmodus reduzieren.

Kavität/Ausfräsung Sollen nur sehr dünne PCM/PCC Schichten aufgetragen werden, kann eine Kavität unter das Bauteil gefräßt bzw. auch das Bauteil in eine Kavität eingelassen werden. Diese wird mit dem PCM/PCC vergossen und mit einer abschließenden Lackschicht versiegelt. Speziell für große Komponenten oder gebogene THT Bauteile lassen sich so PCM/PCC-Depots anlegen. Die Abbildungen 5.8 (a-c) zeigen ein solches Beispiel. Hier wurde unter einem DC/DC Wandler in einem DIP24 Gehäuse eine Vertiefung in das PCB gefräßt und die entstandene Kavität mit PCM vergossen und abschließend mit einem Silikonlack gekapselt.

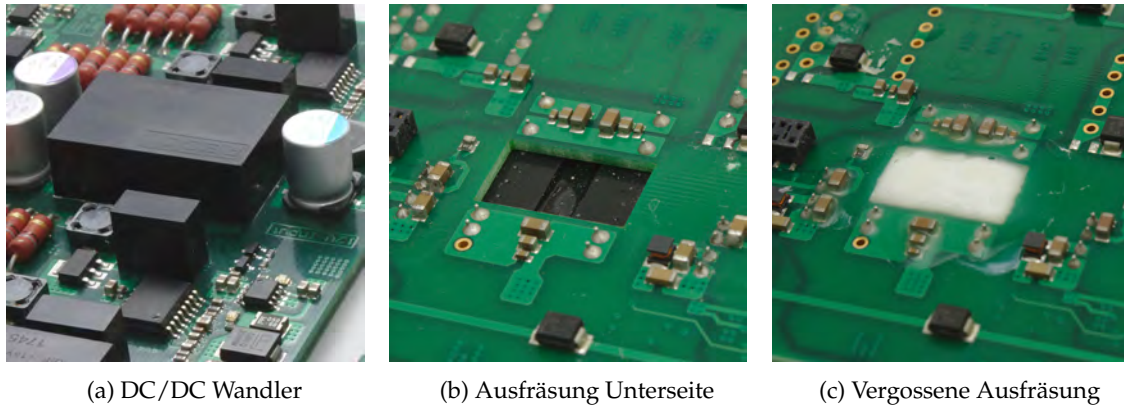


Abbildung 5.8.: Mit PCM vergossene Ausfräsung unter einem DC/DC Wandler in einem DIP24 Gehäuse.

5.3. Zusammenfassung der Untersuchungen und Ergebnisse

Fasst man die Ergebnisse des letzten Kapitels zusammen, lassen sich folgende Aussagen treffen:

- Mittels Latentwärmespeichern lassen sich Temperaturspitzen in elektronischen Komponenten begrenzt abfangen.
- Bei kurzfristigen Temperaturspitzen mit wenigen Sekunden Belastung wirkt die Begrenzung maximal.
- Bei längerer Belastung reduziert eine PCM-Kompositbeschichtung (PCC) die maximale Spitzentemperatur.
- Die Wärmeleitfähigkeit der PCMs kann durch das Hinzufügen von hochwärmeleitenden Additivpartikeln verbessert werden. Die hier betrachteten Additive steigern die Wärmeleitfähigkeit auf bis zu über 500 % der Ausgangswerte.
- Die Kombination aus sensibler und latenter Wärmespeicherung führt zu einer signifikanten Absenkung der Temperatur von beschichteten Komponenten im Vergleich zu technischen Vergussmassen sowie zu Luft.
- Die betrachteten Materialien haben einen negativen Einfluss (Oberflächenwiderstand, Korrosion) auf die beschichteten elektronischen Komponenten. Diese müssen daher geschützt werden.
- Ein Schutz mit einer 50 μm Lackschicht sowie einer Parylene-F Schicht genügt, um eine Beeinflussung der Baugruppen zu minimieren.
- Die Temperaturbegrenzung arbeitet auf Grund der schlechten Wärmeleitfähigkeit optimal ab etwa 20 K oberhalb des Schmelzpunktes T_m .
- Organische Materialien wie PCM60-A (Paraffin) zeigen sich chemisch inert und haben keinen Einfluss auf die Funktion der elektronischen Baugruppe.
- Die Wasseraufnahme der betrachteten PCMs ist reversibel und kann durch Trocknung rückgängig gemacht werden. Dies kann sowohl durch Erhitzung $\geq 100^\circ\text{C}$ erfolgen oder über das thermodynamische Gleichgewicht durch eine ungesättigte, trockene Atmosphäre.

- Mischungen mehrerer Zuckeralkohole erhöhen die Langzeitstabilität im Vergleich zu den einzelnen Reinstoffen. Speziell die Zugabe von Myo-Inositol als zyklischer Zuckeralkohol hat einen positiven Einfluss darauf.
- Die Auftragung der Materialien in der industriellen Fertigung wurde an einer Kleinserienstrecke nachgewiesen.

5.4. Weiterführende Entwicklungen und Untersuchungen

Wie so häufig gibt es nach den aktuellen Forschungen mehr Fragen und Probleme als zuvor. Der Gewinn an Erkenntnissen zeigt, dass weitere grundlegende Untersuchungen der Materialien notwendig sind, um die beobachteten Phänomene wie die Hygroskopie, Veränderung des Oberflächenwiderstandes, Korrosion sowie Einstellung der Viskosität mittels Additiven richtig bewerten zu können.

Ein weiteres Problem, welches bisher wenig beachtet wurde, ist der Volumensprung des PCMs beim Schmelzen und Kristallisieren. Durch das Ausdehnen beim Phasenübergang wird Volumenarbeit geleistet und das Material benötigt mehr Platz. Diese Ausdehnung sollte quantifiziert werden, es bietet sich ein optisches Dilatometer dazu an. Mit den so gewonnenen Messwerten kann anschließend die benötigte Elastizität der Kapsel bestimmt werden. Diese sollte im Anschluss auch bei maximaler Ausdehnung ihre begrenzende Funktion beibehalten. Weiterhin kann mit diesen Werten bei vergossenen Komponenten die mechanische Belastung bestimmt und somit der maximale Füllgrad mit PCM definiert werden, ohne dass es zu einer dauerhaften Beschädigung kommt. Außerdem können so auch die entstehenden Kräfte gemessen werden. Beispielsweise kann geprüft werden, ob die Kräfte bei Bonddrähten zu einer Abscherung führen können.

Für den Ausgleich des Volumensprungs könnten Wärmeleitpartikel mit einer Dichteanomalie und damit einhergehendem negativen Temperatúrausdehnungskoeffizienten verwendet werden. Bei steigender Temperatur würden die Partikel dieses Stoffes schrumpfen und somit dem PCM das notwendige Volumen für die Expansion während des Phasenübergangs zur Verfügung stellen.

Viele der genannten Probleme würden sich mit einer Mikrokapselung der Materialien umgehen lassen. So könnten PCM-Partikel zuerst mit einem elastischen Polymer gekapselt werden, welches den Volumensprung ausgleicht. Zum anderen kann diese Polymerkapsel mit einer Metallisierung ummantelt werden, um eine möglichst hohe Wärmeleitfähigkeit zu erzielen. Den Polymeren könnten ebenfalls Wärmeleitpartikel zugemischt werden, um den thermischen Widerstand zu reduzieren.

Auch in diesem Fall muss die elektronische Baugruppe mit einem *Conformal Coating*, also einer Schutzschicht, vor elektrischen Kurzschlüssen geschützt werden. Jedoch sind auf Grund der eingeschlossenen reaktiven Komponenten des PCMs die Anforderungen geringer. Eine Herausforderung ist nach wie vor der Abtransport von Wärme von der Quelle zum PCC-Volumen und an die Umgebung. Die Aluminiumoxidflakes zeigen zwar eine gute Wärmeleitung für das Komposit, jedoch ist die reine Wärmeleitfähigkeit des Materials $\lambda_{bulk} = 40 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1} @ \text{RT}$ verbesserungswürdig. Alternativ können hier Plättchen aus hexagonalem Bornitrid (*hBN*) oder Aluminiumnitrid (*AlN*) verwendet werden. Diese besitzen einen $\lambda_{bulk} \geq 200 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Für spezielle Aufbauten, bei denen der Aufbau es zulässt, kann auch eine Schwammstruktur aus Graphen, Metall oder Keramik eine thermisch leitfähige Matrix aufbauen, deren Hohlräume mit PCM ausgefüllt werden. Somit lassen sich laut Literatur [103] Wärmeleitfähigkeiten auf den 500-fachen Wert des reinen PCMs hin optimieren.

A. Anhang

A.1. Literatur

- [1] Gordon E. Moore. „Cramming more components onto integrated circuits“. In: *Proceedings of the IEEE* 86.1 (1998), S. 82–85.
- [2] Infineon. *IPA90R1K2C3 CoolMos Power Transistor Datasheet*. Hrsg. von Infineon. 2008.
- [3] Hansgeorg Hofmann und Jürgen Spindler. *Werkstoffe in der Elektrotechnik: Grundlagen - Struktur - Eigenschaften - Prüfung - Anwendung - Technologie*. 8. Aufl. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2018. DOI: 10.3139/9783446458635. URL: <http://dx.doi.org/10.3139/9783446458635>.
- [4] Milton Ohring und Lucian Kasprzak. *Reliability and failure of electronic materials and devices*. 2. Aufl. Amsterdam u.a.: Elsevier Acad. Press, 2015.
- [5] Jeff Jones und Joseph Hayes. „A comparison of electronic-reliability prediction models“. In: *IEEE Transactions on Reliability* 48 (Juli 1999), S. 127–134.
- [6] JEDEC. *Method for Developing Acceleration Models for Electronic Component Failure Mechanisms*. South, 9.2016.
- [7] William J. Vigrass. *Calculation of Semiconductor Failure Rates*. 2010. URL: https://www.intersil.com/content/dam/intersil/quality/rel/calculation_of_semiconductor_failure_rates.pdf (besucht am 04.07.2018).
- [8] Joachim Rösler, Martin Bäker und Harald Harders. *Mechanisches Verhalten der Werkstoffe: Mit 31 Tabellen und 34 Aufgaben und Lösungen*. 2. Aufl. Wiesbaden: Teubner, 2006. DOI: 10.1007/978-3-8351-9041-2. URL: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-8351-9041-2>.
- [9] Taoufiq Hannach. *Ermittlung von Lebensdauergleichungen vom Coffin-Manson- und Morrowtyp für bleihaltige und bleifreie Weichlote durch Kombination von FE und Experiment*. de. 2010. DOI: 10.14279/depositonce-2431. URL: <https://depositonce.tu-berlin.de/handle/11303/2728>.
- [10] Frank Thuselt. *Physik der Halbleiterbauelemente. Einführendes Lehrbuch für Ingenieure und Physiker*. ger. Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005. DOI: 10.1007/b138004. URL: <http://dx.doi.org/10.1007/b138004>.
- [11] W. Wondrak. „Physical limits and lifetime limitations of semiconductor devices at high temperatures“. In: *Microelectronics Reliability* 39.6 (1999), S. 1113–1120. DOI: 10.1016/S0026-2714(99)00158-4. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026271499001584>.
- [12] F. P. McCluskey, T. Podlesak und R. Grzybowski. *High Temperature Electronics*. Electronic Packaging. Taylor & Francis, 1996. URL: <https://books.google.de/books?id=3qz0gSVbaesC>.

