

Schlussbericht vom 14.12.2023

zu IGF-Vorhaben Nr. 21424 N

Thema

Inkjet-Druck von Pd-Keimen als Aktivator für die außenstromlose Metallisierung zur voll additiven Herstellung von Leiterbahnstrukturen (Karamell)

Berichtszeitraum

01.01.2021 – 30.06.23

Forschungsvereinigung

Forschungsvereinigung Edelmetalle + Metallchemie

Forschungseinrichtung(en)

fem Forschungsinstitut

Hahn-Schickard, Stuttgart

Inhaltsverzeichnis

Thema.....	1
Berichtszeitraum.....	1
Forschungsvereinigung	1
Forschungseinrichtung(en).....	1
1 Zusammenfassung.....	4
2 Einleitung und Zielsetzung	5
3 Ergebnisse der Arbeitspakete	6
3.1 AP1: Detail-Konzeption sowie Auswahl und Bereitstellung von Kunststoffsubstraten Pd-Keimherstellung	6
3.2 AP2: Charakterisierung der Adhäsion von Polyvinylpyrrolidon	6
3.2.1 Haftfestigkeit von PVP-Filmen.....	6
3.3 AP3: Optimierung der Partikelgröße von PVP-stabilisierten Pd-Keimen.....	7
3.3.1 Pd-PVP-Keime für Tintensysteme EG0, HG0 und TP0	7
3.4 AP4: Erarbeitung von Aktivator tinten aus PVP-stabilisierten Pd-Keim-Dispersionen	9
3.4.1 Tintenformulierungen EG0, HG0 und TP0.....	9
3.4.2 Tintenformulierungen EG1, HG1 und TP1.....	9
3.4.3 Tintenformulierungen EG2, EG2-1 und EG2-1H.....	10
3.4.4 UV-Vernetzbare Tintenformulierungen (UVBP)	12
3.4.5 Optimierung der UVBP-Tintenformulierungen	14
3.5 AP5: Untersuchungen zum Inkjet-Druck der polaren Aktivator tinten.....	17
3.6 AP6: Untersuchungen zur außenstromlosen Metallisierung der Inkjet-gedruckten polaren Aktivator tinten	22
3.7 AP7 bis AP10: Erarbeitung, Drucken und Metallisierung unpolarer Tintensysteme	27
3.7.1 Herstellung unpolarer Pd-Keime	27
3.7.2 Herstellung UV-vernetzbarer Tintenformulierungen (UVGW)	28
3.7.3 Untersuchungen zum Inkjet-Druck der unpolaren Aktivator tinten	31
3.7.4 Untersuchungen zur außenstromlosen Metallisierung der Inkjet-gedruckten unpolaren Aktivator tinten.....	33
3.8 AP11: Aufbau und Charakterisierung Technologiedemonstrator	36
4 Gegenüberstellung	39
5 Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen	40
6 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft	41
7 Verwendung der Zuwendung	43

8 Danksagung 44

1 Zusammenfassung

Im Forschungsvorhaben „Karamell“ wurde eine Prozesskette zur Erzeugung von Leiter- und Sensorstrukturen durch die Kombination von Inkjet-Druck und außenstromloser Metallisierung entwickelt. Dabei wurden polare und unpolare Tintensysteme entwickelt, um sowohl polare als auch unpolare Substrate zu bedrucken und zu metallisieren. Diese Prozesskette ermöglicht eine kostengünstige Metallisierung auf zahlreichen Substraten, inklusive temperatursensiblen und transparenten Thermoplasten.

Für die polaren Tintensysteme wurden PVP-stabilisierte Pd-Keime erfolgreich hergestellt. Diese entsprachen hinsichtlich der Partikelgröße und der Aktivität im stromlosen Kupferbad kommerziellen Pd-Aktivatoren. Es wurden Tintenformulierungen auf Basis von Ethylenglycol, Hexylenglycol und Terpeneol entwickelt, wobei die auf Ethylenglycol basierenden Tinten besonders vielversprechend waren. Eine gleichmäßige Verteilung der Pd-Keime in den gedruckten Strukturen, und damit eine homogene Metallisierung mit Kupfer, wurde durch sequentielles Drucken im Schachbrettmuster, separates Drucken der Kontaktpads, Variation des Tropfenabstands sowie Plasmavorbehandlungen erreicht. Die Haftfestigkeit der Metallisierung wurde durch die Integration eines UV-vernetzbares Polymers in die Tinte und anschließender UV-Behandlung verbessert. Die Qualität der Metallisierung hing einerseits von der Pd-Keimkonzentration, welche durch die Anzahl der gedruckten Schichten variiert wurde, und andererseits vom Elektrolyten und den jeweiligen Reaktionsparametern ab. Mit Pd/Au wurde erfolgreich eine homogene und haftfeste Edelmetallschicht auf den gedruckten Strukturen abgeschieden.

Im Bereich der medizinischen Analysesysteme werden oft reine Edelmetallelektroden ohne organische Bestandteile benötigt, da diese die Funktion beeinträchtigen können. Daher wurde als Technologiedemonstrator ein Mikrofluidikchip erfolgreich bedruckt und selektiv mit Pd/Au-Elektroden metallisiert. Die erzielten Ergebnisse sind sehr vielversprechend für Anwendungen in der Medizintechnik, wie z.B. der Point-of-Care-Diagnostik.

Als Basis für unpolare Tintenformulierungen wurde ein kommerzielles 2K-System aus Monomeren/Vernetzern und Initiatoren verwendet. Die PVP-stabilisierten Keime konnten in die unpolare Tintenformulierung eingebracht werden. Für die Metallisierung der gedruckten und vernetzten Strukturen war eine Verdünnung des Tintensystems mit einem geeigneten Lösungsmittel erforderlich. Durch eine Substratvorbehandlung und Variation des Tropfenabstands konnten die unpolaren Tintenformulierungen erfolgreich verdruckt werden. Eine Erhöhung der Pd-Keimkonzentration in den Tintensystemen führte zur Abscheidung einer leitfähigen und gut haftenden Kupferschicht auf COC.

2 Einleitung und Zielsetzung

Technologien für die selektive Metallisierung von Bauteilen aus unterschiedlichen Substratmaterialien wie Kunststoffen, Verbundwerkstoffen oder Keramiken sind die Grundvoraussetzung für Schaltungsträger aller Art. Die meistverbreitete Herstellung von Schaltungsträgern beschränkt sich auf subtraktive Verfahren. Lithographie- und ätzbasierte Herstellungsprozesse sind zwar weit etabliert, es sind aber lange, ressourcenaufwändige Prozessketten bis zur fertigen Leiterplatte notwendig. Alternative Prozessrouten bilden beispielsweise die Drucktechnik oder die Laserdirektstrukturierung von gefüllten Thermoplasten.

Mittlerweile ist zwar eine ganze Reihe an unterschiedlichen Thermoplasten für die MID-Technik, insbesondere für die Laserdirektstrukturierung verfügbar, allerdings sind z.B. transparente Thermoplaste und industrierelevante Hochleistungsthermoplaste wie z.B. PPS (Polyphenylensulfid) mit dieser Technologie nicht selektiv metallisierbar. Funktionalisierte transparente Thermoplaste sind beispielsweise für Anwendungen im Bereich Beleuchtung, beheizte Kunststoffverglasungen sowie Point of Care Diagnostik oder bei der Impedanzmessung adhärenter Zellen (Electric Cell-Substrate Impedance Sensing ECIS) interessant.

Zum Drucken der Leiterbahnstrukturen kommen meist hochgefüllte Metalltinten zum Einsatz. Obwohl der Herstellungsprozess der Leiterbahnen durch das Drucken vereinfacht wird, ist der Einsatz von Metalltinten mit einigen Nachteilen verbunden. Zu diesen können schwierige Druckbarkeit, geringe elektrische Leitfähigkeiten, geringe Schichtdicken, schlechte Lötbarkeit und hohe Kosten zählen.

Wünschenswert wäre daher ein Verfahren, das die Vorteile des digitalen Funktionsdrucks mit denen eines voll additiven Metallisierungsverfahrens verbindet. Dazu könnte der für die außenstromlose Metallisierung notwendige Aktivator mittels Drucktechnik definiert aufgebracht werden, so dass die Metallisierung nur auf den bedruckten Bereichen erfolgt. Damit sollen Leiterbahnstrukturen auf Kunststoffsubstraten voll additiv aufgebaut werden, welche Strukturhöhen von mehreren Mikrometern mit höherer Stromtragfähigkeit und guter Lötbarkeit aufweisen.

Um diese Ziele zu erreichen, werden im Projekt „Karamell“ Aktivator-tinten entwickelt, die wenige Nanometer große Keime beinhalten und eine gute Druckbarkeit aufweisen. Anschließend werden die gedruckten Strukturen getrocknet und außenstromlos metallisiert. Mit dieser Prozesskette, die in Abbildung 1 dargestellt ist, wird eine selektive und kostengünstige Metallisierung auf zahlreichen Substraten ermöglicht.



Abbildung 1 Karamell-Prozess: Erzeugung von Leiterbahnen durch ein kombiniertes Verfahren von Inkjet-Druck und außenstromloser Metallisierung.

3 Ergebnisse der Arbeitspakete

Die Entwicklung der polaren Tintenformulierungen erfolgte am fem, die Untersuchungen zur Druck- und Metallisierbarkeit wurden bei Hahn-Schickard durchgeführt. Die Durchführung dieser Arbeiten fand in einer engen und synergetischen Zusammenarbeit statt. Der regelmäßige und intensive Wissensaustausch zwischen beiden Forschungseinrichtungen ermöglichte die kontinuierliche Weiterentwicklung der Tintensysteme sowie eine stetige Optimierung der Druck- und Metallisierungsprozesse. Die Bearbeitung der Arbeitspakete 4 bis 6 verlief dabei weitgehend simultan. Für die Entwicklung der unpolaren Tintensysteme wurden auf die gewonnenen Erkenntnisse aus der Arbeit mit den polaren Tinten zurückgegriffen. Die Arbeitspakete 7 bis 10 wurden zusammengeführt, um Synergien zu nutzen. Die Erarbeitung der Tintenformulierungen, sowie die Optimierung der Drucktests und der Metallisierung wurden wieder in enger Zusammenarbeit von beiden Forschungsstellen zeitgleich durchgeführt.

3.1 AP1: Detail-Konzeption sowie Auswahl und Bereitstellung von Kunststoffsubstraten Pd-Keimherstellung

Von beiden Forschungsstellen wurden detaillierte Versuchspläne ausgearbeitet, auf die in den nächsten Kapiteln jeweils näher eingegangen wird. Bei der Wahl der zu bedruckenden thermoplastischen Materialien lag der Fokus auf transparenten Substraten. In Abstimmung mit dem projektbegleitenden Ausschuss wurden als polare Substrate Polyethylenterephthalat (PET), Polycarbonat (PC), Polyimid (PI) sowie FR-4 ausgewählt. Hinzu kam Cycloolefin-Copolymer (COC) als unpolares Substrat.

3.2 AP2: Charakterisierung der Adhäsion von Polyvinylpyrrolidon

3.2.1 Haftfestigkeit von PVP-Filmen

Für eine gute Haftung der späteren Metallisierung ist es notwendig, dass die mit Polyvinylpyrrolidon (PVP) stabilisierten Pd-Keime eine hohe Affinität zu den ausgewählten Substraten aufweisen. Zu diesem Zweck wurde ein PVP-Film nasschemisch auf die ausgewählten Substrate aufgebracht. Die Adhäsion wurde mittels Gitterschnitttest bestimmt. Zusätzlich wurden Glas und Polyethylen (PE) als sehr polare bzw. unpolare Substrate in die Untersuchung mit einbezogen. Zur besseren Einordnung der Polarität wurde zusätzlich der Kontaktwinkel von Wasser auf den Substraten bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2 dargestellt.

