

# Schlussbericht

---

zu IGF-Vorhaben Nr. 19555 N

## Thema

Werkzeuglose Fertigung von funktionalisierten 3D-Kunststoffbauteilen durch die Kombination von generativen Verfahren und laserbasierter selektiver Metallisierung (LasMet3D)

## Berichtszeitraum

01.07.2017 - 31.12.2019

## Forschungsvereinigung

Hahn-Schickard-Gesellschaft für angewandte Forschung e.V.

## Forschungseinrichtungen

Hahn-Schickard, Stuttgart

Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie (FEM)

Stuttgart, 30.06.2020

Ort, Datum

Weser, Sascha

Freisinger, Birger

Name und Unterschrift aller Projektleiterinnen und Projektleiter der  
Forschungseinrichtung(en)

## Inhaltsverzeichnis

Thema.....	1
Berichtszeitraum.....	1
Forschungsvereinigung .....	1
Forschungseinrichtungen .....	1
1 Zusammenfassung.....	4
2 Konzeption und Materialauswahl.....	5
2.1 Chemikalien und Substrate .....	5
2.2 Methoden und Verfahren.....	5
2.2.1 Aktivierung mit funktionellen Pd-Keimen .....	5
2.2.2 Stromlose Metallisierung mit Kupfer .....	5
2.2.3 Stromlose Metallisierung mit Nickel.....	6
2.2.4 Bestimmung des Pd-Gehalts.....	6
2.2.5 Oberflächenenergie.....	6
2.2.6 Zerteilen der Rigid 10500-Substrate.....	6
2.2.7 Pneumatisches Aufbringen des Beschichtungssystems .....	6
2.2.8 Strippen.....	7
2.3 Substratherstellung .....	7
2.3.1 DLP-Verfahren .....	7
2.3.2 Gefüllte Photopolymere.....	8
3 Prozesserarbeitung und Charakterisierung generativ gefertigter Substrate .....	8
3.1 Reinigung der Oberfläche .....	9
4 Laserstrukturierung und selektive Metallisierung durch Lösungsansatz A: Selektive Pd-Bekeimung aufgrund von Rauheitsunterschieden.....	12
4.1 Laserstrukturierungsprozess .....	12
4.1.1 Untersuchung der un- und laserstrukturierten Substrate .....	13
4.1 Herstellung und Charakterisierung von funktionalen Pd- Keimen .....	16
4.1.1 Auswahl der Schutzkolloide.....	16
4.1.2 Synthese funktionalisierter Pd-Keime .....	16
4.1.3 Untersuchung der Pd-Keimgröße .....	18
4.1.4 Untersuchung der Aktivität .....	19
4.1.5 Anlagerung funktionaler Pd-Keime auf Rigid 10500-Substraten .....	20
4.2 Außenstromlos chemischer Metallisierungsprozess .....	20
4.2.1 Metallisierung der funktionalen Pd-Keime .....	20
4.2.2 Optimierung der Pd-Keimanlagerung .....	22

4.3	„Charge 2“ .....	23
4.3.1	Variation der PS-Laserparameter (Charge 2) .....	23
4.3.2	Strukturierung mit UV- und IR-Laser (Charge 2).....	26
4.4	Fazit Lösungsansatz A .....	27
4.5	Außenstromlos chemischer Metallisierungsprozess .....	28
4.5.1	Versuche mit kommerziellen Aktivatoren.....	28
4.5.2	Versuche mit fem Aktivator A3 .....	30
4.5.3	Versuche zur Metallisierung mit Nickel.....	31
4.5.4	Fazit .....	32
5	Laserstrukturierung und selektive Metallisierung durch Lösungsansatz B: Bindemittelhaltiges Aktivatorsystem .....	32
5.1	Materialienauswahl und Formulierung eines temporären Pd-haltiges Precursor- Beschichtungssystem .....	33
5.1.1	Pd-Precursor .....	33
5.1.2	Polymeres Bindemittel.....	33
5.1.3	Lösemittelsystem .....	33
5.1.4	Optimierung der Viskosität für eine pneumatische Aufbringung.....	34
5.1.5	Optimierung von Benetzungs- und Trocknungsverhalten .....	34
5.2	Strippen des Beschichtungssystems .....	36
5.2.1	Rückgewinnung von Palladium aus dem Stripper.....	37
5.3	Voruntersuchungen zur Laserstrukturierung.....	39
5.3.1	Optimierung der Laserstrukturierung mit Farbstoffen .....	41
5.4	Laserstrukturierungs- und Metallisierungsprozess auf Substraten mit bindemittelhaltigem Aktivatorsystem .....	45
6	Laserstrukturierung und selektive Metallisierung durch Lösungsansatz C: Selektive Aktivierung durch Lack-Maskierung.....	48
7	3D-Technologiedemonstrator .....	51
8	Abschlussbewertung der Ergebnisse.....	51
9	Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen .....	52
10	Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft.....	53
11	Verwendung der Zuwendung .....	54
12	Danksagung .....	55
13	Literatur .....	55

## 1 Zusammenfassung

Über den Projektverlauf wurden drei verschiedene Lösungsansätze untersucht, um additiv gefertigte Kunststoffsubstrate über eine Laserstrukturierung und anschließende außenstromlos chemische Metallabscheidung selektiv zu metallisieren. Dadurch wurde die Basis für die Funktionalisierung von additiv gefertigten 3D-Bauteilen mit feinen 3D-Leiterbahnen mit einem laserbasierten Prozess gelegt.

**Ansatz A** basiert auf der Annahme, dass durch die Laserstrukturierung selektiv strukturelle bzw. chemische Änderungen in der Oberfläche der additiv gefertigten Grundkörper induziert werden. An diesen Bereichen sollen Pd-Aktivatoren selektiv anhaften und in einem nachgeschalteten Schritt eine autokatalytische nasschemische Abscheidung von Kupfer ermöglichen. Es konnten jedoch keine durch die Laserstrukturierung induzierten chemischen Veränderungen identifiziert werden. Die Oberfläche der Substrate vor dem Strukturierungsprozess ist bereits so rau, dass der Rauheitsunterschied zwischen strukturierter und nicht strukturierter Oberfläche zu klein ist, um eine selektive Aktivierung und Metallisierung zu ermöglichen.

Für **Ansatz B** wird zunächst ein bindemittelhaltiges Aktivatorsystem auf die additiv gefertigten Grundkörper aufgetragen. Mit einem Laser soll anschließend der Aktivator aus dem bindemittelhaltigen System selektiv auf die Oberfläche des Substrats übertragen und verankert werden. Anschließend wird der überschüssige Aktivator von der Oberfläche wieder abgelöst. Mittels eines außenstromlosen nasschemischen Prozess soll dann Kupfer auf den laserstrukturierten Bereichen abgeschieden werden. Obwohl am fem der Prozess in einem Vorversuch erfolgreich mit einem glühenden Draht anstatt des Lasers validiert werden konnte, war dieses Ergebnis mit den bei Hahn-Schickard zur Verfügung stehenden Lasersystemen nicht reproduzierbar. Auch der Einsatz von Pigmenten im bindemittelhaltigen Aktivatorsystem führte nicht zu einer Verbesserung.

Da die beiden Ansätze A und B nicht in einen stabilen Prozess überführt werden konnten, wurde gegen Ende der Projektlaufzeit ein dritter **Ansatz C** untersucht. Bei diesem Ansatz wird auf die Substrate ein Lack appliziert, der durch den Laserstrukturierungsprozess der Bauteile selektiv entfernt wird, wobei auch die darunterliegende Oberfläche durch den Laser modifiziert wird. Bei der anschließenden Aktivierung kann der Aktivator nur auf den strukturierten Bereichen an der Substratoberfläche anhaften. Der überschüssige Aktivator wird durch Strippen des Lackes von den unstrukturierten Bereichen des Bauteils entfernt. In einem nachgeschalteten außenstromlosen nasschemischen Prozess wird in den strukturierten und aktivierten Bereichen Kupfer abgeschieden. Der Prozess konnte auf Plattensubstraten, welche bei Hahn-Schickard hergestellt wurden, als auch auf vom projektbegleitenden Ausschuss zur Verfügung gestellten Substraten für verschiedene additive Fertigungsverfahren validiert werden. Abschließend wurde mit Ansatz C ein 3D-Technologiedemonstrator aufgebaut und erste Charakterisierungen durchgeführt.

Das Ziel des Vorhabens wurde größtenteils erreicht.

## **2 Konzeption und Materialauswahl**

Die folgenden Abschnitte 2.1 bis 2.2 beziehen sich ausschließlich auf die Arbeiten am Forschungsinstitut Edelmetalle + Metallchemie. Der Abschnitt 2.3 bezieht sich auf die Arbeiten bei Hahn-schickard.

### **2.1 Chemikalien und Substrate**

#### ***Funktionale Pd-Keime***

Als Ausgangsmaterial für die Pd-Keime wurde Palladium(II)-chlorid (Alfa Aesar) verwendet, als Reduktionsmittel dienten Hydrazin, Natriumborhydrid und Methanol (alle von Sigma-Aldrich). Die Pd-Keime wurden mit den Schutzkolloiden Polyvinylpyrrolidon 8k, Polyvinylpyrrolidon 40k, 4-(Dimethylamino)-pyridin, Polyamidoamin Dendrimer G2-OH, verzweigtes Polyethylenimin 25k, Polyacrylsäure 8k, Polyvinylalkohol 8k und Polyacrylamid 1,5k (alle von Sigma-Aldrich) funktionalisiert.

#### ***Stromloses Kupferbad***

Für die Herstellung des stromlosen Kupferbads wurde Kupfersulfat und Natriumhydroxid (beide von Stierand) sowie Ethylendiamintetraessigsäure (Merck) und Formaldehyd (Alfa Aesar) verwendet.

#### ***Beschichtungssystem***

Für die Eignung als Pd-Precursor wurden Kaliumtetrachloropalladat (Alfa Aesar) und Palladium(II)-acetat sowie Palladium(II)-acetylacetonat (beide von Sigma-Aldrich) untersucht. Das Beschichtungssystem wurde aus Polyvinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymer 50k (Sigma-Aldrich), Methylethylketon und Cyclohexanon (beide von Honeywell) aufgebaut. Zur Verbesserung der Kopplung wurden die Farbstoffe Avobenzon und Methylviolett (beide von Merck), sowie Solvent Red 160 und Solvent Black 27 (beide von Kremer) und 8-Anilinonaphthalin-1-sulfonsäure (Alfa Aesar) verwendet.

#### ***Substrate***

Neben den Rigid 10500-Substraten wurden für die Versuche noch Polypropylen und Celluloseacetat (beide von Modulator), PET-Inkjet-Overheadfolie (PrintLine), Polyimid (Dr. Dietrich Müller) und Objektträger (Roth) verwendet.

### **2.2 Methoden und Verfahren**

#### **2.2.1 Aktivierung mit funktionellen Pd-Keimen**

Wenn nicht anders angegeben erfolgte die Aktivierung mit einer Pd-Konzentration von 50 ppm bei 30 °C für 10 min. Nach dem Aktivieren wurde ein Spülschritt (3-mal je 2 min in demin. Wasser) durchgeführt.

#### **2.2.2 Stromlose Metallisierung mit Kupfer**

Für die Kupferabscheidung wurde im Vorfeld der Metallisierung das Kupferbad frisch nach der Vorschrift von Yang<sup>i</sup> angesetzt. Wenn nicht anders angegeben wurden die aktivierten Substrate bei 50 °C für 30 min metallisiert. Die metallisierten Substrate wurden im Anschluss zu Spülen 2-mal für je 2 min in demin. Wasser gegeben.

### **2.2.3 Stromlose Metallisierung mit Nickel**

Nickel wurde zur besseren Visualisierung des abgeschiedenen Kupfers stromlos aufgebracht. Im Vorfeld wurde dazu das abgeschiedene Kupfer mit ENPLATE LDS PD Activator (MacDermid Enthone) aktiviert (30 °C, 1 min). Nach einem Spülschritt (2-mal je 2 min in demin. Wasser) wurde auf das aktivierte Kupfer Nickel mit SLOTONIP 31 (Schlötter) bei 90 °C 30 min lang abgeschieden.

### **2.2.4 Bestimmung des Pd-Gehalts**

Der Pd-Gehalt wurde mittels ICP-MS bestimmt. Die Bestimmung erfolgte aus einer wässrigen Lösung von Pd-Ionen. Der Pd-Gehalt wird dabei in µg/l angegeben.

#### ***Auf aktivierten Substratoberflächen (Pd-Keime)***

Die auf der Substratoberfläche adsorbierten Pd-Keime wurden mit verdünnter HNO<sub>3</sub>/HCl (2:1) gelöst. Um zu gewährleisten, dass die aktivierte Fläche auf un- und laserstrukturierten Substraten gleich ist, wurden die Seitenflächen und die Rückseite der Substrate beim Aktivieren abgeklebt. Aus diesem Grund können die mit ICP-MS ermittelten Pd-Konzentrationen in µg/l direkt zum Vergleich zwischen un- und laserstrukturierten Substraten herangezogen werden.

#### ***Thermischer Zersetzungsgrad (Pd-Precursor)***

Für die Bestimmung der thermischen Zersetzung wurde eine definierte Menge des jeweiligen Pd-Precursors in Lösung auf einen Objektträger aufgebracht. Die Objektträger wurden bei unterschiedlichen Temperaturen jeweils für 30 s im Muffelofen thermisch behandelt. Anschließend wurde nicht reduzierter Precursor mit einem geeigneten Lösemittel vom Objektträger eluiert. Das Eluat wurde mit verdünnter HCl angesäuert und der Pd-Gehalt bestimmt. Für die Berechnung des Zersetzungsgrads wurde der ermittelte Pd-Gehalt mit dem anfänglichen Pd-Gehalt in Relation gesetzt.

#### ***Auf beschichteten Substratoberflächen (Pd-Precursor)***

Der Pd-Precursor wurde aus der Beschichtung mit verdünnter HCl gelöst. Anhand der Größe der beschichteten Fläche kann mit der ermittelten Pd-Konzentration der Pd-Gehalt pro cm<sup>2</sup> berechnet werden.

### **2.2.5 Oberflächenenergie**

Die Oberflächenenergie der Rigid 10500-Substrate mit dispersem und polarem Anteil wurde durch Kontaktwinkelmessungen mit Wasser und Diiodmethan bestimmt. Aus den Kontaktwinkeln wurde nach der OWRK-Methode die Oberflächenenergie ermittelt.

### **2.2.6 Zerteilen der Rigid 10500-Substrate**

Um ein breiteres Spektrum an Parametern bei der Aktivierung und der Metallisierung untersuchen zu können, wurden un- und laserstrukturierte Rigid 10500-Substrate mit einem Multifunktionswerkzeug unter Verwendung einer Siliciumcarbid-Trennschreibe in mehrere kleine Stücke zerteilt.

### **2.2.7 Pneumatisches Aufbringen des Beschichtungssystems**

Das Beschichtungssystem wurde pneumatisch mit einer handelsüblichen Airbrush-Pistole mit einem Druck von 2 Bar auf die Substrate aufgebracht. Dabei wurde langsam mehrfach über die

Substrate gesprüht bis sich ein homogener Film ausgebildet hat. Die beschichteten Substrate wurden mindestens 4 h bei 40 °C im Umlufttrockenschrank getrocknet.

### **2.2.8 Strippen**

Das Strippen der beschichteten Substrate erfolgte, wenn nicht anders beschrieben, in 100 ml Bechergläser bei Raumtemperatur ohne mechanische Einwirkung wie Rühren oder Schütteln.

## **2.3 Substratherstellung**

Für die Produktion von 3D-Körpern, auf deren Oberfläche Leiterbahnen abgeschieden werden sollen, eignen sich additive Fertigungsverfahren aus den Kategorien wannenbasierte Photopolymerisation (vat photopolymerisation, VPP), Werkstoffextrusion (material extrusion, MEX) und Werkstoffauftrag (material jetting, MJT). Verfahren aus anderen Kategorien weisen häufig eine poröse bis pulverige Oberfläche auf, die in den benötigten Folgeprozessen ein Risiko hinsichtlich der Prozesssicherheit darstellen. Mit den Kategorien MJT und VPP werden die besseren Oberflächenqualitäten erreicht. Für den Einsatz als 3D-Schaltungsträger sollte der eingesetzte Polymerwerkstoff im Hinblick auf thermomechanisch induzierte Spannungen zwischen Polymer und Metall eine möglichst geringe Wärmeausdehnung (CTE Kupfer: 16 ppm/K) besitzen. Niedrige Wärmeausdehnungskoeffizienten können bei Kunststoffen in der Regel dann erreicht werden, wenn die Polymermatrix mit einem geeigneten Füllstoff modifiziert wird. Für die Verarbeitung von gefüllten Polymeren eignen sich MJT Prozesse in der Regel nicht, da die Düsen der Druckköpfe von den Partikeln verstopfen oder verschleifen. Weiterhin ist für den Einsatz als 3D-Schaltungsträger eine hohe Temperaturbeständigkeit des Polymerwerkstoffs erforderlich. Es wurde daher ein Fertigungsverfahren aus der Kategorie VPP ausgewählt. Dies beschränkt die Wahl des Werkstoffs auf UV-vernetzende Duroplaste (kurz: Resin).

Dem Projektbegleitenden Ausschuss (PBA) wurde über die Projektlaufzeit die Möglichkeit gegeben, weitere Verfahren/Werkstoffe in das Projekt einzubringen, die auf ihre Funktionalisierbarkeit überprüft werden sollen. Diese Möglichkeit wurde gegen Projektende aufgegriffen und Ansatz C wurde daraufhin mit den Verfahren PolyJet (Material: *VeroWhite*, weiß), HP Multi Jet Fusion (Material: PA12, grau), selektives Lasersintern (Material: PA12, weiß) und Stereolithographie (Material: *AccuraXtreme*, grau) validiert.

### **2.3.1 DLP-Verfahren**

Die Prozesse der VPP können nach ihrer Belichtungstechnik in zwei Arten unterteilt werden. Die Stereolithographie besitzt als Lichtquelle einen Laser, der über eine geeignete Optik auf den Arbeitsraum gelenkt und bewegt wird. Die Belichtung von Flächen erfolgt hier durch ein Abrastern (→ vektorbasiert). Dahingegen besitzen die übrigen Verfahren LEDs die eine flächige Belichtung über bildgebende Elemente wie Digital Light Processing Chips (DLP™) oder Liquid Crystal Display Arrays (LCD) ermöglichen. Da Verfahren, die mit einer flächigen Belichtung arbeiten, Bauteile schneller bzw. wirtschaftlicher erzeugen, wurde das DLP-Verfahren als hauptsächliche Fertigungsmethode ausgewählt.

Die bei Hahn-Schickard verwendete Anlage *ProMaker L5000* der Firma *Prodways* ist für industrielle Anwendungen geeignet und besitzt in der vorliegenden Ausführung einen Bauraum von 400 mm x 330 mm x 200 mm (Breite x Tiefe x Höhe). Sie arbeitet bei einer Wellenlänge von 365 nm.

### **2.3.2 Gefüllte Photopolymere**

Wie eingangs erwähnt ist bei der Wahl des Werkstoffs für einen 3D-Schaltungsträger darauf zu achten, dass die thermomechanischen Eigenschaften des 3D-Körpers auf die speziellen Anforderungen im Materialverbund mit Metallen (hier insbesondere Kupfer) abgestimmt sind. Aus dem Packaging von mikroelektronischen Bauteilen ist bekannt, dass sich mittels Transfermolding verarbeitete Moldmassen aufgrund deren thermomechanischen Eigenschaften bestens zum Aufbau von Chipgehäusen eignen. Diese epoxidbasierten Moldmassen sind hochgradig (70 - 90 m-%) mit Glaskugeln gefüllt. Mit VPP-Verfahren sind diese Materialien aufgrund ihres Fließverhaltens jedoch nicht verarbeitbar. Es sind allerdings kommerzielle Materialien verfügbar, die mit VPP-Verfahren verarbeitbar sind. Dazu zählen zum Beispiel *Somos PerFORM* von *DSM* oder das hier verwendete Resin *PlastCURE Rigid 10500* von *Prodways Materials*. Sie bestehen aus einem Gemisch aus Epoxid- und Acrylharzen und haben einen Füllstoffanteil von etwa 40 - 50 m-%  $\text{SiO}_2$ -Partikel (Durchmesser 0,05 – 5  $\mu\text{m}$ ). Weitere Informationen zu dem Material *PlastCure Rigid 10500* finden sich in Kapitel 3, in dem die Ergebnisse der Charakterisierung erläutert werden.

## **3 Prozessorarbeitung und Charakterisierung generativ gefertigter Substrate**

Eine ausführliche Charakterisierung wurde an Bauteilen aus dem Resin *PlastCure Rigid 10500* (in Folge kurz „Rigid 10500“ genannt) durchgeführt. Der Fertigungsprozess gestaltet sich aus dem Aufbau der 3D-Körper aus der flüssigen Phase durch gezieltes Vernetzen des Materials. Das Bauteil wird dabei, bedingt durch das Material und die Konfiguration der Anlage, nicht direkt auf der Bauplattform aufgebaut, sondern auf Stützstrukturen die im selben Fertigungsgang in der Anlage erzeugt werden. Das fertige Bauteil wird nach Beendigung des Fertigungsprozesses für etwa eine Stunde in der Anlage belassen, da laut Hersteller der Polymerisationsvorgang durch die initiale Belichtung nicht vollständig abgeschlossen ist und das Bauteil eine ausreichende Festigkeit erst nach dieser Verweildauer erreicht („dark polymerisation“). Während dieser Verweildauer wird die Bauplattform aus der Wanne gefahren, damit überschüssiges Resin von den Bauteilen abtropfen kann. Der erste Schritt des vom Hersteller empfohlenen Postprocessings besteht aus dem Ablösen der Bauteile von der Bauplattform und dem Entfernen der Stützstrukturen. Danach werden die Bauteile mit dem Lösungsmittel Isopropanol und einem Pinsel grob vorgereinigt und anschließend in einem Ultraschallbad mit Isopropanol weiter behandelt. Nach diesen Reinigungsschritten, und dem Abdampfen des Lösemittels, wird das Bauteil schlussendlich in einer UV-Kammer für einige Minuten intensiv bestrahlt, um die letzten Mono- und Oligomere auf bzw. direkt unter der Oberfläche nachzuvernetzen und die gewünschten Materialeigenschaften wie Zugfestigkeit und E-Modul einzustellen. In Abbildung 3.1 werden die Ergebnisse einer Testreihe dargestellt, bei der Prüfkörper erstellt, nachbehandelt und deren E-Modul bzw. Zugfestigkeit an einer Zugprüfmaschine ermittelt wurden. Während die Zugfestigkeit über den ausgewerteten Bereich stetig ansteigt, ergibt sich für den E-Modul zwischen 3 und 4 Minuten Verweildauer in der UV-Kammer eine Sättigung. Die Oberflächenrauheit  $S_z$  liegt bei den Ausgewerteten Proben bei ca. 30  $\mu\text{m}$ .



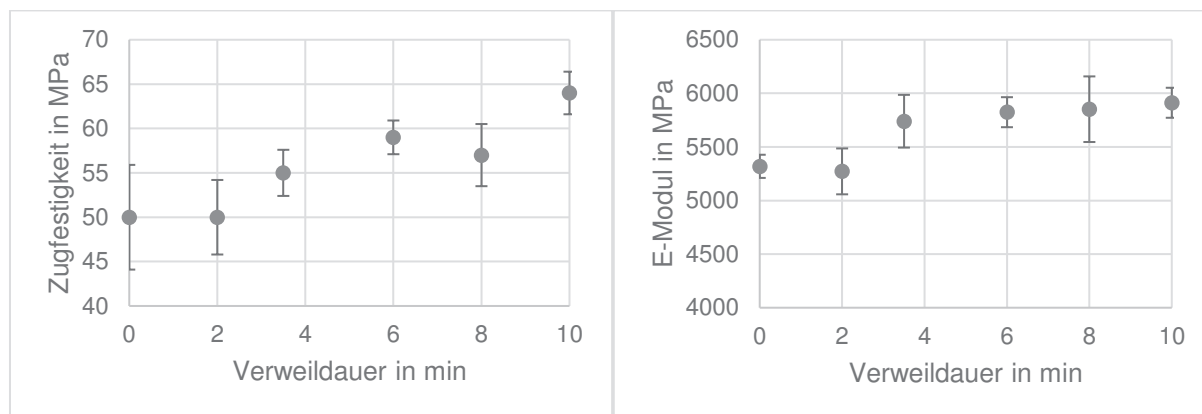


Abbildung 3.1: Zugfestigkeit (links) und E-Modul (rechts) von PlastCure Rigid 10500 Proben in Abhängigkeit der Verweildauer in der UV-Kammer

### 3.1 Reinigung der Oberfläche

Die Reinigung von Bauteilen mit komplexer Geometrie stellt eine größere Herausforderung dar, als die Reinigung flacher Testbauteile. Da davon ausgegangen werden muss, dass die Oberfläche des Bauteils nicht immer für eine händische Reinigung zugänglich ist, soll ein zuverlässiger automatisierbarer Reinigungsprozess erarbeitet werden. Der Probekörper ist ein Pyramidenstumpf mit verschiedenen Kanten und Winkeln auf einer Basisplatte. Die im Werkstoff Rigid 10500 vorhandenen Mikro- und Nanokugeln lagern sich während der Fertigung auf der Oberfläche ab und haften dort an. Insbesondere an konkaven Kanten finden sich Häufungen von anhaftenden Füllstoff-Kugeln. Der Standardreinigungsprozess des Werkstoffherstellers mit Isopropanol und Ultraschall hat sich als nicht zuverlässig herausgestellt. Generell ist nach den beschriebenen Nachbehandlungsschritten ein weißer Belag auf der Oberfläche zu erkennen (vgl. Abbildung 3.2).