- [13] Leonhard Stiny. *Aktive elektronische Bauelemente: Aufbau, Struktur, Wirkungsweise, Eigenschaften und praktischer Einsatz diskreter und integrierter Halbleiter-Bauteile ; mit 23 Tabellen*. 2. Aufl. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2015.
- [14] Y. P. Varshni. „Temperature dependence of the energy gap in semiconductors“. In: *Physica* 34.1 (1967), S. 149–154. DOI: 10.1016/0031-8914(67)90062-6.
- [15] D. S. Steinberg. *Cooling techniques for electronic equipment*. Wiley-Interscience, 1980.
- [16] Felix Bremerkamp u. a. „Behaviors of printed circuit boards due to microwave supported curing process of coating materials“. In: *The Journal of microwave power and electromagnetic energy : a publication of the International Microwave Power Institute* 46.2 (2012), S. 68–75.
- [17] Joong E. Kim u. a. „Fanless high-efficiency cooling device using ion wind“. US2006061967 (A1). 2006.
- [18] Weiguang Su, Jo Darkwa und Georgios Kokogiannakis. „Review of solid–liquid phase change materials and their encapsulation technologies“. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 48.Supplement C (2015), S. 373–391. DOI: 10.1016/j.rser.2015.04.044. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115003147>.
- [19] Atul Sharma u. a. „Review on thermal energy storage with phase change materials and applications“. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13.2 (2009), S. 318–345. DOI: 10.1016/j.rser.2007.10.005.
- [20] R. K. Sharma, P. Ganesan und V. V. Tyagi. „Long-term thermal and chemical reliability study of different organic phase change materials for thermal energy storage applications“. In: *Journal of thermal analysis and calorimetry : an international forum for thermal studies* 124.3 (2016), S. 1357–1366. DOI: 10.1007/s10973-016-5281-5. URL: <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-016-5281-5>.
- [21] Jose Pereira da Cunha und Philip Eames. „Thermal energy storage for low and medium temperature applications using phase change materials – A review“. In: *Applied Energy* 177 (2016), S. 227–238. DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.05.097.
- [22] E. Palomo del Barrio u. a. „Characterization of different sugar alcohols as phase change materials for thermal energy storage applications“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 159 (2017), S. 560–569. DOI: 10.1016/j.solmat.2016.10.009.
- [23] M. Kensarin und K. Mahkamov. „Solar energy storage using phase change materials“. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11.9 (2007), S. 1913–1965. DOI: 10.1016/j.rser.2006.05.005.
- [24] Amy S. Fleischer, Hrsg. *Thermal Energy Storage Using Phase Change Materials: Fundamentals and Applications*. SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology. Cham und s.l.: Springer International Publishing, 2015. DOI: 10.1007/978-3-319-20922-7.
- [25] L. F. Cabeza u. a. „Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review“. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15.3 (2011), S. 1675–1695. DOI: 10.1016/j.rser.2010.11.018.
- [26] S. Mondal. „Phase change materials for smart textiles – An overview“. In: *Applied Thermal Engineering* 28.11-12 (2008), S. 1536–1550. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2007.08.009.

- [27] Miguel Angel Gallegos Lazcano und Weidong Yu. „Thermal performance and flammability of phase change material for medium and elevated temperatures for textile application“. In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 117.1 (2014), S. 9–17. DOI: 10.1007/s10973-013-3411-x.
- [28] Lee K. McCarthy und Marino Di Marzo. „The Application of Phase Change Material in Fire Fighter Protective Clothing“. In: *Fire Technology* 48.4 (2012), S. 841–864. DOI: 10.1007/s10694-011-0248-3. URL: <https://doi.org/10.1007/s10694-011-0248-3>.
- [29] R. Baby und C. Balaji. „Thermal management of electronics using phase change material based pin fin heat sinks“. In: *Journal of Physics: Conference Series* 395 (2012), S. 012134. DOI: 10.1088/1742-6596/395/1/012134.
- [30] D.-W. Yoo und Y. K. Joshi. „Energy Efficient Thermal Management of Electronic Components Using Solid–Liquid Phase Change Materials“. In: *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability* 4.4 (2004), S. 641–649. DOI: 10.1109/TDMR.2004.840854.
- [31] Xiang-Qi Wang, Christopher Yap und Arun S. Mujumdar. „A parametric study of phase change material (PCM)-based heat sinks“. In: *International Journal of Thermal Sciences* 47.8 (2008), S. 1055–1068. DOI: 10.1016/j.ijthermalsci.2007.07.016.
- [32] Santosh Kumar Sahoo, Mihir Kumar Das und Prasenjit Rath. „Application of TCE-PCM based heat sinks for cooling of electronic components: A review“. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 59 (2016), S. 550–582. DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.238.
- [33] Ravi Kandasamy, Xiang-Qi Wang und Arun S. Mujumdar. „Application of phase change materials in thermal management of electronics“. In: *Applied Thermal Engineering* 27.17-18 (2007), S. 2822–2832. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2006.12.013.
- [34] Ravi Kandasamy, Xiang-Qi Wang und Arun S. Mujumdar. „Transient cooling of electronics using phase change material (PCM)-based heat sinks“. In: *Applied Thermal Engineering* 28.8-9 (2008), S. 1047–1057. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2007.06.010.
- [35] Teppei Oya u. a. „Phase change composite based on porous nickel and erythritol“. In: *Applied Thermal Engineering* 40 (2012), S. 373–377. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2012.02.033.
- [36] D. Zhou und C. Y. Zhao. „Experimental investigations on heat transfer in phase change materials (PCMs) embedded in porous materials“. In: *Applied Thermal Engineering* 31.5 (2011), S. 970–977. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2010.11.022.
- [37] Pathik Himanshu Vadwala. „Thermal Energy Storage in Copper Foams filled with Paraffin Wax“. Master Thesis. Mechanical & Industrial Engineering, University of Toronto, 2011.
- [38] A. Reitzmann, F. C. Patcas und B. Kraushaar-Czarnetzki. „Keramische Schwämme – Anwendungspotenzial monolithischer Netzstrukturen als katalytische Packungen“. In: *Chemie Ingenieur Technik* 78.7 (2006), S. 885–898. DOI: 10.1002/cite.200600029.
- [39] Assunta Andreozzi u. a. „Phase Change Materials (PCMs) in a honeycomb system for solar energy applications“. In: *International Journal of Heat and Technology* 35.Special Issue 1 (Juli 2017), S. 472–477. DOI: 10.18280/ijht.35sp0164. URL: <https://doi.org/10.18280/ijht.35sp0164>.

- [40] Jing Yang u. a. „High-quality graphene aerogels for thermally conductive phase change composites with excellent shape stability“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 6.14 (2018), S. 5880–5886. DOI: 10.1039/c8ta00078f.
- [41] Guoqiang Qi u. a. „Hierarchical graphene foam-based phase change materials with enhanced thermal conductivity and shape stability for efficient solar-to-thermal energy conversion and storage“. In: *Nano Research* 10.3 (2017), S. 802–813. DOI: 10.1007/s12274-016-1333-1.
- [42] Bin-Huan Xie, Xiao Huang und Guo-Jun Zhang. „High thermal conductive polyvinyl alcohol composites with hexagonal boron nitride microplatelets as fillers“. In: *Composites Science and Technology* 85 (2013), S. 98–103. DOI: 10.1016/j.compscitech.2013.06.010.
- [43] Susann Olschak. *Wärmeleitend ausgerüstetes Gusspolyamid durch Einarbeitung von Bornitrid verschiedener Korngrößen in Kombination mit Carbon Nanotubes oder Kohlenstofffasern*. Research Report. Thüringisches Institut für Textil und Kunststoff-Forschung e. V., 2013.
- [44] M. K. Samani u. a. „Thermal conductivity of individual multiwalled carbon nanotubes“. In: *International Journal of Thermal Sciences* 62 (2012), S. 40–43. DOI: 10.1016/j.ijthermalsci.2012.03.003.
- [45] Ralf Damasch. *Bornitrid als multifunktionaler Füllstoff in Polymersystemen*. Kempten: ESK Ceramics GmbH & Co. KG, 2007.
- [46] Helmut Geupel und Herbert Windisch. *Thermodynamik, Ein Lehrbuch für Ingenieure*. Berlin, Boston: De Gruyter, 2012. DOI: 10.1524/9783486719963.
- [47] Wayne Weyer u. a. „Achieving Dimensional Stability Using Functional Fillers“. In: *46th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics and Materials Conference*. Reston, Virginia: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2005, S. 2854. DOI: 10.2514/6.2005-2091.
- [48] Lothar Spieß, Heinrich Kern und Christian Knedlik. *Thüringer Werkstofftag 2004: Festkörper mit negativer thermischer Ausdehnung*. 1. Aufl. Bd. 18. Schriftenreihe Werkstoffwissenschaften. Berlin: Köster, 2004.
- [49] Peter Bökh und Thomas Wetzel. *Heat Transfer: Basics and Practice*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012. DOI: 10.1007/978-3-642-19183-1. URL: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-19183-1>.
- [50] Horst Kuchling. *Taschenbuch der Physik: Mit Tabellen*. 21. Aufl. 2014.
- [51] Herbert Oertel. *Prandtl - Führer durch die Strömungslehre*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2012. DOI: 10.1007/978-3-8348-2315-1.
- [52] Wolfgang Scheel und Hans-Joachim Hanke, Hrsg. *Baugruppenttechnologie der Elektronik: Montage*. 2. Aufl. Bd. / Hrsg.: Hans-Joachim Hanke. Baugruppenttechnologie der Elektronik. Berlin: Verl. Technik, 1999.
- [53] Ekbert Hering, Rolf Martin und Martin Stohrer. *Physik für Ingenieure*. 10. Aufl. Springer Lehrbuch. Berlin und Heidelberg: Springer, 2007. DOI: 10.1007/978-3-540-71856-7. URL: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-71856-7>.
- [54] Wolfgang Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 4: Spezielle Relativitätstheorie Thermodynamik*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005. DOI: 10.1007/b139058.

- [55] J. Freudenberger und L. Schultz, Hrsg. *Physikalische Werkstoffeigenschaften*. 1. Aufl. Dresden, 2018.
- [56] Dieter Meschede (auth.) *Gerthsen Physik*. 25. Aufl. Bd. 25. Springer-Lehrbuch. Springer Spektrum, 2015.
- [57] Ichwarsnur. *Metrik der Elementarzellen verschiedener Kristallsysteme*. Hrsg. von Wikimedia. https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Metrik_Elementarzellen.png&oldid=252141741. 2016. URL: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Metrik_Elementarzellen.png (besucht am 31. 12. 2018).
- [58] Alfons Mersmann, Matthias Kind und Johann Stichlmair. *Thermische Verfahrenstechnik*. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2005. DOI: 10.1007/3-540-28052-9.
- [59] Peter R. Sahm, Iván Egry und Thomas Volkmann, Hrsg. *Schmelze, Erstarrung, Grenzflächen*. Springer Berlin Heidelberg, 1999. DOI: 10.1007/978-3-642-58523-4. URL: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-58523-4>.
- [60] W. Kossel. „Zur Theorie des Kristallwachstums“. In: *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse* 1927 (1927), S. 135–143. URL: <http://eudml.org/doc/59220>.
- [61] R. Becker und W. Döring. „Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen“. In: *Annalen der Physik* 416.8 (1935), S. 719–752. DOI: 10.1002/andp.19354160806.
- [62] Guido Kickelbick. *Chemie für Ingenieure*. München: Pearson, 2008.
- [63] L. I. Rubenstein. *The Stefan Problem*. Translations of Mathematical Monographs. Amer. Mathematical Soc., 1971. URL: <https://books.google.de/books?id=rmPLCwAAQBAJ>.
- [64] Domingo Alberto Tarzia. *A bibliography on moving-free boundary problems for the heat-diffusion equation. The Stefan and related problems*. English. Bd. 2. Rosario: Universidad Austral, Facultad de Ciencias Empresariales, Departamento de Matemática, 2000, S. 16.
- [65] Hatice Karabenli, Yusuf Uçar und Nesligül Aksan. „A collocation finite element solution for Stefan problems with periodic boundary conditions“. In: *Filomat* 30.3 (2016), S. 699–709. DOI: 10.2298/FIL1603699K.
- [66] Min Li u. a. „Numerical simulation of Stefan problem with ensuing melt flow through XFE-M/level set method“. In: *Finite Elements in Analysis and Design* 148 (2018), S. 13–26. DOI: 10.1016/j.finel.2018.05.008.
- [67] D. Vivek, K. Kanagarajan und S. Sivasundaram. „On The Behavior Of Solutions Of Hilfer-hadamard Type Fractional Neutral Pantograph Equations With Boundary Conditions“. In: *1083-2564* 22 (2018), S. 22. DOI: 10.12732/caa.v22i2.5. URL: <https://www.acadsol.eu/en/articles/22/3.pdf>.
- [68] Nicholas R. Jankowski und F. Patrick McCluskey. „A review of phase change materials for vehicle component thermal buffering“. In: *Applied Energy* 113 (2014), S. 1525–1561. DOI: 10.1016/j.apenergy.2013.08.026.
- [69] Weiguang Su, Jo Darkwa und Georgios Kokogiannakis. „Review of solid–liquid phase change materials and their encapsulation technologies“. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 48.Supplement C (2015), S. 373–391. DOI: 10.1016/j.rser.2015.04.044. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115003147>.