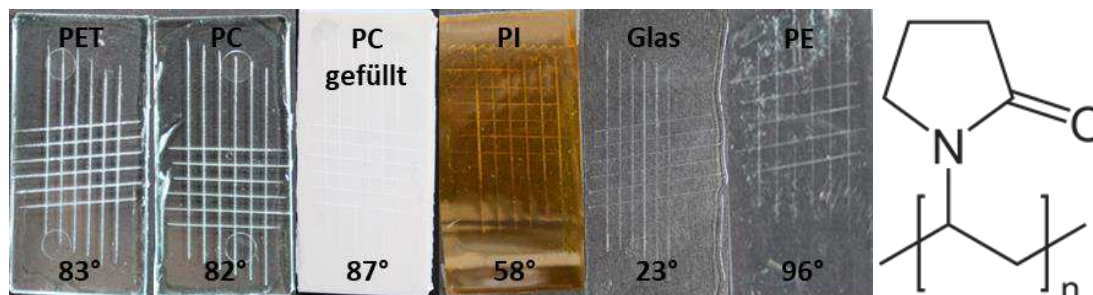


Abbildung 2: Gitterschnittprüfung und Kontaktwinkel von PVP-Filmen auf den ausgewählten Substraten, Strukturformel von PVP.

PVP besitzt aufgrund der polaren Seitenkette (Lactamgruppe) und der unpolaren Polymerkette einen amphiphilen Charakter. Dadurch ist die Affinität und damit auch die Haftung sowohl auf sehr polaren Substraten wie Glas als auch auf weniger polaren Materialien sehr gut. Lediglich auf PE, das im Vergleich zu den anderen Substraten deutlich unpolarer ist, ist die Haftfestigkeit geringer.

3.3 AP3: Optimierung der Partikelgröße von PVP-stabilisierten Pd-Keimen

Für die in AP4 zu entwickelnden Tintenformulierungen wurden drei potentielle Lösemittel Ethylenglycol (EG), Hexylenglycol (HG) und Terpeneol (TP) ausgewählt, welche unter anderem auch in kommerziellen Inkjet-Tintensystemen eingesetzt werden. Für die Tintensysteme EG0, EG1, HG0, HG1, TP0 und TP1 wurden die PVP-stabilisierten Pd-Keime direkt in den drei genannten Lösemitteln hergestellt. Für die Tintensysteme EG2, EG2-1 und EG2-H1 sowie für die UV-vernetzbaaren Tintensysteme (UVBP) wurden die Keime zunächst in Glycolether hergestellt und dann der jeweiligen Tintenformulierung zugegeben (vgl. 3.4.3.2).

Alle Pd-Keime wurden nasschemisch über das Botten-up-Verfahren hergestellt (siehe. Abbildung 3). Bei diesem Verfahren wurde ein Pd-Precursor in Gegenwart des Stabilisators PVP in einem Lösungsmittel gelöst. Es wurde PVP mit einem Molekulargewicht von 8.000 g/mol verwendet. Die Lösung wurde durch Zugabe eines geeigneten Reduktionsmittels reduziert, dabei bildeten sich die Pd-Keime aus. Art und Konzentration des Precursors und Reduktionsmittel, die PVP-Konzentration, als auch der pH-Wert, Temperatur, sowie Art und Reihenfolge der jeweiligen Zugabe wurden variiert. Als Reduktionsmittel dienten Borhydride, Borankomplexe, Aldehyde, Hydrazin und Ascorbinsäure, als Precursor Pd-Chlorkomplexe, Pd-Acetat und Pd(acac)₂.

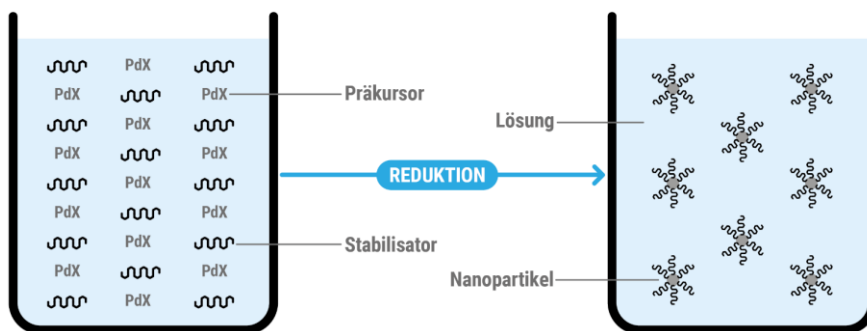


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Nanopartikelsynthese über das Bottom-up-Verfahren.

3.3.1 Pd-PVP-Keime für Tintensysteme EG0, HG0 und TP0

Mit allen drei Lösemitteln konnten Pd-Keime < 6 nm hergestellt werden. Die Größe der Keime ist mit kommerziellen Pd/Sn-Aktivatoren vergleichbar. Der Pd-Gehalt in den jeweiligen Lösungen betrug 500 ppm. Aufgrund der geringen Pd-Konzentration war eine Bestimmung der

Partikelgröße mittels dynamischer Lichtstreuung nicht möglich, daher erfolgte diese durch Ausmessen der Partikel in den STEM-Aufnahmen (siehe Abbildung 4).

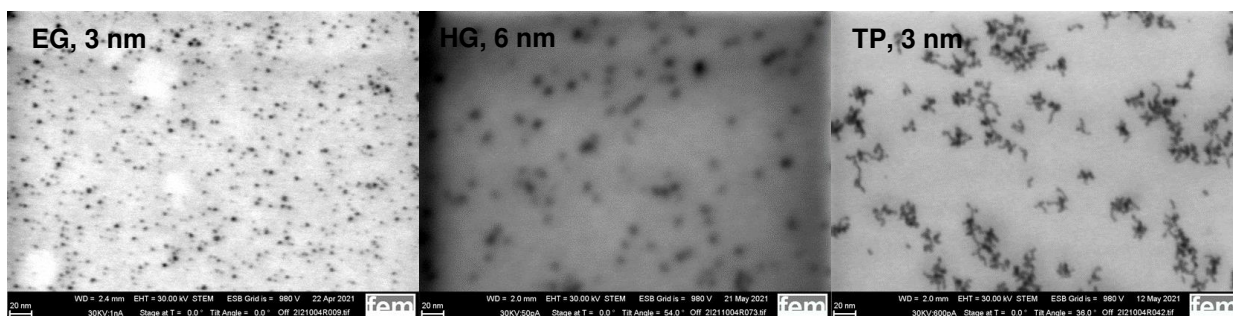
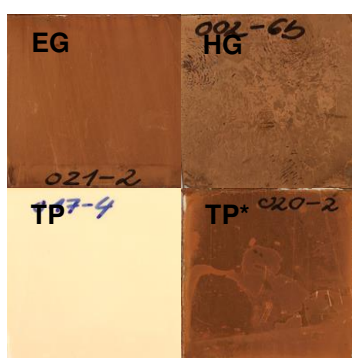


Abbildung 4: STEM-Aufnahmen von Pd-PVP-Keimen hergestellt in EG, HG und TP.

Die Aktivität der hergestellten Pd-Keime wurde analog zur klassischen stromlosen Metallisierung durch Aktivierung und Metallisierung von Chromschwefelsäure-behandelten ABS-Substraten untersucht. Zur Aktivierung wurden die drei Pd-Keimlösungen mit dem jeweiligen Lösungsmittel auf 50 ppm verdünnt. Anschließend wurde eine stromlose Metallisierung mit Kupfer durchgeführt. Die Menge der angelagerten Pd-Keime und stromlos abgeschiedenen Kupfers wurden mittels ICP-OES bestimmt (siehe Abbildung 5). Um die Ergebnisse besser einordnen zu können, erfolgte zusätzlich eine Aktivierung mit einem kommerziellen Aktivator (Neoganth 834, Atotech). Bei den in EG und HG hergestellten Pd-Keimen fand eine Metallisierung statt. Das bedeutet, dass die Pd-Keime trotz der PVP-Hülle um die Partikel (vgl. Abbildung 3) einen Metallisierungsprozess starten können. Das Verhältnis von abgeschiedenem Pd zu abgeschiedenem Cu ist bei EG etwas besser als bei HG. Bei der TP-basierten Pd-Keimlösung fand trotz Anlagerung von Pd-Keimen keine Metallisierung statt. Dies ist möglicherweise auf die geringe Wasserlöslichkeit von Terpeneol zurückzuführen. Wird anstelle von Terpeneol Glycoether (wasserlöslich) zur Verdünnung der Pd-Keimlösung verwendet (TP*), erfolgt eine Metallisierung. Der Vergleich mit Neoganth 834 zeigt, dass die erzeugten Keime eine ähnliche Aktivität aufweisen.



Lösemittel/ Aktivator	Menge Pd [µg/cm ²]	Menge Cu [µg/cm ²]	Verhältnis Cu/Pd
EG	1,3	124	95
HG	3,5	158	45
TP	1,1	-	-
TP*	1,4	102	72
Neoganth	2,0	138	69

Abbildung 5: Links: ABS-Substrate aktiviert mit verdünnten Pd-Keimlösungen. TP*: Pd-Keime in TP wurden mit Glycoether verdünnt. Rechts: Menge an angelagertem Pd und stromlos abgeschiedenen Cu, sowie das Cu/Pd-Verhältnis. Neoganth 834 wurde ebenfalls auf 50 ppm verdünnt.

3.4 AP4: Erarbeitung von Aktivator-tinten aus PVP-stabilisierten Pd-Keim-Dispersionen

3.4.1 Tintenformulierungen EG0, HG0 und TP0

Die Tintenformulierungen EG0, HG0 und TP0 entsprechen den in 3.3.1 hergestellten Pd-Keimlösungen. Die Tinten wurden Hahn-Schickard für weitere Untersuchungen zugesandt.

3.4.2 Tintenformulierungen EG1, HG1 und TP1

3.4.2.1 Zusatz von Quellmitteln

Um die Haftung der Pd-Keime und der Metallisierung auf den ausgewählten Substraten zu verbessern, wurden Quellmittel in die Tinten EG-, HG0 und TP0 eingearbeitet werden. Durch die Quellung wird die Substratoberfläche aufgeraut, wodurch eine verbesserte Haftfestigkeit erzielt werden soll. Dazu wurden geeignete Lösemittel ausgewählt, welche die Substrate anquellen sollen. Das Quellverhalten wurde über die Rauigkeit (Rz) vor und nach dem Quellvorgang bestimmt (siehe Abbildung 6). Die FR4-Substrate quellen in den meisten Lösemitteln. Die Quellung ist insgesamt deutlich stärker ausgeprägt als bei den anderen Substraten. PC quillt vor allem bei Verwendung von 2,5-Hexandion und 2,4-Pentadion, PET quillt in den Lösemitteln nur minimal, PI quillt praktisch nicht. Bei 2,5-Hexandion und 2,4-Pentadion ergaben weitere Untersuchungen, dass die Lösemittel die Substrate nicht nur anquellen, sondern auflösen. Für die Einarbeitung in die Tinten wurden daher 1-Methyl-2-pyrrolidon (MP) und 2-Phenoxyethanol (PO) verwendet. Mit Ausnahme von PI zeigen die beiden Lösemittel auf den restlichen Substraten ein mäßiges bis gutes Quellverhalten. Neben den in Abbildung 6 aufgeführten Lösemitteln wurde auch das Quellverhalten der Tintenlösemittel Ethylenglycol, Hexylenglycol und Terpeneol untersucht. Alle 3 Lösungsmittel quellen die Substrate nicht an.