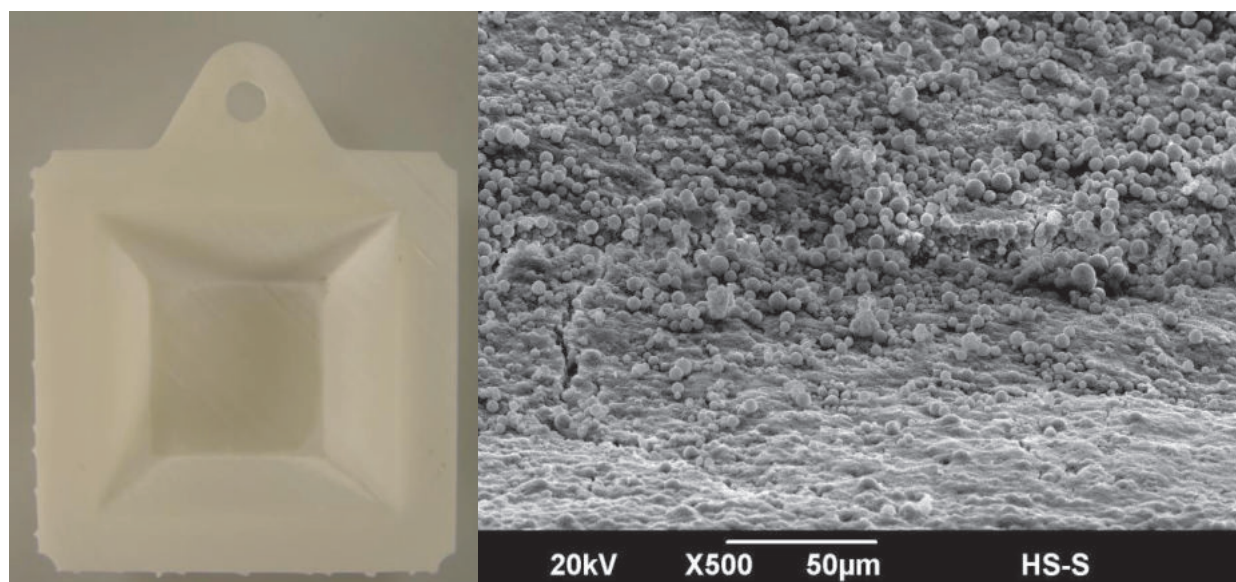


Abbildung 3.2: Füllstoffpartikelablagerung auf 3D-Substrat (links), REM-Aufnahme der Ablagerungen (rechts)

Dieser Belag besteht aus den Füllstoffpartikeln, die sich bei der Entnahme der Bauteile aus der Anlage in dem flüssigen Resin auf der Oberfläche befunden haben. Das unvernetztes Resin

selbst wird durch die Nachbehandlung mit Lösungsmittel abgewaschen, während die Partikel an der Oberfläche haften bleiben. Diese Partikel können in den Folgeprozessen die selektive Metallabscheidung negativ beeinflussen. Daher wurde nach einer Methode gesucht, die Oberfläche ohne manuelle Nacharbeit und geometrieunabhängig von den Partikeln zu befreien. Damit scheidet das Sandstrahlen, das vom Anlagenhersteller befürwortet wird, aus.

Zunächst wurden bei der ultraschallbasierten Reinigung die Parameter wie Dauer und Leistung der Ultraschallbehandlung variiert. Da dies nicht zu einer Verbesserung führte wurde der Einsatz verschiedener Lösungsmittel untersucht. Zum Einsatz kamen dabei Aceton, Ar300-12 (Hersteller AllResist), ein Abbeizmittel (Baumarkt), Dimethylsulfoxid und N-Ethyl-2-pyrrolidon. Bei der Auswahl der Lösungsmittel wurde auch deren Polarität berücksichtigt. Es ergab sich in keinem Fall eine Verbesserung gegenüber dem Standardprozess (vgl. Abbildung 3.3).



*Abbildung 3.3: Verunreinigung durch abgelagerte Füllstoffpartikel auf 3D-Bauteilen nach Reinigung mit unterschiedlichen Lösungsmitteln im Ultraschallbad. Alle Bauteile wurden im Anschluss mit Wasser im Ultraschallbad nachbehandelt.*

Ein weiterer Ansatz war, den werkzeuglosen mechanischen Abtrag durch Gleitschleifen zu nutzen. Die Versuche dazu wurden durch die Firma Festo durchgeführt. Es wurden zwei verschiedene Prozessfolgen untersucht die in Tabelle 3.1 zusammengefasst sind. Beide Prozessfolgen ergeben ein ähnliches Ergebnis insofern, dass erstens die Verunreinigungen nicht entfernt wurden und zweitens die Oberflächenrauheit sich in beiden Fällen etwa halbiert hat. In Abbildung 3.4 sind die verwendeten Schleifkörper und zwei Probekörper dargestellt. Man erkennt, dass der Prozess nicht die erforderliche 3D-Fähigkeit besitzt. Dies wird auf die Größe der Schleifkörper zurückgeführt, allerdings wurden keine Versuche mit noch kleineren Schleifkörpern durchgeführt.

*Tabelle 3.1: Prozessabfolgen beim Reinigen von Substraten mittels Gleitschleifen und die resultierende Oberflächenrauheit*

	Prozess 1	Prozess 2
Schritt a: große Schleifkörper	4 Stunden	-
Schritt b: kleine Schleifkörper	2 Stunden	4 Stunden
Schritt c: Ultraschallreinigung	5 min	5 min
Oberfläche: Flächenrauheit $S_z$	ca. 11 $\mu\text{m}$	ca. 16 $\mu\text{m}$

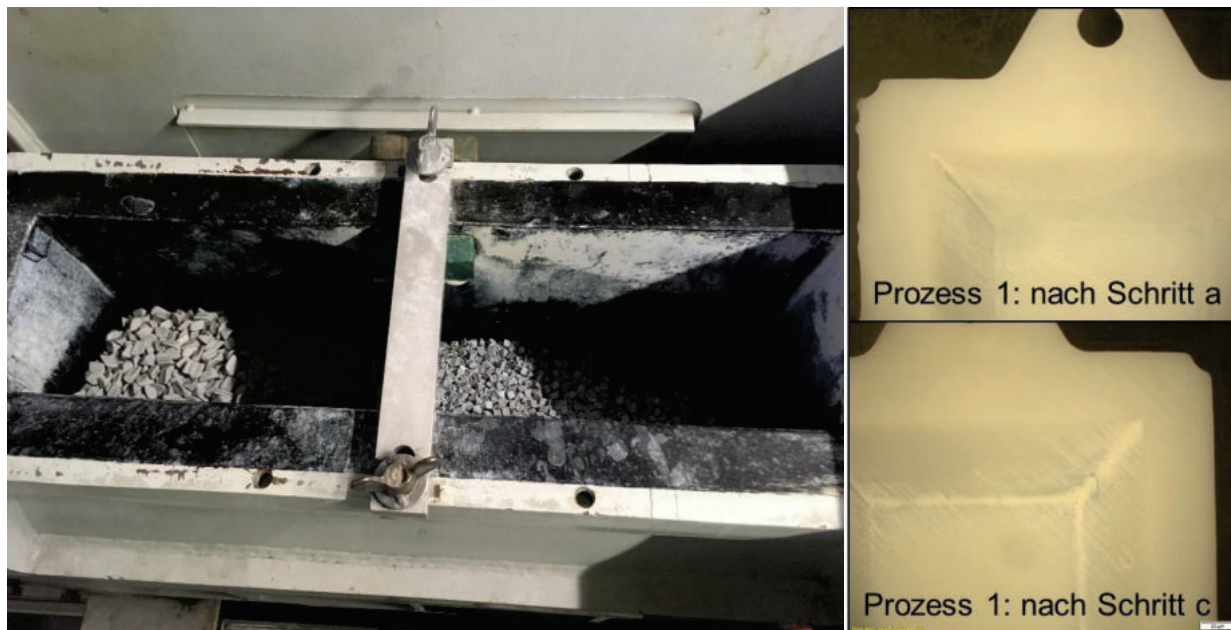


Abbildung 3.4: die verwendete Gleitschleifanlage mit Schleifmitteln (links), zwei Proben mit zurückgebliebenen Verunreinigungen (rechts)

Weiterhin wurde der Einsatz von Kalilauge untersucht. Dabei wird die oberste Schicht der Polymermatrix angeätzt, wodurch die Partikel nicht mehr an der Oberfläche anhaften und mit Wasser und Ultraschall abgespült werden können. Diese Behandlung wird nach der Standardreinigung mit Isopropanol durchgeführt. Abbildung 3.5 zeigt REM-Aufnahmen von so gereinigten Oberflächen im Vergleich zur Standardreinigung.

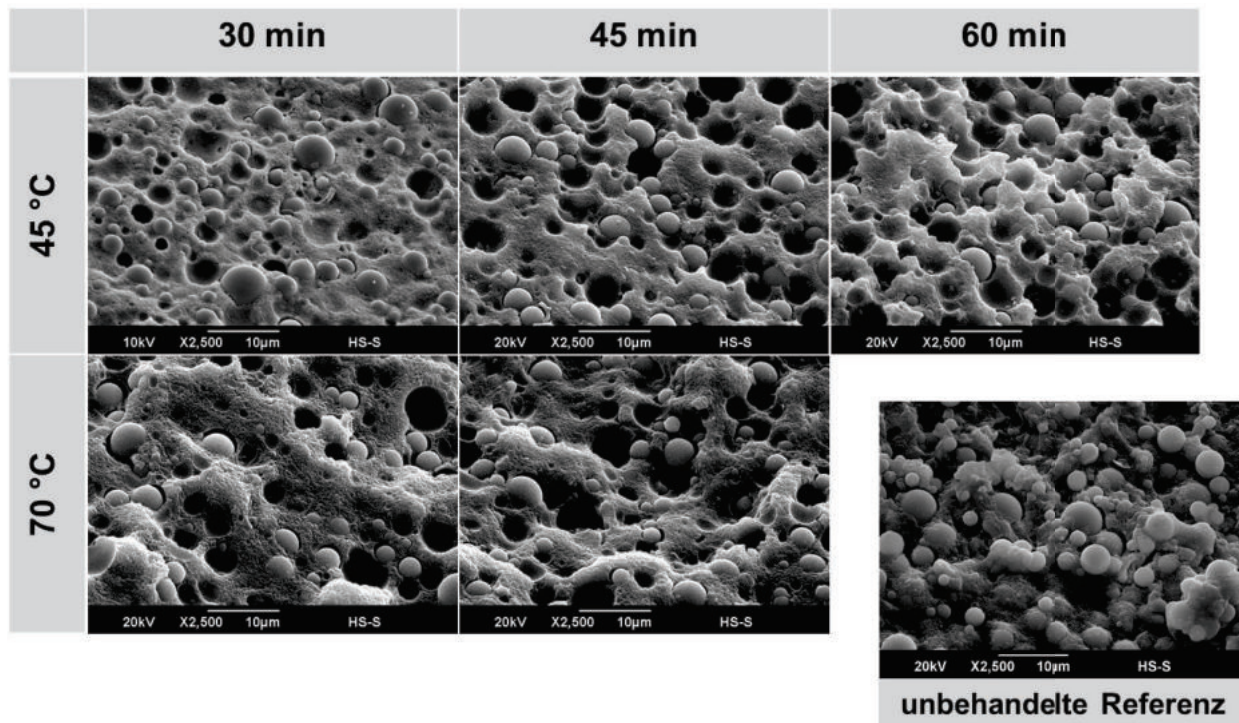


Abbildung 3.5: REM-Aufnahmen von Rigid 10500-Proben nach der Behandlung mit Kalilauge bei verschiedenen Temperaturen und Einwirkzeiten

Die Oberflächenrauheit  $R_z$  liegt bei den als ausreichend ermittelten Ätzparametern mit ca. 28  $\mu\text{m}$  in einem ähnlichen Bereich wie die Originaloberfläche ( $S_z$  etwa 30  $\mu\text{m}$ ), sinkt jedoch auch bei längerer Einwirkung nicht entscheidend ab (Abbildung 3.6).

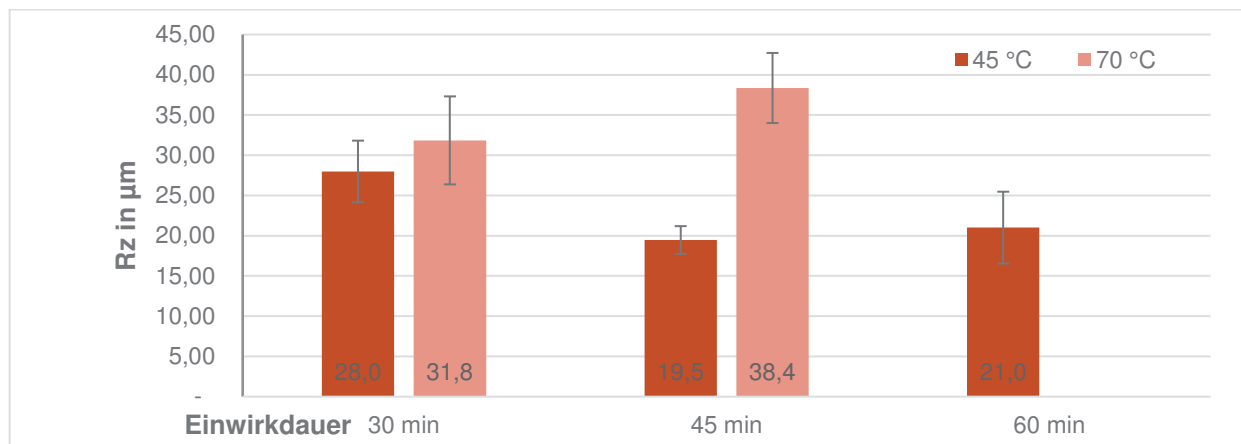


Abbildung 3.6: Oberflächenrauheit  $R_z$  von Rigid 10500-Proben nach der Behandlung mit Kalilauge bei verschiedenen Temperaturen und Einwirkdauern. Messmittel: Weißlichtinterferometer

## 4 Laserstrukturierung und selektive Metallisierung durch Lösungsansatz A: Selektive Pd-Bekeimung aufgrund von Rauheitsunterschieden

Wie in der Zusammenfassung beschrieben, werden für Lösungsansatz A die Substratoberflächen mit einem Laser strukturiert. Beim Laserstrukturieren wird die Oberfläche aufgeraut. Darüber hinaus ist davon auszugehen, dass eine Oxidation des Substratmaterials erfolgt und polare funktionelle Gruppen in den strukturierten Bereichen entstehen. Um eine selektive Anlagerung von Pd-Keimen an die laserstrukturierten Bereiche zu gewährleisten, werden die Keime entsprechend funktionalisiert. Durch geeignete Auswahl der Partikelstabilisatoren soll die Affinität der Keime zu den funktionalen Gruppen gesteuert werden. Das Ziel ist, die strukturierten Bereiche selektiv mit Pd-Kolloiden zu bekeimen und so im Ergebnis eine selektive Metallisierung zu erreichen.

### 4.1 Laserstrukturierungsprozess

Für die Bearbeitung des Werkstoffes PLASTCure Rigid 10500 (Prodways) wurden bei Hahn-Schickard verschiedene Lasersysteme untersucht (nanosekunden-gepulster Infrarotlaser (1064 nm) und UV-Laser (355 nm) sowie pikosekunden-gepulster grüner Laser (532 nm)). Dazu wurden Parameterstudien durchgeführt. Des Weiteren wurden die vom PBA bereitgestellten Proben (Fa. PILZ: Polycarbonat, Stratasys; Fa. CIRP: Accura Xtreme, 3D Systems) laserstrukturiert und für weitere Untersuchungen an das fem übergeben. Die für die Vorversuche am fem und für die Versuche zu den kommerziellen Aktivatoren bei Hahn-Schickard untersuchten Laserparameter sind in

Tabelle 4.1 aufgeführt.

Tabelle 4.1: Für Lösungsansatz A verwendete Laserparameter.

Strahlquelle	Geschwindigkeit v in $\mu\text{m/s}$	Längspitch LP in $\mu\text{m}$	Querpitch QP in $\mu\text{m}$	Frequenz f in Hz	Leistung P in W	Energie Q in $\mu\text{J}$
PLASTCure Rigid 10500 für Vorversuche am fem						
ps 532 nm	500	2,5	5	200	2,5	12,5
	500	2,5	5	200	2,7	13,5
	500	2,5	5	200	2,3	11,5
ns UV	500	5	5	100	0,9	9
	500	5	5	100	1,1	11
	500	5	5	100	0,7	7
ns IR	1250	10	10	125	2,25	18
	1250	10	10	125	1,5	12
	1250	10	10	125	3	24
	1250	10	10	125	4,5	36
	1250	10	10	125	6	48
	1250	10	10	125	8	64
	1250	10	10	125	11	88
Substrate der Firma cirp (Accura Xtreme, 3D Systems)						
ps 532 nm	500	2,5	5	200	2,3	11,5
ns IR	1250	10	7	125	15	
Substrate der Firma PILZ (Polycarbonat, Stratasy)						
ps 532 nm	500	2,5	5	200		
ns IR	1250	10	10	125	1,5	12
	1250	10	10	125	4	30
PLASTCure Rigid 10500 für Versuche zu den kommerziellen Aktivatoren						
ps 532 nm	500	2,5	5	200	2	10
	500	2,5	5	200	2,15	10,8
	500	2,5	5	200	2,3	11,5
	500	2,5	5	200	2,4	12
	500	2,5	5	200	2,5	12,5
	500	2,5	5	200	2,6	13
	500	2,5	5	200	2,7	13,5
	500	2,5	5	200	2,9	14,5
	500	2,5	5	200	3,3	16,5

Die Einkoppelung des Infrarotlasers in die Substratoberfläche hat sich dabei als ungenügend herausgestellt. Gute Ergebnisse konnten mit dem ps-Laser erzielt werden. Die nachfolgenden Untersuchungen werden daher bevorzugt mit dem ps-Laser durchgeführt.

#### 4.1.1 Untersuchung der un- und laserstrukturierten Substrate

##### 4.1.1.1 Licht- und elektronenmikroskopische Untersuchung

Wie aus Abbildung 4.1 hervorgeht, weisen die additiv gefertigten Substrate bedingt durch das Herstellungsverfahren eine leicht aufgeraute Oberfläche auf. Durch die Laserstrukturierung und den damit verbundenen Abtrag des Substratmaterials wird die Oberflächenrauigkeit noch

verstärkt. Auf den REM-Aufnahmen ist zu erkennen, dass der Füllstoff teilweise in die Polymermatrix eingebettet ist. Die Größenverteilung der SiO<sub>2</sub>-Partikel reicht dabei von wenigen Nano-, bis hin zu mehreren Mikrometern. Beim Strukturieren mit dem Laser werden die Mikropartikel von der Oberfläche entfernt. Dadurch wird die Oberflächenstruktur zusätzlich aufgeraut. Die kleineren Partikel im Nanometerbereich bleiben zurück.

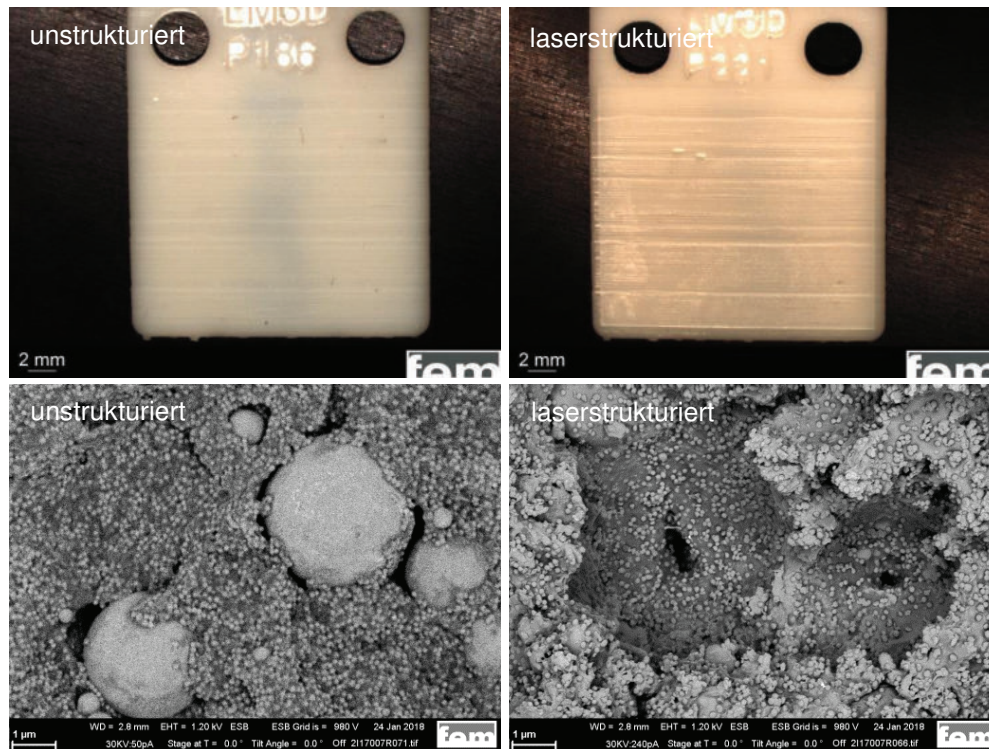


Abbildung 4.1: Licht- und elektronenmikroskopische Untersuchungen von un- und laserstrukturierten Rigid 10500-Substraten.

#### 4.1.1.1.1 Untersuchungen der Oberflächenenergien

Die Oberflächenenergien der un- und laserstrukturierten Rigid 10500-Substrate, ermittelt aus den Kontaktwinkeln mit Wasser und Diiodmethan, sind in Tabelle 4.2 dargestellt. Um die ermittelten Werte besser einordnen zu können wurden die Oberflächenenergien der un- und laserstrukturierten Substrate mit geeigneten Referenzmaterialien verglichen.

Tabelle 4.2: Kontaktwinkel unterschiedlicher Substrate mit Wasser und Diiodmethan, sowie die daraus ermittelten Oberflächenenergien (SE) mit dispersem (pA) und polarem (pA) Anteil.

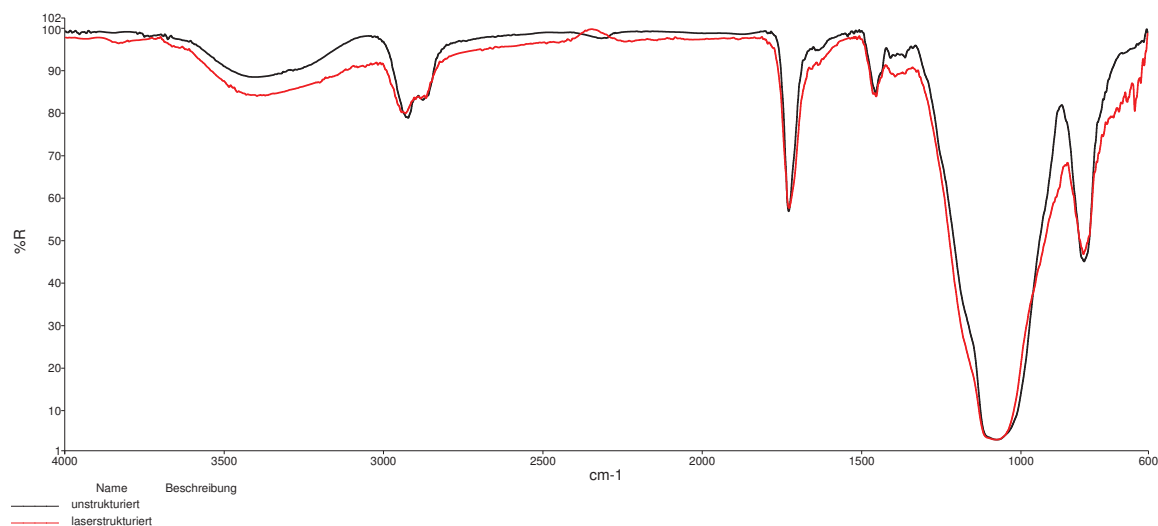
Probe	Kontaktwinkel [°]		SE [mN/m]	dA [mN/m]	pA [mN/m]
	Wasser	Diiodmethan			
Rigid 10500 <sub>unstrukturiert</sub>	94,5	40,3	39,48	38,71	0,77
Rigid 10500 <sub>laserstrukturiert</sub>	Probe benetzt sehr gut, keine Messung möglich				
Objekträger	23,5	55,2	66,68	20,93	45,75
Polypropylen	91,9	52,5	33,2	33,99	2,21

Die Oberfläche der unstrukturierten Substrate ist sehr hydrophob, die Oberflächenenergie liegt mit ca. 39 mN/m im Bereich von Polypropylen (PP). Aufgrund der eingebetteten SiO<sub>2</sub>-Partikel wäre eine deutlich hydrophilere Oberfläche, im Bereich von Glas (ca. 66 mN/m) erwartet worden. Die geringe Oberflächenenergie ist sehr wahrscheinlich auf die SiO<sub>2</sub>-Partikel zurück zu führen. Für eine bessere Dispergierbarkeit in der Monomerlösung werden die Partikel häufig mit

hydrophoben Gruppen funktionalisiert<sup>ii</sup>. Beim laserstrukturierten Substrat war eine Bestimmung der Kontaktwinkel und damit auch der Oberflächenenergie aufgrund der hohen Aufräumung nicht möglich. Somit können keine Aussagen über die Oberflächeneigenschaften nach der Strukturierung gemacht werden. Es ist aber davon auszugehen, dass die verbleibenden SiO<sub>2</sub>-Partikel durch den Abtrag der hydrophoben Gruppen „nackt“ vorliegen und die Oberfläche dadurch hydrophiler wird.

#### 4.1.1.1.2 FTIR-ATR-Untersuchungen

Mittels IR-Spektroskopie sollen zwei unterschiedliche Aspekte der Rigid 10500-Substrate untersucht werden. Zum einen soll geprüft werden ob beim Laserstrukturieren durch Oxidation der Polymermatrix hydrophile Gruppen entstehen. Zum anderen soll der Anteil von SiO<sub>2</sub> auf der Substratoberfläche vor und nach dem Laserstrukturieren bestimmt werden. Die hydrophilen Gruppen sowie die SiO<sub>2</sub>-Partikel könnten für eine selektive Anlagerung der funktionalen Pd-Keime an die laserstrukturierten Bereiche genutzt werden. Die IR-Spektren von un- und laserstrukturierten Rigid 10500-Substrate sind in Abbildung 4.2 aufgezeigt.



*Abbildung 4.2: Normierte FTIR-ATR-Spektren von un- und laserstrukturierten Rigid 10500-Substraten.*

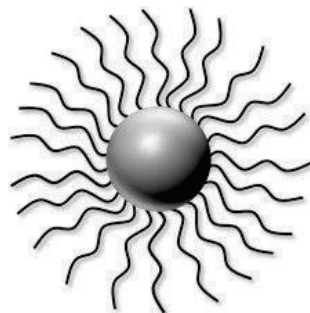
Generell weisen die Spektren von un- und laserstrukturiertem Substrat die gleichen Banden auf. Signifikante, durch Laserbehandlung hervorgerufene, Banden konnten im Spektrum des laserstrukturierten Substrats nicht ausgemacht werden. Obwohl die größeren SiO<sub>2</sub>-Partikel, wie aus Abbildung 4.1 hervorgeht, beim Laserstrukturieren von der Substratoberfläche entfernt werden, sind die Bandenintensitäten der entsprechenden Si-O-Schwingungen bei 800 und 1100 cm<sup>-1</sup> in den beiden normierten Spektren annähernd gleich. Allerdings liegt die Eindringtiefe der IR-Strahlung in das Substrat, mit einem ATR-Kristall, bei über einem Mikrometer. Aus diesem Grund reicht die Oberflächenempfindlichkeit der vorliegenden Untersuchungsmethode vermutlich nicht aus, um laserinduzierte hydrophile Gruppen sowie Unterschiede im SiO<sub>2</sub>-Gehalt zu identifizieren.