- [70] Ipc Association Connecting Electronic Industries. *Qualification and Performance of Electrical Insulating Compound for Printed Wiring Assemblies, IPC-CC-830B*. Illinois, Aug. 2002. URL: https://www.zriha.com/files/FMF_13.pdf (besucht am 10.09.2018).
- [71] Peter M. Collins. *Dictionary of carbohydrates: With CD-ROM*. Hrsg. von Peter M. Collins. 2. Aufl. Boca Raton Fla. u.a.: Chapman & Hall / CRC Pr, 2006.
- [72] Roland Wittig. *Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Erweiterung der Gruppenbeitragsmethoden UNIFAC und Modified UNIFAC (Dortmund): @Oldenburg, Univ., Diss, 2002*. [Elektronische Ressource]. URL: <http://www.bis.uni-oldenburg.de/publikationen/dissertation/2002/witexp02/witexp02.zip>.
- [73] D. D. B. S. T. GmbH. *Dortmund Data Bank*. Hrsg. von D. D. B. S. T. GmbH. 2019. URL: <http://www.ddbst.com/unifacga.html>.
- [74] Carl T. Lira und J. Richard Elliott. *Introductory Chemical Engineering Thermodynamics*. 2. Aufl. Prentice Hall, 2012. URL: <https://chethermo.net>.
- [75] Mettler Toledo. *DSC823e Module: Differential scanning calorimetry for all requirements*. Hrsg. von Mettler Toledo. Bern, 2005. URL: https://www.mt.com/mt_ext_files/Editorial/Generic/8/dsc_brochure_0x000249470002551200057135_files/51724159C.pdf.
- [76] A. Müller-Blecking. *Untersuchungen von Phasengleichgewichten binärer Systeme: Theorie und Praxis der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC)*. Mainz, 1998. URL: <https://books.google.de/books?id=I4T1tgAACAAJ>.
- [77] Aran Solé u. a. „Stability of sugar alcohols as PCM for thermal energy storage“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 126 (2014), S. 125–134. DOI: 10.1016/j.solmat.2014.03.020.
- [78] Takahiro Nomura u. a. „Estimation of thermal endurance of multicomponent sugar alcohols as phase change materials“. In: *Applied Thermal Engineering* 75 (2015), S. 481–486. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2014.09.032.
- [79] Douglas Brown. *Tracker Video Analysis and Modeling Tool*. 2018. URL: <https://physlets.org/tracker/> (besucht am 10.12.2018).
- [80] Zhidong Han und Alberto Fina. „Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review“. In: *Progress in Polymer Science* 36.7 (2011), S. 914–944. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2010.11.004.
- [81] Beuth Verlag, Hrsg. *Umgebungseinflüsse - Teil 2-78: Prüfverfahren - Prüfung Cab: Feuchte Wärme, konstant (IEC 60068-2-78:2012); Deutsche Fassung EN 60068-2-78:2013: DIN EN 60068-2-78:2014-02; VDE 0468-2-78:2014-02*. <https://www.beuth.de/de/norm/din-en-60068-2-78/197004769>. 2014. URL: <https://www.beuth.de/de/norm/din-en-60068-2-78/197004769> (besucht am 18.01.2019).
- [82] H. G. M. de Wit, C. G. de Kruif und J. C. van Miltenburg. „Thermodynamic properties of molecular organic crystals containing nitrogen, oxygen, and sulfur II. Molar heat capacities of eight compounds by adiabatic calorimetry“. In: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 15.9 (1983), S. 891–902. DOI: 10.1016/0021-9614(83)90095-2.
- [83] Huaichen Zhang. „On sugar alcohol based heat storage materials: A nanoscale study and beyond“. online. 2017. DOI: <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.30272.12801>.

- [84] L. Xia und P. Zhang. „Thermal property measurement and heat transfer analysis of acetamide and acetamide/expanded graphite composite phase change material for solar heat storage“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95.8 (2011), S. 2246–2254. DOI: 10.1016/j.solmat.2011.03.031.
- [85] Akihiko Toda. „Heating rate dependence of melting peak temperature examined by DSC of heat flux type“. In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 123.3 (2016), S. 1795–1808. DOI: 10.1007/s10973-015-4603-3.
- [86] Kay O'Donnell, Hrsg. *Sweeteners and sugar alternatives in food technology*. 2. Aufl. Oxford: Wiley-Blackwell, 2012.
- [87] Elena Palomo del Barrio. *Sugar Alcohol based Materials for Seasonal Applications: Project "SAM.SSA" Final Report: Grant Agreement Number 296006 EU HORIZON2020*. Paris, 2016. URL: <http://www.samssa.eu>.
- [88] Mathias Nowottnick. *Wärmespeichernde Beschichtungen für effiziente, kompakte Leistungselektronik der nächsten Generation: Projektbericht "SWE-eT": Förderkennzeichen 16ES0611K*. 1. Aufl. Norderstedt: BoD Dooks on Demand, 2019.
- [89] J. Maxa, A. Novikov und M. Nowottnick. „Therman Peak Management using Organic Phase Change materials for Latent heat Storage in Electronic Applications“. In: *Proceedings of the 21. European Microelectronics and Packaging Conference (EMPC) 2017* (2017).
- [90] Georg Job und Regina Rüffler. *Physikalische Chemie: Eine Einführung nach neuem Konzept mit zahlreichen Experimenten*. 1. Aufl. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag / Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH Wiesbaden, 2011. DOI: 10.1007/978-3-8348-9834-0. URL: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-8348-9834-0>.
- [91] Sean Horn. *Comparing Parylene to Liquid Conformal Coatings*. Hrsg. von M. T. Diamond. https://cdn2.hubspot.net/hubfs/160702/Comparing_Parylene_to_Liquid_Conformal_Coatings.pdf. USA, 2016. URL: https://cdn2.hubspot.net/hubfs/160702/Comparing_Parylene_to_Liquid_Conformal_Coatings.pdf (besucht am 14.03.2019).
- [92] M. Schimmelpfennig u. a. „Volume expansion of paraffins from dip tube measurements“. In: (2016).
- [93] Irène Ngo und Chan Byon. „Thermal conductivity of particle-filled polymers“. In: 2016.
- [94] Christoph Heinle. *Simulationsgestützte Entwicklung von Bauteilen aus wärmeleitenden Kunststoffen: @Erlangen-Nürnberg, Univ., Diss., 2012*. 2012.
- [95] Lawrence E. Nielsen. „Thermal conductivity of particulate-filled polymers“. In: *Journal of Applied Polymer Science* 17.12 (1973), S. 3819–3820. DOI: 10.1002/app.1973.070171224.
- [96] Rajinder Pal. „On the Lewis–Nielsen model for thermal/electrical conductivity of composites“. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 39.5 (2008), S. 718–726. DOI: 10.1016/j.compositesa.2008.02.008.
- [97] D. Kumlutas. „Thermal conductivity of particle filled polyethylene composite materials“. In: *Composites Science and Technology* 63.1 (2003), S. 113–117. DOI: 10.1016/S0266-3538(02)00194-X.
- [98] Hiroshi Hatta und Minoru Taya. „Thermal conductivity of coated filler composites“. In: *Journal of Applied Physics* 59.6 (1986), S. 1851–1860. DOI: 10.1063/1.336412.

- [99] Richard F. Hill und Peter H. Supancic. „Thermal Conductivity of Platelet-Filled Polymer Composites“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 85.4 (2002), S. 851–857. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2002.tb00183.x.
- [100] S. O. G. A. Kosuke u. a. „Percolation effect on thermal conductivity of filler-dispersed polymer composites“. In: *Journal of Thermal Science and Technology* 12.1 (2017). DOI: 10.1299/jtst.2017jtst0013.
- [101] Ari Seppälä u. a. „The effect of additives on the speed of the crystallization front of xylitol with various degrees of supercooling“. In: *Proceedings of the 11th International Conference on Energy Storage* 20 (2009).
- [102] Matthias Heimann. *Applikation von Phase Change Materials für die Leistungselektronik*. Techn. Ber. Rostock, 2019.
- [103] Tauseef-ur-Rehman u. a. „A critical review on heat transfer augmentation of phase change materials embedded with porous materials/foams“. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 135 (2019), S. 649–673. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.02.001.

A.2. Tabellen

Materialgruppe	T_m	Δh_{fus}	$\Delta h_{fus,vol}$	elek. Leitf.	Tox.	H ₂ O	Korrosiv
Metalle (nicht RoHS)	-38,8 – 255	0,9 – 85,03	9 – 439	✓	✓	○	✓
Metalle (RoHS)	10,7 – 961	25 – 757	208 – 2257	✓	○	○	✓
Carboxylsäuren	7,8 – 159	102 – 260	181 – 374				✓
Paraffin	-30 – 115,25	177 – 286	130 – 241	○	○	○	○
Fettsäuren	16 – 71	148 – 218	145 – 213			◊	✓
Salzschmelzen	192 – >1000	88 – 1253	186 – 3158	✓	◊	✓	✓
Salzhhydrate	-30,6 – 95	115 – 301	246 – 657	◊	◊	✓	✓
Zuckeralkohole	-18 – 223	110 – 351	165 – 518	○	○	◊	○
Fettsäure-Verbind.	6 – 102	95 – 242	164 – 253				✓
weitere org. Verbindungen	10 – 172	22 – 289	201 – 385	✓		✓	✓

Tabelle A.1.: Vergleich unterschiedlicher Stoffgruppen für die Eignung als PCM in elektronischen Anwendungen nach [68]. **Legende:** ✓ Ja; ◊ Teilweise; ○ Nein