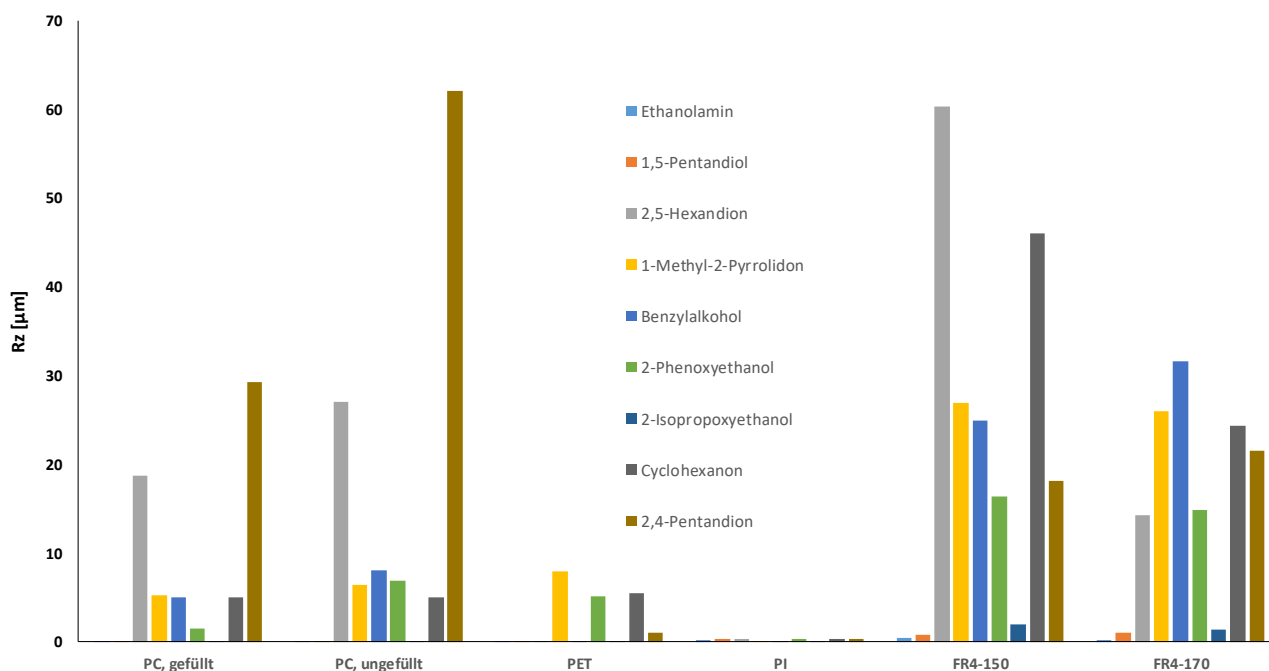


Abbildung 6: Aufrauhung der ausgewählten Substrate durch Quellung in unterschiedlichen Lösemitteln.

3.4.2.2 Viskositätsuntersuchungen / Zusammensetzungen von EG1, HG1 und TP1

Damit die erarbeiteten Tinten gut verdruckt werden können, müssen sie eine bestimmte Viskosität, Oberflächenspannung und Dichte aufweisen (vgl. 3.5). Durch die Einarbeitung von Quellmitteln in die Tinten soll vor allem die Viskosität optimiert werden. Um während der Tintenentwicklung eine schnelle und einfache Abschätzung der Viskosität vornehmen zu können, wurden die Durchflusszeiten durch eine 1 ml-Spritze mit Kanüle (0,9 mm x 70 mm) bei 25 °C herangezogen. Hinsichtlich einer guten Druckbarkeit diente als Referenz eine kommerzielle Silbertinte auf Ethylenglycol-Basis (Sicrys I30EG-1, PV Nano cell). Die Ergebnisse sind in

Abbildung 7 dargestellt. Die Referenztinte hat eine Durchlaufzeit von 152 s. Die Viskosität von EG0 ist etwas niedriger. HG0 und insbesondere TP0 sind deutlich viskoser. Mit MP und PE liegen ein niedrigviskoses und ein höher viskoses Lösemittel vor. Durch Zugabe von MP und PO wurde die Viskosität von EG0, HG0 und TP0 an die der Referenztinte angeglichen. Es wurde eine Durchlaufzeit von 150 s angestrebt. Für die optimierten Tintenformulierungen wurde folgende Zusammensetzung gefunden: EG1 (10% PE), HG1 (10% MP), TP1 (15% MP). Die Formulierungen wurden Hahn-Schickard für weitere Untersuchungen zugesandt.

Probe	Durchlaufzeit [s]
I30EG-1	154
EG0	130
HG0	261
TP0	433
MP	8
PE	141

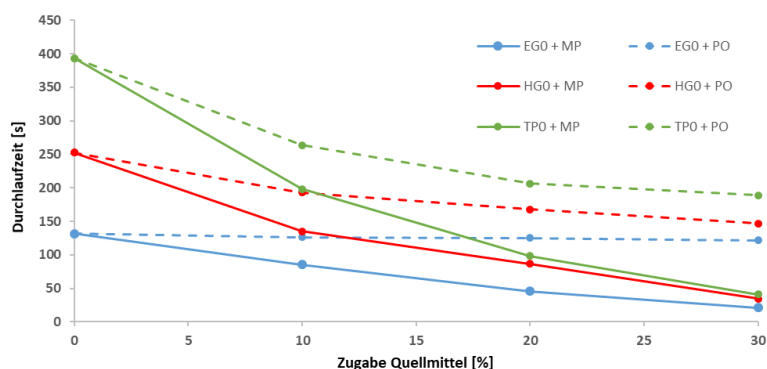


Abbildung 7: Links: Durchlaufzeiten der einzelnen Tinten und Lösemittel bei 25 °C. Rechts: Optimierung der Viskosität von EG0, HG0 und TP0 durch Zugabe von MP und PO.

3.4.3 Tintenformulierungen EG2, EG2-1 und EG2-1H

3.4.3.1 Einsatz von Additiven als Haftvermittler und Primer

Alternativ zur Aufrauung der Substratoberfläche wird eine Verbesserung der Haftfestigkeit durch spezielle Additive angestrebt. Hierfür eignen sich Materialien, die sowohl eine hohe Affinität zu den Substratmaterialien als auch eine hohe Affinität zu den Pd-Keimen und der Metallisierung aufweisen. Diese Eigenschaft trifft vor allem auf Polymere mit N- und O-haltigen Gruppen zu. Damit die Polymere im stromlosen Metallisierungsbad nicht vom Substrat abgelöst werden, müssen sie zusätzlich eine gewisse Wasserbeständigkeit aufweisen. Abhängig von der Löslichkeit der Polymere im Tintenlösungsmittel, hauptsächlich Ethylenglycol, gibt es zwei verschiedene Ansätze. Ist das Polymer im Tintenlösungsmittel löslich, kann es in die Tintenformulierung eingearbeitet werden (Haftvermittler). Ist das Polymer im Tintenlösungsmittel unlöslich, kann es vor dem Druckprozess auf dem Substrat aufgebracht werden (Primer). Es wurden zahlreiche geeignete Polymere und Copolymere evaluiert und für ihre Eignung als Haftvermittler und Primer geprüft.

Polymere die als Haftvermittler fungieren können wurden EG0 (1 %) zugegeben. Mit den Polymeren die als Primer verwendet werden können, wurde eine 1%ige Ethylenglycol-Lösung hergestellt. Beide Lösungen wurden mittels Spincoating auf PET-Substrate aufgebracht. Auf die Primerschicht wurde noch EG0, ebenfalls über Spincoating, aufgeschleudert. Anschließend erfolgte die Metallisierung im stromlosen Cu-Bad. Als Referenz diente die reine EG0-Tinte ohne Haftvermittler. Eine Auswahl der metallisierten PET-Substrate ist in Abbildung 8 dargestellt. Während des Spincoating-Prozesses fand teilweise keine homogene Filmbildung statt, so dass die Additive nicht gleichmäßig über die gesamte Substratoberfläche verteilt wurden. Sowohl bei den Haftvermittlern als auch bei den Primern erfolgte eine Metallisierung im stromlosen Bad. Die Metallisierung der reinen EG0-Tinte, aufgebracht mittels Spincoating, war nicht haftfest. Bei den Haftvermittlern zeigten im Gitterschnitt nur Poly(4-vinylpyridin) (P4VP) und Poly(2-ethyl-2-oxazoline) eine ausreichende Haftung. Die Kupferschichten auf den Primern waren nicht haftfest. Für die Untersuchungen im Inkjet-Druck wurde P4VP in eine Tintenformulierung eingearbeitet (vgl. 3.4.3.3).

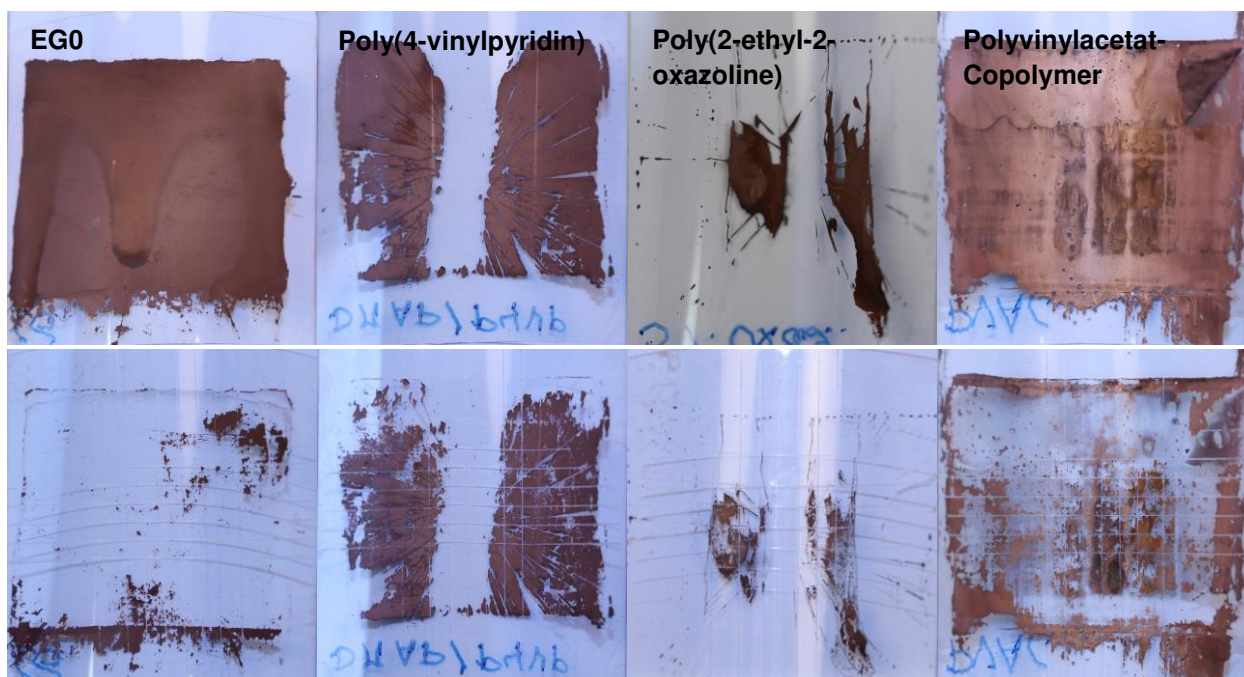


Abbildung 8: Metallisierte EG0-Tinte mit Haftvermittler oder Primer auf PET. Oben: Nach Metallisierung; Unten: Nach Gitterschnitt und Tape-Test.

3.4.3.2 Pd-Keimherstellung in Glycolether

Um die Tintenformulierung im Hinblick auf den Einsatz von Additiven oder die Substitution von Lösemitteln flexibler zu gestalten, wurden die Pd-Keime nicht mehr direkt in der Tinte bzw. im Tintenlösemittel hergestellt. Stattdessen wurde zunächst eine konzentrierte Pd-Keimlösung (> 500 ppm) in Glycolether hergestellt. Diese wurde dann in bestehende Formulierungen eingearbeitet. Auf diese Weise können die Tintenformulierungen einfacher und schneller an die gestellten Anforderungen angepasst werden. Durch Variation der in 3.3 genannten Parameter wurden konzentrierte Pd-Keimlösungen mit 2500 und 5000 ppm hergestellt. Die STEM-Aufnahmen der Pd-Keime mit den ermittelten Partikelgrößen sind in Abbildung 9 dargestellt. Die Aktivität der Pd-Keime ist mit den in 3.3.1 hergestellten Keimen vergleichbar.