## 4.1 Herstellung und Charakterisierung von funktionalen Pd-Keimen

### 4.1.1 Auswahl der Schutzkolloide

Anhand des Sicherheitsdatenblatts<sup>iii</sup> von PLASTCure Rigid 10500 wurden die Materialeigenschaften der DLP-erzeugten Substrate abgeleitet. Hauptbestandteile des Harzes sind Monomere auf Epoxid- und Acrylat-Basis zum Aufbau der Polymermatrix und SiO<sub>2</sub>-Partikel als Füllstoff. Bei den Edukten handelt es sich ausschließlich um hydrophobe Reagenzien, aus diesem Grund sollte das daraus aufgebaute Polymerharz ebenfalls hydrophobe Eigenschaften aufweisen. Beim Lösungsansatz A wird davon ausgegangen das die Polymermatrix beim laserstrukturieren oxidiert wird. Die Substratoberfläche in den strukturierten Bereichen sollte in Folge dessen hydrophiler werden. Für eine selektive Anlagerung an die laserstrukturierten Bereiche ist es erforderlich, dass die Pd-Keime ebenfalls einen hydrophilen Charakter aufweisen. Nur dann besteht über Dipol-Dipol-Wechselwirkung eine hohe Affinität zu den hydrophilen strukturierten Bereichen.

Bei der Herstellung von Nanopartikel werden Schutzkolloide eingesetzt. Im klassischen Aktivatorsystem Pd/Sn ist dies SnCl<sub>4</sub>. Im Allgemeinen dienen Polymere, aber auch geeignete kurzkettige Moleküle mit Heteroatomen wie Stickstoff, Sauerstoff, aber auch Schwefel oder Phosphor, als Schutzkolloide. Die Reagenzien lagern sich auf der Partikeloberfläche an und funktionalisieren diese (siehe Abbildung 4.3).



*Abbildung 4.3: Schematische Darstellung eines Pd-Keims, stabilisiert mit einem polymeren Schutzkolloid.*

Durch den Einsatz von Schutzkolloiden wird zum einen die Löslichkeit der Partikel im jeweiligen Medium gewährleistet, zum anderen ein koagulieren der Nanopartikel verhindert. Aus den gängigen Schutzkolloiden wurden passende hydrophile Reagenzien zur selektiven Anlagerung der Pd-Keime an die laserstrukturierten Bereiche ausgewählt: Polyvinylpyrrolidon 8k (A1), Polyvinylpyrrolidon 40k (A2), 4-(Dimethylamino)-pyridin (A3), Polyamidoamin Dendrimer G2-OH (A4), verzweigtes Polyethylenimin 25k (A5), Polyacrylsäure 8k (A6), Polyvinylalkohol 8k (A7) und Polyacrylamid 1,5k (A8). Im weiteren Verlauf wird für die hergestellten funktionalisierten Pd-Keime, als auch für die entsprechenden Aktivatorlösungen dieselbe Kennzeichnung wie für die eingesetzten Schutzkolloide verwendet.

### 4.1.2 Synthese funktionalisierter Pd-Keime

Die Synthese der funktionalisierten Pd-Keime erfolgte in Anlehnung an die Arbeit von Adlim<sup>iv</sup>. Eine schematische Darstellung der Partikelsynthese ist in Abbildung 4.4 gegeben. Die Pd-Keime wurden nasschemisch durch Reduktion von Pd-Ionen mit einem entsprechenden Reduktionsmittel hergestellt. Dazu wurde Palladium(II)-chlorid mit HCl unter Komplexbildung in demin. Wasser gelöst. Die in Abschnitt 4.1.1 ermittelten Schutzkolloide wurden der Lösung



zugegeben. Unter starkem Rühren wurde das Reduktionsmittel langsam zugetropft. Innerhalb kürzester Zeit verfärbte sich dabei die Pd<sup>2+</sup>-Lösung schwarzbraun, was ein Indiz für die Bildung von Pd-Keimen ist.

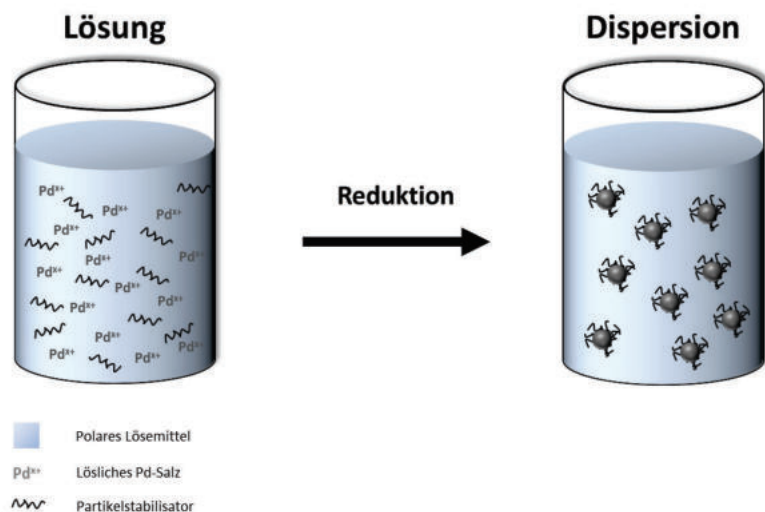


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der nasschemischen Pd-Keimsynthese durch Reduktion von Pd<sup>2+</sup>-Ionen.

Zur Optimierung der Keimgröße wurden Temperatur, Pd-Konzentration und Konzentration des Schutzkolloids variiert. Als Orientierung für die Partikelgröße wurden kommerzielle Pd/Sn-Aktivatorsysteme herangezogen. Die Keimgröße dieser Systeme wird in der Literatur zwischen 2 und 3 nm angegeben<sup>4</sup>. Die Variation der genannten Parameter ergab, die Temperatur aber vor allem die Konzentration des Schutzkolloides hat den größten Einfluss auf die Keimgröße. Je höher die Temperatur und je größer das Verhältnis von eingesetztem Schutzkolloid zu Palladium, desto kleiner sind die Pd-Keime. Die für die Pd-Keimherstellung gefundenen Parameter sind Tabelle 4.3 zu entnehmen.

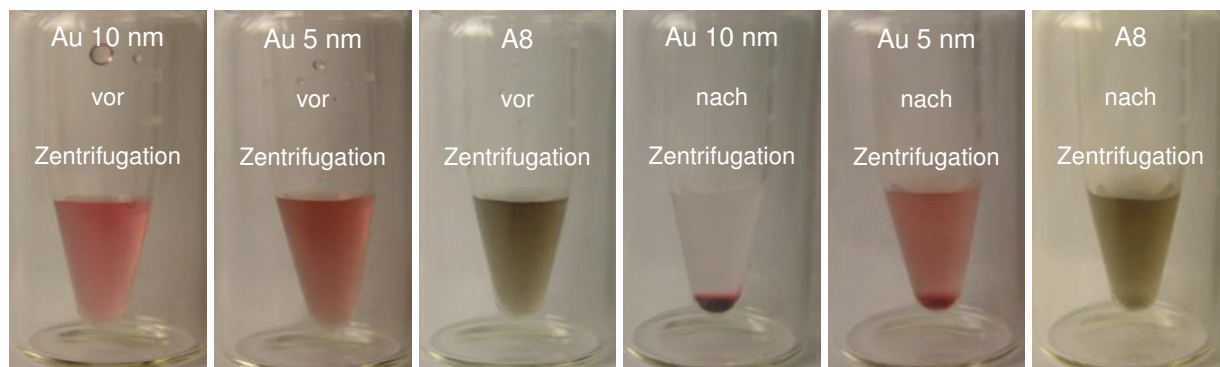
Tabelle 4.3: Synthesetemperatur und Verhältnis der eingesetzten Schutzkolloide in Relation zu Palladium(II)-chlorid bei der Herstellung hydrophiler funktionalisierter Pd-Keime.

Schutzkolloid	Temperatur [°C]	Verhältnis Pd:Schutzkolloid
A1	50	1:2
A2	50	1:2
A3	60	1:6
A4	RT	1:9
A5	100	1:3
A6	60	1:7
A7	60	1:5
A8	RT	1:7

Nach vollständiger Reduktion wurden überschüssiges Reduktionsmittel und Schutzkolloid durch Dialyse (Visking tubing, 50.000 MWCO) entfernt. Die gereinigten Dispersionen wurden mit demin. Wasser auf ein Gesamtvolumen von 100 ml aufgefüllt und bei 4 °C gelagert. Die eingesetzte Menge an Palladium(II)-chlorid wurde so gewählt, dass nach dem Auffüllen in den Aktivatorlösungen eine Pd-Konzentration von 500 ppm vorliegt. Für die Aktivierungsversuche wurden die Dispersionen durch verdünnen mit demin. Wasser auf die entsprechende Konzentration eingestellt.

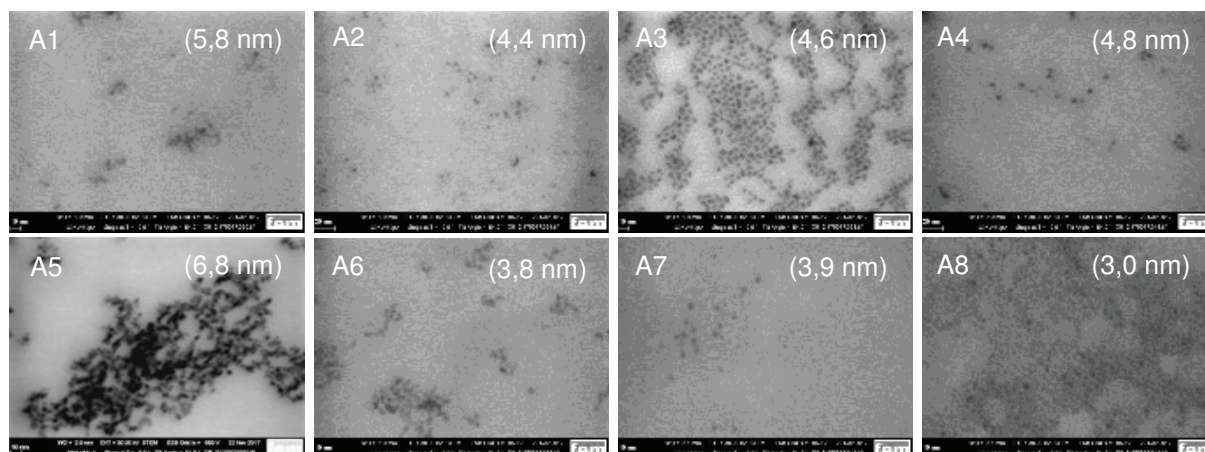
### 4.1.3 Untersuchung der Pd-Keimgröße

Eine Bestimmung der Keimgröße war mittels dynamischer Lichtstreuung nicht möglich. Die Streuintensität der Pd-Keime ist aufgrund der geringen Konzentration und der sehr kleinen Partikel im einstelligen Nanometerbereich nicht ausreichend. Für eine einfache und schnelle Abschätzung der Partikelgröße bei der Keimsynthese wurde die Sedimentation der Partikel (bei Zentrifugation) herangezogen. Die Sedimentation der Nanopartikel hängt unter anderem von der Partikelgröße ab. Je größer die Partikel desto stärker die Sedimentation (siehe Abbildung 4.5). Als Referenz dienten kommerzielle Gold-Dispersionen mit einem mittleren Durchmesser von 5 und 10 nm.



*Abbildung 4.5: Sedimentation von Nanopartikeln während der Zentrifugation (20 min bei 15000 x g, Konzentration 0,1 mg/ml). Partikel  $\geq 10$  nm setzen sich vollständig ab, Partikel mit 5 nm sedimentieren teilweise, kleinere Partikel setzen sich nicht ab. Bei A8 Sedimentiert nur ein kleiner Teil der Partikel, folglich muss der Großteil < 5 nm sein.*

Die eigentliche Größenbestimmung der optimierten Pd-Keime erfolgte über Raster-Transmissionselektronenmikroskopie (STEM), durch ausmessen der einzelnen Partikel. Zur Bestimmung der mittleren Partikelgröße wurden von den einzelnen Aktivatorlösungen mehr als 100 Keime vermessen. Die ermittelte Partikelgröße sowie ausgewählte STEM-Aufnahmen der Pd-Keime sind in Abbildung 4.6 dargestellt.



*Abbildung 4.6: STEM-Aufnahmen der hergestellten funktionalisierten Pd-Keime. Die mittlere Partikelgröße ist in Klammern angegeben.*

Die mittlere Partikelgröße der entwickelten funktionalen Pd-Keime liegt zwischen 3 und 7 nm. Pd-Keime in klassischen Pd/Sn-Aktivatoren sind etwas kleiner. Prinzipiell hängt die Aktivität der Pd-Keime von der Partikelgröße ab. Bei gleicher Pd-Konzentration weisen kleinere Partikel eine größere Gesamtoberfläche auf und sind damit aktiver. Die Aktivität der hergestellten Keime

sowie die Anlagerung an die Oberfläche der Rigid 10500-Substrate wird in Abschnitt 4.1.4 und 4.1.5 untersucht.

#### 4.1.4 Untersuchung der Aktivität

Die Aktivität der funktionalen Pd-Keime hinsichtlich stromloser Metallisierung mit Kupfer wurde untersucht. Als Substrat dienten Inkjet-Overhead-Folien (PET). Die Oberfläche der Folie ist stark aufgeraut. Die Aufrauung soll eine hohe Adsorption der Pd-Keime gewährleisten. Nach der Aktivierung wurden die Folien stromlos mit Kupfer metallisiert (siehe Abbildung 4.7).

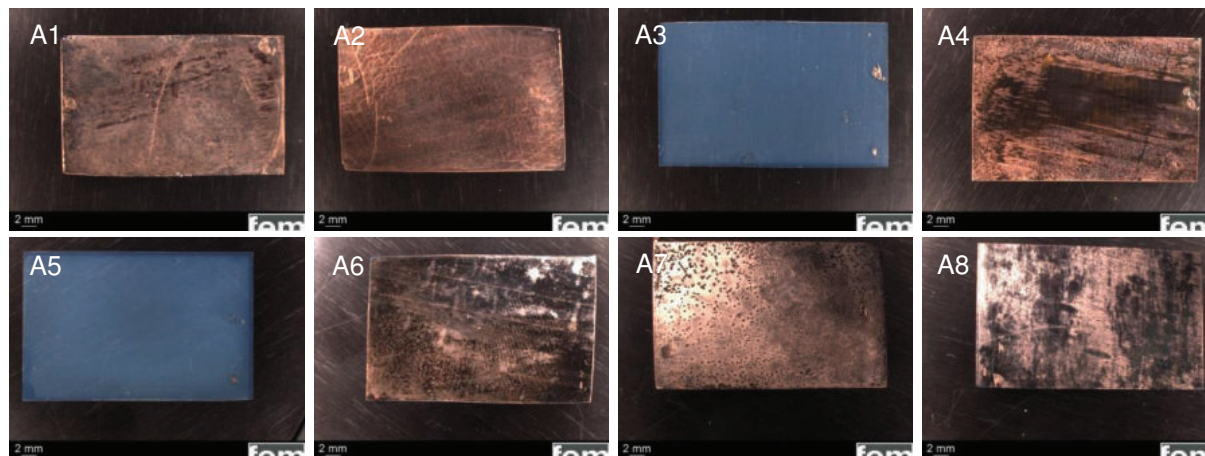
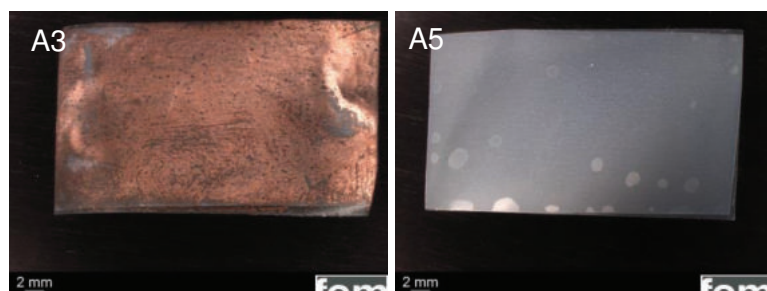


Abbildung 4.7: Aktivierung von aufgerauten PET-Folien mit den entwickelten funktionalisierten Pd-Keimen. Die aktivierten Folien wurden stromlos mit Kupfer metallisiert.

Bis auf A3 und A5 erfolgte beim Metallisieren eine Kupferabscheidung auf den aktivierten Substraten. Dies bedeutet dass die Oberfläche der Pd-Keime, trotz der Schutzkolloide, für Formaldehyd und Cu-Ionen frei zugänglich ist. Um zu prüfen ob die ausbleibende Metallisierung bei A3 und A5 auf eine geringe Aktivität oder eine geringe Keimanlagerung zurück zu führen ist, wurde der Pd-Gehalt auf den aktivierten Folien mittels ICP-MS ermittelt. Dabei wurden nur geringe Mengen Palladium ( $< 0,3 \mu\text{g/l}$ , vgl. Tabelle 4.4) gefunden. Aus diesem Grund ist die ausbleibende Kupferabscheidung nicht auf eine zu geringe Aktivität, sondern auf eine schlechte Anlagerung der Pd-Keime zurück zu führen. Der Grund für die geringe Affinität von A3 und A5 zu PET ist unklar.

Aufgeraute Celluloseacetat-Folie (CA) wurde mit den beiden Aktivatorsystemen aktiviert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Im Fall von A3 kommt es zu einer Metallisierung des Substrats. Somit sind diese Pd-Keime ebenfalls aktiv. Bei A5 ist eine Kupferabscheidung wieder ausgeblieben. Mittels ICP-MS wurden wieder nur sehr geringe Mengen Palladium auf der Substratoberfläche gefunden. Trotz der geringen Affinität zu PET und CA und der ungeklärten Frage der Aktivität, wurde A5 in die weiteren Untersuchungen mit den Rigid 10500-Substraten mit eingebunden.



*Abbildung 4.8: Aktivierung von aufgerauten CA-Folien mit A3 und A5. Die aktivierten Folien wurden stromlos mit Kupfer metallisiert.*

#### 4.1.5 Anlagerung funktionaler Pd-Keime auf Rigid 10500-Substraten

Die un- und laserstrukturierten Substrate wurden mit den in Abschnitt 4.1.2 hergestellten funktionalen Aktivatorlösungen aktiviert. Der abgeschiedene Pd-Gehalt auf den Substraten wurde mittels ICP-MS bestimmt. Zur besseren Interpretation der Ergebnisse wurde die Pd-Anlagerung mit kommerziellen Aktivatorlösungen von MacDermid Enthone auf den Rigid 10500-Substraten ebenfalls untersucht. Alle Ergebnisse sind in Tabelle 4.4 aufgelistet.

*Tabelle 4.4: Anlagerung von Pd-Keimen auf un- und laserstrukturierten Rigid 10500-Substrate. Die angegebene Konzentration in  $\mu\text{g/l}$  bezieht sich auf den Pd-Gehalt im Eluat.*

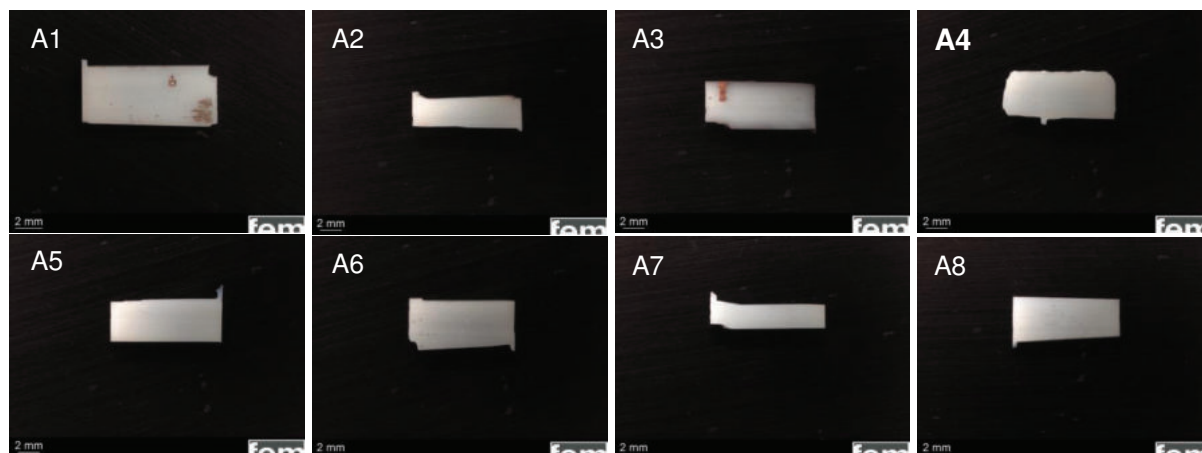
Aktivatorlösung	Pd-Gehalt <sub>unstrukturiert</sub> [ $\mu\text{g/l}$ ]	Pd-Gehalt <sub>laserstrukturiert</sub> [ $\mu\text{g/l}$ ]	Verhältnis
A1	0,8	2,1	2,6
A2	0,9	0,7	0,8
A3	79,1	191,2	2,4
A4	1,7	3,6	2,1
A5	0,4	1,8	4,5
A6	1,6	2,9	1,8
A7	4,4	11,9	2,7
A8	5,6	9,8	1,8
850	13,3	17,2	1,3
879	5,8	8,6	1,5
UDPA	8,5	8,7	1,0

Bei allen Aktivatorlösungen ist die Anlagerung der Pd-Keime auf den laserstrukturierten Substraten höher als auf den unstrukturierten Substraten. Auffallend ist die hohe Pd-Keimanlagerung bei Aktivatorlösung A3. Bei den restlichen funktionalen und kommerziellen Aktivatorlösungen lagern sich um mindestens den Faktor 10 weniger Pd-Keime an. A3 ausgenommen, weisen die kommerziellen Aktivatorlösungen eine leicht erhöhte Pd-Anlagerung auf. Bei den funktionalen Aktivatoren fällt das Verhältnis zwischen un- und laserstrukturierten Substraten größtenteils etwas besser aus. Das höhere Verhältnis könnte ein Indiz für die Entstehung hydrophiler Gruppen in den laserstrukturierten Bereichen sein. Insgesamt wäre aber angesichts der stark aufgerauten Substratoberfläche durch den Laser bei allen Aktivatoren ein größeres Verhältnis zwischen un- und laserstrukturierten Substraten erwartet worden.

## 4.2 Außenstromlos chemischer Metallisierungsprozess

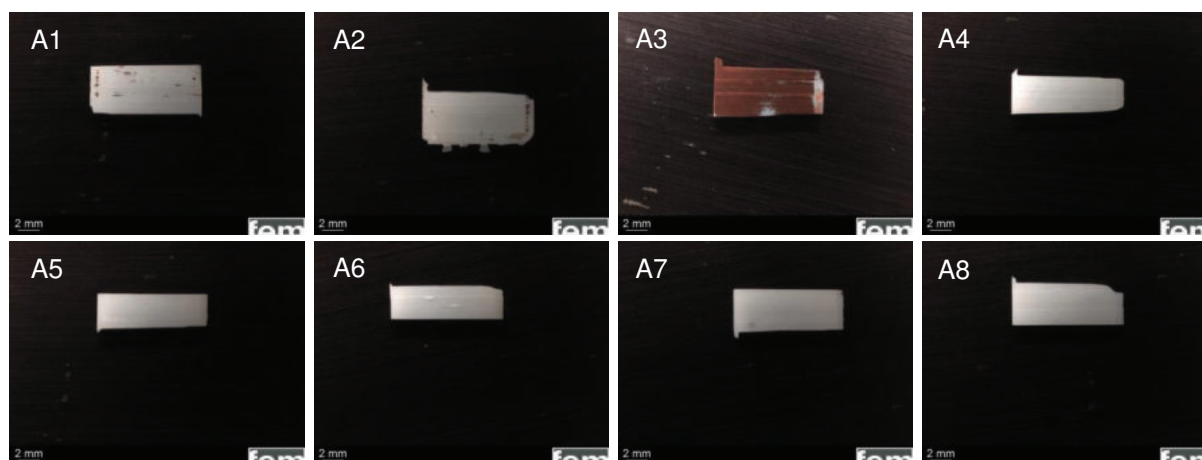
### 4.2.1 Metallisierung der funktionalen Pd-Keime

Die mit A1 bis A8 aktivierten un- und laserstrukturierten Substrate wurden stromlos mit Kupfer metallisiert. Die Aktivierung und Kupferabscheidung wurde an zerkleinerten Rigid 10500-Substraten vorgenommen, die entsprechenden lichtmikroskopischen Aufnahmen sind in Abbildung 4.9 und Abbildung 4.10 dargestellt.



*Abbildung 4.9: Zerkleinerte unstrukturierte Rigid 10500-Substrate nach Aktivierung mit funktionalen Pd-Keimen und stromloser Metallisierung mit Kupfer.*

Auf den unstrukturierten Substraten hat sich bei der Aktivierung mit A1 und A3 minimal Kupfer abgeschieden. Da die Pd-Anlagerung mit den funktionalen Aktivatorlösungen auf den unstrukturierten Substraten, abgesehen von A3, als eher gering zu bewerten ist, decken sich die Ergebnisse von Abbildung 4.9 und Tabelle 4.4 sehr gut. Angesichts der sehr hohen Pd-Anlagerung von A3 wäre eine vollständige Metallisierung des unstrukturierten Substrats erwartet worden. Stattdessen hat sich Kupfer nur sehr lokal auf dem Substrat abgeschieden. Die lokale Kupferabscheidung könnte aber aufgrund der Form und Struktur auch auf eine Beschädigung der Oberfläche beim Zerteilen der Rigid 10500-Substrate mit der Trennscheibe zurück zu führen sein.



*Abbildung 4.10: Zerkleinerte laserstrukturierte Rigid 10500-Substrate nach Aktivierung mit funktionalen Pd-Keimen und stromloser Metallisierung mit Kupfer.*

Das mit A3 aktivierte laserstrukturierte Substrat wurde fast vollständig metallisiert. Die restlichen aktivierten Substrate weisen nur eine unspezifische minimale oder gar keine Kupferabscheidung auf. Somit erfüllt A3 die Anforderungen an die Aktivatorlösungen. Die Aktivierung mit A3 wurde nochmal mit unzerteilten un- und laserstrukturierten Substraten wiederholt (siehe Abbildung 4.11).