Parameter	Einheit	hexagonales Bornitrid (hBN)	kubisches Bornitrid (cBN)	kub. Kohlen- stoff (Dia)	Aluminium- oxid (Al ₂ O ₃)	Magnesium- silikathydrat (Talk)	Aluminium- nitrid (AlN)	Kohlenstoff- nano- röhrchen (MWCNT)
Dichte	g cm ⁻³	2.3	2.2	3.52	3.94	2.75	3.26	1,3-1,8
Partikelgröße	µm	< 17.6	10 - 20	10 - 20	-	< 130	< 20	<30
Partikelform	-	planar	kubisch	kubisch	planar/spärlich irreg.		kubisch	zylindrisch
Wärmeleitwert @ 300 K	W m ⁻¹ K ⁻¹	~40	~740	> 40	~40	~11	180	> 2000
Agglomeration	-	o	-	-	-	+	-	-
spez. elek. Widerstand	Ω cm	> 10 ¹³	> 10 ¹⁵ (Type I/II)	> 10 ¹⁵ (Type I/II)	> 10 ¹⁵ (20 °C)	> 10 ¹²	> 10 ¹¹	10 ⁻⁶
Hygroskopie	-	-	-	-	-	-	-	-
Schmelzpunkt	°C	3000	2973	3550	2072	800	3000	3700
Benetzbarkeit	-	++	++	++	++	+	++	-
Segmentierung T _m + 20 °C	-	++	++	++	++	+	++	-
Segmentierung 200 °C	-	-	-	-	-	+	-	-

Tabelle A.2.: Betrachtete Additive zur Optimierung der Wärmeleitfähigkeit für organische Latentwärmespeicher. **Legende:** – schlecht/nicht ; - schlechter/gering ; o neutral/mäßig; + gut; ++ sehr gut/stark

#	Name	T_m	Δh_{fus}	c_p	M	Gruppenzuweisung											ρ	
		°C	J mol ⁻¹	J K ⁻¹ kg ⁻¹	g mol ⁻¹	CH	CH2	CH3	OH	CHO	C2H4O2	THF	C=C	C	COOH	CONH2	DOH	g cm ⁻³
1	Isomaltol	142	21,81703	10	344,31	14	4	1	16	2	2	0	0	0	0	0	0	1,69
2	Lactitol-Monohydrat	95	58,480062	0	362,33	7	3	0	9	2	0	0	0	0	0	0	0	1,69
3	Sorbitol	100	33,70145	0	182,17	4	2	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	1,5
4	Arabinitol	103	42,602	0	152,15	3	2	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	1,525
5	Erythritol	118,8	41,5208	43,9632	122,12	2	2	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0	1,45
6	Maltol	161	19,24	0	126,11	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0	0	0	1,62
7	Mannitol	166,1	57,984711	0	182,17	2	4	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	1,52
8	Dulcitol	186,3	64,506397	0	182,17	2	4	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	1,47
9	Myo-Inositol	220	39,01376	0	180,16	6	4	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0	2,039
10	Pentaerythritol	258	5,05	0	136,15	0	4	0	4	0	0	0	0	1	0	0	0	1,396
11	Xylitol	95,1	38,18965	0	152,15	3	2	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	1,52
12	Ribitol	101,55	36,42	0	152,15	3	2	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	1,53
13	Adipinsäure	152	22,67	0	146,142	0	4	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	1,36
14	Acetamide	80	15,606	0	59,0672	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1,159
15	Ethylene Glycol	-13,25	10,7	0	62,0678	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1,11
16	Palmitinsäure	65,5	54,8	0	256,4241	0	14	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0,8577
17	ManDulEut	156	59,97255	0	182,17	2	4	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	1,504
18	Trimethylolethan	198	4,8	0	120,15	0	3	1	3	0	0	0	0	1	0	0	0	1,22
19	Propylidyntrimethanol	60	21,45	0	134,18	0	4	1	3	0	0	0	0	1	0	0	0	1,084

Tabelle A.3.: Inhalt der Materials.mat Datenbank. Hier sind die Materialien mit ihren Parametern und Gruppenzuweisungen aufgelistet.

A	B	$\chi_{a,eut,mol}$	$\chi_{a,eut,mass}$	$T_{m,eut}$	$\Delta h_{fus,eut}$	M_{eut}	ρ_{eut}	$\Delta h_{fus,eut,mass}$	$\Delta h_{fus,vol}$
Acetamide	Palmitinsäure	0,68	0,33	37,00	28192,30	122,44	1,06	230,25	244,58
Pentaerythritol	Acetamide	0,30	0,49	40,00	12457,54	82,06	1,23	151,81	186,68
Acetamide	Trimethylolethan	0,42	0,26	40,00	9294,48	94,74	1,19	98,10	117,19
Sorbitol	Acetamide	0,25	0,50	44,10	20077,46	89,49	1,24	224,36	278,94
Xylitol	Acetamide	0,24	0,45	47,30	21105,74	81,74	1,25	258,22	321,98
Ribitol	Acetamide	0,23	0,44	48,60	20477,35	80,85	1,25	253,27	315,53
Arabinitol	Acetamide	0,21	0,40	52,20	21218,79	78,42	1,24	270,58	334,19
Erythritol	Acetamide	0,18	0,31	58,90	20163,98	70,16	1,21	287,41	347,82
Palmitinsäure	Trimethylolethan	0,98	0,99	64,00	53809,19	253,72	0,86	212,08	183,42
Myo-Inositol	Acetamide	0,10	0,25	66,40	17871,37	70,79	1,24	252,47	314,11
Mannitol	Acetamide	0,07	0,19	69,90	18688,90	68,02	1,19	274,75	325,65
Xylitol	Trimethylolethan	0,39	0,45	71,40	17842,32	132,65	1,34	134,51	179,86
Sorbitol	Trimethylolethan	0,39	0,49	72,50	16092,15	144,38	1,33	111,46	148,17
Pentaerythritol	Xylitol	0,54	0,51	74,00	20356,20	143,54	1,45	141,82	206,10
Dulcitol	Acetamide	0,05	0,13	74,20	17851,40	64,72	1,17	275,83	323,62
Ribitol	Trimethylolethan	0,38	0,43	75,15	16746,27	132,24	1,34	126,64	169,33
Sorbitol	Pentaerythritol	0,46	0,53	75,20	18140,89	157,18	1,44	115,42	166,61
Sorbitol	Xylitol	0,48	0,53	76,50	36020,81	166,66	1,51	216,14	326,44
Xylitol	Ribitol	0,54	0,54	78,00	37381,68	152,15	1,52	245,69	374,57
Pentaerythritol	Ribitol	0,55	0,52	78,05	19185,56	143,36	1,46	133,83	194,90
Sorbitol	Ribitol	0,53	0,57	79,00	34992,47	167,91	1,51	208,40	315,56
Arabinitol	Trimethylolethan	0,36	0,42	79,20	18560,49	131,80	1,33	140,82	187,44
Arabinitol	Xylitol	0,41	0,41	80,00	40013,47	152,15	1,52	262,99	400,28
Sorbitol	Arabinitol	0,56	0,61	81,30	37584,59	169,07	1,51	222,30	335,87
Arabinitol	Pentaerythritol	0,44	0,47	81,90	21534,44	143,17	1,45	150,41	218,49
Arabinitol	Ribitol	0,46	0,46	82,75	39268,17	152,15	1,53	258,09	394,28
Erythritol	Xylitol	0,30	0,26	84,80	39190,57	143,13	1,50	273,82	410,44
Sorbitol	Erythritol	0,67	0,75	86,60	36278,07	162,38	1,48	223,41	331,44

A	B	$\chi_{a,eut,mol}$	$\chi_{a,eut,mass}$	$T_{m,eut}$	$\Delta h_{fus,eut}$	M_{eut}	ρ_{eut}	$\Delta h_{fus,eut,mass}$	$\Delta h_{fus,vol}$
Erythritol	Ribitol	0,35	0,30	88,35	38185,29	141,76	1,50	269,37	404,68
Erythritol	Trimethylolethan	0,32	0,33	89,30	16669,48	120,79	1,29	138,01	178,63
Arabinitol	Erythritol	0,63	0,68	90,50	42197,70	140,92	1,50	299,44	448,25
Erythritol	Pentaerythritol	0,41	0,38	93,10	19828,17	130,46	1,42	151,98	215,49
Mannitol	Xylitol	0,04	0,05	93,80	39045,16	153,45	1,52	254,45	386,77
Xylitol	Palmitinsäure	0,59	0,46	95,10	45022,36	195,04	1,25	230,83	287,98
Sorbitol	Mannitol	0,95	0,95	98,10	34989,08	182,17	1,50	192,07	288,31
Sorbitol	Myo-Inositol	0,98	0,98	99,20	33820,88	182,12	1,51	185,70	280,80
Sorbitol	Dulcitol	0,98	0,98	99,30	34279,66	182,17	1,50	188,17	282,16
Mannitol	Ribitol	0,06	0,07	99,65	37667,00	153,89	1,53	244,77	374,36
Sorbitol	Palmitinsäure	0,56	0,48	100,00	42933,52	214,66	1,22	200,01	243,80
Myo-Inositol	Ribitol	0,03	0,03	100,75	36485,30	152,86	1,54	238,69	368,26
Arabinitol	Mannitol	0,94	0,92	101,20	43587,63	154,07	1,52	282,90	431,33
Ribitol	Palmitinsäure	0,65	0,52	101,50	42874,78	188,77	1,29	227,13	293,88
Arabinitol	Myo-Inositol	0,97	0,97	102,30	42507,98	152,88	1,54	278,04	427,76
Arabinitol	Dulcitol	0,98	0,97	102,40	43108,33	152,84	1,52	282,04	429,75
Arabinitol	Palmitinsäure	0,66	0,54	103,00	46720,90	187,36	1,30	249,36	324,09
Erythritol	Dulcitol	0,95	0,92	117,10	42774,55	125,40	1,45	341,12	494,99
Erythritol	Myo-Inositol	0,95	0,93	117,30	41399,11	124,94	1,48	331,36	489,94
Erythritol	Palmitinsäure	0,91	0,82	117,70	42770,03	134,75	1,39	317,39	442,53
Mannitol	Trimethylolethan	0,20	0,28	127,20	15489,79	132,62	1,28	116,80	149,54
Mannitol	Pentaerythritol	0,29	0,36	134,10	20495,99	149,58	1,43	137,03	196,24
Dulcitol	Adipinsäure	0,11	0,14	145,10	27474,97	150,28	1,37	182,83	250,95
Dulcitol	Trimethylolethan	0,14	0,20	146,30	13384,71	129,07	1,26	103,70	130,25
Dulcitol	Pentaerythritol	0,25	0,31	151,00	19853,97	147,61	1,41	134,50	190,25
Mannitol	Dulcitol	0,69	0,69	156,20	59981,05	182,17	1,50	329,26	495,43
Myo-Inositol	Trimethylolethan	0,11	0,16	158,00	8549,91	126,73	1,31	67,47	88,37
Pentaerythritol	Trimethylolethan	0,11	0,12	158,00	4827,08	121,88	1,24	39,60	49,07

A	B	$\chi_{a,eut,mol}$	$\chi_{a,eut,mass}$	$T_{m,eut}$	$\Delta h_{fus,eut}$	M_{eut}	ρ_{eut}	$\Delta h_{fus,eut,mass}$	$\Delta h_{fus,vol}$
Mannitol	Myo-Inositol	0,83	0,83	161,40	54696,91	181,82	1,61	300,83	484,32
Dulcitol	Myo-Inositol	0,71	0,71	178,50	57013,45	181,58	1,64	313,99	514,07
Myo-Inositol	Pentaerythritol	0,19	0,24	180,00	11593,83	144,63	1,52	80,16	121,84

Tabelle A.4.: Ergebnisse der MATLAB Simulation zur Bestimmung der eutektischen Temperaturen binärer Mischungen organischer Komponenten.