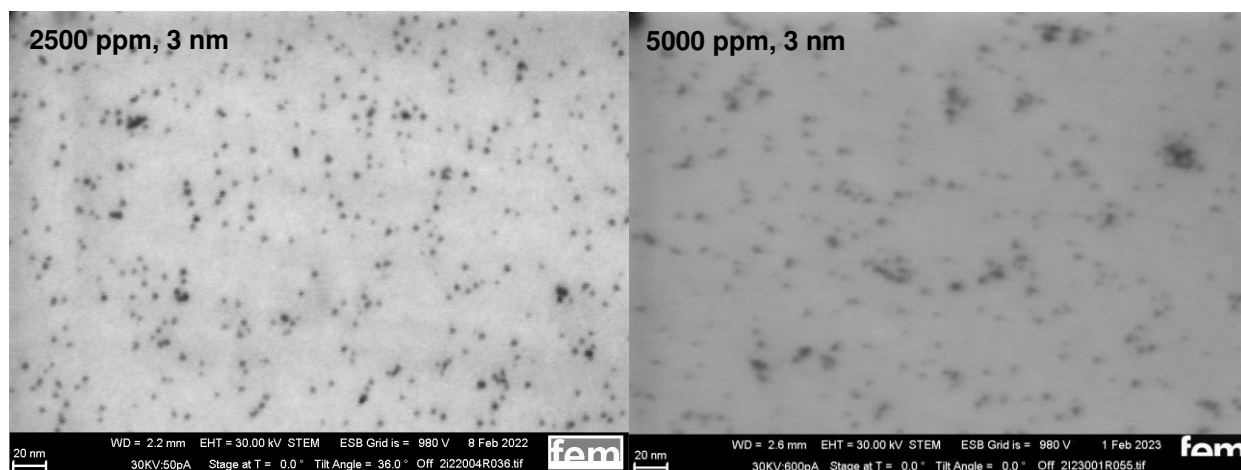


Abbildung 9: STEM-Aufnahmen von PVP-Pd-Keimen hergestellt in Glycolether mit unterschiedlichem Pd-Gehalt.

3.4.3.3 Zusammensetzungen von EG2, EG2-1 und EG2-1H

Für die Formulierung Ethylenglycol-basierter Tinten mit einem Pd-Gehalt von 500 ppm wurde Ethylenglycol mit den in 3.4.3.2 hergestellten Pd-Keimen (2500 ppm) im Verhältnis 80:20 gemischt. Der Formulierung wurde PV4P als Haftvermittler zugegeben. Bei der Untersuchung der Haftvermittler und Primer in 3.4.3.1 erfolgte im stromlosen Cu-Bad häufig keine Metallisierung der mittels Spincoating aufgetragenen Schichten. Die Anwesenheit von 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) verbesserte das Ansprungsverhalten der Pd-Keime. Aus diesem Grund wurde neben P4PV zusätzlich DMAP in die Formulierungen eingearbeitet. Die Zusammensetzung der einzelnen Tintenformulierungen, welche Hahn-Schickard für weitere Untersuchungen zugesandt wurden sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 1: Prozentuale Zusammensetzung der Tintenformulierungen EG2, EG2-1 und EG2-1H mit den entsprechenden Durchlaufzeiten.

Tinte	Ethylenglycol [%]	Pd-Keime (2500 ppm) [%]	Additive	Durchlaufzeit [s]
EG2	80	20	-	127
EG2-1	80	20	DMAP (1 %)	125
EG2-1H	80	20	DMAP (1 %) + P4PV (1 %)	136

3.4.4 UV-Vernetzbare Tintenformulierungen (UVBP)

3.4.4.1 Einsatz von UV-Vernetzer

Zur Erhöhung der Haftfestigkeit wurde in die Tintenformulierungen zusätzliches PVP gegeben. PVP soll hier nicht als Stabilisator dienen, sondern als Haftvermittler fungieren, indem die PVP-Ketten nach dem Druck- und Trocknungsprozess vernetzt werden. Die Vernetzung wird mit Hilfe von UV-Strahlung und einem geeigneten Initiator erreicht. Durch die entstehende PVP-Matrix werden die Pd-Keime und das Substrat miteinander verbunden. Der Vernetzungsprozess ist in Abbildung 10 schematisch dargestellt. Der Initiator erzeugt unter Einwirkung von UV-Strahlung Radikale innerhalb der PVP-Struktur. Durch die Rekombination zweier PVP-Radikale wird eine chemische Bindung zwischen den Ketten ausgebildet. Es entsteht eine vernetzte Matrix.

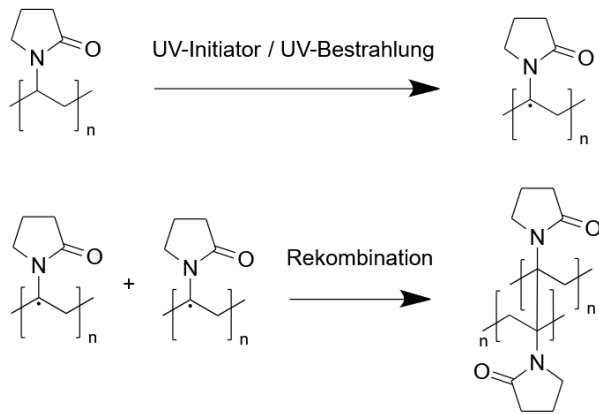


Abbildung 10: Schematische Darstellung der UV-Vernetzung von PVP mit einem UV-Initiator.

Ein geeigneter UV-Vernetzer für PVP ist Benzophenon (BP). BP besitzt zwei Absorptionsmaxima (ca. 260 und 340 nm). Vorversuche haben gezeigt, dass die Kettenlänge von PVP einen starken Einfluss auf die Vernetzung und damit auf die Haftfestigkeit hat. Aus diesem Grund wurde PVP mit einem Molekulargewicht von 360.000 g/mol eingesetzt. Um die Photovernetzung von PVP mit BP zu untersuchen, wurden PVP/BP-Lösungen auf PC aufgetropft und bei 275 und 365 nm belichtet. Die belichteten PC-Substrate wurden anschließend in demin. Wasser gegeben und mit Ultraschall behandelt. PVP und BP sind wasserlöslich, im Falle einer Vernetzung sollten sich die aufgetropften und belichteten PVP/BP-Tropfen nicht lösen oder verlaufen. Als abschließende Prüfung der Haftfestigkeit wurde ein Tape-Test durchgeführt. Die Belichtungszeit und die BP-Einwaage wurden variiert. Die Ergebnisse für 365 nm sind in Abbildung 11 dargestellt.

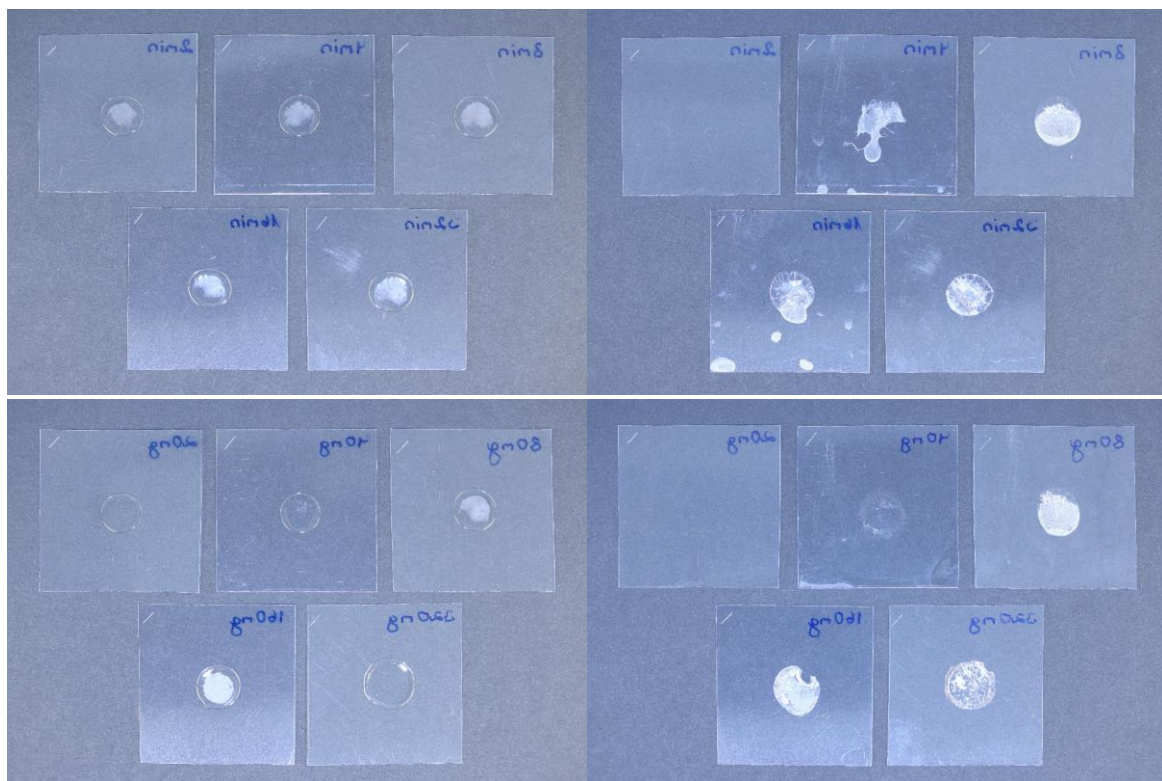


Abbildung 11: PVP/BP-Lösungen aufgetropft auf PC. Links: Nach Belichtung bei 365 nm. Rechts: Nach Ultraschallbad-Behandlung und Tape-Test. Obere Reihe: Variation Belichtungszeit (2, 4, 8, 16 und 32 min). Untere Reihe: Variation BP-Einwaage (20, 40, 80, 160 und 320 mg, 6,4 % PVP in 5 ml, Belichtungszeit 8 min).

Bei sehr kurzer Belichtung findet noch keine oder nur eine sehr geringe Vernetzung statt. Bei Erhöhung der Belichtungszeit laufen die Tropfen nicht mehr ab, was auf eine ausreichende Vernetzung hindeutet. Bei der Variation des BP-Gehaltes verhält es sich wie bei der Belichtungszeit, je höher der BP-Gehalt, desto besser die Vernetzung. Da unklar ist, ob BP-Fragmente nach der Belichtung den Metallisierungsprozess stören, wird für die Tinten ein möglichst geringes Verhältnis von BP zu PVP angestrebt. Bei einem Verhältnis von 1:4 beträgt der Vernetzungsgrad der Matrix ca. 12%.

3.4.4.2 Herstellung der Tintenformulierungen UVBP1-1 bis 1-5

Als Basis für die UV-vernetzbareren Tintenformulierungen wurde EG2 verwendet. Es wurden Tinten mit unterschiedlichem PVP-Gehalt hergestellt. Das Verhältnis von PVP zu BP wurde dabei konstant gehalten. Für die Formulierungen wurden die Pd-Keime aus 3.4.3.2 mit einem Pd-Gehalt von 2500 ppm verwendet. Der Pd-Gehalt in den Tintenformulierungen betrug 500 ppm. Da PVP in organischen Lösungsmitteln stark quillt, stieg die Viskosität der Tintenformulierungen mit zunehmendem PVP-Gehalt stark an. Die Durchlaufzeit der Formulierung mit 3,6 % PVP lag dabei über 1300 s. Aus diesem Grund wurde das viskose Ethylenglycol durch die niedriger viskosen Lösemittel Dimethylformamid (DMF) und MP ersetzt. Die physikalischen Daten der Lösemittel sind in Tabelle 2 aufgeführt, die Zusammensetzung der Tintenformulierungen mit DMF und MP und die entsprechenden Durchlaufzeiten sind in Tabelle 3 dargestellt. Die hergestellten Tintenformulierungen wurden zur weiteren Untersuchung an Hahn-Schickard geschickt.