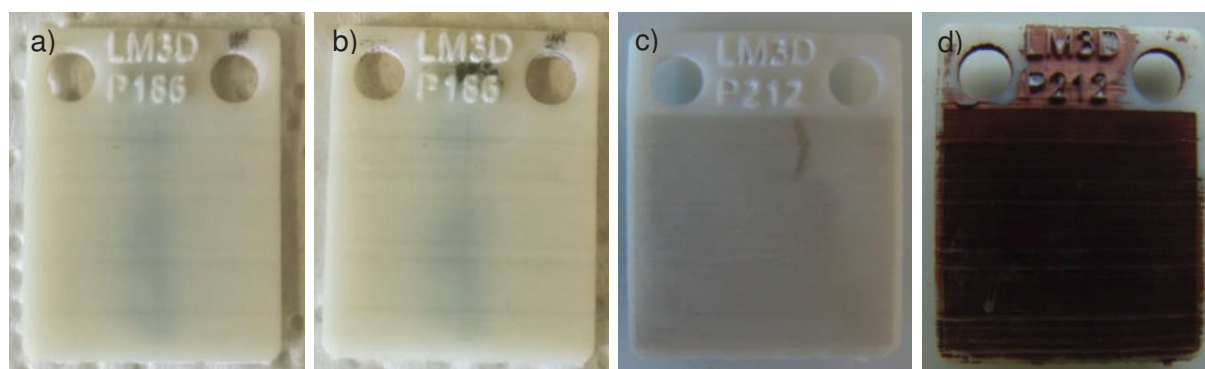


Abbildung 4.11: Rigid 10500-Substrate aktiviert mit A3; a) unstrukturiert nach Aktivierung, b) unstrukturiert nach Aktivierung und Metallisierung, c) laserstrukturiert nach Aktivierung und d) laserstrukturiert nach Aktivierung und Metallisierung.

Entsprechend der Versuche mit zerkleinerten Substraten bleibt eine Kupferabscheidung bei den aktivierten unstrukturierten Substraten aus. Beim laserstrukturierten Substrat kann bereits nach der Aktivierung die Anlagerung von Pd-Keimen im strukturierten Bereich rein visuell sehr gut ausgemacht werden. Daraus resultierend wurde der strukturierte Bereich vollständig mit Kupfer metallisiert. In Anbetracht des geringen Pd-Verhältnisses von 2,4 zwischen un- und laserstrukturiertem Substrat, ist es erstaunlich das nur der laserstrukturierte Bereich metallisiert wurde. Offensichtlich ist der geringe Unterschied in der Pd-Anlagerung aber ausreichend für eine selektive Metallisierung. Im Bereich der Substratbeschriftung ist die Aufrauung herstellungsbedingt größer, daher erfolgte in diesem Bereich auch eine Kupferabscheidung. Das Aktivatorsystem A3 wurde Hahn-Schickard für weitere Untersuchungen zugesandt.

#### 4.2.2 Optimierung der Pd-Keimanlagerung

Trotz erfolgreicher selektiver Metallisierung bei Aktivierung mit A3 ist die Pd-Keimanlagerung insgesamt auf den Rigid 10500-Substraten sehr hoch, das Pd-Verhältnis zwischen un- und laserstrukturierten Substraten aber relativ klein. Mit Hinblick auf die Verwendung von weiteren Substratmaterialien wäre eine geringere Pd-Anlagerung auf den unstrukturierten Substraten wünschenswert. Dies könnte durch eine Verringerung der Pd-Konzentration in der Aktivatorlösung, sowie durch eine Verringerung der Aktivierungszeit erreicht werden. Zudem könnte der Pd-Gehalt durch eine Erhöhung der Spüldurchgänge nach der Aktivierung verringert werden. Der Einfluss der genannten Parameter auf die Pd-Keimanlagerung wurde bei unstrukturierten sowie laserstrukturierten Substraten untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.5 bis Tabelle 4.7 aufgelistet.

Tabelle 4.5: Aktivierung von un- und laserstrukturierten Rigid 10500-Substraten mit A3 bei Variation der Pd-Konzentration in der Aktivatorlösung.

Pd-Konzentration [ppm]	Pd-Gehalt <sub>unstrukturiert</sub> [µg/l]	Pd-Gehalt <sub>laserstrukturiert</sub> [µg/l]	Verhältnis
25	44,8	96,7	2,2
10	28,9	53,1	1,8
5	23,5	31,2	1,3

Tabelle 4.6: Aktivierung von un- und laserstrukturierten Rigid 10500-Substraten mit A3 bei Variation der Aktivierungszeit.

Aktivierungszeit [s]	Pd-Gehalt <sub>unstrukturiert</sub> [µg/l]	Pd-Gehalt <sub>laserstrukturiert</sub> [µg/l]	Verhältnis
150	52,4	103,9	2,0
60	38,7	62,2	1,6
30	25,1	46,5	1,9
10	14,4	20,3	1,4

Tabelle 4.7: Aktivierung von un- und laserstrukturierten Rigid 10500-Substraten mit A3 bei Variation der Spüldurchgänge.

Anzahl der Spüldurchgänge	Pd-Gehalt <sub>unstrukturiert</sub> [µg/l]	Pd-Gehalt <sub>laserstrukturiert</sub> [µg/l]	Verhältnis
3	71,4	167,8	2,4
4	63,7	144,2	2,3
5	60,1	128,5	2,1
6	54,4	121,3	2,2

Insgesamt konnte durch die Verringerung der Aktivatorkonzentration und Aktivierungszeit, sowie eine Erhöhung der Spülschritte der Pd-Gehalt auf den unstrukturierten Substratoberflächen verringert werden. Allerdings lagern sich bei Anwendung der Maßnahmen auch weniger Pd-Keime auf den laserstrukturierten Substraten ab. Speziell bei Verringerung der Aktivatorkonzentration und der Aktivierungszeit adsorbieren auf den laserstrukturierten Substraten weitaus weniger Keime, was sich in einem deutlich schlechteren Verhältnis von unter 2,4 (vgl. Tabelle 4.4) widerspiegelt. Das Verhältnis wird mit zunehmender Verdünnung und Verringerung der Aktivierungszeit schlechter und stellt somit keine Verbesserung dar. Einzig bei der Erhöhung der Spüldurchgänge nimmt der Pd-Gehalt auf un- und laserstrukturierten Substraten in gleicher Relation ab, so dass das Verhältnis annähernd konstant bleibt. Bei einer Erhöhung der Spüldurchgänge von 2 auf 6 nimmt der Pd-Gehalt auf den unstrukturierten Substraten allerdings nur um ca. 30 % ab.

### 4.3 „Charge 2“

#### 4.3.1 Variation der PS-Laserparameter (Charge 2)

Wie in Abschnitt 4.2.1 gezeigt, erfolgt bei Aktivierung mit A3 eine selektive Metallisierung auf den laserstrukturierten Bereichen. Um den Einfluss des PS-Lasers auf die Pd-Keimanlagerung näher zu untersuchen, wurde die Laserleistung variiert. Die Laserleistung betrug 2,3 W, 2,5 W und 2,7 W. Die Rigid 10500-Substrate in den vorangegangenen Abschnitten wurden mit einer Laserleistung von 2,5 W strukturiert.

Aufgrund eines Defektes wurden Reparaturarbeiten an der DLP-Anlage durchgeführt, in diesem Zusammenhang wurde auch das Rigid 10500-Harz ausgetauscht. Da beide Maßnahmen einen Einfluss auf die Herstellungsparameter der Substrate, und damit auch Auswirkungen auf die Substrateigenschaften haben könnten, werden die Rigid 10500-Substrate ab Abschnitt 4.3.1 im weiteren Verlauf als Charge 2 (C2) bezeichnet. Die Substrate aus den Untersuchungen in den vorangegangenen Abschnitten werden als Charge 1 (C1) bezeichnet.

#### 4.3.1.1 Licht- und elektronenmikroskopische Untersuchung

In Abbildung 4.12 sind die lichtmikroskopischen Aufnahmen der laserstrukturierten Substrate (C2) bei unterschiedlicher Laserleistung dargestellt. Zum besseren Vergleich wurde auch noch eine Aufnahme des unstrukturierten Substrats der Charge 2, sowie ein unstrukturiertes und laserstrukturiertes Substrat der Charge 1 abgebildet.



Abbildung 4.12: Lichtmikroskopische Aufnahmen von un- und laserstrukturierten Rigid 10500-Substraten der Charge 1 und 2.

Nach Reparatur und Austausch des Monomers ist die Oberfläche der Rigid 10500-Substrate (C2) im Vergleich zu Charge 1 insgesamt weniger aufgeraut. Das unstrukturierte Substrat und die laserstrukturierten Substrate der 2. Charge unterscheiden sich kaum in der Oberflächenrauigkeit. Die REM-Aufnahmen der 2. Charge sind in Abbildung 4.13 dargestellt.

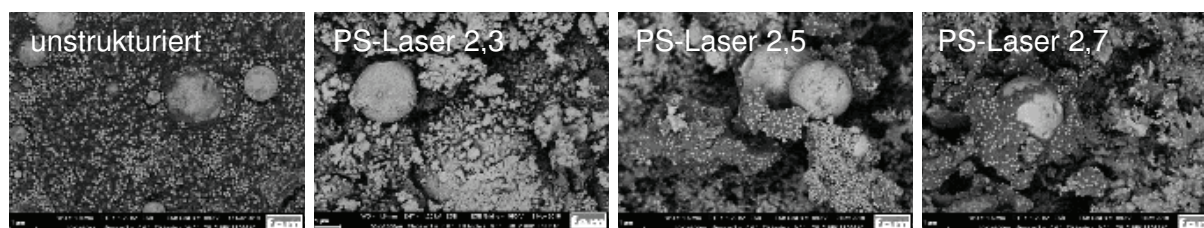


Abbildung 4.13: REM-Aufnahmen von un- und laserstrukturierten Substraten der Charge 2.

Entgegen den lichtmikroskopischen Aufnahmen ist bei den REM-Aufnahmen der Charge 2 ein deutlicher Unterschied zwischen dem unstrukturierten Substrat und den laserstrukturierten Substraten zu erkennen. Analog zu Charge 1 (vgl. Abbildung 4.1) sind beim unstrukturierten Substrat die SiO<sub>2</sub>-Nano- und Mikropartikel in die Polymermatrix eingebettet. Bei den laserstrukturierten Substraten ist mit zunehmender Laserleistung eine Zerstörung der Polymermatrix zu erkennen. Allerdings werden im Vergleich zu Charge 1 die SiO<sub>2</sub>-Mikropartikel nicht oder nur teilweise aus der Polymermatrix entfernt. Es ist unklar, ob dies auf eine veränderte Polymermatrix oder veränderte Einbettung der SiO<sub>2</sub>-Partikel, bedingt durch die Reparatur der Druckanlage und den Austausch des Monomers, zurück zu führen ist.



#### 4.3.1.2 Untersuchung der Oberflächenenergien

Die Oberflächenenergien der un- und laserstrukturierten Substrate der Charge 2, ermittelt aus den Kontaktwinkeln mit Wasser und Diiodmethan, sind in Tabelle 4.8 dargestellt. Die Kontaktwinkel und Oberflächenenergien der unstrukturierten Substrate von Charge 1 und 2 sind annähernd gleich. Aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass sich die Substrate in den physikochemischen Materialeigenschaften nicht unterscheiden. Obwohl die Oberfläche der laserstrukturierten Substrate (C2) zur Charge 1 (vgl. Abbildung 4.12) nur wenig aufgeraut erscheint, erfolgt eine vollständige Benetzung mit Wasser und Diiodmethan. Dadurch können wie bei Charge 1 wieder keine Aussagen über die genauen Oberflächeneigenschaften getroffen werden. Allerdings ist die Benetzung ein Indiz dafür das eine gewisse Aufrauung vorhanden sein muss. FTIR-ATR-Spektroskopie zur Untersuchung laserinduzierter hydrophiler Gruppen sowie zur Bestimmung des SiO<sub>2</sub>-Gehalts wurde aufgrund der geringen Oberflächenempfindlichkeit nicht durchgeführt.

*Tabelle 4.8: Kontaktwinkel auf un- und laserstrukturierten Substraten der Charge 2 mit Wasser und Diiodmethan, sowie die daraus ermittelten Oberflächenenergien (SE) mit dispersem (dA) und polarem (pA) Anteil.*

Probe	Kontaktwinkel [°]		SE [mN/m]	dA [mN/m]	pA [mN/m]
	Wasser	Diiodmethan			
unstrukturiert	93,3	45,3	39,3	38,1	1,0
PS-Laser 2,3	Probe benetzt sehr gut, keine Messung möglich				
PS-Laser 2,5	Probe benetzt sehr gut, keine Messung möglich				
PS-Laser 2,7	Probe benetzt sehr gut, keine Messung möglich				

#### 4.3.1.3 Anlagerung funktionaler Pd-Keime

Es wurde die Anlagerung der funktionalen Pd-Keime von A3 auf die Substrate der Charge 2 untersucht. Der Pd-Gehalt auf den Substraten wurde mittels ICP-MS bestimmt. Damit eine Vergleichbarkeit mit Charge 1 gegeben ist, wurde bezüglich der Laserstrukturierung bei Charge 2 nur das PS-Laser-2,5-Substrat untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.9 dargestellt, zur besseren Interpretation wurden die entsprechenden Ergebnisse der 1. Charge aus Abschnitt 4.1.5 auch mit in die Tabelle aufgenommen.

*Tabelle 4.9: Anlagerung von Pd-Keimen (A3) auf un- und laserstrukturierte Substrate der Charge 1 und 2. Die angegebene Konzentration in µg/l bezieht sich auf den Pd-Gehalt im Eluat.*

Substrat	Pd-Gehalt [µg/l]	Verhältnis
unstrukturiert (C1)	79,1	2,4
laserstrukturiert (C1)	191,2	
unstrukturiert (C2)	59,6	1,3
PS-Laser 2,5 (C2)	78,1	

Analog zu Charge 1 lagern sich auf dem laserstrukturierten Substrat der Charge 2 mehr Pd-Keime als auf dem unstrukturierten Substrat an. Allerdings ist bei den Substraten der 2. Charge der Pd-Gehalt auf der Oberfläche insgesamt kleiner. Ein Grund hierfür könnte die geringere Aufrauung sein. Zudem ist bei Charge 2 das Verhältnis zwischen un- und laserstrukturierten Substraten kleiner. Der Pd-Gehalt auf dem unstrukturierten Substrat (C1) und dem laserstrukturierten Substrat (C2) ist annähernd gleich.

In Abbildung 4.14 sind vergrößerte REM-Aufnahmen der laserstrukturierten Substrate von Charge 1 und 2 dargestellt. Bei Charge 1 wurden beim Strukturieren die SiO<sub>2</sub>-Mikropartikel

vollständig von der Substratoberfläche entfernt. Bei Charge 2 hingegen befinden sich die Partikel größtenteils noch auf der Oberfläche. Ob die geringe Pd-Keimanlagerung bei Charge 2 auf die Anwesenheit der  $\text{SiO}_2$ -Partikel oder auf die geringe Aufrauung zurück zu führen ist, ist unklar.

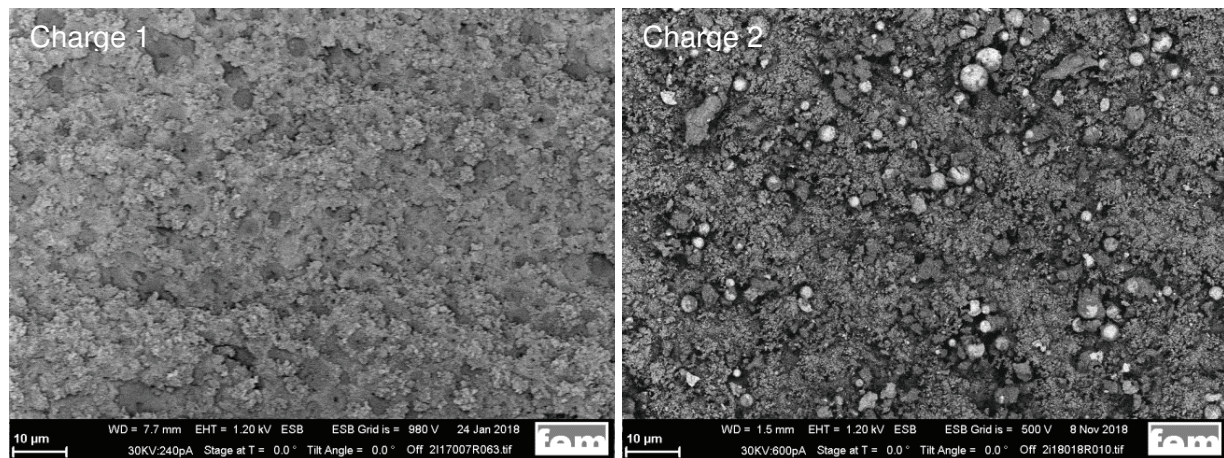


Abbildung 4.14: Übersichts-REM-Aufnahmen von laserstrukturierten Substraten (PS-Laser 2,5) der Charge 1 und 2.

#### 4.3.1.4 Metallisierung der Substrate

Die un- und laserstrukturierten Substrate der Charge 2 wurden mit A3 aktiviert und anschließend stromlos mit Kupfer metallisiert (siehe Abbildung 4.15). Auf dem unstrukturierten Substrat hat sich entsprechend zu Charge 1 größtenteils kein Kupfer abgeschieden. Die Kupferabscheidung bei der Substratbeschriftung ist vermutlich wieder auf eine erhöhte Aufrauung in diesem Bereich zurück zu führen. Aufgrund der geringen Pd-Keimanlagerung blieb auf PS-Laser 2,5 eine Kupferabscheidung aus. Auf PS-Laser 2,3 hat sich durch die geringe Aufrauung ebenfalls kein Kupfer abgeschieden. Obwohl entsprechend der REM-Aufnahme in Abbildung 4.13 bei einer Laserstärke von 2,7 die Oberfläche etwas stärker aufgeraut ist, kommt es auch hier im strukturierten Bereich zu keiner Kupferabscheidung.

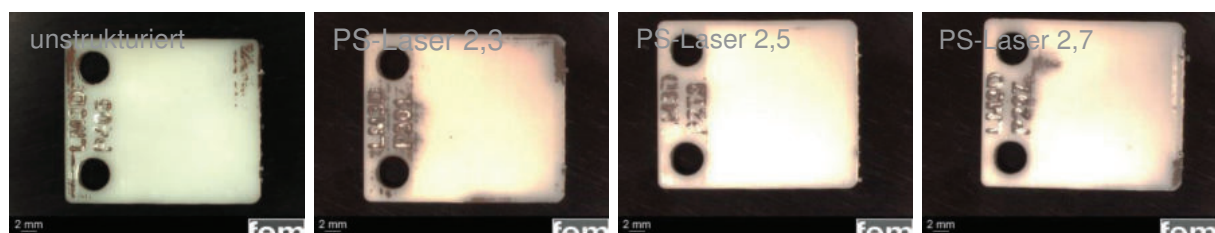
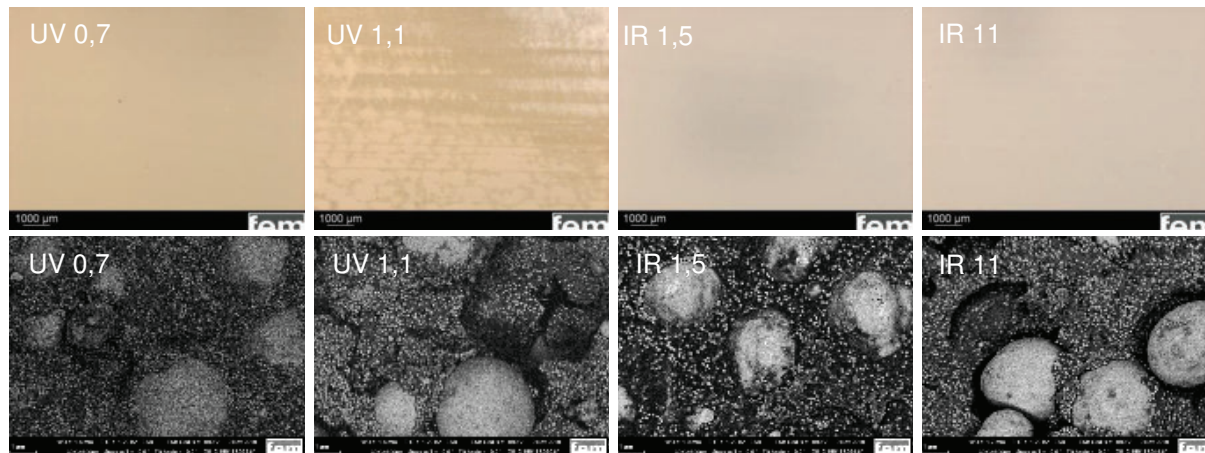


Abbildung 4.15: Un- und laserstrukturierte (PS-Laser) Substrate der Charge 2 nach Aktivierung mit A3 und stromloser Metallisierung mit Kupfer.

#### 4.3.2 Strukturierung mit UV- und IR-Laser (Charge 2)

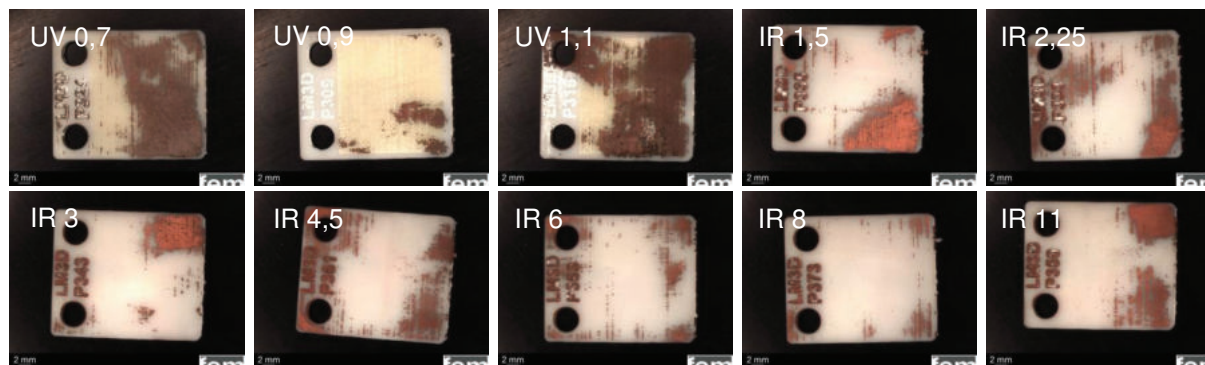
Neben dem PS-Laser wurde auch die Strukturierung der Rigid 10500-Substrate (C2) mittels UV- und IR-Laser untersucht. Beim dem UV-Laser betrug die Laserleistung 0,7 W, 0,9 W und 1,1 W; beim IR-Laser 1,5 W, 2,25 W, 3 W, 4,5 W, 6 W, 8 W und 11 W. Die licht- und elektronenmikroskopischen Aufnahmen der laserstrukturierten Substrate mit der jeweils geringsten und größten Laserleistung sind in Abbildung 4.16 dargestellt. Auf den lichtmikroskopischen Aufnahmen ist nur beim UV-Laser eine makroskopische Aufrauung der Substratoberfläche mit steigender Laserleistung zu beobachten. Bei der Strukturierung mit IR-Laser scheint die Oberfläche nicht angegriffen zu werden. In den REM-Aufnahmen kann bei

beiden Lasern mit steigender Leistung nur eine minimale Aufrauung ausgemacht werden. Im Gegensatz zum PS-Laser wird weder die Polymermatrix angegriffen, noch SiO<sub>2</sub>-Partikel herausgeschlagen.



*Abbildung 4.16: Obere Reihe: Lichtmikroskopische Aufnahmen der mit UV- und IR-Laser strukturierten Rigid 10500-Substrate (C2). Untere Reihe: REM-Aufnahmen der mit UV- und IR-Laser strukturierten Rigid 10500-Substrate (C2).*

Die UV- und IR-Laser-strukturierten Substrate wurden mit A3 aktiviert und anschließend mit Kupfer metallisiert (siehe Abbildung 4.17). Dabei wurde teilweise Kupfer auf den einzelnen Substraten abgeschieden. Allerdings ist die Kupferabscheidung im Allgemeinen eher als unspezifisch zu bewerten, eine vollständige selektive Metallisierung der laserstrukturierten Flächen erfolgte nicht. Auf den UV-Laser-behandelten Substraten wurde, vermutlich durch eine höhere makroskopische Aufrauung, etwas mehr Kupfer abgeschieden. Insgesamt ist bei der Metallisierung kein Trend bezüglich des verwendeten Lasers oder der Laserleistung erkennbar. Eine IR-spektroskopische Untersuchung wird aufgrund der geringen Oberflächenempfindlichkeit auch hier nicht durchgeführt.



*Abbildung 4.17: UV- und IR-Laser-strukturierte Substrate(C2) nach Aktivierung mit A3 und stromloser Metallisierung mit Kupfer.*

#### 4.4 Fazit Lösungsansatz A

Mit der Aktivatorlösung A3 ist eine selektive Metallisierung bei Strukturierung mit dem PS-Laser möglich, allerdings nur bei Rigid 10500-Substraten der Charge 1. Bei den Substraten der Charge 2 erfolgte bei PS-Laser-Strukturierung praktisch keine Metallabscheidung. Dies ist wahrscheinlich auf die geringere Aufrauung zurück zu führen, welche vermutlich im Zusammenhang mit der Reparatur der Druckanlage und dem Austausch der Monomerlösung steht. Auch bei Verwendung von einem UV- und IR-Laser wird die Oberfläche der Substrate nur

minimal aufgeraut. Im Vergleich zum PS-Laser erfolgte hier zwar eine Kupferabscheidung, allerdings nur sehr unspezifisch.

Insgesamt hängt der Lösungsansatz A sehr stark von den Oberflächeneigenschaften des Substrats ab. Für eine selektive Metallisierung des laserstrukturierten Bereichs ist ein Unterschied in der Rauigkeit bzw. ein Unterschied in der Oberflächenfunktionalisierung zu dem unstrukturierten Bereich zwingend erforderlich. Unterscheiden sich unstrukturierter und laserstrukturierter Bereich, wie in Charge 2, nicht oder nur sehr wenig, funktioniert das Konzept mit den funktionalen Pd-Keimen nicht. Für eine reproduzierbare selektive Metallisierung wäre ein Lösungsansatz der unabhängig von der Substratoberfläche ist von Vorteil. Aus diesem Grund wird verstärkt Lösungsansatz B und C verfolgt.