	PCM120-A ExpLin.	PCM120-B Exp.
Gleichung	$y = p_1 * \exp(-x/p_2) + p_3 + p_4 * x$	$y = A_1 * \exp(-x/t_1) + y_0$
Parameter	$p_1 = 333,11014 \pm 58,91396$ $p_2 = 125,98648 \pm 22,9162$ $p_3 = 74,7224 \pm 6,45039$ $p_4 = -0,04201 \pm 0,00437$	$y_0 = 241,78894 \pm 3,93369$ $A_1 = 63,26957,50035 \pm 5,87704$ $t_1 = 265,75271 \pm 59,92319$
MKQ	0,40836	27,12158
R-Quadrat (COD)	0,95069	0,94482
Kor. R-Quadrat	0,93931	0,92905

Tabelle A.5.: Regression sowie Fehlerbetrachtung der DSC Zyklusmessungen für die Materialien PCM120-A/B.

	PCM120-A lin.	PCM120-B lin.
Gleichung	$y = a + b * x$	$y = a + b * x$
Schnittpunkt mit der Y-Achse	$83,44078 \pm 1,92206$	$271,69432 \pm 1,72763$
Steigung	$-0,04849 \pm 0,00186$	$-0,03325 \pm 0,00264$
MKQ	94,53025	29,2743
R-Quadrat (COD)	0,98263	0,95768
Kor. R-Quadrat	0,98119	0,95163

Tabelle A.6.: Lineare Regression und Fehlerbetrachtung für die Materialien PCM120-A/B.

	PCM160-A lin.	PCM160-B lin.
Gleichung	$y = a + b * x$	$y = a + b * x$
Schnittpunkt mit der Y-Achse	$284,97983 \pm 1,76053$	$282,94623 \pm 4,30322$
Steigung	$-0,07892 \pm 0,00297$	$-0,19126 \pm 0,00727$
MKQ	87,38658	522,08997
R-Quadrat (COD)	0,98739	0,98718
Kor. R-Quadrat	0,98599	0,98575

Tabelle A.7.: Lineare Regression und Fehlerbetrachtung für die Materialien PCM160-A/B.

Material	Pur	Diamant		BN		Al ₂ O ₃ Kugeln		AlN		Al ₂ O ₃ Flakes			
	λ $\frac{W}{mK}$	12,5%	25%	12,5%	25%	12,5%	25%	12,5%	25%	20	25%	30%	40%
		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
PCM60-A	0,13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCM60-B	0,28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCM80-A	0,78	85,27	179,47	198,97	110,89	-	-	-	-	-	-	-	-
PCM80-C	0,43	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCM120-A	0,35	-	-	-	208,7	-	291,77	-	-	160,53	144,74	513,16	552,63
PCM120-B	1,06	132,08	198,11	96,47	179,32	96,23	148,89	-	-	-	-	-	-
PCM160-A	0,83	-	175,41	-	150,75	-	-	-	181,42	-	-	-	-
PCM160-B	0,41	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	$\frac{W}{mK}$	$\frac{W}{mK}$	$\frac{W}{mK}$	$\frac{W}{mK}$	$\frac{W}{mK}$	$\frac{W}{mK}$	$\frac{W}{mK}$	$\frac{W}{mK}$	$\frac{W}{mK}$	$\frac{W}{mK}$	$\frac{W}{mK}$	$\frac{W}{mK}$	$\frac{W}{mK}$
PCM60-A	0,13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCM60-B	0,28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCM80-A	0,78	0,67	1,40	1,55	0,87	-	-	-	-	-	-	-	-
PCM80-C	0,43	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCM120-A	0,35	-	-	-	0,79	-	1,11	-	-	0,61	0,55	1,95	2,10
PCM120-B	1,06	1,40	2,10	1,23	1,90	1,02	1,58	-	-	-	-	-	-
PCM160-A	0,83	-	1,46	-	1,26	-	-	-	1,51	-	-	-	-
PCM160-B	0,41	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle A.8.: Einfluss der Additive auf die Wärmeleitfähigkeit λ . Die Werte für *Pur* sind absolut. Die Werte in der oberen Tabellenhälfte sind relativ auf die *Pur* Werte bezogen. In der unteren Hälfte sind die absoluten Werte angegeben. Angabe der Additive in Gewichtsprozent.

A.3. Quelltexte

```

1 function out = SLE_sugar_alcohols2(idxA, idxB, varargin )
2 % This function calculates the solid-liquid-equilibrium
3 % for two given sugar alcohols.
4 % Parameters:
5 %   idxA   - Index of SA 1 (see Materials.mat)
6 %   idxB   - Index of SA 2 (see Materials.mat)
7 %   detail - Temperature steps in K (as float)
8 %   Tstart - Temperature start
9 %   Tstop  - Temperature stop
10 %   Function ending with 2 include the UNIFAC model for the used
    materials
11 %clear all;
12 % clc;
13 disp('---');
14
15 load('Materials.mat','Materials');
16 %Read the values from the database
17 Cp1 = Materials{idxA, 5};
18 Hfus1 = Materials{idxA, 4};
19 Tm1 = Materials{idxA, 3};
20 Cp2 = Materials{idxB, 5};
21 Hfus2 = Materials{idxB, 4};
22 Tm2 = Materials{idxB, 3};
23
24 R = 8.31447; % unified gas constant
25
26 if nargin > 2
27     detail = varargin{1};
28 else
29     detail = 1.0;
30 end
31 %calculate temperature range
32 if nargin == 5
33     Tstart = varargin{2};
34     Tstop = varargin{3};
35 else
36     if Tm1 < Tm2
37         Tstart = 60; %Tm1 - (Tm2-Tm1)*0.4;
38         Tstop = Tm2 + 20;
39     else
40         Tstart = 60; %Tm2 - (Tm1-Tm2)*0.4;
41         Tstop = Tm1 + 20;
42     end
43 end
44
45 Hfus1 = Hfus1 * 1000; %J/mol
46 Hfus2 = Hfus2 * 1000; %J/mol
47 Tm1 = Tm1 + 273.15; % in K
48 Tm2 = Tm2 + 273.15; % in K
49
50 txtMaterials = sprintf( 'using: %s and %s', char(Materials{idxA,2}),
    char(Materials{idxB,2}));
51 disp(txtMaterials);
52 mainSubstance = char(Materials{idxA,2});
53
54 % see http://www.ddbst.com/unifacga.html for numbers
55 % 'group' matA matB;
56 compArray = {
57     'CH'   Materials{idxA,7}   Materials{idxB,7};
58     'CH2'  Materials{idxA,8}   Materials{idxB,8};

```

```

59     'CH3'    Materials{idxA,9}    Materials{idxB,9};
60     'OH'     Materials{idxA,10}   Materials{idxB,10};
61     'CHO'    Materials{idxA,11}   Materials{idxB,11};
62     'C2H4O2' Materials{idxA,12}   Materials{idxB,12};
63     'THF'    Materials{idxA,13}   Materials{idxB,13};
64     'C=C'    Materials{idxA,14}   Materials{idxB,14};
65     'C'      Materials{idxA,15}   Materials{idxB,15};
66     'COOH'   Materials{idxA,16}   Materials{idxB,16};
67     'CONH2'  Materials{idxA,17}   Materials{idxB,17};
68     'DOH'    Materials{idxA,18}   Materials{idxB,18};
69     };
70
71     addpath(genpath('gammaModels'));
72     [paramsPure] = unifacSetUp(compArray);
73
74
75     %initial asumtion
76     TCelsius = 158;
77     TK = TCelsius + 273.15;
78
79     tempRange = Tstart:detail:Tstop;
80     tempValues = tempRange-tempRange(1)+1.0;
81
82     fig = figure;
83     hold on;
84     plotValues = zeros([size(tempValues,2),4]);
85     solidusLine = zeros([size(tempValues,2),3]);
86     liquidusLine = zeros([size(tempValues,2),1]);
87     eutecticPoint = 1; % set to max temperature
88     eutecticTemperature = TK;
89     xDiff = 1;
90     for i = 1:size(tempValues(),2);
91         %-----
92         TCelsius = tempRange(i);
93         TK = TCelsius + 273.15;
94
95         x1 = 0.25; %initial guess
96         [~,x1,~,exitflag,~] = evalc('fzero(@findxA,x1);');
97         if exitflag == -4
98             x1 = 0.5; %initial guess
99             [~,x1,~,exitflag,~] = evalc('fzero(@findxA,x1);');
100            if exitflag == -4
101                x1 = 0.75; %initial guess
102                [~,x1,~,exitflag,~] = evalc('fzero(@findxA,x1);');
103            end
104        end
105        x2 = 0.75; %initial guess
106        [~,x2,~,exitflag,~] = evalc('fzero(@findxB,x2);');
107        if exitflag == -4
108            x2 = 0.5; %initial guess
109            [~,x2,~,exitflag,~] = evalc('fzero(@findxB,x2);');
110            if exitflag == -4
111                x2 = 0.25; %initial guess
112                [~,x2,~,exitflag,~] = evalc('fzero(@findxB,x2);');
113            end
114        end
115
116        plotValues(i,1) = x1; % 1-xn for B to A (B/[B+A]) as output
117        plotValues(i,2) = x2; % xn for A to B (A/[A+B]) as output
118        plotValues(i,3) = tempValues(i) + tempRange(1) - 1;
119        if abs(x1-x2) <= xDiff
120            eutecticPoint = x2;

```



```

121         eutecticTemperature = tempValues(i) + tempRange(1) - 1; %
122             remove_offset
123         xDiff = abs(x1-x2);
124     end %if
125 end %for
126
127
128 eutecticHfus = (eutecticPoint*Hfus1)+((1-eutecticPoint)*Hfus2);
129 eutecticMolmass = (eutecticPoint* Materials{idxA,6})+((1-eutecticPoint
130 )* Materials{idxB,6});
131 eutecticDensity = (eutecticPoint* Materials{idxA,19})+((1-
132 eutecticPoint)* Materials{idxB,19});
133 eutecticHfusVol = (eutecticHfus/eutecticMolmass)*eutecticDensity;
134 eutecticPointMass = eutecticPoint * (Materials{idxA,6} /
135 eutecticMolmass);
136 yyaxis left
137 fprintf('enthalpy of fusion at eutectic point (approx.): %.4f kJ/mol
138 (%.4f J/g; %.4f J/cm^3)\n',eutecticHfus/1000, eutecticHfus/
139 eutecticMolmass,eutecticHfusVol);
140 fprintf('eutectic point: %.2f degC at %.4f molar fraction (%.4f mass
141 fraction) %s \n',eutecticTemperature,eutecticPoint,
142 eutecticPointMass,mainSubstance)
143 fprintf('density at eutectic point: %.2f g/cm^3 (approx.)\n',
144 eutecticDensity)
145 plotLegend = plot(plotValues(:,1),tempRange,'r--',plotValues(:,2),
146 tempRange,'g-.');
147 plot(eutecticPoint, eutecticTemperature, '*');
148
149 plotTitle = sprintf('Molar fraction of %s vs. temperature (w/UNIFAC)',
150 char( Materials{idxA,2}));
151 title(plotTitle);
152 legend(char(Materials{idxA,2}),char(Materials{idxB,2}))
153 axis([0 1 tempRange(1) tempRange(end)])
154 txt1 = 'Eutectic point';
155 text(eutecticPoint-0.1,eutecticTemperature-5,txt1)
156 plot([0 eutecticPoint],[eutecticTemperature eutecticTemperature],'b:',
157 'HandleVisibility','off');
158 plot([eutecticPoint eutecticPoint],[eutecticTemperature Tstart],'k:',
159 'HandleVisibility','off');
160
161 yyaxis right
162 hfusXaxis = linspace(0,1,1000);
163 hfusYaxis = ((Hfus1-Hfus2)*hfusXaxis + Hfus2)/1000;
164 ylabel('Enthalpy of fusion [kJ/mol] (approx.)')
165 plot(hfusXaxis,hfusYaxis,'-.','HandleVisibility','off');
166 plot(eutecticPoint,eutecticHfus/1000,'*','HandleVisibility','off');
167 plot([eutecticPoint 1],[eutecticHfus/1000 eutecticHfus/1000],':','
168 HandleVisibility','off');
169 %-----
170 hold off
171 function obj = findxA(x1)
172     x = [x1 1-x1];
173     [gamma] = unifac(x,TCelsius,paramsPure{:})
174     obj = log((x1)*gamma(1)) + Hfus1/R*(1/TK - 1/Tm1);
175     %obj = log(x1) + (Hfus1/R * Tm1)*((TK-Tm1)/TK);
176 end
177 function obj = findxB(x2)
178     x = [x2 1-x2];