Tabelle 2: Physikalische Daten von Ethylenglycol, DMF und MP.

Lösemittel	Siedepunkt [°C]	Viskosität [mPa s]	Oberflächenspannung [mN/m]	Dichte [g/cm ³]	Dampfdruck [hPa]
Ethylenglycol	196	23,5	38,1	1,1	0,1
DMF	151	0,92	37,2	0,9	2,7
MP	203	1,65	40,7	1,1	0,3

Tabelle 3: Zusammensetzung der UVBP-Tintenformulierungen mit unterschiedlichen PVP Einwaagen. Ethylenglycol wurde teilweise durch DMF und MP ersetzt.

Tinte	PVP [mg]	PVP [%]	BP [mg]	Pd-Keime [ml]	EG [ml]	MP [ml]	DMF [ml]	Durchlaufzeit [s]
UVBP1-1	300	6,0	80	1	-	-	4	378
UVBP1-2	240	4,8	64	1	-	-	4	243
UVBP1-3	180	3,6	48	1	-	-	4	172
UVBP1-4	120	2,4	32	1	1	-	3	154
UVBP2-4	120	2,4	96	1	1	-	3	153
UVBP1-5	60	1,2	16	1	2	2	-	181

3.4.5 Optimierung der UVBP-Tintenformulierungen

Um die Druckbarkeit der UVBP-Tinten zu verbessern, wurden zwei Modifikationen an den Tintensystemen vorgenommen. Zum einen wurde PVP mit einer kürzeren Kettenlänge verwendet. Die Kettenlänge hat einen direkten Einfluss auf die Viskosität und damit auf die Druckbarkeit der Tinte. Darüber hinaus wirkt sich eine geringe Kettenlänge positiv auf die Tropfenbildung der Tinte am Druckkopf aus. Allerdings würde sich eine Verringerung der

Kettenlänge auch negativ auf die Vernetzung auswirken. Als Kompromiss zwischen Verdruckbarkeit und Haftfestigkeit der vernetzten Matrix wurde PVP mit einem Molekulargewicht von 55.000 g/mol (PVP55) eingesetzt. Die Substitution von PVP wurde an der Tinte UVBP1-5 vorgenommen. Aufgrund der reduzierten Kettenlänge kann im direkten Vergleich von PVP55 zu PVP360 mehr Polymer eingesetzt werden, um die angestrebte Durchlaufzeit von EG2 zu erreichen. Es wurden zwei Tintenformulierungen hergestellt und Hahn-Schickard zugesandt. Die Einwaagen und Durchlaufzeiten der hergestellten Tinten sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Zusammensetzung der modifizierten Tintenformulierungen auf Basis von UVBP1-5 mit PVP55.

Tinte	PVP [mg]	BP [mg]	Pd-Keime [ml]	EG [ml]	MP [ml]	Durchlaufzeit [s]
UVBP2-5	240	120	1	2	2	103
UVBP3-5	450	225	1	2	2	192

Eine weitere Modifikation liegt in dem Dampfdruck der Tintenlösemittel. Ist der Dampfdruck zu hoch, verdampfen die Lösemittel in der Tinte sehr schnell. Am Druckkopf ist beim Verlassen der Tinte, bei zu schneller Verdampfung, eine Tropfenbildung nicht oder nur eingeschränkt möglich. Somit verschlechtert sich auch die Druckbarkeit der Tinte. Als Richtwert für den Dampfdruck empfiehlt sich Ethylenglycol. Der Vergleich mit Tabelle 2 zeigt, dass MP einen etwas höheren Dampfdruck, und DMF einen viel höheren Dampfdruck als Ethylenglycol aufweisen. Um geeignete Tintenlösemittel zu finden, wurde die Verdampfung von organischen Lösemitteln, die einen ähnlichen Dampfdruck und eine vergleichbare Oberflächenspannung aber geringere Viskosität wie Ethylenglycol aufweisen, untersucht. DMF und MP wurden in die Untersuchungen mit aufgenommen. Die physikalischen Daten der gefundenen Lösemittel sowie der Verdampfungsgrad in Eppendorf-Tubes bei 60 °C sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Physikalische Daten von Lösemitteln für die Ethylenglycol Substitution sowie die Verdampfungsgrade in Eppendorf-Tubes (1 h, 60 °C).

Lösemittel	Siedepunkt [°C]	Viskosität [mPa s]	Oberflächenspannung [mN/m]	Dichte [g/cm ³]	Dampfdruck [hPa]	Verdampfungsgrad [%]
EG	196	23,5	38,1	1,1	0,1	4,3
MP	203	1,65	40,7	1,1	0,3	6,9
DMF	151	0,92	37,2	0,9	2,7	35,7
Triethyleneglycoldimethylether (TEGDME)	216	2,5	31,4	0,98	0,025	3,8
Diethylenglykolbutyletheracetat (DEGMEA)	265	3,6	30,5	0,9	0,03	2,4
Diethylenglycolmonoethyletheracetat (DEGMEEA)	218	2,8	31,4	1,01	0,13	1,9
Diethylenglycolmonoethylether (DEGMME)	192	3,9	38,1	1,02	0,24	3,0
Ethylenglykolmonobutyletheracetat (EGMBEA)	192	1,97	28,5	0,94	0,29	3,4
Ethylbenzoat	213	3,2	38,4	1,04	0,34	1,8

Die untersuchten Lösemittel zeigen bei der Verdampfung in Eppendorf-Tubes einen ähnlichen Verdampfungsgrad wie Ethylenglycol. In diesem Bereich liegt auch der Verdampfungsgrad von MP, das unter anderem als Lösemittel in UVBP1-5 eingesetzt wurde. Lediglich DMF weist eine sehr hohe Verdampfung auf, wodurch es als Lösemittel für die Tintensysteme ausscheidet. Die Tintenformulierung UVBP1-4 soll mit den gefundenen Lösemitteln optimiert werden. Hinsichtlich der Viskosität sollen TEGDME, EGMBEA aber auch MP als Lösemittel eingesetzt werden. Der PVP-Gehalt sowie das Molekulargewicht werden nicht verändert. Die Zusammensetzung der optimierten Tintenformulierungen sowie die Durchlaufzeiten sind in Tabelle 6 dargestellt. Die Tinten wurden Hahn-Schickard für weitere Untersuchungen zugesandt.

Tabelle 6: Zusammensetzung der modifizierten Tintenformulierungen auf Basis von UVBP1-4. Ethylenglycol wurde durch EGMBEA, TEGDME und MP ersetzt.

Tinte	PVP [mg]	BP [mg]	Pd-Keime [ml]	Lösemittel [4 ml]	Durchlaufzeit [s]
UVBP3-4	120	32	1	EGMBEA	95
UVBP4-4	120	32	1	TEGDME	99
UVBP5-4	120	32	1	MP	129

Generell kann der Pd-Gehalt in den Tintenformulierungen durch die Zugabe von mehr Pd-Keimlösung erhöht werden. Ein erhöhter Anteil von Glycolether wirkt sich aber negativ auf die Druckbarkeit aus. Anstelle der Pd-Keimlösung mit 2500 ppm, kann auch die erarbeitete 5000 ppm Pd-Keimlösung genutzt werden, um eine Tintenformulierung mit 1000 ppm zu erzeugen. Für eine weitere Erhöhung der Pd-Konzentration müssen die Pd-Keime aber in einem anderen Lösemittel vorliegen, damit die Tintenformulierungen noch druckbar sind. Hierzu bietet sich MP an, in Anlehnung an 3.4.3.2 wurde mit MP als Lösemittel eine Pd-Keimlösung mit einem Pd-Gehalt von 5000 ppm erarbeitet (siehe Abbildung 12). Größe und Aktivität der Pd-Keime sind mit den bereits hergestellten Keimen vergleichbar. Auf der Basis von UVBP2-5 wurden zwei Tintenformulierungen mit einem erhöhtem Pd-Gehalt erarbeitet (siehe Tabelle 7). Die Tinten wurden Hahn-Schickard zugesandt.

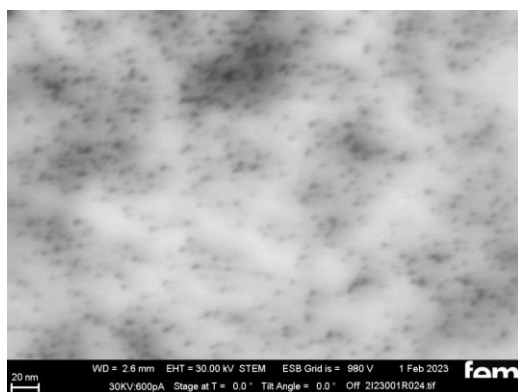


Abbildung 12: STEM-Aufnahme von Pd-PVP-Keimen mit einem Pd-Gehalt von 5000 ppm hergestellt in MP.

Tabelle 7: Zusammensetzung von Tintenformulierung mit erhöhtem Pd-Gehalt auf der Basis von UVBP2-5. Hergestellt mit Pd-PVP-Keimen in MP (5000 ppm).

Tinte	Pd- Keime [ml]	Lösemittel Pd-Keime	EG [ml]	MP [ml]	Pd [ppm]	Durchlaufzeit [s]
UVBP1-6	1	Gycolether	2	2	1000	135
UVBP2-6	2	MP	2	0	2000	167

3.5 AP5: Untersuchungen zum Inkjet-Druck der polaren Aktivatorintinten

Mit den im Projekt entwickelten polaren Aktivatorintinten wurden Untersuchungen zum Inkjet-Druck mit dem DMP 2850 von Fujifilm Dimatix durchgeführt. Als Druckköpfe wurden Samba Cartridges von Fujifilm Dimatix eingesetzt. Diese Druckköpfe erzeugen Tropfen im Volumen von 2,4 pl und konnten mit den druckbaren Tinten mit Frequenzen von bis zu 10 kHz betrieben werden. Je nach Tintenformulierung wurde die jeweilige Druckbarkeit durch die Ansteuerung der Piezoelemente der Druckköpfe sowie durch Anpassungen der Kartuschentemperatur untersucht. Als Substrate wurden polare Materialien wie PC, PI, PET und auch FR-4 eingesetzt. Für die ersten Untersuchungen wurden Pd-Keimlösungen in unterschiedlichen Lösemitteln erarbeitet: Die Tintenformulierungen EG0, TP0 und HG0. Die Lösemittel der drei Tintensysteme eignen sich generell zum Inkjetdruck und sind in Kombination mit weiteren Additiven in bekannten Tintensystemen etabliert. Durch Anpassungen von Druckparametern, wie Waveform oder der Kartuschentemperatur, waren alle 3 Tintensysteme druckbar. Durch Vorbehandlung der Substrate mit Atmosphärenplasma konnte zudem eine gute Benetzung erzielt werden, wie in Abbildung 13a und b zu sehen ist. Eine Problematik, die sich beim Drucken der Tintenformulierungen zeigte, sind inhomogene Keimverteilungen in den gedruckten Strukturen. Während des Projekts wurde eine bildverarbeitende Software entwickelt, die gedruckte Strukturen mittels Schwellwertanalyse bewertet. Dies kann zur Analyse von Überbenetzung, Unterbenetzung oder auch zur Keimverteilung genutzt werden. In Abbildung 13c und d sind die Ergebnisse zur Tinte EG0 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Pd-Keime nicht homogen verteilt sind. Entsprechend inhomogen ist auch die Metallisierung dieser gedruckten Strukturen.