## **4.5 Außenstromlos chemischer Metallisierungsprozess**

### **4.5.1 Versuche mit kommerziellen Aktivatoren**

Zu Beginn des Projekts wurden erste Untersuchungen mit kommerziell verfügbaren Aktivatorsystemen an einfachen Plattensubstraten im Becherglasmaßstab durchgeführt. Für die ersten Versuche wurde die komplette Plattenoberfläche laserstrukturiert. Untersucht wurden die folgenden kolloidalen und ionogenen Aktivatoren:

Kolloidale Aktivatoren

- UDIQUE 879 Activator (MacDermid Enthone)
- Adhemax Aktivator SF (Atotech)
- UDIQUE DP Plus Activator (MacDermid Enthone)
- Enplate Activator 850 (MacDermid Enthone)

Ionogene Aktivatoren

- Enplate LDS PD Activator (MacDermid Enthone)
- Doduprint 470 S (DODUCO)

Mit den Aktivatoren Adhemax Aktivator SF, Doduprint 470 S und Enplate LDS PD konnten auch nach Variation von Tauchzeit, Spülprozess und Reduktionsmittel keine nennenswerten Kupferabscheidungen festgestellt werden (vgl. Abbildung 4.18). Diese wurden daher für weitere Versuche ausgeschlossen. Mit den übrigen Aktivatoren wurde eine vollflächige jedoch nicht hauffeste Metallschicht erhalten.



Abbildung 4.18: Plattensubstrate nach Aktivierung und Metallisierung, Aktivatoren v.l.n.r.: Adhemax Activator SF, Doduprint 470 S und Enplate LDS PD, Enplate Activator 850

Die folgenden Untersuchungen wurden daher mit den drei Aktivatoren UDIQUE 879 Activator, UDIQUE DP Plus Activator und Enplate Activator 850 durchgeführt. Dazu wurden Substrate mit Teststrukturen hergestellt und unter Variation der Palladiumkonzentration, des Spülprozesses, der Zugabe von Netzmitteln und der Kupferelektrolyt-Aktivität Versuche mit dem Ziel einer selektiven Metallabscheidung durchgeführt. Im Zuge dieser Versuchsreihen wurden die Aktivatoren UDIQUE DP Plus Activator und UDIQUE 879 Activator ebenfalls als ungeeignet eingestuft, da die Metallabscheidung entweder nicht selektiv genug war oder keine Metallabscheidung erfolgte.

Bei den Untersuchungen stellte sich heraus, dass der Aktivator Enplate Activator 850 mit reduzierten Palladiumgehalt und unter Zugabe von Netzmittel bei einer hohen Verweildauer im Beschleunigerbad, einem intensiven Spülprozess und sehr geringer Badaktivität des Kupferelektrolyten eine hohe jedoch nicht ausreichende Selektivität zeigt. Die unzureichende Selektivität ist wahrscheinlich auf die Oberflächenqualität der Substrate zurückzuführen. Exemplarische Ergebnisse dieser Versuchsreihen sind in Abbildung 4.19, Abbildung 4.20 und Abbildung 4.21 dargestellt.



Abbildung 4.19: Variation der Verweildauer im Beschleunigerbad bei geringer Spülintensität mit mittlerer Aktivität des Kupferelektrolyten, v.l.n.r.: 1 min, 3 min und 6 Minuten

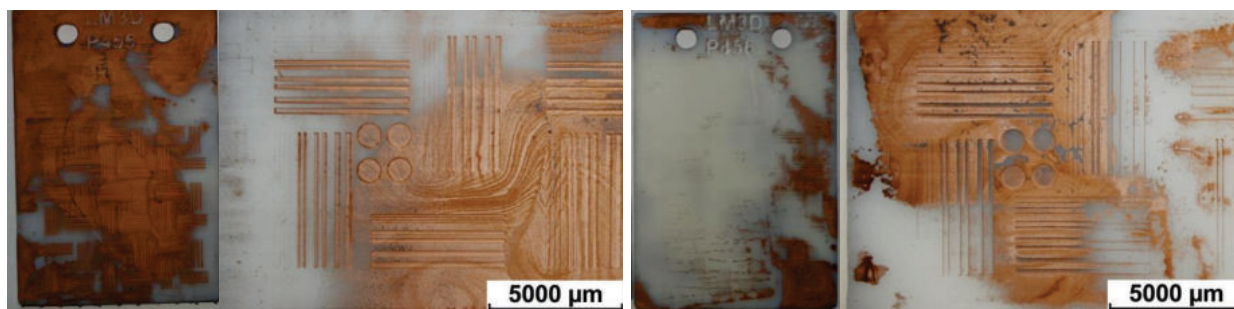


Abbildung 4.20: Variation der Verweildauer im Aktivator bei intensiver Spülung und geringer Aktivität des Kupferelektrolyten: links 5 Minuten, rechts 2 Minuten

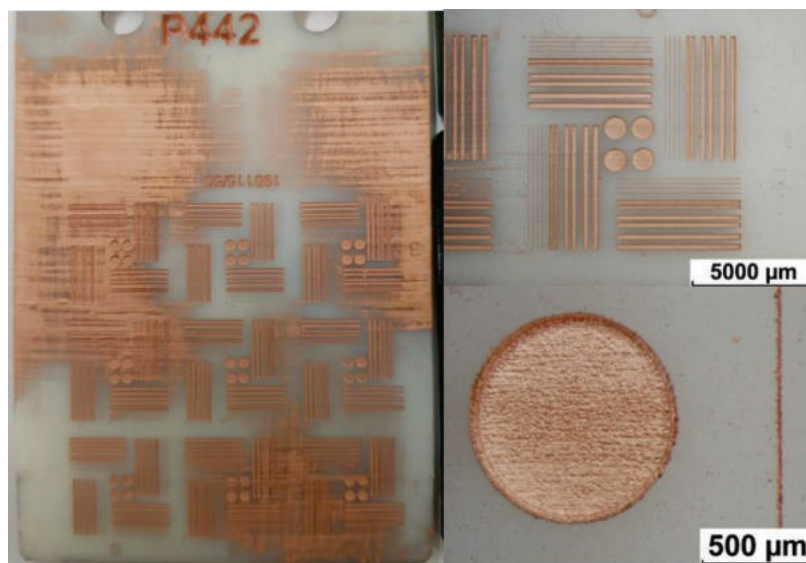


Abbildung 4.21: Prozessierung mit Aktivator Enplate Activator 850 und Netzmittel, Kurzer Spülprozess und Kupferelektrolyt mit reduzierter Aktivität

Nach den Vorversuchen im Becherglas wurde der Prozess in die Metallisierungslinie bei Hahn-Schickard übertragen und angepasst (Abbildung 4.22). Man erkennt, dass zwar eine bessere Selektivität erreicht wurde als im Becherglas, diese jedoch immer noch nicht ausreichend ist.

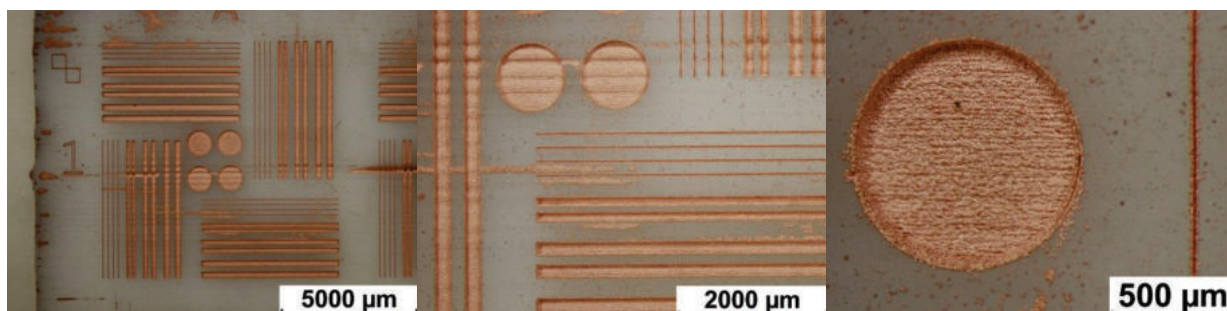


Abbildung 4.22: Prozessierung in der Metallisierungslinie (Aktivator Enplate Activator 850 und Netzmittel, intensiver Spülprozess, Kupferelektrolyt mit normaler Aktivität)

#### 4.5.2 Versuche mit fem Aktivator A3

Nach der Untersuchung der kommerziellen Aktivatoren wurde durch das fem ein kolloidaler Aktivator zur Verfügung gestellt. Die Ergebnisse nach der Metallisierung waren mit denen der kommerziellen Aktivatoren vergleichbar.

### 4.5.3 Versuche zur Metallisierung mit Nickel

Es wurde untersucht, ob sich die Selektivität durch den Einsatz eines Nickelelektrolyten für die Erzeugung einer Startschicht verbessern lässt. Dazu wurden der Aktivator Enplate Activator 850 und der ionogene Aktivator DDP 470 untersucht. Als Nickelelektrolyt wurde zunächst Durnicoat 520 (Fa. Doduco) eingesetzt. Wie in Abbildung 4.23 zu sehen ist, wurde auch auf diesem Weg keine selektive bzw. homogene Metallisierung erreicht.

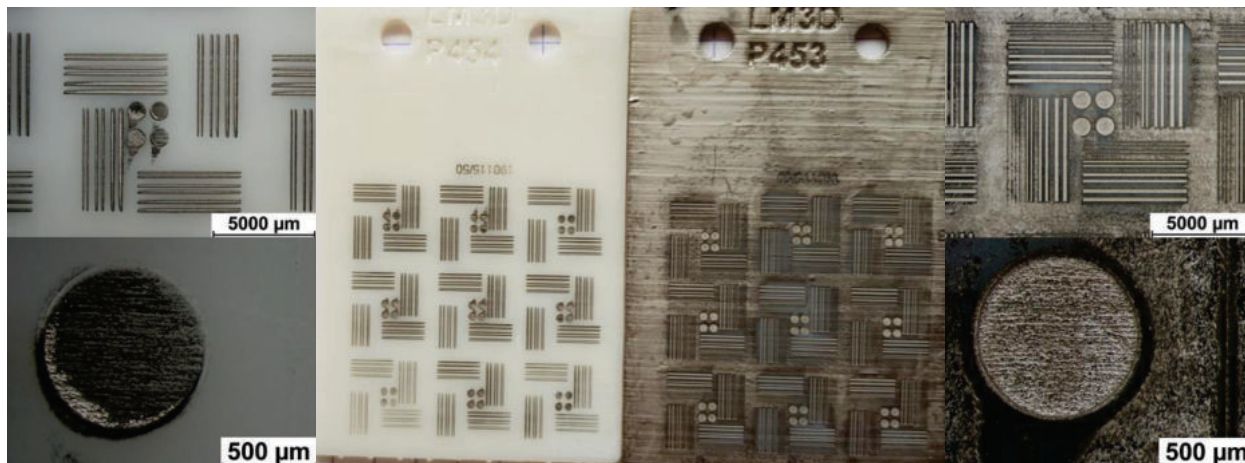


Abbildung 4.23: Metallisierungsergebnisse von Versuchen mit Nickelelektrolyt. Links: Aktivator DDP 470, rechts: Aktivator Enplate Activator 850

Weitere Versuche wurden bei der Firma MacDermid Enthone mit dem Nickelelektrolyten Macuplex Blue durchgeführt. Unter der Variation der Aktivatoren, der Palladiumkonzentration, der Zugabe von Netzmittel, Aktivierungsdauer und der Verweildauer im Nickelelektrolyten wurden diverse Versuche durchgeführt. Wie in Abbildung 4.24 zu sehen ist gibt es starke Übermetallisierung bei den Aktivatoren UDIQUE 879W und UDIQUE Plus. Bei dem Aktivator Enplate Activator 850 findet nur eine inhomogene Nickelabscheidung bei gleichzeitiger Fremdmetallisierung statt.

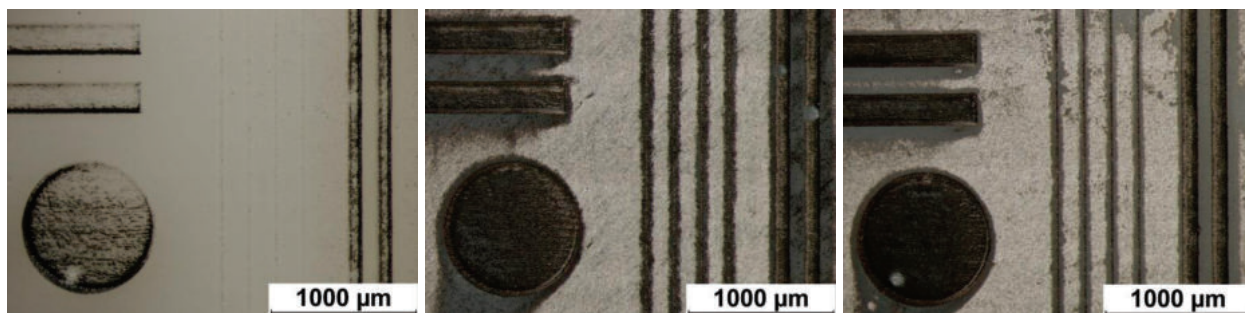


Abbildung 4.24: Metallisierungsergebnisse von Versuchen mit Nickelelektrolyt. Aktivatoren v.l.n.r.: Enplate Activator 850, UDIQUE 879W, UDIQUE Plus

Mit einer geringeren Palladiumkonzentration im Aktivator UDIQUE 879W hat nahezu keine Nickelabscheidung auf den strukturierten Bereichen stattgefunden (Abbildung 4.25), wobei bereits beginnende Fremdmetallisierung beobachtet wurde.

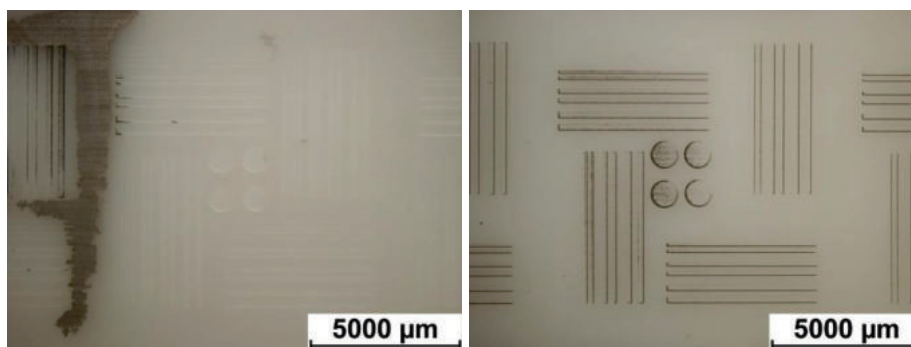


Abbildung 4.25: Metallisierungsergebnisse von Versuchen mit Nickelelektrolyt. Links: Verweildauer im nickelelektrolyten 8 Minuten, Aktivator UDIQUE 879W mit verringerter Pd-Konzentration. Rechts: Verweildauer im Nickelelektrolyten 70 Minuten, Aktivator Enplate Aktivator 850 und Netzmittel

#### 4.5.4 Fazit

Der Lösungsansatz A basiert auf Rauheitsunterschieden zwischen der Oberfläche des additiv gefertigten Bauteils vor und nach der Laserstrukturierung und somit auf einem unterschiedlichen Adsorptionsvermögen des Aktivators auf der Substratoberfläche. Die Ergebnisse zeigen, dass die Rauheit der additiv gefertigten Substrate im Ursprungszustand schon vergleichsweise hoch ist und durch die nachfolgende Laserstrukturierung nicht weiter deutlich erhöht wird. Dadurch sind die Unterschiede im Adsorptionsverhalten des Aktivators für eine selektive nachfolgende Metallisierung nicht ausreichend. Abbildung 4.26 zeigt beispielhaft die Ergebnisse zweier Rauheitsmessungen.

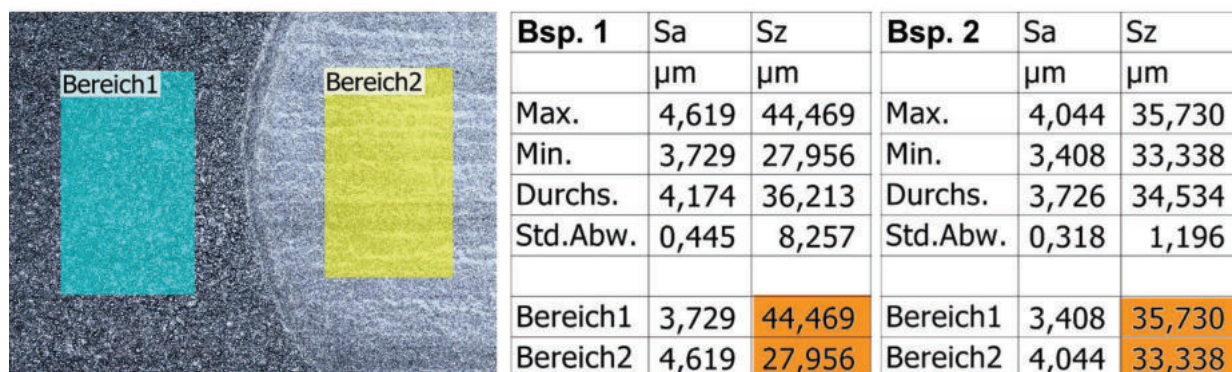


Abbildung 4.26: Rauheitsmessungen (Laser-Scanning-Mikroskop) auf strukturierten und unstrukturierten Bereichen

## 5 Laserstrukturierung und selektive Metallisierung durch Lösungsansatz B: Bindemittelhaltiges Aktivatorsystem

Wie in der Zusammenfassung beschrieben, wird ein Pd-haltiges Precursor-Beschichtungssystem auf Basis eines polymeren Bindemittels auf den Substratoberflächen appliziert. Im Anschluss erfolgt eine Laserstrukturierung. Durch den thermischen Eintrag soll der Pd-Precursor reduktiv zu Pd-Keimen zersetzt werden. Auf diese Weise werden die strukturierten Bereiche ebenfalls selektiv bekeimt. Nach der Laserbehandlung wird die verbliebene Beschichtung von der Substratoberfläche gestrippt. Durch diese Bekeimung wird über eine außenstromlos chemische Metallabscheidung selektiv eine Metallschicht auf den strukturierten Bereichen erzeugt.



## 5.1 Materialenauswahl und Formulierung eines temporären Pd-haltiges Precursor-Beschichtungssystem

### 5.1.1 Pd-Precursor

Zur Einbringung in ein bindemittelhaltiges Beschichtungssystem wurden gängige Pd-Verbindungen hinsichtlich ihrer Eignung als Precursor geprüft. Kaliumtetrachloropalladat ( $K_2PdCl_4$ ), Palladium(II)-acetat ( $Pd(OAc)_2$ ) und Palladium(II)-acetylacetonat  $Pd(acac)_2$  sind dabei als mögliche Precursor ausgemacht worden. In Bezug auf die Keimbildung bei der Laserstrukturierung wurde die thermische Zersetzung der Pd-Verbindungen bei unterschiedlichen Temperaturen mittels ICP-MS untersucht. Das Ergebnis der Untersuchung ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Während  $K_2PdCl_4$  eine gute thermische Stabilität aufweist und sich erst bei 700 °C vollständig zersetzt, sind die organischen Salze deutlich temperaturempfindlicher und zersetzen sich bereits bei 300 °C. Prinzipiell eignen sich  $Pd(OAc)_2$  und  $Pd(acac)_2$  gleichermaßen als Precursor. Aufgrund der besseren Löslichkeit in organischen Lösemitteln wird für das Beschichtungssystem aber nur  $Pd(acac)_2$  verwendet.

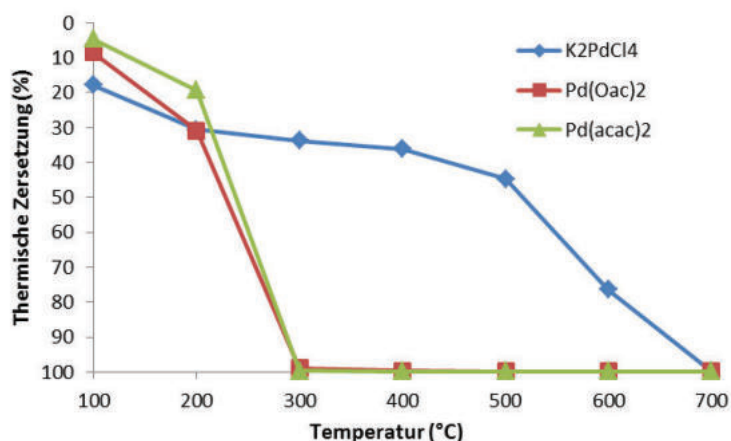


Abbildung 5.1: Thermische Zersetzung von löslichen Pd-Verbindungen.

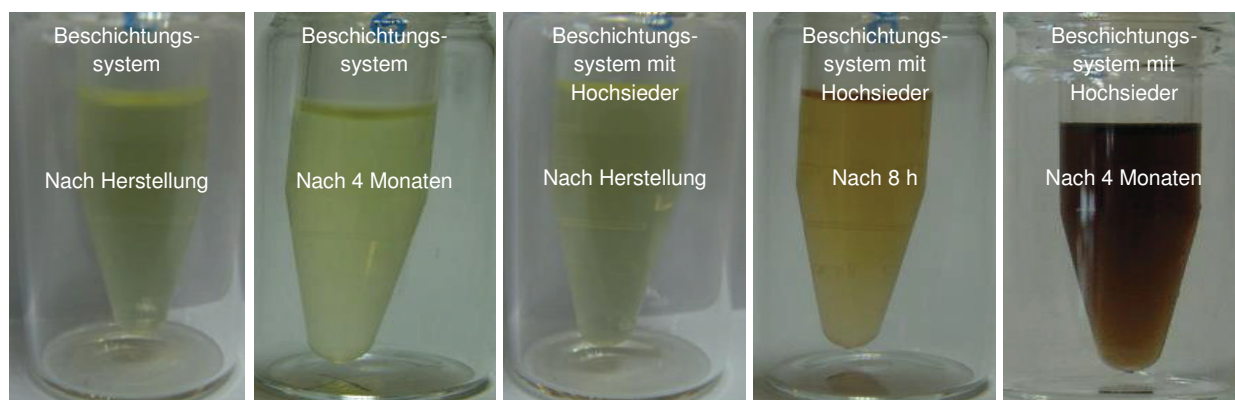
### 5.1.2 Polymeres Bindemittel

Das polymere Bindemittel im Beschichtungssystem muss für eine gute Haftung auf dem Rigid 10500-Substrat eine ausreichende Affinität zur Oberfläche aufweisen und somit wie die Substratoberfläche ebenfalls hydrophob sein. Für ein Strippen aus wässriger Lösung ist es notwendig, dass das Polymer auch hydrophile Eigenschaften aufweist. Daher empfiehlt sich ein amphiphiles Polymer. Bei der Auswahl des Bindemittel muss aber noch die hohe Reaktivität von  $Pd^{2+}$ -Ionen berücksichtigt werden.  $Pd^{2+}$  weist ein hohes Oxidationspotential auf und oxidiert organische Verbindungen sehr schnell. Von den gängigen amphiphilen Polymeren wie Polyethylenoxid, Polyvinylalkohol, -amin, -pyridin, -imidazol und -pyrrolidon weist nur Polyvinylpyrrolidon eine ausreichende Oxidationsstabilität auf. Für eine bessere Löslichkeit in hydrophoben organischen Lösemitteln wird aber ein Co-Polymer aus PVP und Polyvinylacetat (PVAc), PVP-co-PVAc, welches ebenfalls oxidationsstabil ist, als Bindemittel für das Beschichtungssystem eingesetzt.

### 5.1.3 Lösemittelsystem

Damit nach dem Aufbringen eine schnelle Trocknung des Beschichtungssystems erfolgt, wird auf Wasser als Lösemittel verzichtet. Um eine gleichmäßige Trocknung des Bindemittels zu

erreichen wird in der Lackformulierung gewöhnlich nicht nur ein Lösemittel, sondern ein Gemisch aus niedrig-, mittel- und hochsiedenden Lösemitteln eingesetzt<sup>vi</sup>. So wird eine gleichmäßige Verdampfung der Lösemittel über den gesamten Zeitraum der Trocknung gewährleistet, dann bildet sich ein homogener rissfreier Polymerfilm aus. Analog zu dem Bindemittel müssen die Lösemittel auch oxidationsstabil sein. Als Niedrig- und Mittelsieder wurden inreaktive Ketone, Methylethylketon (MEK) und Cyclohexanon, verwendet. Als Hochsieder werden gewöhnlich Glycole eingesetzt, diese lassen sich in der Regel aber sehr leicht oxidieren. Um die Eignung von Ethylenglycol als Hochsieder zu prüfen wurde die Langzeitstabilität des Beschichtungssystems bestehend aus Pd(acac)<sub>2</sub>, PVP-co-PVAc, MEK und Cyclohexanon, mit und ohne Hochsieder untersucht. Als Kriterium für die Stabilität diente die schwach gelbe Färbung des Pd-Precursors. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.2 dargestellt.



*Abbildung 5.2: Untersuchungen zur Langzeitstabilität des Beschichtungssystems mit und ohne Hochsieder bei einer Lagertemperatur von 4 °C über einen Zeitraum von 4 Monaten.*

Das Beschichtungssystem ohne Ethylenglycol ist nach einer Lagerdauer von 4 Monaten immer noch stabil. Im Vergleich dazu verfärbte sich das Beschichtungssystem mit Ethylenglycol schon nach wenigen Stunden, was auf eine Reduktion von Pd<sup>2+</sup> zu Pd<sup>0</sup> hindeutet. Nach 4 Monaten wurde Pd<sup>2+</sup> vollständig reduziert. Aus diesem Grund wird bei der Formulierung des Beschichtungssystems auf einen Hochsieder verzichtet.