```

```
170         [gamma] = unifac(x,TCelsius,paramsPure{:})
171         obj = log((1-x2)*gamma(2)) + Hfus2/R*(1/TK - 1/Tm2);
172         %obj = log(1-x2) + (Hfus2/R * Tm2)*((TK-Tm2)/TK);
173     end
174 out.figure = fig;
175 out.materialA = char(Materials{idxA,2});
176 out.materialB = char(Materials{idxB,2});
177 out.eutecticPoint = eutecticPoint;
178 out.eutecticPointMass = eutecticPointMass;
179 out.eutecticTemperature = eutecticTemperature;
180 out.eutecticHfus = eutecticHfus;
181 out.eutecticMolmass = eutecticMolmass;
182 out.eutecticDensity = eutecticDensity;
183 out.eutecticHfusMass = eutecticHfus/eutecticMolmass;
184 out.eutecticHfusVol = eutecticHfusVol;
185 end
```

Listing A.1: MATLAB-Quelltext für die Simulation der binären Phasendiagramme organischer Mischungen

A.4. Abbildungen

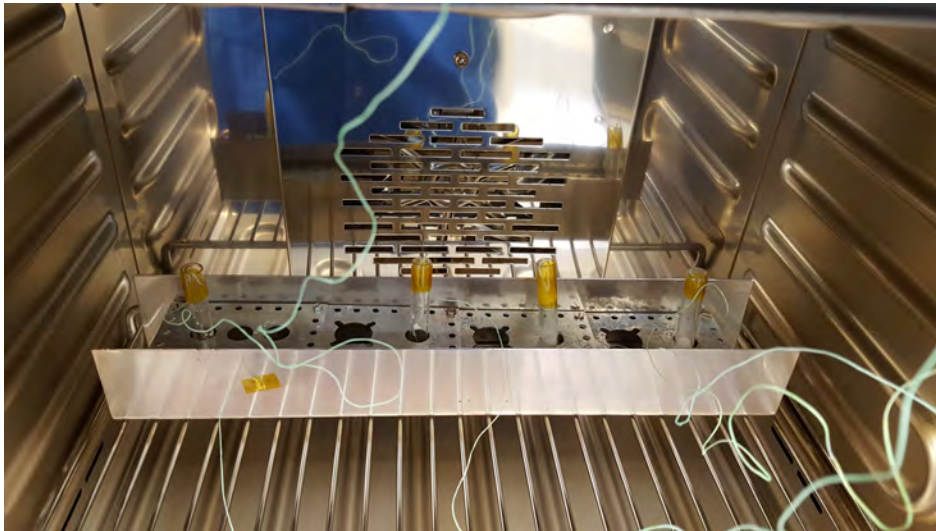


Abbildung A.1.: Beispielaufnahme einer Ofenmessung. In den Teströhrchen befinden sich die Materialproben mit in der Masse eingelassenen Thermoelementen.

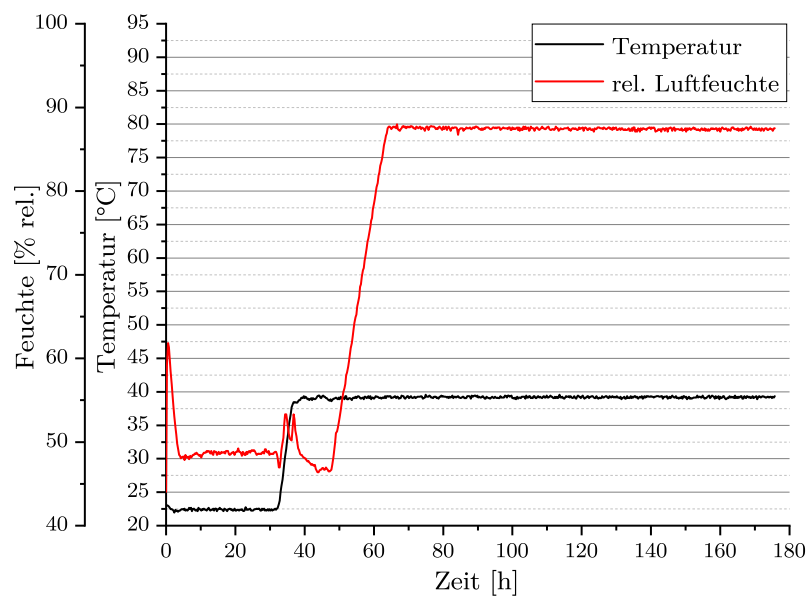


Abbildung A.2.: SIR Atmosphärenprotokoll in der Klimakammer.

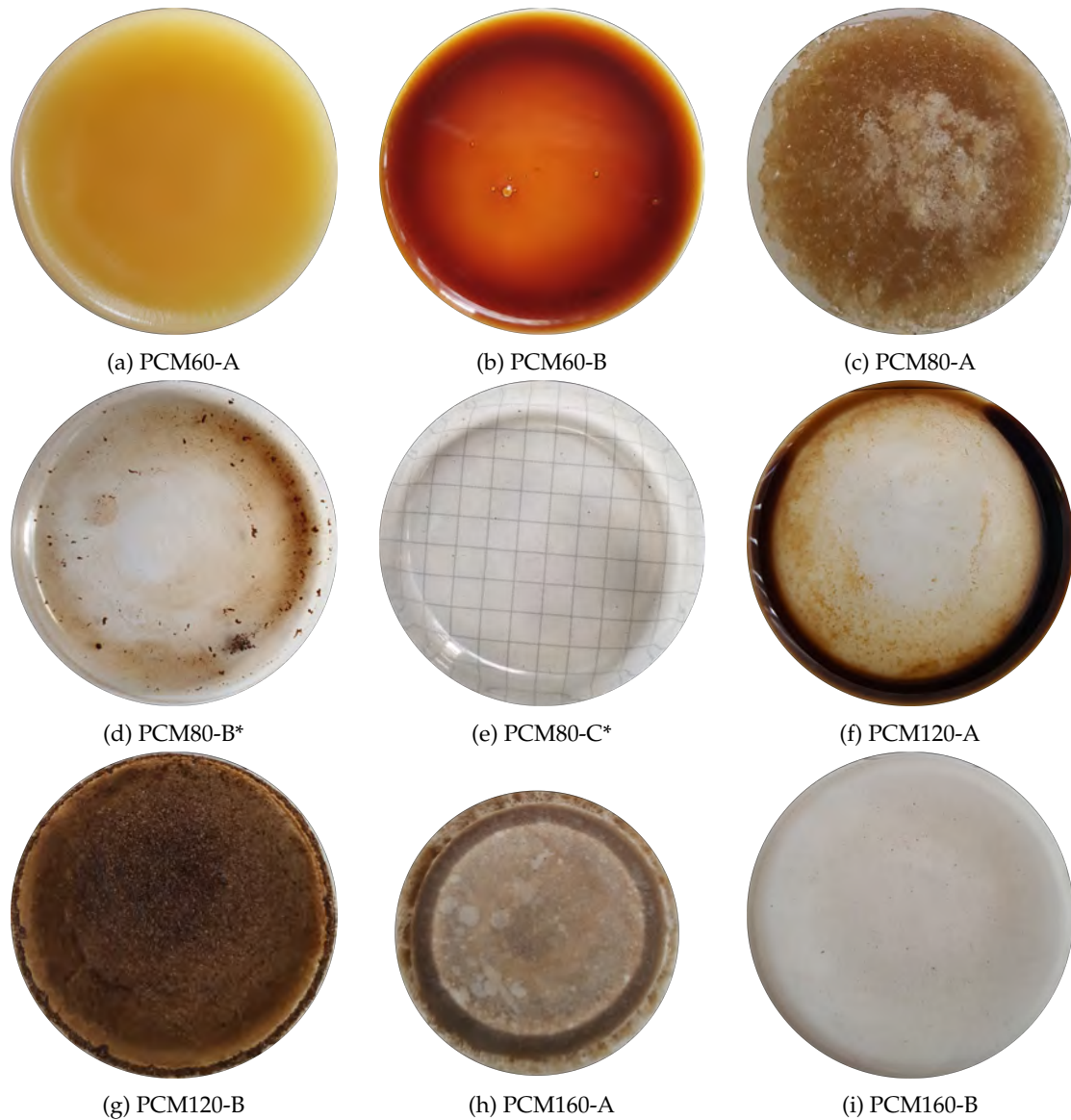
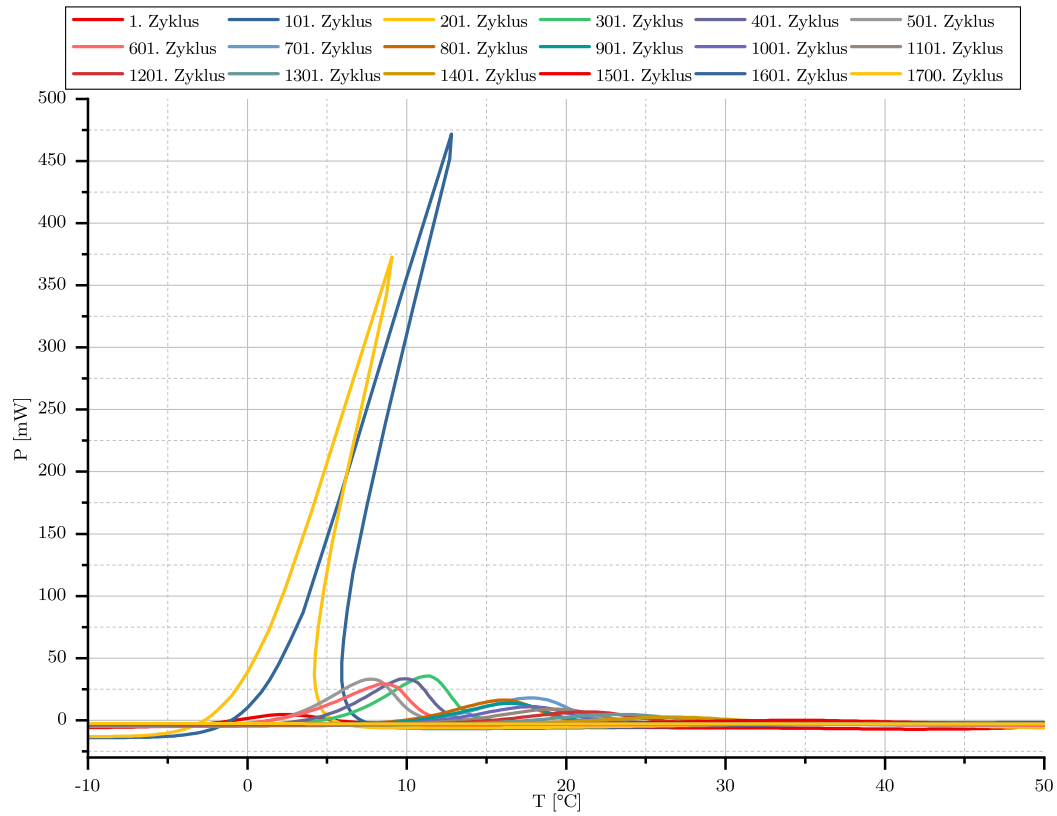
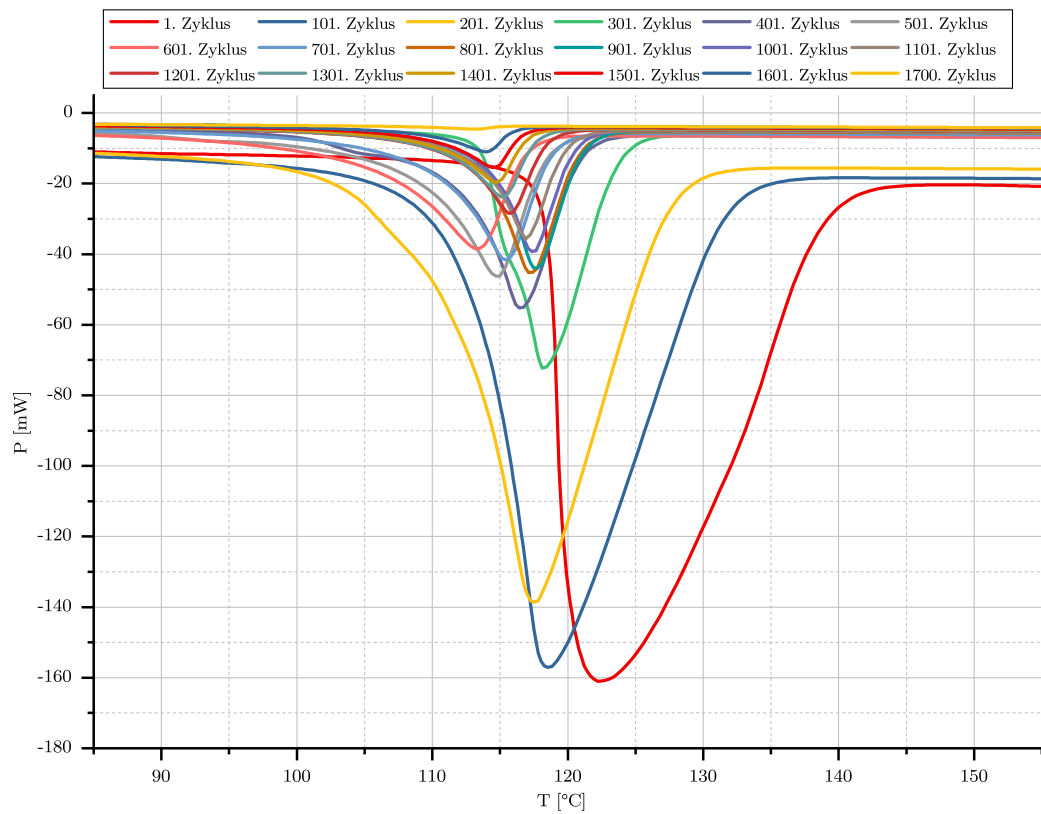