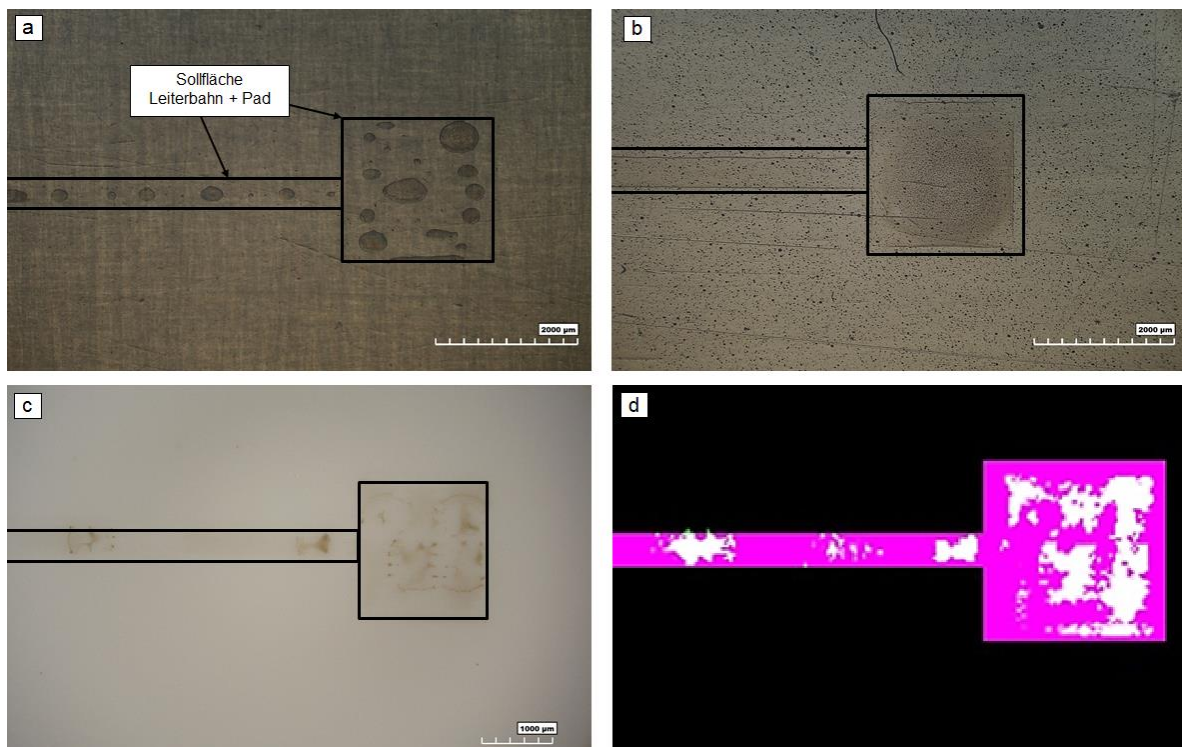


Abbildung 13: Tinte EG0 gedruckt auf PC, a) ohne Vorbehandlung, b) mit Vorbehandlung Atmosphärenplasma. Untersuchung der Pd-Keimverteilung von gedruckter EG0 Tinte auf vorbehandeltem PC, c) Lichtmikroskopaufnahme, mit der die Schwellwertanalyse durchgeführt wurde, d) Schwellwertanalyse der Aufnahme (rosa: Substrat, weiß: Pd-Keime).

Eine Optimierung der Keimverteilung wurde durch einen angepassten Druckprozess angestrebt. Die Anpassung des Druckprozesses ist in Abbildung 14 dargestellt und kann universell bei Inhomogenitäten in gedruckten Strukturen eingesetzt werden. In Abbildung 14a ist das Druckergebnis nach einem vollflächigen Druck dargestellt. In Abbildung 14b wurde die Vollfläche auf zwei Schachbrettmuster aufgeteilt. Dadurch wird weniger Tinte auf einmal aufgebracht und die gedruckte Struktur kann homogener trocknen. Durch die schachbrettartige Aufteilung konnte ein homogeneres Druckergebnis erzielt werden. Allerdings ist die Keimverteilung noch nicht homogen. Für weitere Versuche wurden außerdem Pads und Leiterbahnen separat gedruckt, um ein Fließen der Tinte von den Leiterbahnen zu den Pads zu unterbinden.



Abbildung 14: Tinte EG0, gedruckt auf vorbehandeltem PI, a) Einfacher Druck mit Dropspacing 20 µm, b) Aufteilung und Druckabfolge beim „Schachbrettdruck“.

Nachdem mit der ersten Tintengeneration „0“ die generelle Druckbarkeit und Metallisierbarkeit nachgewiesen und erste Layoutoptimierungen durchgeführt wurden, wurden die Tinten optimiert. Der Fokus dieser Optimierungen richtete sich vor allem auf die Druckbarkeit der Tinten, die Haftfestigkeit der gedruckten Strukturen und die Haftfestigkeit der anschließenden Metallisierung. Im Laufe des Projekts wurden mehrere Iterationen durchgeführt. Eine Übersicht ist in Abbildung 15 dargestellt.

Die zweite und dritte Generation der Tinte, welche unter anderem Zusätze in Form von Quellmitteln, weiteren Lösemitteln und Haftvermittlern enthalten, konnten erfolgreich gedruckt werden. Nach einer Vorbehandlung der Substrate im Atmosphärenplasma wurden die Tinten präzise auf PC, PET, PI und FR4 gedruckt.

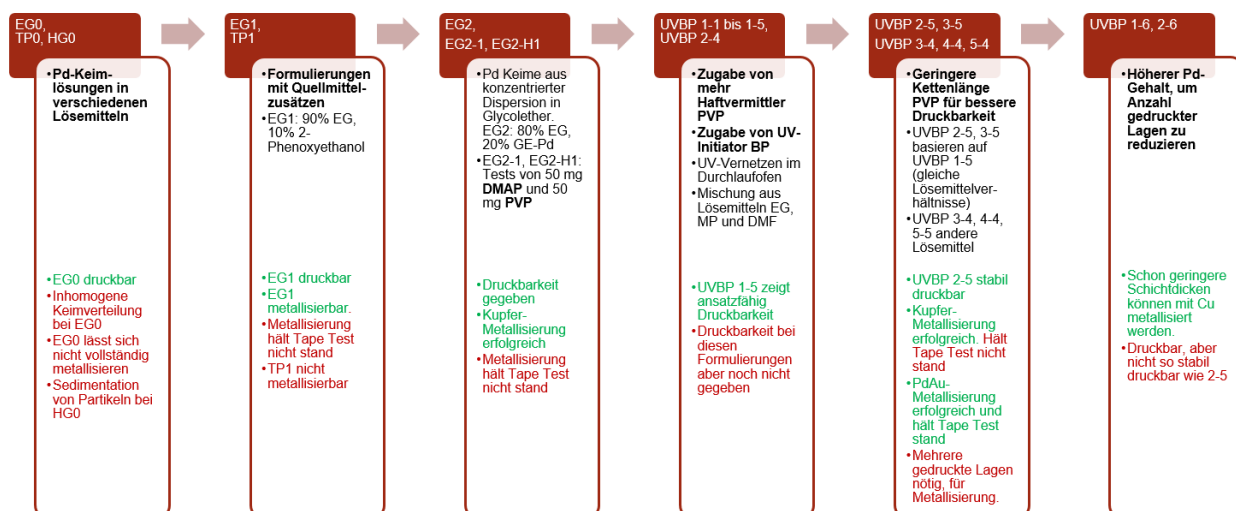


Abbildung 15: Übersicht über die Iteration zur Erarbeitung einer druckbaren und metallisierbaren polaren Tinte.

Um höhere Haftfestigkeiten der gedruckten und metallisierten Strukturen zu erreichen, wurden weitere Tintenformulierungen mit unterschiedlichen Anteilen an Haftvermittlern, UV-Initiatoren und Lösemitteln entwickelt: Die vierte Tintengeneration, in Form von UVBP 1-1 bis UVBP 1-5 und UVBP 2-4. Diese Formulierungen waren allesamt nicht druckbar. Am vielversprechendsten erwies sich die Tinte UVBP 1-5, welche in dieser Reihe die höchste Oberflächenspannung aufwies. Die Oberflächenspannung ist einer der entscheidendsten Druckparameter und wurde in Zusammenarbeit mit dem projektbegleitenden Ausschuss bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 16 dargestellt.

Neben der Oberflächenspannung sind weitere Tintenparameter entscheidend, um druckbare Tinten zu formulieren. Die Druckbarkeit kann unter Berücksichtigung der wichtigsten Tintenparameter berechnet werden. Für diese Berechnungen werden die Daten von Düsendurchmesser, Tropfengeschwindigkeit, Dichte, Oberflächenspannung und Viskosität benötigt. Mit den genannten Parametern lassen sich nach Derby die Reynolds-, Weber und Ohnesorgezahl berechnen und die Tinte hinsichtlich ihrer Druckbarkeit einordnen.

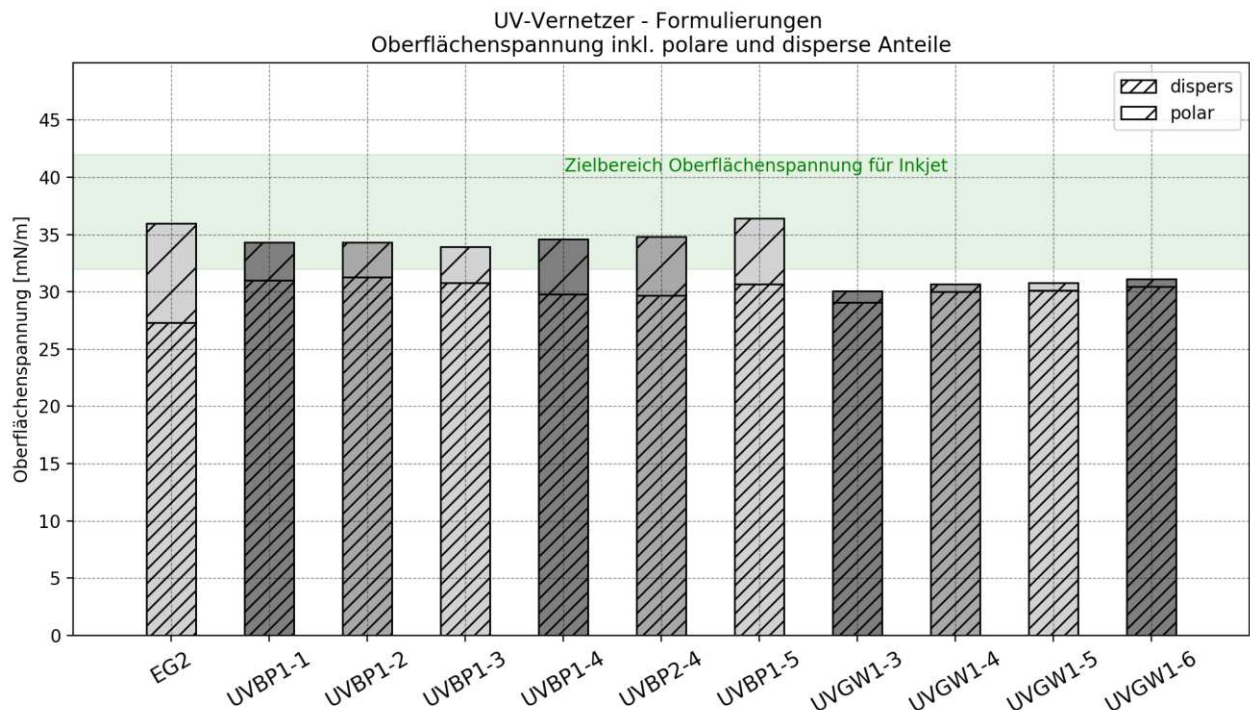


Abbildung 16: Oberflächenspannungen der Pd-Aktivatorintinten.

Unter der Annahme einer Tropfengeschwindigkeit von 7 m/s ist die Tinte UVBP 1-5 nur theoretisch im Rand des druckbaren Bereichs. Ein Tropfen der Tinte UVBP 1-5 konnte an den Düsen erzeugt werden. Für den Tropfenausstoß war die verfügbare Spannung aber zu gering, wodurch sich die Tinte in Abbildung 17 in den nicht druckbaren Bereich verschiebt. Diese Darstellung ist sehr gut, um Daten zu erhalten, wie weit die Tintenformulierung vom druckbaren Bereich entfernt ist. Leichte Anpassungen an der Tintenformulierung reichen in diesem Fall aus, um eine druckbare Tinte herzustellen. Um diese Art von Tinten in einen druckbaren Zustand zu bringen wurden Variationen in der Kettenlänge und den Anteilen von PVP vorgenommen.