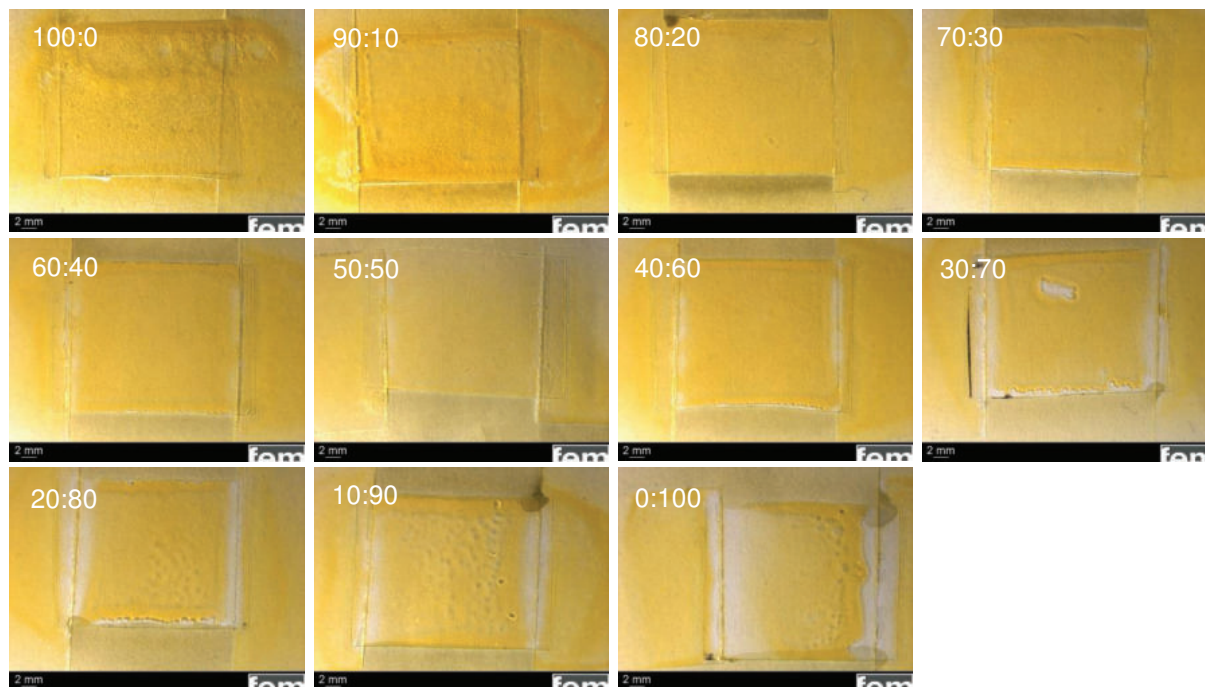
#### **5.1.4 Optimierung der Viskosität für eine pneumatische Aufbringung**

Das Beschichtungssystem soll pneumatisch, durch Sprühen, auf die Rigid 10500-Substrate aufgebracht werden. Für eine gute Aufbringung muss das Beschichtungssystem eine gewisse Viskosität aufweisen, diese ist gegeben, wenn die Auslaufzeit der Formulierung in einem Auslaufbecher nach DIN 53211 ca. 20 s beträgt. Durch Variation des Bindemittelgehalts wurde die Auslaufzeit entsprechend der Vorgabe optimiert. In einem 50/50-Gemisch aus MEK und Cyclohexanon ist dafür ein Bindemittelanteil von 19 % m/v notwendig. Das optimierte Beschichtungssystem wird dann mit einer handelsüblichen Air-Bruch-Pistole auf die Rigid 10500-Substrate aufgebracht.

#### **5.1.5 Optimierung von Benetzungs- und Trocknungsverhalten**

Das Benetzungs- und Trocknungsverhalten des aufgetragenen Beschichtungssystems wurde untersucht. Die Untersuchung erfolgte auf glatten PP-Folien, diese eignen sich besser als die leicht aufgerauten Rigid 10500-Substrate. PP weist ähnliche Oberflächeneigenschaften wie die Rigid 10500-Substrate auf (vgl. Tabelle 4.8) und kann daher als Referenzsubstrat verwendet werden. Zur Untersuchung des Benetzungs- und Trocknungsverhalten wurde die

Lösemittelzusammensetzung des Beschichtungssystems variiert. Anschließend wurden die Beschichtungssysteme auf PP-Folie aufgesprüht und getrocknet (siehe Abbildung 5.3). Zur besseren Visualisierung des aufgesprühten Polymerfilms wurde das Beschichtungssystem mit Curcumin (1 % m/v) eingefärbt. Curcumin wurde verwendet, da es ähnliche physikochemische Eigenschaften wie  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  hat, aber eine deutlich intensivere Gelbfärbung besitzt.



*Abbildung 5.3: Aufgesprühte mit Curcumin eingefärbte Beschichtungssysteme auf PP-Folie. Die angegebenen Werte beziehen sich auf das Verhältnis von Niedrig- zu Mittelsieder. Die PP-Folien wurden während des Aufsprühens mit Tesafilm an den Rändern fixiert.*

Bei hohen Niedrigsieder-Gehalten im Lösemittel erfolgt die Trocknung sehr schnell, teilweise schon beim Aufsprühen des Beschichtungssystems. Dadurch wird eine Verfilzung der Polymertröpfchen zu einem homogenen Film verhindert; die Filmoberfläche wirkt körnig. Mit zunehmendem Mittelsieder-Anteil wird der Polymerfilm aufgrund der langsameren Verdampfung homogener. Die besten Ergebnisse werden bei Verhältnissen zwischen 80:20 und 50:50 erzielt. Mit steigendem Mittelsieder-Gehalt wird die Benetzung aber zunehmend schlechter. Das aufgesprühte Beschichtungssystem zieht sich am Rand der PP-Folie zusammen. Für die weiteren Untersuchungen wurde daher ein Lösemittelsystem mit dem Verhältnis 70:30 verwendet.

Bezüglich der Benetzung wurde noch der Einfluss von geeigneten Benetzungsmitteln wie Fluortenside untersucht. Wie in Abbildung 5.4 dargestellt, hat die Zugabe von Perfluorooctansäure (PFOA) einen positiven Effekt auf die Benetzung bzw. Spreitung des Beschichtungssystems. Durch die grenzflächenaktive Wirkung von PFOA kam es aber beim Aufsprühen des Beschichtungssystems zu einer sehr starken Blasenbildung. Dies machte ein homogenes Aufbringen unmöglich, aus diesem Grund wurde bei der Formulierung auf ein Benetzungsmittel verzichtet.

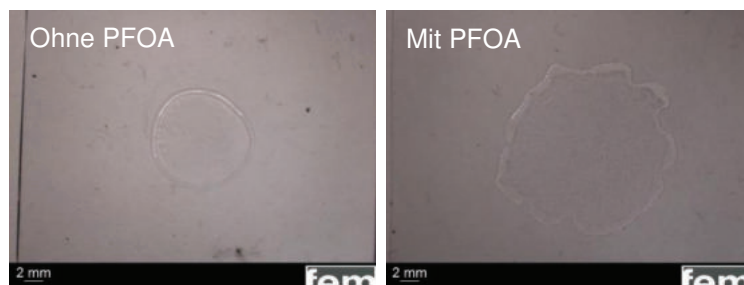


Abbildung 5.4: Spreitung von aufgetropften Beschichtungssystemen (je 100  $\mu$ l) auf PP-Folie mit und ohne PFOA (1 % v/m).

## 5.2 Strippen des Beschichtungssystems

Hinsichtlich einer späteren technischen Umsetzung soll das aufgebraute Beschichtungssystem in wässriger Lösung gestrippt werden. Dazu wurde das Stripp-Verhalten des Polymerfilms in demin. Wasser sowie in 1%iger Reinigungslösung (P3-Neutrare) untersucht. Für die Untersuchung wurden mit Curcumin eingefärbte beschichtete PP-Folien verwendet. Die Folien wurden zwischen 3 und 12 min in den beiden Stripperlösungen gestrippt (siehe Abbildung 5.5).

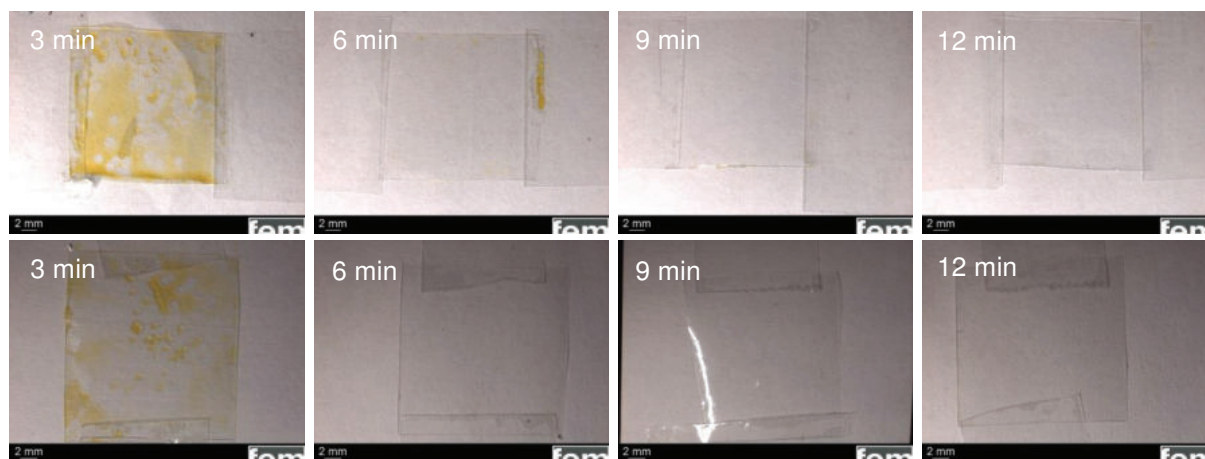


Abbildung 5.5: Mit Curcumin eingefärbtes Beschichtungssystem auf PP-Folie; unterschiedlich lange gestrippt in Wasser (obere Reihe) und in 1%iger Reinigungslösung (untere Reihe).

Mit beiden Strippern kann das Beschichtungssystem vollständig von der PP-Folie heruntergewaschen werden. Bei demin. Wasser ist nach 9 min kein Polymerfilm erkennbar. Die Behandlung mit Reinigungslösung beschleunigt den Stripp-Vorgang, bereits nach 6 min erfolgt eine vollständige Ablösung der Beschichtung. Obwohl Curcumin in Wasser schwer löslich ist, kann der Farbstoff mit reinem Wasser von der Substratoberfläche entfernt werden. Es ist anzunehmen, dass das Bindemittel hierbei als Tensid wirkt. Dieses Verhalten ist vermutlich auch auf das ebenfalls in Wasser schwerlösliche  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  übertragbar.

Werden beschichtete Rigid 10500-Substrate in Wasser gestrippt, bleibt ein Rest des Beschichtungssystem auf dem Substrat zurück (siehe Abbildung 5.6). Im Vergleich zu den PP-Folien ist die Oberfläche der Rigid 10500-Substrate rauer. Deshalb ist auch die Haftung des aufgebrauten Polymerfilms erhöht. Zur vollständigen Entfernung des Beschichtungssystems reicht daher ein reines Strippen in Wasser nicht mehr aus. Das in Wasser gestrippte Substrat wurde nochmals zur vollständigen Entfernung in einem zweiten Durchgang in einer Acetonlösung gestrippt. Im weiteren Verlauf werden die beschichtenden Rigid 10500-Substrate deshalb mit dem gefundenen zweistufigen Prozess gestrippt.

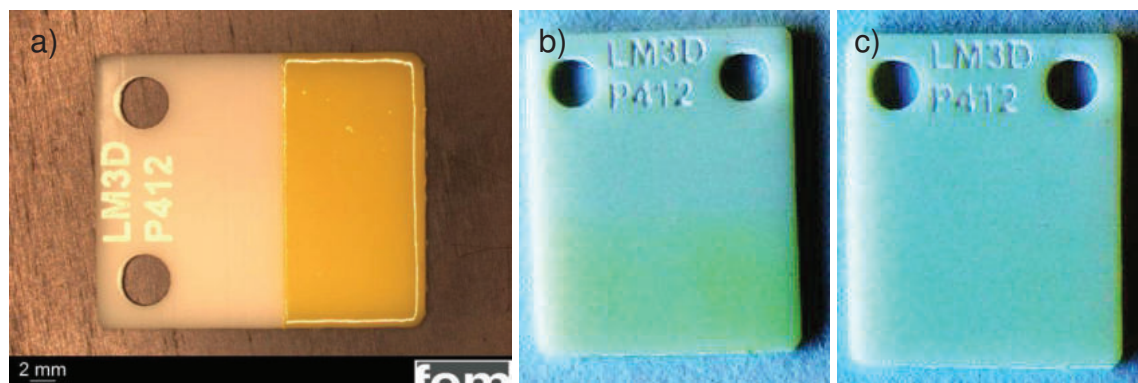


Abbildung 5.6: Mit Curcumin eingefärbtes Beschichtungssystem auf einem Rigid 10500-Substrat. a) Nach Aufbringung und Trocknung, b) nach Strippen in Wasser für 15 min und c) nach zusätzlichem Strippen in 20%iger Acetonlösung für 15 min.

In Lösungsansatz B ist eine stromlose Metallisierung der beschichteten Substrate nach der Laserstrukturierung und dem Strippen vorgesehen. Im Hinblick auf die selektive Metallisierung der strukturierten Bereiche wurde eine Untersuchung zur möglichen Kupferabscheidung auf den unstrukturierten gestrippten Bereichen durchgeführt. Dazu wurde auf ein Rigid 10500-Substrat ein Beschichtungssystem mit 2 % m/v Pd(acac)<sub>2</sub> aufgesprüht. Nach dem Trocknen wurde das Substrat mit dem oben gefundenen Prozess gestrippt. Anschließend wurde eine Metallisierung des Substrats durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Auf dem unbehandelten gestrippten Substrat erfolgt keine Kupferabscheidung. Dies bedeutet, dass mit dem erarbeiteten Stripp-Prozess alle Pd<sup>2+</sup>-Ionen von der Oberfläche des Substrats entfernt wurden. Untersuchungen mit ICP-MS zum Pd-Gehalt bestätigen diese Beobachtung.



Abbildung 5.7: Beschichtetes Rigid 10500-Substrat (2 %m/v Pd(acac)<sub>2</sub>); a) nach Aufbringung und Trocknung, b) nach Strippen in Wasser und 20%iger Acetonlösung und c) nach Metallisierung.

### 5.2.1 Rückgewinnung von Palladium aus dem Stripper

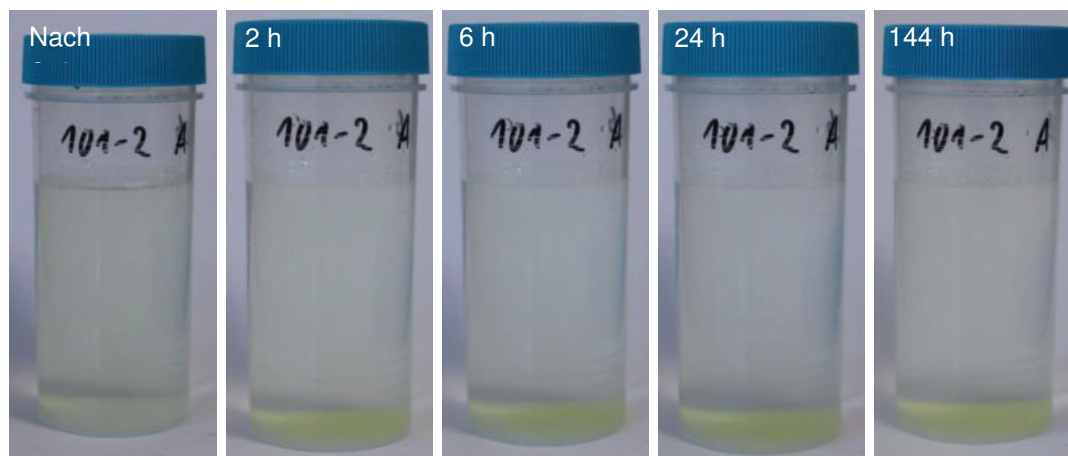
Nach dem Strukturieren wird ein Großteil des Pd-Precursor, welcher auf die Substratoberfläche aufgebracht wurde, beim Strippen wieder runtergewaschen. Angesichts des aktuellen hohen Palladiumpreises von über 50.000 €/kg (Stand Juni 2020)<sup>vii</sup> wäre eine Rückgewinnung des Palladiums lohnend. Aus diesem Grund wurde eine Untersuchung zur Rückgewinnung von Palladium aus dem Stripper durchgeführt. Palladium liegt in Form von Pd(acac)<sub>2</sub> vor; die Schwerlöslichkeit des Precursors vereinfacht die Rückgewinnung. Generell löst sich der Precursor nicht in Wasser, daher sollte sich Pd(acac)<sub>2</sub> nach dem Strippen absetzen und einen Bodensatz ausbilden. Für eine Untersuchung wurde das Beschichtungssystem mit einem Pd-Gehalt von 2 mg Pd(acac)<sub>2</sub>/ml auf 6 PP-Folien (je 4,8 cm<sup>2</sup>) aufgebracht, getrocknet und im selben Stripper (100 ml demin. Wasser) für 20 min gestrippt. In unterschiedlichen

Zeitabständen wurde die Bildung des Bodensatzes dokumentiert und im Überstand des Strippers der Pd-Gehalt mittels ICP-MS bestimmt. In Tabelle 5.1 und Abbildung 5.8 sind die Ergebnisse dargestellt.

*Tabelle 5.1: Pd-Gehalt im Stripper und im Bodensatz in unterschiedlichen Zeitabständen nach dem Strippen, bezogen auf den Gesamtgehalt an aufgebrachtem Palladium. Im Mittel beträgt der Pd-Gehalt im Polymerfilm 4 mg/cm<sup>2</sup>, bei pneumatischer Aufbringung mit 2 mg Pd(acac)<sub>2</sub>/ml im Beschichtungssystem.*

Zeit	Pd im Stripper [%]	Pd im Bodensatz [%]
Nach Strippen	93,7	6,3
2 h	39,7	60,3
6 h	30,2	69,8
24 h	25,4	77,8
144 h	19,0	81,0

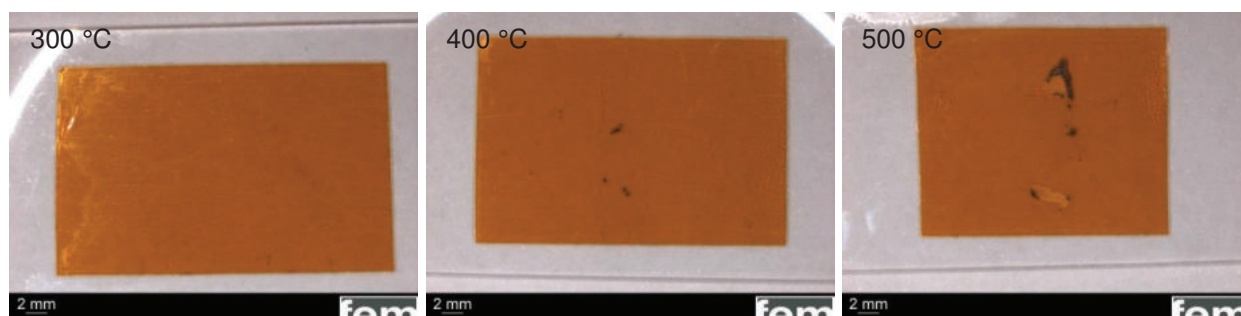
Bereits unmittelbar nach dem Strippen hat sich schon 6 % des Pd-Precursors abgesetzt. Nach zwei Stunden ist der 10-fache Wert, 60 %, sedimentiert. Mit zunehmender Standzeit nimmt die Sedimentationsgeschwindigkeit ab, nach 24 h haben sich insgesamt ca. 75 % und nach 144 h (6 Tage) ca. 80 % abgesetzt. Diesen Trend kann man sehr gut in Abbildung 5.8 beobachten. Je länger die Standzeit, desto stärker ist die Ausbildung des Bodensatzes. Dieser kann durch Dekantieren bzw. Ablassen des Überstands einfach abgetrennt werden. Somit kann ein Großteil des Palladiums wieder zurückgewonnen werden. Allerdings ist es fraglich ob eine 100%ige Rückgewinnung durch Sedimentation möglich ist. Vermutlich findet eine vollständige Absetzung von Pd(acac)<sub>2</sub> nicht statt, da das Bindemittel als Tensid wirken kann und einen Teil des Precursors in Lösung hält. Eventuell könnten hier geeignete Fällungsmittel für Abhilfe sorgen.



*Abbildung 5.8: Ausbildung eines Bodensatzes von Pd(acac)<sub>2</sub> im Stripper in unterschiedlichen Zeitabständen nach dem Strippen.*

### 5.3 Voruntersuchungen zur Laserstrukturierung

Im Hinblick auf die Laserstrukturierung des Beschichtungssystems wurde die Bildung von Pd-Keimen aus den Pd-Precursor bei thermischer Behandlung untersucht. Statt eines Lasers wurden heiße zylindrische Metallstücke (ca. 5 x 20 mm) verwendet. Diese wurden im Muffelofen auf eine bestimmte Temperatur erhitzt und dann mit den beschichteten Substraten kurz in Kontakt gebracht. In Abschnitt 5.1.1 wurde gefunden, dass Pd(acac)<sub>2</sub> prinzipiell bei Temperaturen von über 300 °C vollständig thermisch reduziert wird. Allerdings haben Voruntersuchungen gezeigt, dass aufgrund der kurzen Kontaktdauer, das Metallstück mindestens eine Temperatur von 500 °C haben muss damit eine thermische Reduktion stattfinden kann (siehe Abbildung 5.9). Aus diesem Grund wurden für die folgenden Untersuchungen keine Rigid 10500-Substrate sondern Polyimid-Folien (PI) verwendet.



*Abbildung 5.9: Strukturierung von beschichteten PI-Folien mit einem heißen Metallstück für 5 s bei Variation der Temperatur.*

Zur Untersuchung der Keimbildung wurden beschichtete PI-Substrate (2 mg Pd(acac)<sub>2</sub>/ml) für 10 und 20 s mit einem 500 °C heißen Metallstück strukturiert. Im Anschluss daran wurde das strukturierte Substrat gestrippt und stromlos mit Kupfer metallisiert. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.10 dargestellt. Nach dem Kontakt mit dem heißen Metallstück für 10 s ist der strukturierte Bereich gut erkennbar. Somit muss eine thermische Zersetzung des Pd-Präcursors zu Pd-Keimen stattgefunden haben. Die Keime werden durch den Stripp-Prozess nicht entfernt, was für eine Fixierung der Keime auf der Substratoberfläche durch die thermische Behandlung spricht. An den Rändern des strukturierten Bereichs scheidet sich bei der Metallisierung selektiv Kupfer ab. Somit sind die entstandenen Pd-Keime hinsichtlich stromloser Metallisierung aktiv. Der Grund warum nur die Umrisse des strukturierten Bereichs metallisiert wurden ist unklar, eventuell ist dies auf Unebenheiten im aufgesprühten Polymerfilm zurück zu führen. Wird die Kontaktdauer auf 20 s erhöht ist der thermische Eintrag höher. Der strukturierte Bereich erscheint intensiver, teilweise wurde hier auch Kupfer innerhalb des strukturierten Bereichs abgeschieden.

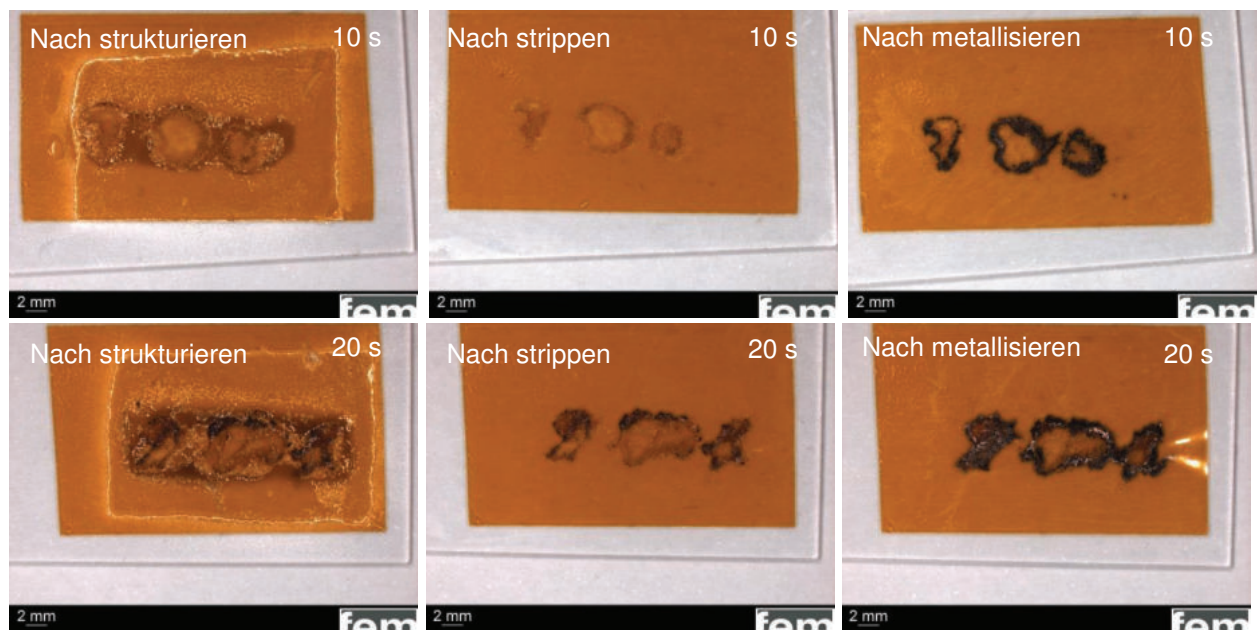


Abbildung 5.10: Beschichtete PI-Folie (2 mg Pd(acac)<sub>2</sub>/ml) strukturiert mit einem 500 °C heißem Metallstück für 10 s (obere Reihe) und 20 s (untere Reihe).

Um die Kupferanlagerung bei der Metallisierung im strukturierten Bereich zu verbessern wurde der Pd-Gehalt, bezogen auf Pd(acac)<sub>2</sub>, im Beschichtungssystem variiert (siehe Abbildung 5.11). Dabei nimmt mit steigendem Pd-Gehalt die Kupferabscheidung zu und der strukturierte Bereich wird besser abgebildet. Ab einer Pd-Konzentration von ca. 7,5 mg/ml wird der strukturierte Bereich fast vollständig metallisiert, teilweise hat sich auch im metallisierten Bereich so viel Kupfer abgeschieden, dass die charakteristische Färbung erkennbar ist. Da bereits bei 2 mg Pd(acac)<sub>2</sub>/ml eine erkennbare Kupferabscheidung auftritt wird diese Konzentration für die weiteren Untersuchungen verwendet, Strukturiert wird bei 500 °C für 15 s.