Abbildung A.3.: Optische Untersuchung nach 100 (*50) Zyklen Temperaturschock-Belastung. Vor der Belastung liegen alle Materialien als weiße, kristalline Pulver vor.

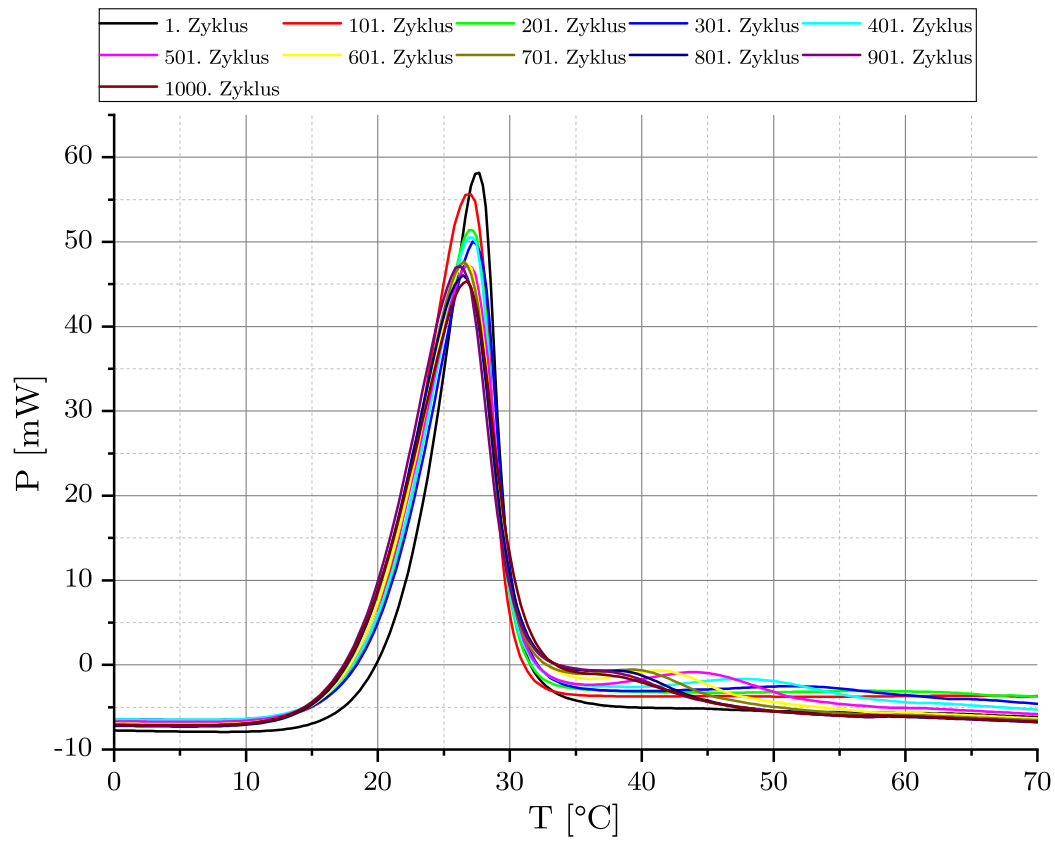


(a) PCM120-A Kristallisation

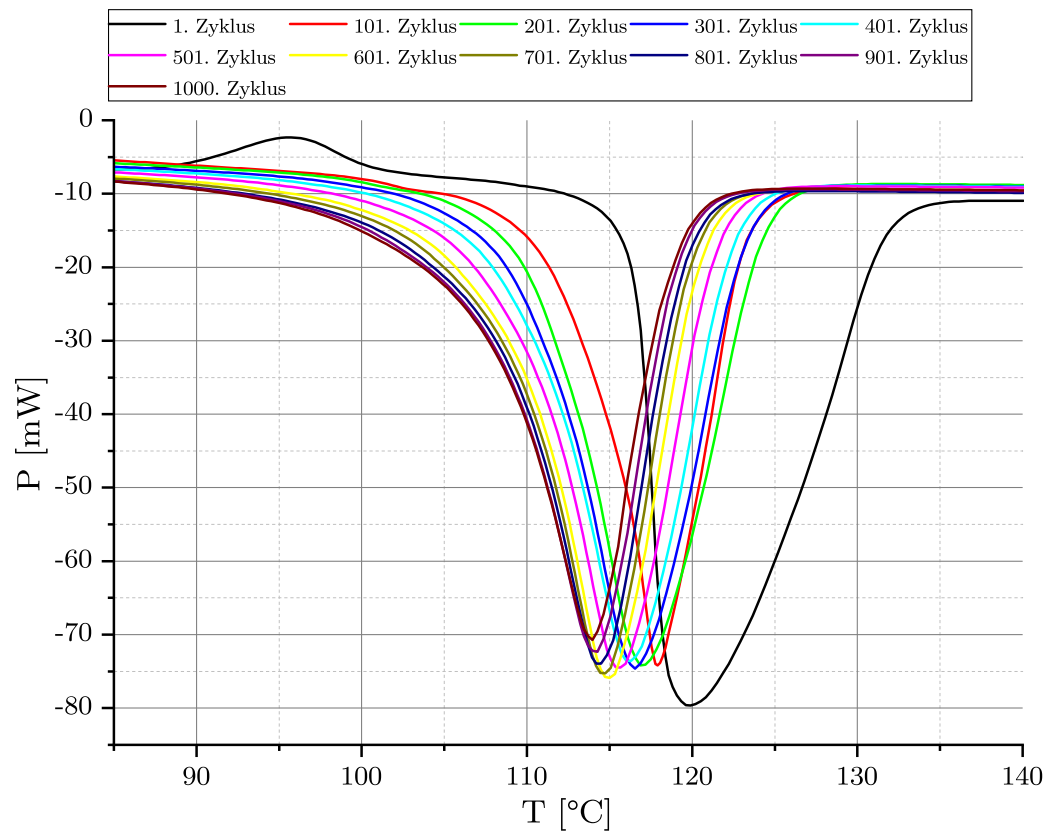


(b) PCM120-A Schmelzen

Abbildung A.4.: DSC h_{fus} Zyklen-Messungen PCM120-A

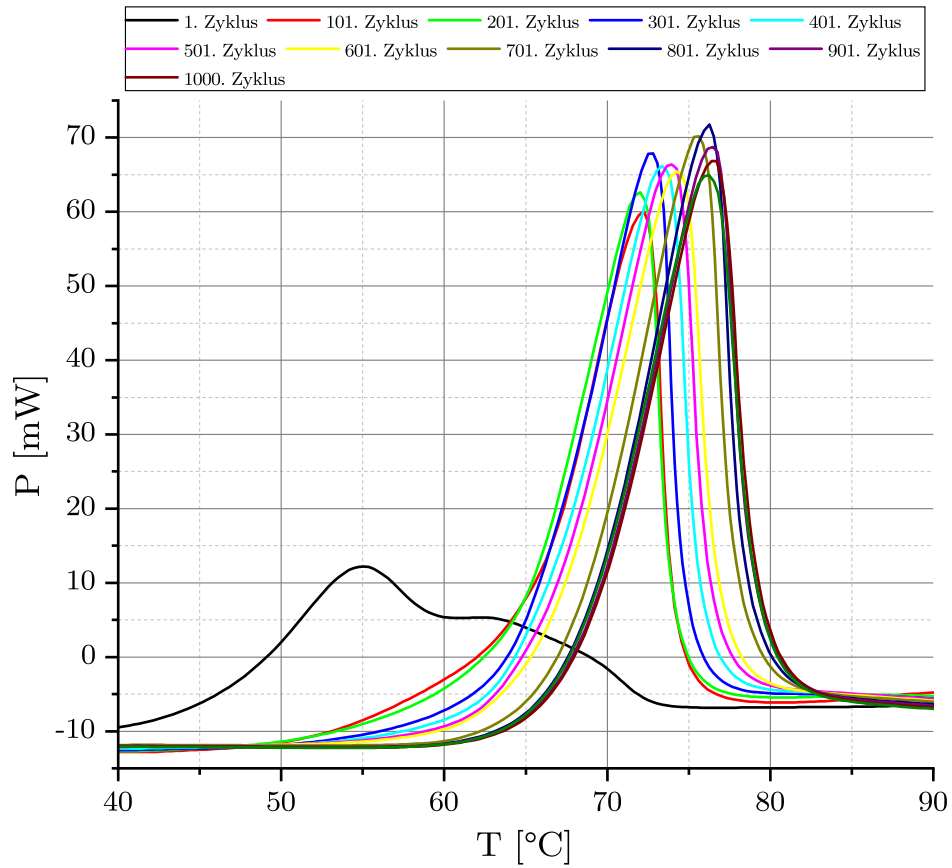


(a) PCM120-B Kristallisation

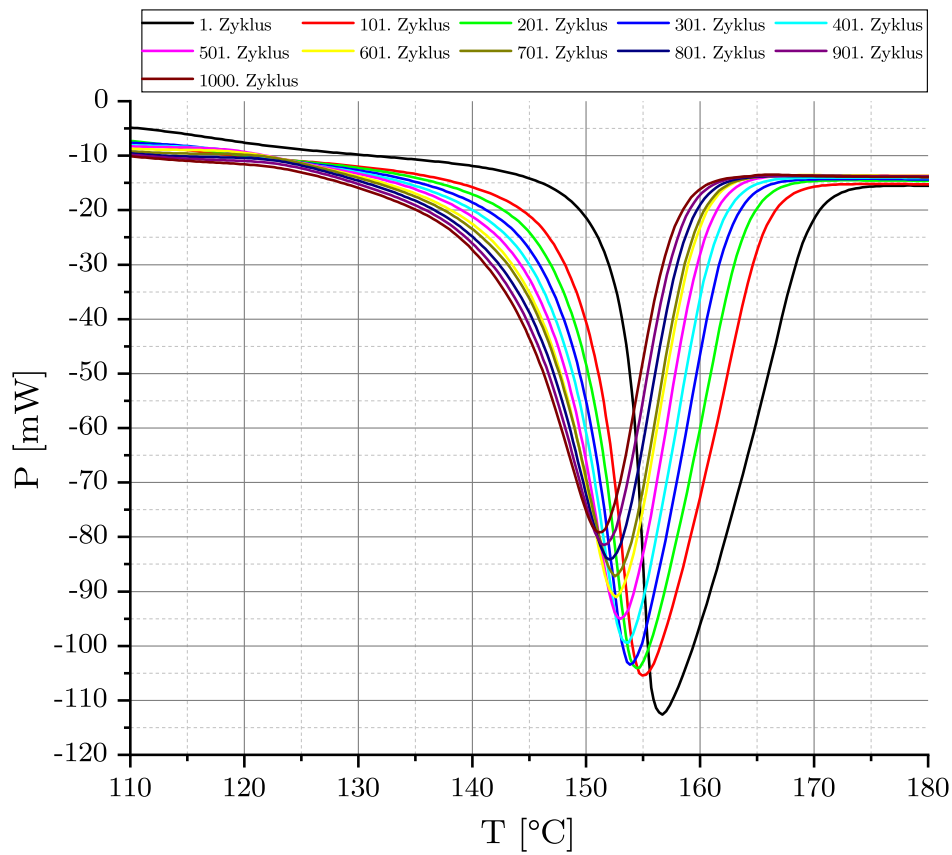


(b) PCM120-B Schmelzen

Abbildung A.5.: DSC h_{fus} Zyklen-Messungen PCM120-B

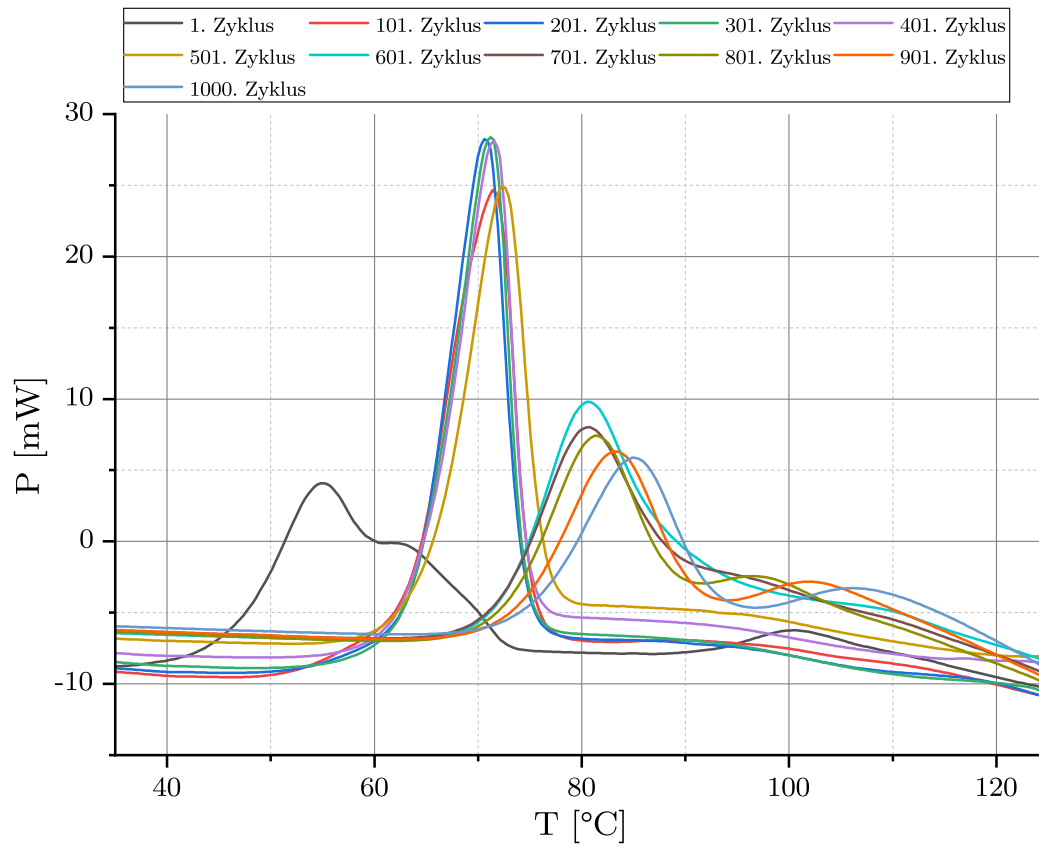


(a) PCM160-A Kristallisation

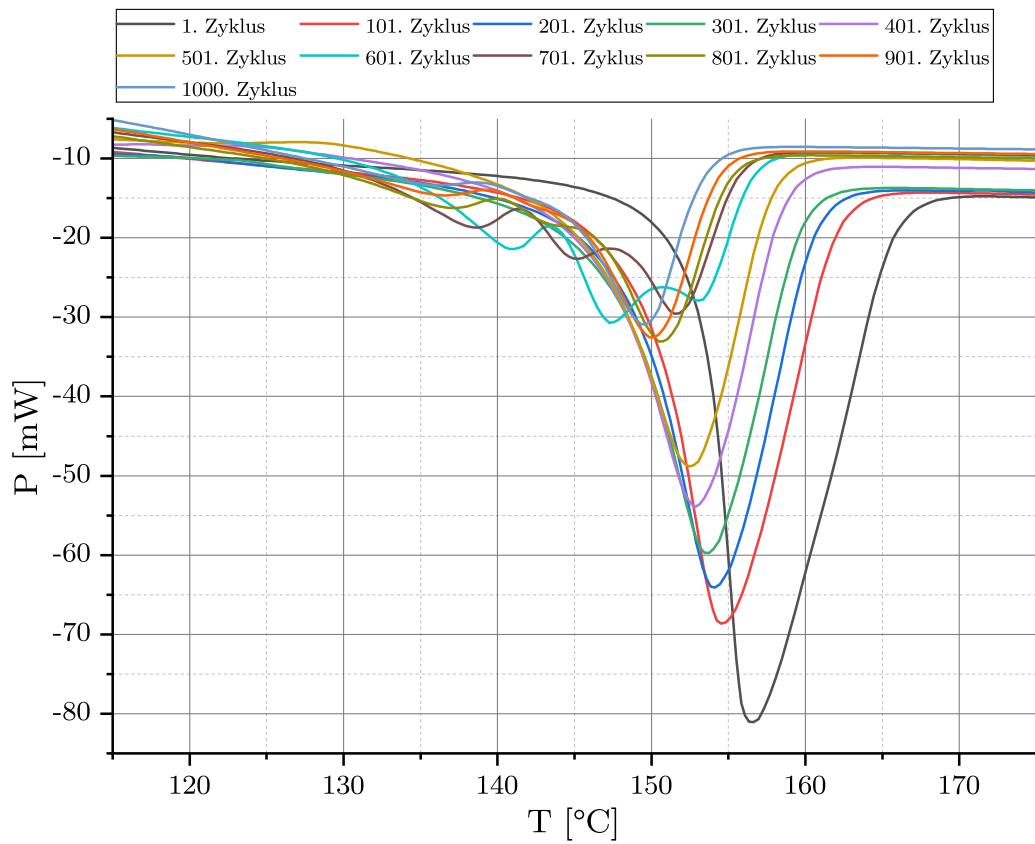


(b) PCM160-A Schmelzen

Abbildung A.6.: DSC h_{fus} Zyklen-Messungen PCM160-A