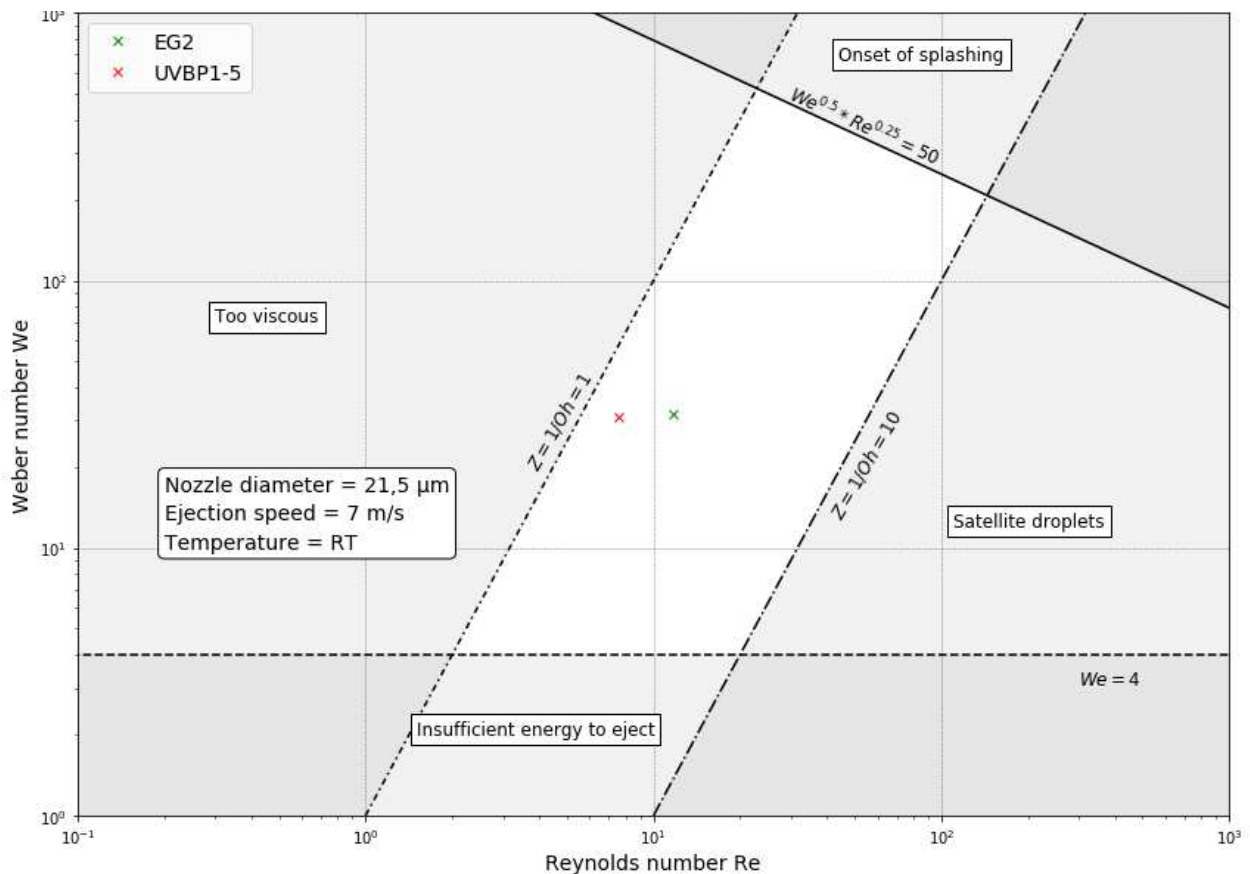


Abbildung 17: Druckbare Bereiche, basierend auf der Ohnesorge Zahl nach Derby.

Nach den bisherigen Berechnungen und Erfahrungen wurde die fünfte Tintengeneration entwickelt: UVBP 2-5 und 3-5 sowie UVBP 3-4 bis 5-4. Die verringerte Kettenlänge des Haftvermittlers PVP führte bei den Tinten UVBP 2-5 und 3-5 zu einer guten und stabilen Druckbarkeit. Die drei weiteren Tinten ohne verringerte Kettenlängen konnten nicht erfolgreich gedruckt werden. Neben der guten Druckbarkeit beinhalten die Tinten UVBP 2-5 und 3-5 auch die nötigen Additive, um haftfeste Verbindungen zum Substrat zu bilden, wodurch haftfeste Metallisierungen abgeschieden werden können.

Nach dem Drucken wurden die Strukturen getrocknet und mit UV-Licht belichtet, um eine Vernetzung der Haftvermittler zu erreichen. Zum Vernetzen des Haftvermittlers wurde eine UV-Belichtung in einem Durchlaufofen mit Wellenlängen von 200 bis 400 nm durchgeführt. Mit der Tinte UVBP 2-5 wurde eine Versuchsreihe mit unterschiedlichen Druck- und Belichtungsparametern durchgeführt. Diese Versuchsreihe zeigt, dass zu geringe Tropfenabstände von bspw. $40 \mu\text{m}$ zu einer ungleichmäßigen Trocknung und Partikelverteilung führen. Bei Tropfenabständen von $50 \mu\text{m}$ bilden sich kleine Lücken zwischen den gedruckten Strukturen, siehe Abbildung 18. Nach einem mehrlagigen Druck können diese Strukturen aber dennoch vollständig metallisiert werden.

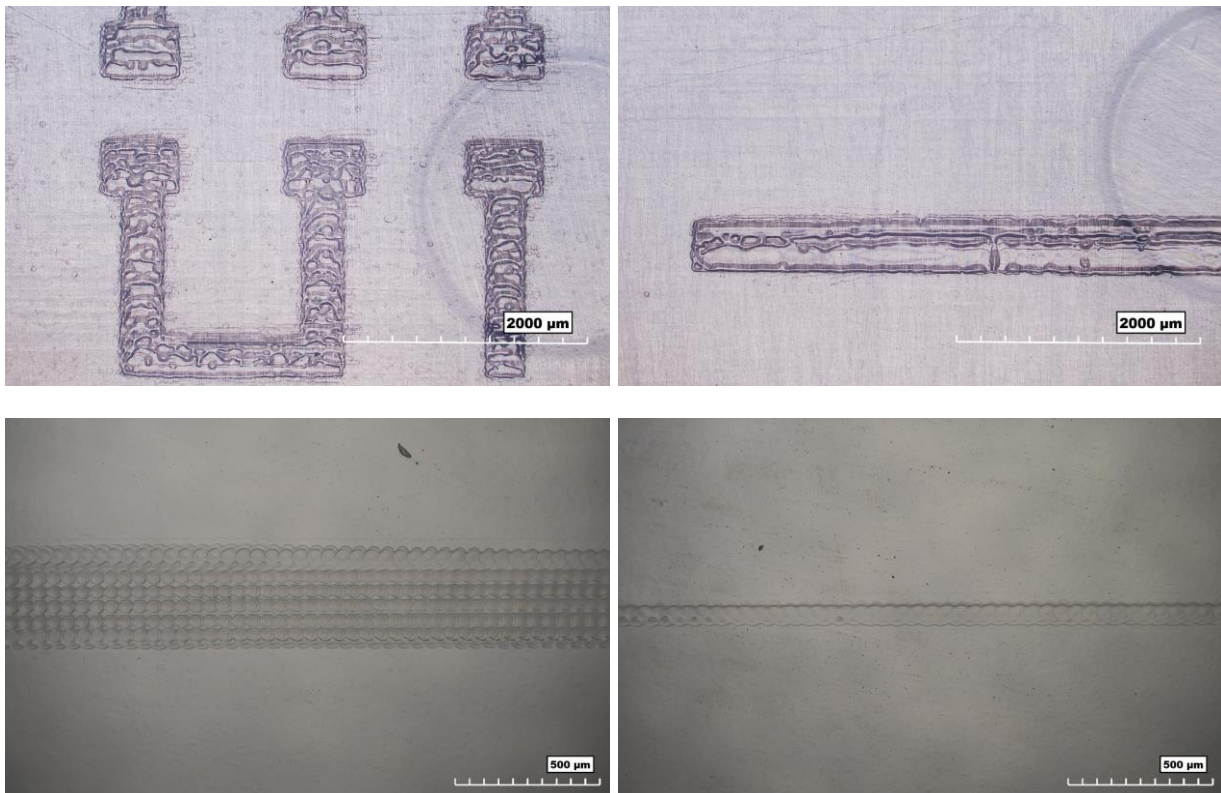


Abbildung 18: Gedruckte Tinte UVBP 2-5. Tropfenabstand 40 µm (obere Reihe). Tropfenabstand 50 µm (untere Reihe).

Um zu vermeiden, mehrere Lagen der Aktivatorntinte zu drucken, wurde noch eine sechste Tintengeneration entwickelt. Es wurden die Tinten UVBP 1-6 und 2-6 entwickelt, die einen erhöhten Pd-Gehalt aufweisen. Diese Tinten waren, wie auch die vorherige Tintengeneration, druckbar. Die Druckbarkeit konnte allerdings nicht über einen so langen Zeitraum, wie die Druckbarkeit der Tinte UVBP 2-5 sichergestellt werden, weshalb die UVBP 2-5 für den weiteren Projektverlauf eingesetzt wurde. Die erarbeitete Prozesskette zum Drucken der entwickelten polaren Aktivatorntinte und zum Aufbau leitfähiger Strukturen ist in Abbildung 19 dargestellt. Mit den Prozessen können leitfähige Strukturen auf temperatursensiblen und transparenten Substraten aufgebracht werden.



Abbildung 19: Best Process zum Drucken und Metallisieren von polarer Aktivatorntinte.

3.6 AP6: Untersuchungen zur außenstromlosen Metallisierung der Inkjet-gedruckten polaren Aktivatorintinten

Erste Metallisierungsversuche der Tinten EG0, EG1 und TP1 (vgl. Abbildung 15) wurden in einem außenstromlosen Kupferelektrolyten (DuPont Circuposit 3350-1) mit einer Dauer von 30 min bei 50°C auf den bedruckten und in DI-Wasser getauchten Substraten durchgeführt. Abbildung 20 zeigt die Zusammenfassung der ersten Metallisierungsergebnisse und die Bewertung hinsichtlich der grundsätzlichen Metallisierbarkeit der gedruckten Strukturen. Bei keiner der getesteten Tinten-/Substratkombinationen konnte eine vollständig metallisierte Struktur mit ausreichender Haftung erzielt werden.

	EG 1	EG 0	TP 1	
PC gefüllt				 Struktur erkennbar
PC ungefüllt				
PET				 Rückstände erkennbar
PI				
PI (PA-Mitglied)				 Keine Metallisierung vorhanden
FR4 150				
FR4 170				

Abbildung 20: Zusammenfassung der ersten Metallisierungsergebnisse und Bewertung.

Bei den EG-basierten Tinten waren lediglich Teile der gedruckten Struktur bei allen Substraten bis auf PC zu erkennen. Auf PC konnten nur vereinzelt Rückstände festgestellt werden. Rückstände von Kupfer im Becherglas zeigten jedoch ein Anspringen der EG-basierten Tinten, wobei die Haftfestigkeit unabhängig von den Druck- und Vorbehandlungsparametern und der Keimverteilung vor der Metallisierung noch nicht ausreichend ist (Abbildung 21). Bei den mit TP1 bedruckten Substraten konnte keine Metallisierung festgestellt werden.