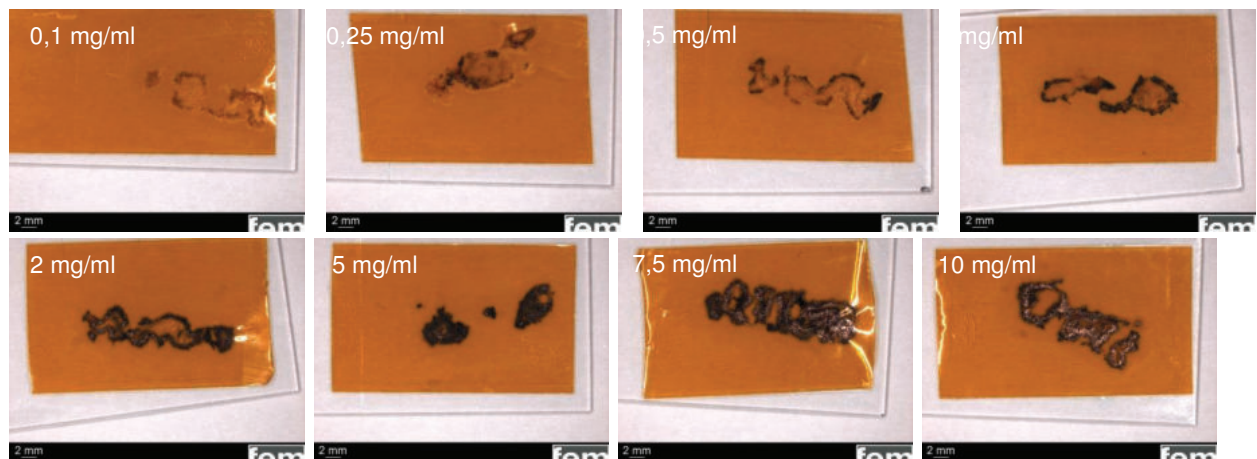


Abbildung 5.11: Variation der Pd-Gehalte bezogen auf Pd(acac)<sub>2</sub> im aufgetragenen Beschichtungssystem nach Trocknung, Strukturierung, Strippen und Metallisierung.

Die Strukturierung von beschichteten Rigid 10500-Substraten wurde untersucht (siehe Abbildung 5.12). Bei Kontakt mit dem heißem Metallstück wurde das Rigid 10500-Substrat dunkel. Da die dunkle Verfärbung auf der Substratoberfläche der Farbe von Kupfer sehr ähnelt, ist eine potentielle Kupferabscheidung rein visuell nicht erkennbar. Mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) konnte aber gezeigt werden, dass sich in dem strukturierten



Bereich Kupfer angelagert hat. Zur besseren Visualisierung des abgeschiedenen Kupfers wurde Nickel stromlos auf die Kupferschicht abgeschieden; zu erkennen an der grauen Färbung im strukturierten Bereich.

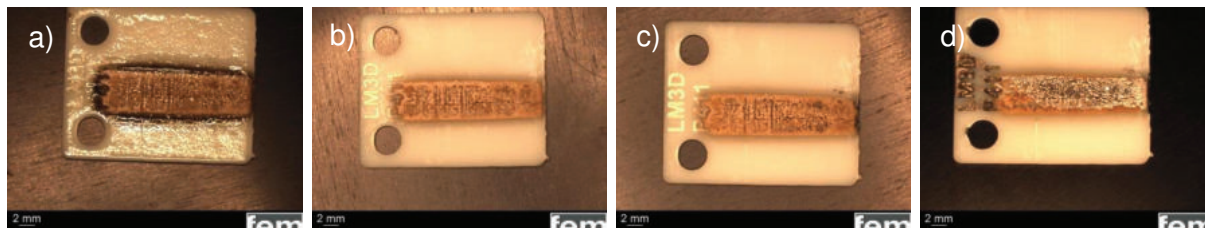


Abbildung 5.12: Beschichtete Rigid 10500-Substrate; a) nach Strukturierung mit einem heißem Draht, b) nach Strippen, c) nach Metallisieren mit Kupfer und d) nach weiterer stromloser Metallisierung mit Nickel, zur besseren Visualisierung des abgeschiedenen Kupfers.

Prinzipiell funktioniert das Konzept von Lösungsansatz B:

- Es wurde ein Pd-Precursor gefunden der sich thermisch leicht zersetzen lässt.
- Ein Pd-haltiges Beschichtungssystem wurde erarbeitet das pneumatisch auf die Rigid 10500-Substrate aufgebracht werden kann.
- Das Beschichtungssystem haftet gut auf den Substraten und kann leicht durch Strippen wieder entfernt werden.
- Ebenso konnte gezeigt werden, dass bei thermischer Behandlung Pd-Keime aus dem Pd-Precursor gebildet werden welche aktiv für die stromlose Metallisierung mit Kupfer sind.

Unklar ist, ob die gewonnen Erkenntnisse direkt auf eine Strukturierung mittels Laser übertragbar sind. Hahn-Schickard wurde das erarbeitete Beschichtungssystem mit einer Konzentration von 2 mg Pd(acac)<sub>2</sub>/ml zur weiteren Untersuchung zur Verfügung gestellt.

### 5.3.1 Optimierung der Laserstrukturierung mit Farbstoffen

Die unzureichende Strukturierung könnte auf eine schwache Einkopplung der Laserstrahlung in das Beschichtungssystem zurückzuführen sein. Die Folge davon wäre ein unzureichender thermischer Eintrag. Daher wurde zunächst mittels UV-VIS-Spektroskopie das Absorptionsverhalten des Beschichtungssystems untersucht (siehe Abbildung 5.13).

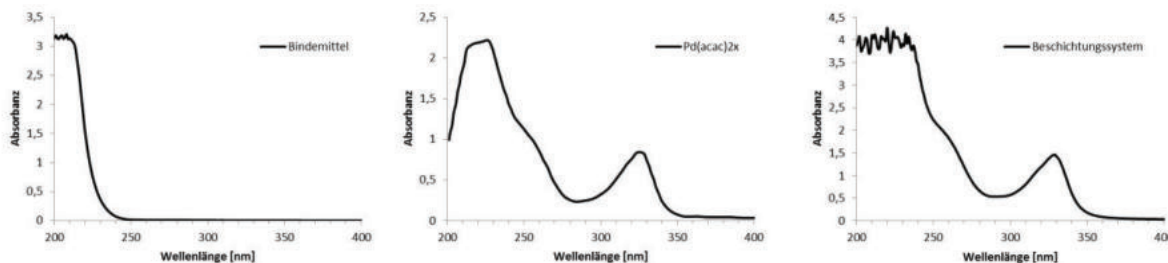


Abbildung 5.13: UV-VIS-Spektren von Pd(acac)<sub>2</sub>, Bindemittel und Beschichtungssystem (Kombination aus Pd(acac)<sub>2</sub> und Bindemittel).

Das Beschichtungssystem besteht nach Verdampfung der Lösemittel aus dem Bindemittel und dem Pd-Precursor. Das Beschichtungssystem absorbiert insgesamt im UV-Bereich, wobei das

Polymer ausschließlich im UV-C und Pd(acac)<sub>2</sub> über den gesamten Bereich das UV-Licht absorbiert. Bei Hahn-Schickard sind im Wesentlichen 3 unterschiedliche Laser im Einsatz; UV-Laser (355 nm), PS-Laser (532 nm) und IR-Laser (1064 nm). Bezogen auf die vorhandenen Laser wäre nur bei dem UV-Laser eine geringe Kopplung zu erwarten. Ausgehend von der ermittelten Absorption tritt bei PS- und IR-Laser vermutlich keine nennenswerte Einkopplung ein. Zur Verbesserung der Einkopplung sollen Farbstoffe, die bei den entsprechenden Wellenlängen der Laser absorbieren, eingesetzt werden.

### 5.3.1.1 Findung von geeigneten Farbstoffen

Neben den optischen Eigenschaften spielt die chemische Stabilität der Farbstoffe eine große Rolle. Analog zu Abschnitt 5.1 müssen die Farbstoffe oxidationsstabil gegenüber den Pd<sup>2+</sup>-Ionen sein. Hinzu kommt eine Löslichkeit im Beschichtungssystem. Für den UV-Laser eignen sich prinzipiell „UV-A-Blocker“ sowie UV-Fluoreszenz-Farbstoffe aus der Biochemie. In Anbetracht des Farbkreises kommen für den PS-Laser hauptsächlich rote sowie lilafarbene Farbstoffe in Frage. Farbstoffe die im nahen IR-Bereich absorbieren sind häufig vollständig konjugierte langkettige Moleküle. Diese sind in der Regel sehr oxidationsempfindlich und weisen im Allgemeinen nur eine geringe Löslichkeit in organischen Lösemitteln auf. Aus diesem Grund wurde für den IR-Laser kein Farbstoff ausgewählt. Nach Löslichkeitstests und einem Test bezüglich der Oxidationsstabilität wurden für den UV-Laser Avobenzon (AB) und 8-Anilinonaphthalin-1-sulfonsäure (ANS), sowie für den PS-Laser Methylviolett (MV), Solvent Red 160 (SR160) und Solvent Black 27 (SB27) ausgewählt. In Abbildung 5.14 sind die UV-VIS-Spektren der Farbstoffe dargestellt. Die beiden UV-Farbstoffe absorbieren im gesamten UV-Bereich und decken somit die Wellenlänge des UV-Lasers gut ab. Auch beim PS-Laser liegt die Absorption der ausgewählten Farbstoffe im Bereich des Lasers. Im Fall von SR160 entspricht das Absorptionsmaximum genau der Wellenlänge des Lasers.

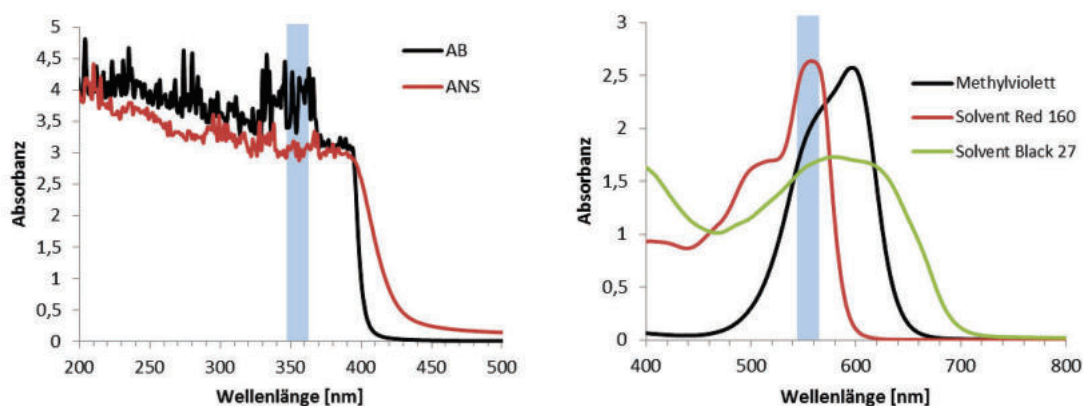


Abbildung 5.14: UV-VIS-Spektren der ausgewählten Farbstoffe für den UV- und PS-Laser. Die jeweilige Wellenlänge der Laser ist blau markiert.

### 5.3.1.2 Strippen von eingefärbten Beschichtungssystemen

Das Beschichtungssystem wurde mit den ermittelten Farbstoffen eingefärbt (je 2 mg/ml). Die eingefärbten Beschichtungssysteme wurden auf Rigid 10500-Substrate aufgesprüht, getrocknet und anschließend gestrippt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.15 dargestellt. Mit dem in Abschnitt 5.2 ermittelten Stripp-Verfahren, strippen in Wasser und Acetonlösung, konnte das mit UV-Farbstoffen angefarbte Beschichtungssystem vollständig von der Substratoberfläche entfernt werden. Dies wurde mit einer UV-Lampe überprüft. Im Gegensatz dazu wurden die mit PS-Laser-Farbstoff angefarbten Beschichtungen nur teilweise vom Substrat entfernt. Vor allem

die blaue Färbung von MV ist noch sehr gut zu erkennen. Es wird vermutet, dass die Farbstoffe eine sehr hohe Affinität zum Substrat haben. Daher wurden noch weitere Stripp-Durchgänge vorgenommen. Nach Strippen in 1%iger P3-Neutracare-Lösung und 50%iger Isopropanollösung (jeweils 15 min) ist SR160 und SB27 fast vollständig entfernt worden, MV hingegen verbleibt auf der Substratoberfläche. In weiteren Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass ein zweistufiger Stripp-Prozess, je 30 min in demin. Wasser und 50%iger Isopropanol-Lösung, rein visuell zu einem vergleichbaren Ergebnis wie der vierstufige Prozess führt. MV konnte auch bei dem optimierten zweistufigen Stripp-Prozess nicht vollständig entfernt werden. Im weiteren Verlauf wird der gefundene zweistufige Prozess zum Strippen der mit Farbstoff versetzten Beschichtungssysteme angewandt.



Abbildung 5.15: Mit Farbstoffen eingefärbte beschichtete Rigid 10500-Substrate nach Aufsprühen und Trocknung (1. Reihe), nach Strippen in Wasser für 15 min (2. Reihe), nach Strippen in 20%iger Aceton-Lösung für 15 min (3. Reihe), nach Strippen in 1%iger P3-Neutracare-Lösung für 15 min (4. Reihe) und nach Strippen in 50%iger Isopropanollösung für 15 min (5. Reihe).

### 5.3.1.3 Strukturieren und Metallisieren von eingefärbten Beschichtungssystemen

Nach Optimierung des Stripp-Prozesses wurden die mit Farbstoff versetzten Beschichtungssysteme hinsichtlich Strukturierung und Metallisierung untersucht. Die beschichteten Substrate wurden mit den in Abschnitt 5.3 ermittelten Parametern strukturiert. Wie in den vorangegangenen Abschnitten erfolgte zur besseren Visualisierung des Kupfers eine stromlose Metallisierung mit Nickel. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.16 dargestellt.

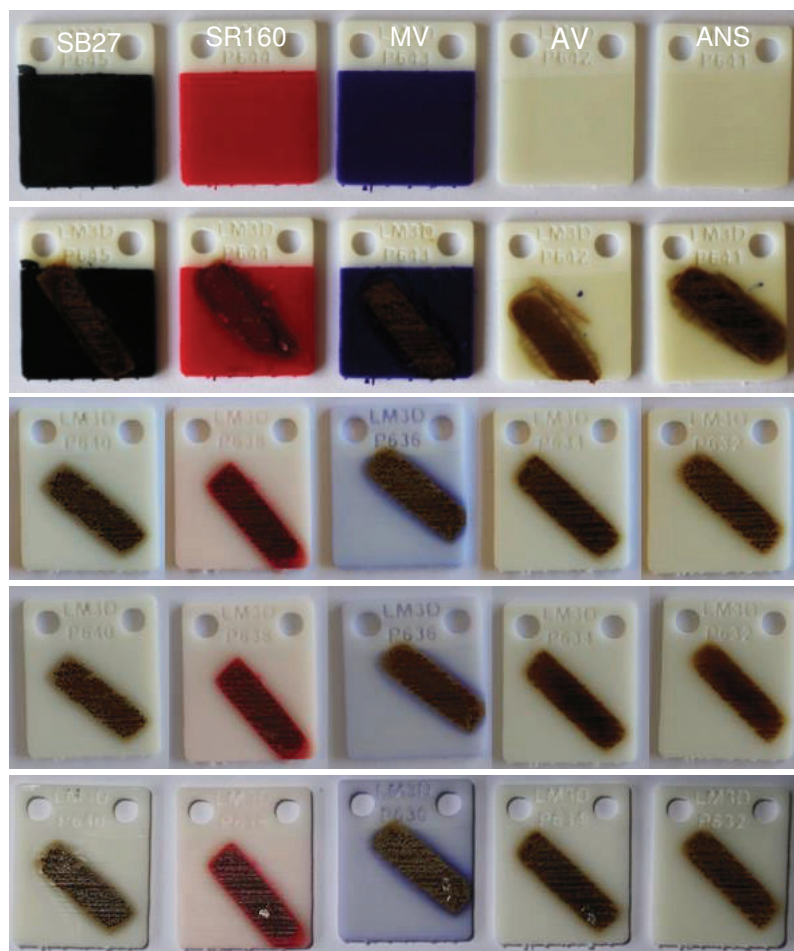


Abbildung 5.16: Mit Farbstoffen eingefärbte beschichtete Rigid 10500-Substrate nach Aufsprühen und Trocknung (1. Reihe), nach Strukturierung mit einem heißem Metallstück (2. Reihe), nach Strippen für 30 min in Wasser und 50%iger Isopropanollösung (3. Reihe), nach Metallisierung mit Kupfer (4. Reihe) und nach Metallisierung mit Nickel (5. Reihe).

Wie schon im Abschnitt 5.3.1.2 festgestellt wurde, wird MV beim Strippen nicht vollständig von dem Rigid 10500-Substrat entfernt, ein Restgehalt an Farbstoff bleibt auf der Oberfläche zurück. Vermutlich weist der Farbstoff eine sehr hohe Affinität zum Substratmaterial auf. SB27 und SR160 konnten vollständig von der Oberfläche gestrippt werden. Bei allen PS-Laser-Farbstoffen konnte rein visuell nach der Metallisierung mit Kupfer keine Abscheidung ausgemacht werden. Mittels RFA wurde aber bei allen 3 Substraten Kupfer nachgewiesen, zu erkennen an der Nickelabscheidung. Allerdings bleibt bei SB27 der rote Farbstoff im strukturierten Bereich zurück. Es scheint so, als ob der Farbstoff beim Strukturieren eingebrannt wurde. Im Fall der UV-Farbstoffe ist nach der Nickelabscheidung nur bei ANS marginal die charakteristische Färbung des Metalls zu erkennen, bei AB bleibt die Färbung aus. Dies bedeutet, dass so gut wie kein Kupfer abgeschieden wurde, die RFA-Untersuchungen bestätigen dies. Der Grund für die ausbleibende Metallisierung ist unklar.

#### **5.3.1.4 Lichtecktheit der Farbstoffe**

Bezüglich einer Laserstrukturierung ist die Lichtecktheit von großer Bedeutung. Einige Farbstoffe neigen dazu bei Einwirkung von (Sonnen)Licht zu verblassen. Die Folge wäre eine verminderte Absorption von Licht und dadurch ein geringerer thermischer Eintrag in das Beschichtungssystem. Für die Untersuchung wurden die Farbstoffe für den PS-Laser auf Objektträger aufgetropft und eine Woche bei Tageslicht gelagert. Darüber hinaus wurden

entsprechende Referenzsubstrate unter Ausschluss von Licht bei 4 °C gelagert. Die Beurteilung der Lichtechtheit erfolgte über einen Vergleich der UV-VIS-Spektren (siehe Abbildung 5.17).

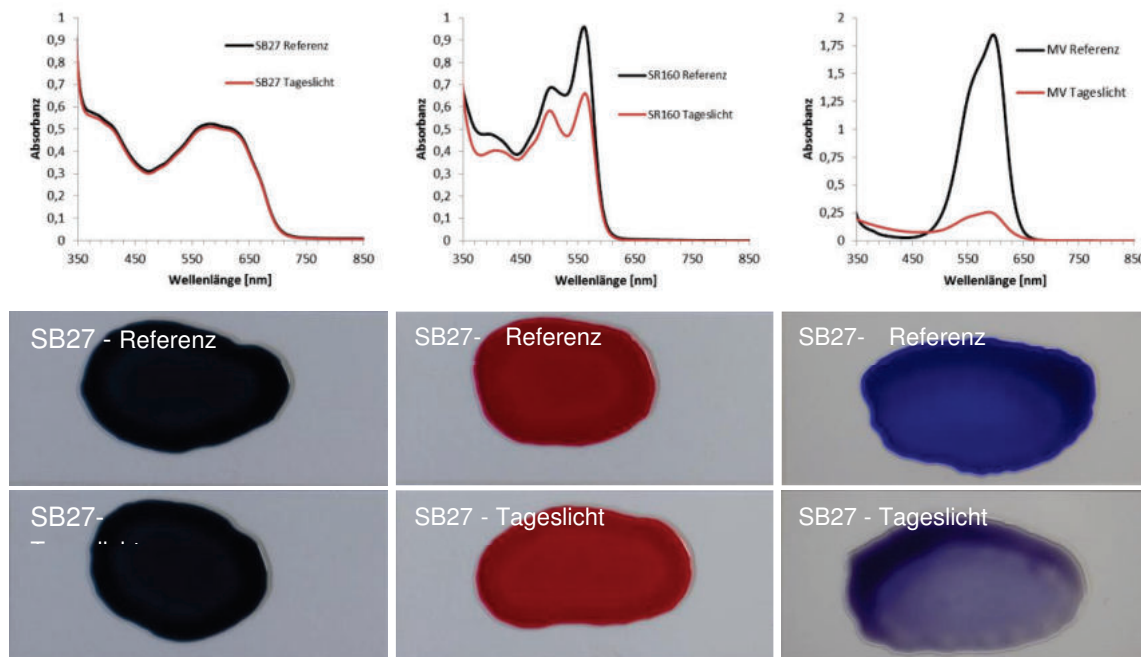


Abbildung 5.17: UV-VIS-Spektren der PS-Laser-Farbstoffe gelagert bei Tageslicht und unter Ausschluss von Licht (1. Reihe). PS-Laser-Farbstoffe gelagert unter Ausschluss von Licht (2. Reihe). PS-Laser-Farbstoffe gelagert bei Tageslicht (3. Reihe).

Ein Vergleich der Referenzsubstrate mit den belichteten Farbstoffen zeigt, dass SB27 lichtecht ist. Es kommt zu keiner Abschwächung der Absorption. Bei SR160 kann eine leichte Abnahme der Absorption ausgemacht werden. Im visuellen Vergleich der aufgetropften Proben ist aber kein Unterschied in der Farbintensität zu erkennen. Eine sehr starke Abnahme der Lichtabsorption liegt bei MV vor, der Farbstoff hat über 75 % seiner Farbintensität verloren. Dies spiegelt sich auch klar in den Aufnahmen wieder.

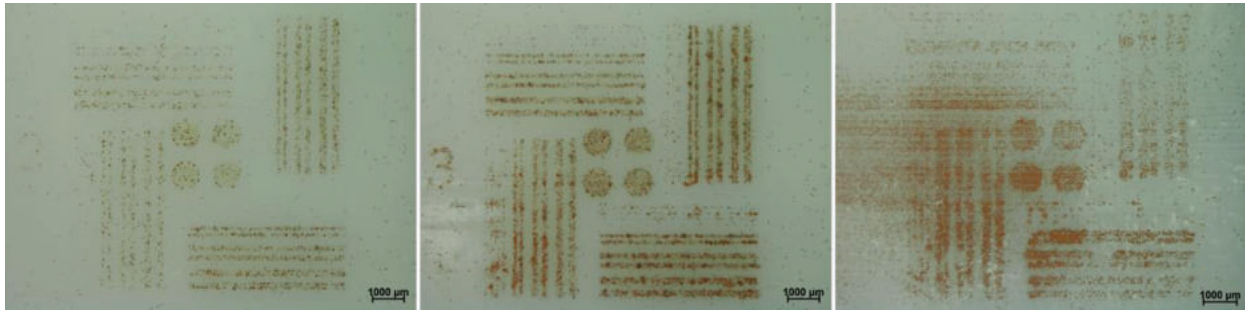
### 5.3.1.5 Zusage von Farbstoffen und Pd-Precursor an Hahn-Schickard

Bei der Metallisierung der eingefärbten Beschichtungssysteme erfolgte nur bei den PS-Laser-Farbstoffen eine Kupferabscheidung. Daher eignen sich prinzipiell nur diese Farbstoffe zur Verbesserung der Laserstrukturierung. In Anbetracht des schlechten Stripp-Verhaltens und des starken Ausblässens, scheidet MV als Farbstoff aus. Für eine weitere Untersuchung zur Optimierung der Laserstrukturierung wurden Hahn-Schickard daher SB27 (und SR160) zugesandt.

## 5.4 Laserstrukturierungs- und Metallisierungsprozess auf Substraten mit bindemittelhaltigem Aktivatorsystem

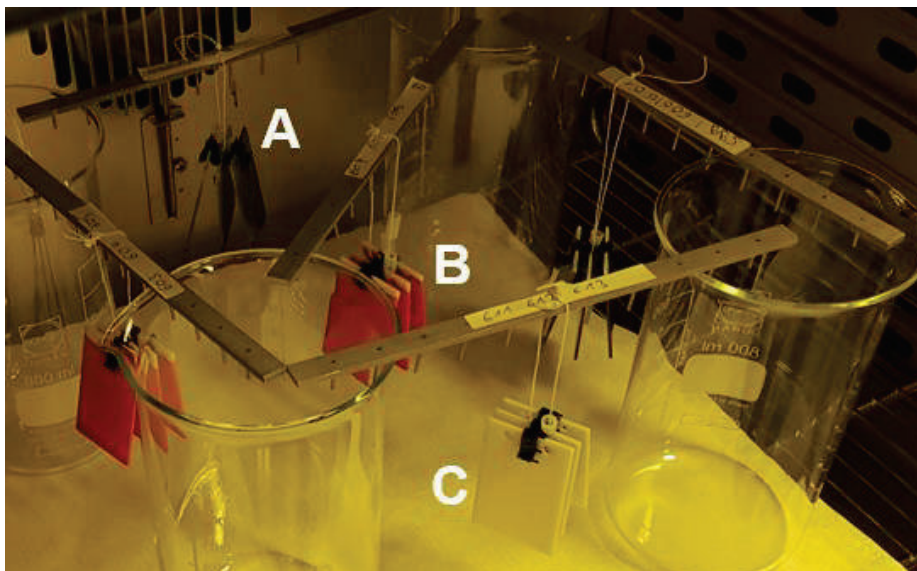
Zu Beginn wurden mit dem bindemittelhaltigen Aktivatorsystem Versuche zum automatisierten Auftrag (Conformal Coater) auf ebene Substratoberflächen aus PLASTCure Rigid 10500 durchgeführt. Dabei wurde ein Sprühaufsatz verwendet. Anschließend wurden die Proben mindestens 4 Stunden bei 35 °C getrocknet. Die beschichteten Substrate wurden in einer Parameterstudie mit einem nanosekunden-gepulsten Infrarotlaser und einem pikosekunden-gepulsten grünen Laser strukturiert (vgl. Tabelle 5.2). Anschließend wurde das Aktivatorsystem von den unstrukturierten Bereichen der Substrate entfernt und ein außenstromlos

nasschemischer Metallisierungsprozess durchgeführt. Die ersten Versuchsergebnisse zeigen zum Teil eine mangelhafte Metallisierung der strukturierten Flächen, zum Teil aber auch starke Fremdabscheidungen (Abbildung 5.18). Es hat den Anschein, dass entweder ein Einkoppeln der Laserstrahlung in das Aktivatorsystem nicht in ausreichendem Maße stattfindet, oder das bindemittelhaltige System durch die Einwirkung der Laserstrahlung schlagartig verdampft und dabei die Aktivator-Partikel entfernt werden.



*Abbildung 5.18: Gemäß Lösungsweg B mit unterschiedlichen Laserparametern prozessierte Proben.*

Um das Einkoppeln der Laserstrahlung zu verbessern wurde in einer zweiten Versuchsreihe das bindemittelhaltige Aktivatorsystem mit ausgewählten Pigmenten (Solvent Red 160 und Solvent Black 27) versetzt und über einen Tauchprozess auf Substrate appliziert (vgl. Abbildung 5.19). Da die Pigmente im grünen Spektralbereich absorbieren wurde die Parameterstudie nur mit dem grünen ps-Laser durchgeführt. Obwohl durch die Laserstrukturierung eine starke Ablation erfolgte, was auf ein deutliches Einkoppeln der Laserstrahlung in die Substratoberfläche hindeutet, konnte keine homogene Metallschicht abgeschieden werden. Dabei wurde bereits eine beginnende Fremdmetallisierung beobachtet (vgl. Abbildung 5.20).