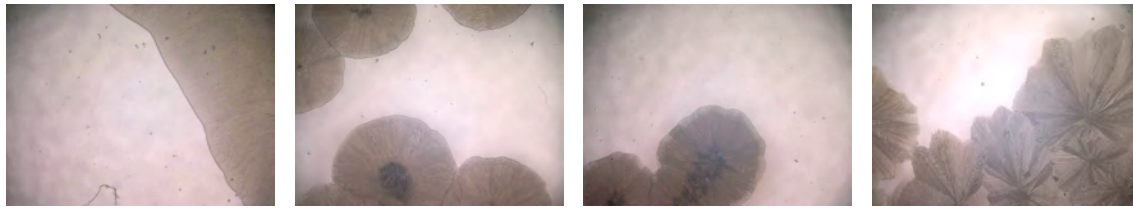


(a) PCM160-B Kristallisation



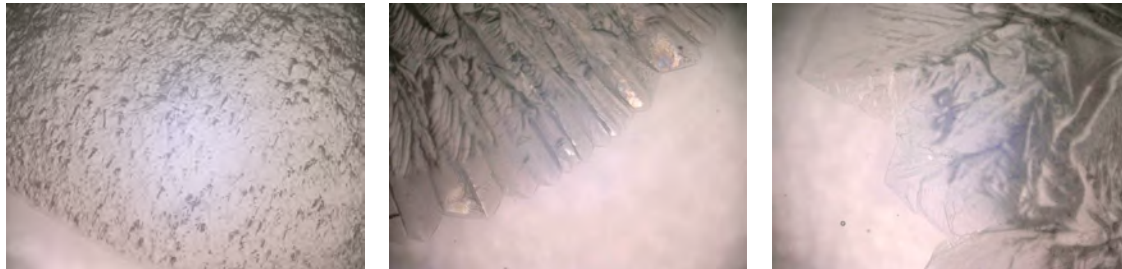
(b) PCM160-B Schmelzen

Abbildung A.7.: DSC h_{fus} Zyklen-Messungen PCM160-B



(a) 40 °C (b) 50 °C (c) 60 °C (d) 70 °C

Abbildung A.8.: Kristallformen von PCM80-B bei unterschiedlichen Temperaturen.



(a) 40 °C (b) 50 °C (c) 75 °C



(d) 85 °C (e) 100 °C (f) 105 °C

Abbildung A.9.: Kristallformen von PCM120-A bei unterschiedlichen Temperaturen.



(a) 70 °C (b) 80 °C (c) 93 °C (d) 103 °C

Abbildung A.10.: Kristallformen von PCM120-B bei unterschiedlichen Temperaturen.



(a) 108 °C (b) 128 °C (c) 139 °C

Abbildung A.11.: Kristallformen von PCM160-A bei unterschiedlichen Temperaturen.