*Abbildung 5.19: Tauchbelackte Substrate während des Trocknungsvorgangs – A: Mit Pigment Solvent Black 27, B: Mit Pigment Solvent Red 160, C: ohne Pigment*

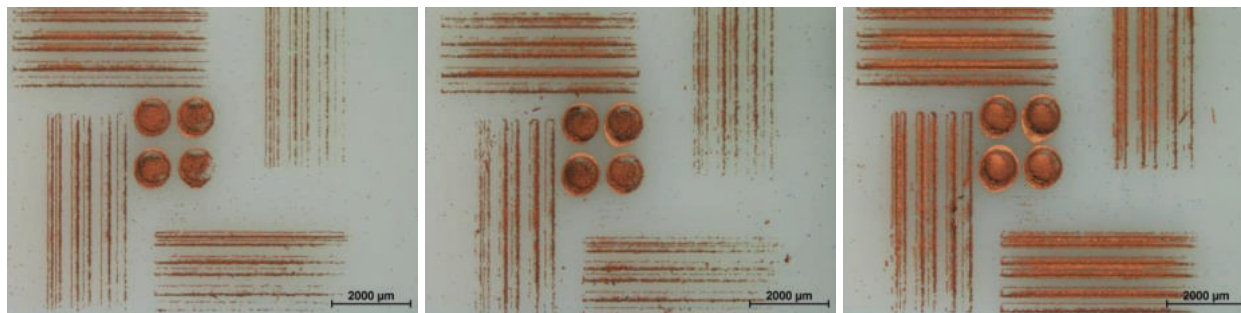


Abbildung 5.20: Gemäß Lösungsweg B und bindemittelhaltigem pigmentierten Aktivatorsystem mit unterschiedlichen Laserparametern prozessierte Proben.

Tabelle 5.2: Für Lösungsansatz B verwendete Laserparameter.

Strahlquelle	Geschwindigkeit v in µm/s	Längspitch LP in µm	Querpitch QP in µm	Frequenz f in Hz	Leistung P in W	Energie Q in µJ
ns IR	1000	10	10	100	1	10
	1000	10	10	100	2	20
	1000	10	10	100	3	30
	1000	10	10	100	4	40
	1000	10	10	100	5	50
	1000	10	10	100	6	60
	1000	10	10	100	7	70
	1000	10	10	100	8	80
	1000	10	10	100	9	90
	1000	10	10	100	10	100
	1000	10	10	100	11	110
	1000	10	10	100	12	120
	1000	10	10	100	13	130
	1000	10	10	100	14	140
	1000	10	10	100	15	150
	1000	10	10	100	16	160
	2500	20	20	125	2	16
	2500	20	20	125	3	24
	2500	20	20	125	5	40
	2500	20	20	125	7	56
2500	20	20	125	9	72	
2500	20	20	125	11	88	
2500	20	20	125	12	96	
2500	20	20	125	13	104	
2500	20	20	125	14	112	
2500	20	20	125	15	120	
2500	20	20	125	16	128	
ps 532 nm	500	2,5	5	200	2	10
	500	2,5	5	200	2,15	10,8
	500	2,5	5	200	2,3	11,5
	500	2,5	5	200	2,4	12
	500	2,5	5	200	2,5	12,5
	500	2,5	5	200	2,6	13
	500	2,5	5	200	2,7	13,5
	500	2,5	5	200	2,9	14,5
	500	2,5	5	200	3,3	16,5

## 6 Laserstrukturierung und selektive Metallisierung durch Lösungsansatz C: Selektive Aktivierung durch Lack-Maskierung

Da Lösungsansatz A aufgrund fehlender Rauheitsunterschiede nicht zum Ziel geführt hat und die Ergebnisse des fem zu Lösungsansatz B mit den Laseranlagen bei Hahn-Schickard nicht reproduzierbar waren, wurde ein Prozess erarbeitet, bei dem im ersten Schritt ein Lack ohne Aktivator auf das Substrat aufgebracht wird. Anschließend erfolgt eine Laserstrukturierung, wobei der Lack selektiv entfernt wird. Der Lack auf den unstrukturierten Bereichen dient während der Aktivierung mit einem Aktivator aus Lösungsansatz A als Maskierung und wird vor der Metallisierung wieder vollständig von dem Substrat entfernt. Dadurch ist nur auf den laserstrukturierten Bereichen Aktivator vorhanden, um eine selektive nasschemische Metallisierung zu ermöglichen.

Zunächst wurden Plattensubstrate aus PLASTCure Rigid 10500 hergestellt. Vor der Lackbeschichtung mittels Tauchen wurden die Substrate standardmäßig mit Isopropanol gereinigt und mit Kalilauge geätzt. Die Trocknung des Lackes erfolgte im Konvektionsofen. Anschließend erfolgte ein Parameterscreening mit einem pikosekunden-gepulsten, grünen Laser. Die Aktivierungs- und Metallisierungsparameter wurden aus Lösungsansatz A übernommen. Der Lack wird danach mittels nasschemischem Tauchprozess entfernt. Die Ergebnisse des ersten Versuchs sind in Abbildung 6.1 dargestellt. Man kann eine selektive und homogene Metallisierung der strukturierten Bereiche bei gleichzeitig geringer Fremdabscheidung erkennen.

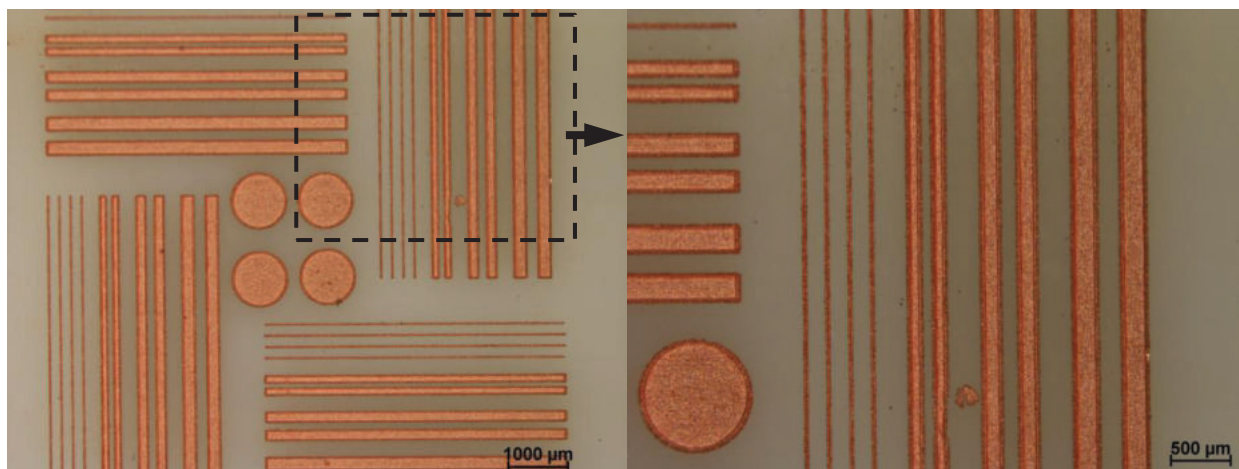


Abbildung 6.1: mit Lösungsansatz C prozessierte Plattensubstrate aus PLASTCure Rigid 10500 .

Dieser Prozess wurde auch auf vom PBA zur Verfügung gestellten 2D-Substraten ohne weitere Abänderung der Parameter übertragen. Tabelle 6.1 zeigt die Strukturierungsparameter für die untersuchten Werkstoffe.



*Tabelle 6.1: Laserparameter (ps-gepulster Laser 532 nm) für Lösungsansatz C für verschiedene Substrate*

	Geschwindigkeit $v$ in $\mu\text{m/s}$	Längspitch LP in $\mu\text{m}$	Querpitch QP in $\mu\text{m}$	Frequenz $f$ in Hz	Leistung P in W	Energie Q in $\mu\text{J}$
<b>PlastCure Rigid 10500</b>	1000	5	7,5	200	2,4	2,37
<b>AcuraXtreme grau (SLA)</b>	1000	5	7,5	200	2,4	2,37
<b>VeroWhite (PolyJet)</b>	1000	5	7,5	200	2,4	2,37
<b>PA12 grau (MJF)</b>	1000	5	7,5	200	1,6	1,67
<b>PA12 weiß (SLS)</b>	1000	5	7,5	200	1,6	1,67

Um eine qualitative Beurteilung des Prozesses auf den verschiedenen Substratmaterialien durchführen zu können, wurde ein Testlayout u.a. mit einer Interdigitalstruktur sowie kreisförmigen Flächen auf die Plattensubstrate strukturiert. Abbildung 6.2 zeigt eine Auswahl an Mikroskopaufnahmen von metallisierten Substraten. Man erkennt eine gute selektive Metallisierung, teilweise sind die Metallschichten jedoch nicht vollständig homogen. Zur Untersuchung der Haftfestigkeit wurde mit einseitig klebendem Aluminiumklebeband ein Tape-Test durchgeführt. Dabei zeigte sich an keiner Probe ein Ablösen der Metallstruktur.

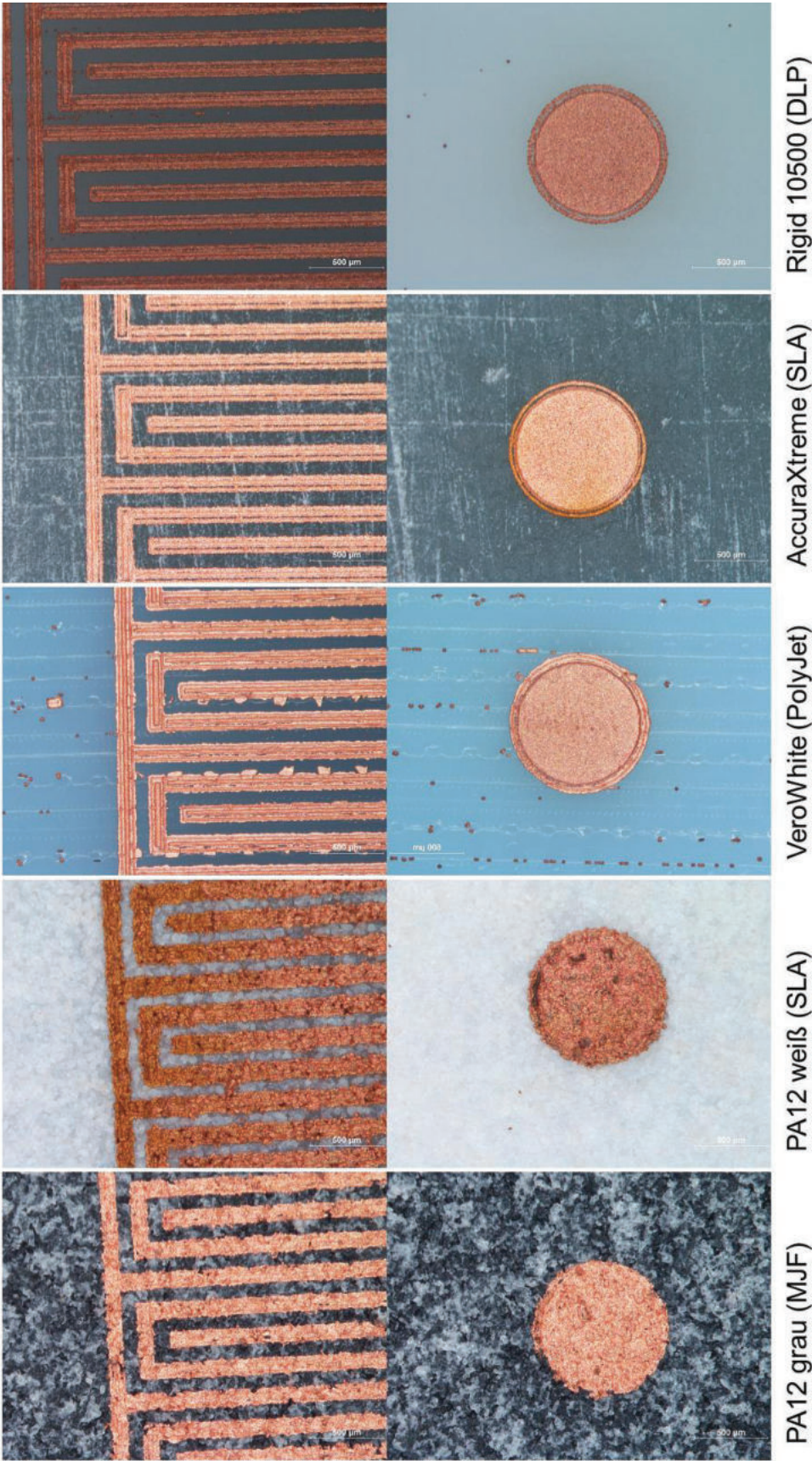


Abbildung 6.2: Mit Lösungsgansatz C prozessierte Plattensubstrate.

## 7 3D-Technologiedemonstrator

Mit dem Lösungsansatz C wurde ein 3D-Technologiedemonstrator aufgebaut (Abbildung 7.1 **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). Auch hier zeigt sich eine hohe Selektivität der Metallabscheidung, es treten jedoch noch teilweise Unregelmäßigkeiten in Form von Unterbrechungen und Übermetallisierung im Bereich aneinanderstoßender Ebenen auf. Um auch auf 3D-Bauteilen optimale Ergebnisse zu erreichen, muss der Belackungsprozess hinsichtlich Kantenabdeckung und Homogenität noch optimiert werden, was aufgrund der Projektlaufzeit jedoch nicht mehr möglich war.

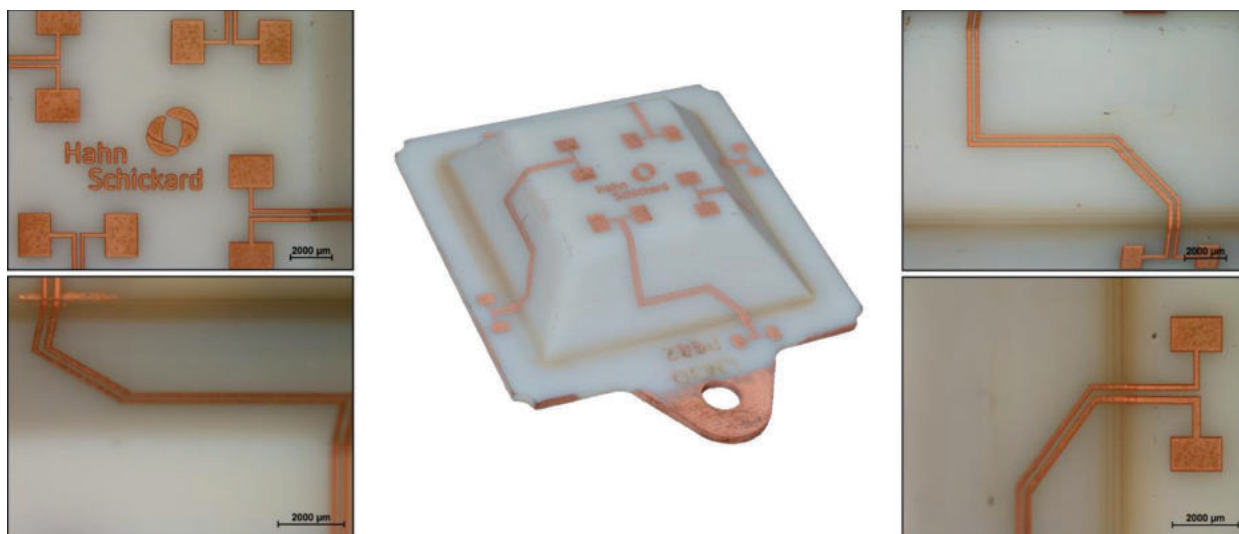


Abbildung 7.1: 3D-Technologiedemonstrator mit Lösungsansatz C.

Die 3D-Technologiedemonstratoren wurden im Hinblick auf elektrische Leitfähigkeit der Leiterbahnen charakterisiert (vgl. Abbildung 7.1). Der Widerstand wurde auf den ca. 25 mm langen Leiterbahnen zu 1-3 Ohm gemessen. Da der Belackungsprozess nicht mehr optimiert werden konnte, wurden zwischen benachbarten Leiterbahnen teilweise noch Kurzschlüsse beobachtet.

## 8 Abschlussbewertung der Ergebnisse

Die im Antrag ausformulierten Arbeitspakete wurden wie beschrieben vollständig bearbeitet. Darüber hinaus wurden während der Projektlaufzeit weitere Ansätze zur selektiven Metallisierung additiv gefertigter Bauteile ermittelt und untersucht.

Die Ergebnisse zeigen, dass eine selektive Metallisierung additiv gefertigter Substrate über eine Laserstrukturierung sowie anschließende Aktivierung und nasschemische Metallabscheidung grundsätzlich möglich ist. Der gezeigte Lösungsansatz C ist zudem weder auf einen speziellen Werkstoff, noch auf ein bestimmtes additives Fertigungsverfahren beschränkt.

## **9 Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen**

Die generative Fertigung individualisierter Produkte erlangt eine immer größere wirtschaftliche Bedeutung. Es besteht ein ständiger Bedarf an leistungsfähigen Technologien z.B. für hochintegrierte vernetzte autonome Sensorsysteme, das Internet der Dinge und Industrie 4.0, also Themenfelder in einem sehr dynamischen Wachstumsmarkt, von dem vor allem heimische Unternehmen und allem voran sehr innovationsfreudige KMU profitieren können. So eröffnen sich durch die Kombination von generativen Verfahren und Verfahren zur Integration von elektrischen Funktionen auf 3D-Kunststoffbauteilen viele Möglichkeiten für neue Produkte aus unterschiedlichen Branchen. Dadurch wird es den KMU ermöglicht sich in neuen, lukrativen Märkten zu positionieren und die Wettbewerbsfähigkeit in den bereits etablierten Bereichen zu steigern.

Zusammengefasst profitieren KMU durch folgende Aspekte des Vorhabens:

- Neuartiges Verfahren für die komplett werkzeuglose Fertigung von funktionalisierten 3D-Kunststoffbauteilen.
- Möglichkeit zur wirtschaftlichen Fertigung von funktionalisierten 3D-Kunststoffbauteilen in geringen Stückzahlen bis zur Losgröße 1.
- Realisierbarkeit von Geometrien funktionalisierter 3D-Kunststoffbauteilen, die mit herkömmlichen Abformverfahren nicht möglich sind.
- Erweiterung der Einsatzmöglichkeiten der generativen Fertigung über das Rapid Prototyping hinaus.
- Erweiterung der Prototypenfertigung um funktionalisierte Prototypen, d.h. weg vom reinen Anschauungsobjekt.
- Verkürzung der Entwicklungszyklen neuartiger Produkte.
- Ermöglichung von funktionalisierten Leichtbauanwendungen.

Insgesamt ist zu erwarten, dass die Forschungsergebnisse zu einer Erweiterung des Produktportfolios und damit auch zur Erweiterung bestehender oder zur Erschließung zusätzlicher Geschäftsfelder abseits der etablierten Bereiche Leiterplatten- und Spritzgießtechnologie beitragen können. Hierfür sind innovationsfreudige, flexible und in Deutschland verwurzelte KMU in besonderem Maße geeignet. Dies spiegelt sich auch im hohen Anteil an KMU im projektbegleitenden Ausschuss wider, deren Vertreter aus unterschiedlichen Industriezweigen, beispielsweise aus dem Bereich generative Fertigung (3D-Labs, Cirp), Lasertechnologie (Edgewave, LPKF), Beschichtungstechnologie (MacDermid Enthone) oder der Softwarebranche bzw. Designtools (Mecadtron) stammen. Anwenderseitig sind Unternehmen aus der Beleuchtungstechnik (Nimbus), Automotive (Bosch) und Automatisierungstechnik (Festo) vertreten. Damit wird praktisch die gesamte Wertschöpfungskette von der Materialherstellung über das Design bis zur Fertigung des funktionalisierten Bauteils abgebildet. Darüber hinaus dokumentiert die Teilnahme der Leiterplattenhersteller Ilfa und SMF&More das Interesse an der Erschließung neuer Geschäftsfelder.

## 10 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

### ▪ Durchgeführte Transfermaßnahmen

	Ziel	Ort/Rahmen	Datum/Zeitraum
<b>Maßnahme A: Projektbegleitender Ausschuss (PA)</b>	Diskussion der Forschungsergebnisse im PA	A1 Vorstellung des Projektes und erster Ergebnisse, Diskussion der geplanten Arbeiten	16.10.2017
		A2 Vorstellung weiterführender Ergebnisse und Diskussion des weiteren Vorgehens	13.02.2019
		A3 Abschlusspräsentation und Diskussion der erzielten Ergebnisse	16.10.2019
<b>Maßnahme B: Mitgliederver- sammlung FEM/HSG</b>	Information der Mitglieder des Vereins für das fem e.V. über das Projekt	B1 Vorstellung des Projektes	16.11.2017
		B2 Vorstellung der erzielten Ergebnisse	22.11.2018

### ▪ Geplante Transfermaßnahmen

	Ziel	Ort/Rahmen	Zeitraum
<b>Maßnahme C: Messen</b>	Multiplikation der Projektergebnisse	C1 z.B. Hannover Messe, Sensor&Test, CompaMed, idTechEX	Abhängig von Status der Corona- Pandemie
<b>Maßnahme D: Konferenzen</b>	Multiplikation der Projektergebnisse	D1 z.B. Rapid.Tech, 3D-Tage	Abhängig von Status der Corona- Pandemie
<b>Maßnahme E: Fachzeitschrift</b>	Multiplikation der Projektergebnisse und Information von potenziellen Industriepartnern außerhalb des PA	E1 Veröffentlichungen in Journalen wie Additive Manufacturing, Rapid Prototyping Journal	IV. Quartal 2020
<b>Maßnahme F: Publikation im Internet</b>	Bereitstellung des Abschlussberichtes zur Nutzbarmachung der Ergebnisse für interessierte KMU	F1 Bereitstellung des Abschlussberichtes auf der Internetpräsenz der HSG	III. Quartal 2020
<b>Maßnahme G: Jahresberichte</b>	Publikation der Forschungsergebnisse in den Jahresberichten der beteiligten Forschungsstellen	G1 Zusammenfassung der Forschungsergebnisse im Jahresbericht der HSG und FEM	I. Quartal 2021
<b>Maßnahme H: Akademische Lehre</b>	Übernahme der Ergebnisse in die akademische Lehre der Universität Stuttgart	H1 Lehrveranstaltungen Uni Stuttgart	WS 2020

## **Einschätzung zur Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzepts**

Aufgrund von Verzögerungen im Projektablauf wurden nur 3 von 4 PA-Sitzungen durchgeführt. Die Teilnehmenden Unternehmen haben jedoch wie geplant bis zum Schluss des Projektes aktiv die Ergebnisse mitgestaltet.

Aufgrund der aktuellen Pandemielage werden die Projektergebnisse vorläufig weder auf Messen, noch auf Konferenzen dargestellt werden (Maßnahmen C und D). Es ist jedoch vorgesehen, Demonstratoren in den ständigen Fundus für Messen mit auf zu nehmen, so dass mit der Lockerung der Vorschriften diese mit entsprechendem Verzug gezeigt werden können. Eine Veröffentlichung der Ergebnisse in einer wiss. Fachzeitschrift (Maßnahme E) und auf der Homepage (Maßnahme F) sind in Arbeit. Für die Übernahme der Ergebnisse in die Lehre an der Uni Stuttgart müssen zunächst noch weitergehende Untersuchungen durchgeführt werden.

Hahn-Schickard hat für die Erforschung der Prozesse zur Erzeugung dreidimensionaler Schaltungsträger inzwischen einen hohen Bekanntheitsgrad und steht in konstantem Austausch mit den entsprechenden KMU. Darüber hinaus erreichen wir über unsere Homepage erfahrungsgemäß kontinuierlich weitere interessierte Unternehmen. Da zu den Projektergebnissen intern mögliche Folgeprojekte diskutiert werden und diese z.B. auch über das ZIM-Programm laufen würden, ist ein Transfer der Projektergebnisse zu KMU mittelfristig sichergestellt.

## **11 Verwendung der Zuwendung**

### **Durchführende Forschungseinrichtungen**

Forschungseinrichtung 1 (federführend):

Hahn-Schickard, Stuttgart

Allmandring 9b  
70569 Stuttgart

Leiter der Forschungseinrichtung: Prof. Dr.-Ing. André Zimmermann  
Projektleiter: Tobias Vieten / Sascha Weser

Forschungseinrichtung 2:

Forschungsinstitut Edelmetalle + Metallchemie (fem)

Katharinenstraße 17  
73525 Schwäbisch Gmünd

Leiter der Forschungseinrichtung: Dr. Andreas Zielonka  
Projektleiter: Dr. Birger Freisinger

## **Personaleinsatz**

Forschungseinrichtung 1:

Wissenschaftlich-technisches Personal:	23 Personenmonate
Technisches Fachpersonal:	11,2 Personenmonate

Forschungseinrichtung 2:

Wissenschaftlich-technisches Personal:	24,75 Personenmonate
Technisches Fachpersonal:	10,75 Personenmonate

## **Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit**

Die im aktuellen Projektplan sowie in der Auflistung der durchgeführten Arbeiten dargestellten Forschungsergebnisse waren für die Erreichung der Forschungsziele notwendig und angemessen.

## **12 Danksagung**

Das IGF-Vorhaben Nr. 19555 N der Forschungsvereinigung Hahn-Schickard Gesellschaft für angewandte Forschung e. V. wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Für diese Förderung sei gedankt. Dem projektbegleitenden Ausschuss sei für die Unterstützung und die wertvollen Hinweise und Anregungen im Rahmen der PBA-Sitzungen gedankt.

## **13 Literatur**

<sup>i</sup> C.C. Yang et al., Journal of The Electrochemical Society, 2006, 153;J27

<sup>ii</sup> J.-W. Lee et. al, Korean Journal of Materials Research,2019, 29,23

<sup>iii</sup> Sicherheitsdatenblatt PLASTCure Rigid 10500

<sup>iv</sup> M. Adlim et al., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004, 212, 141

<sup>v</sup> DE10024239C1, Verfahren zum galvanotechnischen Behandeln von Werkstücken mit einer Palladiumkolloidlösung, 2001

<sup>vi</sup> B. Müller et al., Lackformulierung und Lackrezeptur, 2005, Vincentz Network

<sup>vii</sup> <https://www.boerse.de/rohstoffe/Palladium/XC0009665529>, letzte Aktualisierung 10.06.2020