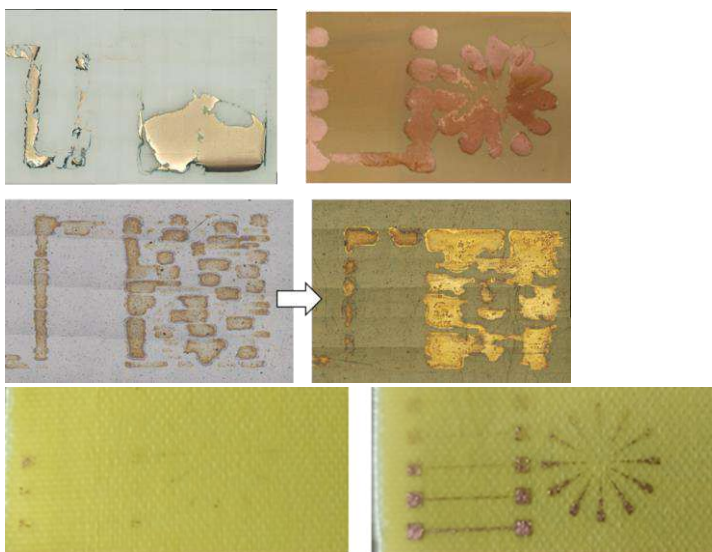


Abbildung 21: Exemplarische Metallisierungsergebnisse: EG0 auf PET (oben links), EG1 auf PI (oben rechts), EG0 auf PI mit Keimverteilung und Metallisierungsergebnis (Mitte), EG1 einlagiger Druck auf FR4 (unten links), EG1 mehrlagiger Druck auf FR4 (unten rechts).

Weitere Metallisierungsversuche mit diesen Tinten waren weder im außenstromlosen Kupferelektrolyten bei Raumtemperatur noch in einem außenstromlosen Nickелеlektrolyten erfolgreich. Im Nickелеlektrolyten konnte bei keiner Tinten-/Substratkombination eine Metallabscheidung festgestellt werden.

Metallisierungsversuche mit der Tinte EG2 (vgl. Abbildung 15) zeigten, dass sich auf der gedruckten Tinte grundsätzlich Kupfer abscheiden lässt. Nach einem Tape Test mit einer Klebekraft von 2,5 N/cm wurden die Strukturen jedoch zum Großteil vom Substrat abgelöst (Abbildung 22). Eine Plasmavorbereitung vor dem Druckprozess hatte keinen Einfluss auf die Haftfestigkeit der Metallschicht.

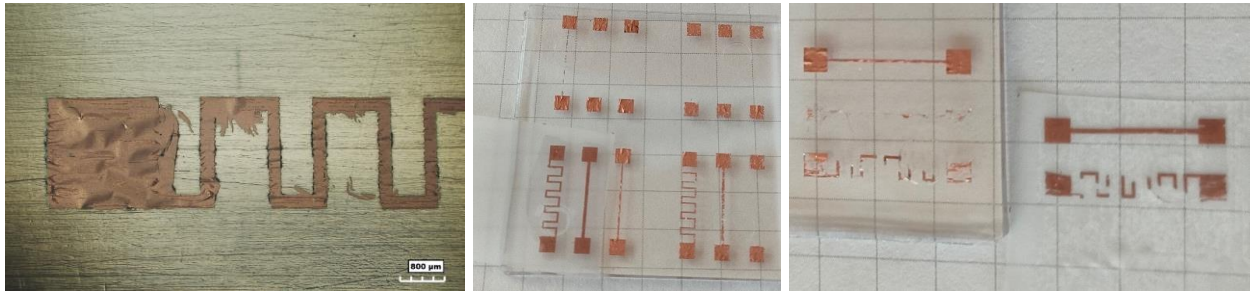


Abbildung 22: Metallisierte Strukturen von EG2 auf PC und Tape-Test.

Zur Erhöhung der Haftfestigkeit der gedruckten Strukturen wurden wie oben beschrieben weitere Tintenformulierungen mit unterschiedlichen Anteilen an Haftvermittlern, UV-Initiatoren und Lösemitteln erarbeitet. Für erste Untersuchungen zur Metallisierbarkeit der Tintenformulierungen UVBP 3-4, 4-4, 5-4, 2-5 und 3-5 wurden diese Tinten in unterschiedlichen Testfeldern auf Testsubstrate pipettiert und anschließend im außenstromlosen Kupferelektrolyten prozessiert (Abbildung 23).



Abbildung 23: Versuch zur Metallisierung von pipettierten Strukturen aus verschiedenen Tintenformulierungen, von links nach rechts: Abfolge der Tintenauftragung, aufgetropft auf PET-Substrat, aufgetropft auf PET-Substrat nach Nachvernetzung und aufgetropft auf PI-Substrat mit Nachvernetzung.

Ohne Nachvernetzung war die Haftfestigkeit auf PET-Substraten uneinheitlich. Durch Nachvernetzung der entsprechenden Tinten konnte auf den PET-Substraten die Haftfestigkeit verbessert werden, so dass sich die Strukturen im Tape-Test nicht mehr ablösten. Auf den PI-Substraten hatte die Nachvernetzung jedoch keinen Einfluss auf die Haftfestigkeit. Die Strukturen haben sich mit und ohne Nachvernetzung im Tape-Test abgelöst.

Gedruckte Strukturen der Formulierung UVBP 2-5 (verringerte Kettenlänge des Haftvermittlers PVP) mit einem geringen Tropfenabstand von 20 µm weisen eine ungleichmäßige Trocknung und Partikelverteilung auf. Dies spiegelt sich in einer ungleichmäßigen Metallabscheidung wider

(Abbildung 24 links). Ein hoher Tropfenabstand von 50 μm führt bei der untersuchten Metallisierungsdauer von 30 min hingegen zu nicht vollständig geschlossenen Schichten (Abbildung 24 rechts).

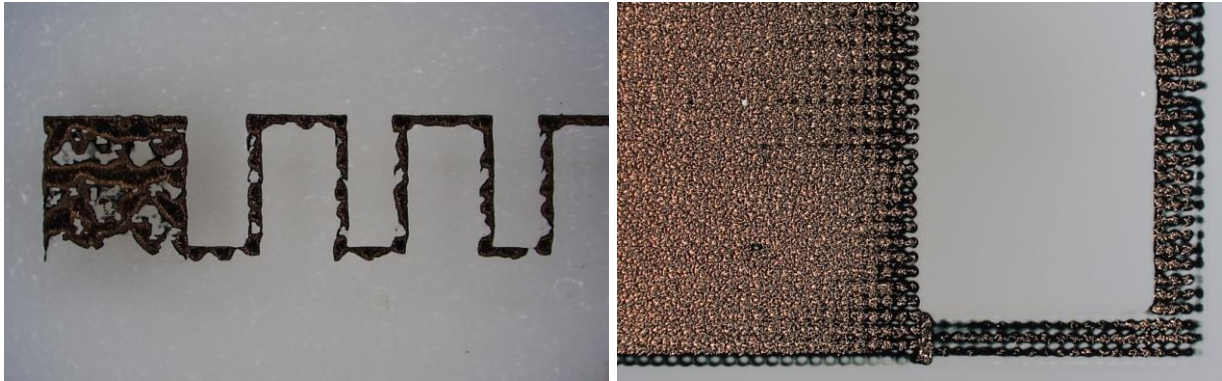


Abbildung 24: Metallisierte gedruckte Strukturen der polaren Aktivatorfarbe UVBP 2-5 mit unterschiedlichen Tropfenabständen: Links = 20 μm , rechts = 50 μm . Metallisierungsdauer 30 min.

Eine längere Metallisierungsdauer von 60 min führt bei Tropfenabständen von 50 μm zu homogenen Metallschichten (Abbildung 25 rechts). Diese Strukturen bestehen jedoch nicht den Tape-Test. Auch bei einer Metallisierungsdauer von 30 min wurde der Tape-Test nicht bestanden und die Kupferschicht wurde teilweise abgezogen. Ein Tropfenabstand von 40 μm scheint zu gering zu sein, um eine homogene Trocknung zu ermöglichen. Die inhomogenen Strukturen werden anschließend auch inhomogen metallisiert (Abbildung 25 links).

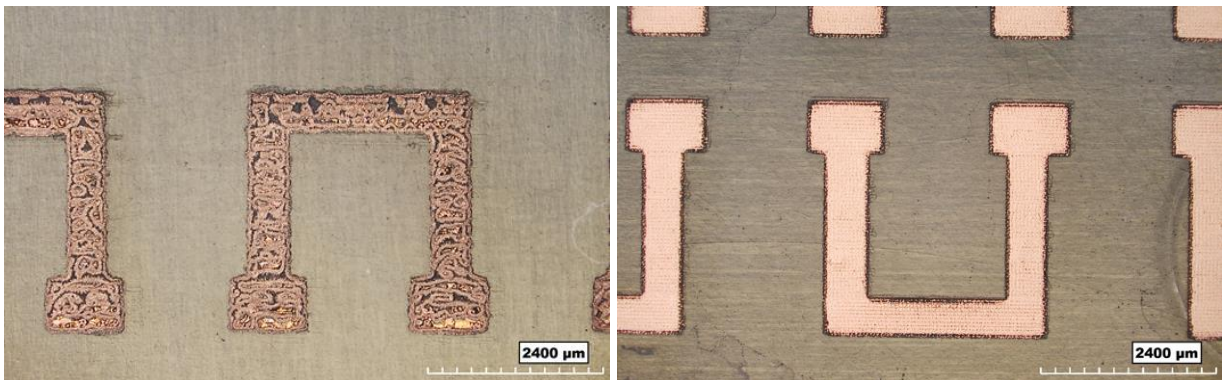


Abbildung 25: Metallisierte gedruckte Strukturen der polaren Aktivatorfarbe UVBP 2-5 mit unterschiedlichen Tropfenabständen / Metallisierungsdauern: Links 40 μm / 30 min, rechts 50 μm / 60 min.

Bereits unter dem Lichtmikroskop (Abbildung 26b) ist zu erkennen, dass die Kupferabscheidung während der Metallisierung nicht homogen erfolgt ist. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 27 bestätigen diese Beobachtung. Die Kupferschicht weist zwei unterschiedliche Strukturen auf: Aus der unteren Grundschicht wachsen "baumartige" Kupferstrukturen empor, die eine „obere“ Schicht bilden. Diese Strukturen sind nur durch einen dünnen Steg mit der unteren Schicht verbunden und verbreitern sich stark nach oben. Nur die „untere“ Kupferschicht ist haftfest und übersteht den Tape-Test. Im FIB-Schnitt wird deutlich, dass die Strukturen aus Vertiefungen in der PVP-Matrix herauswachsen. Mit Ausnahme des dünnen Stegs haben die Strukturen keinen direkten Kontakt zur unteren Kupferschicht und damit auch eine geringe Haftfestigkeit. Die Ursache für die Vertiefungen in der PVP-Matrix ist unklar.

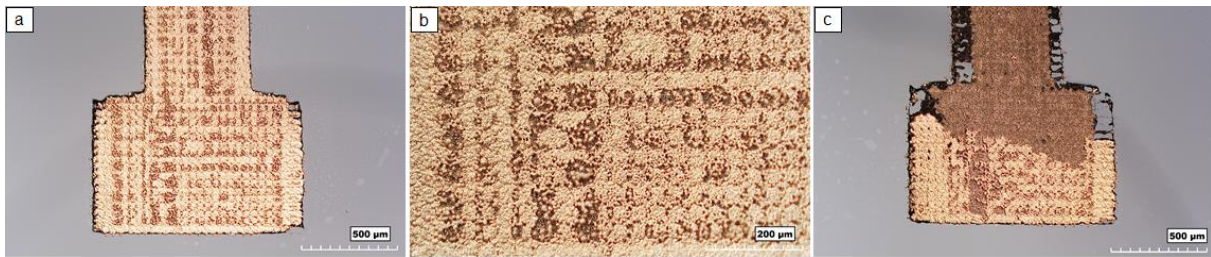


Abbildung 26: UVBP 2-5 gedruckt und metallisiert auf PC, a) Übersichtsbild vor dem Tape-Test, b) Vergrößerung, c) Übersichtsbild nach dem Tape-Test.

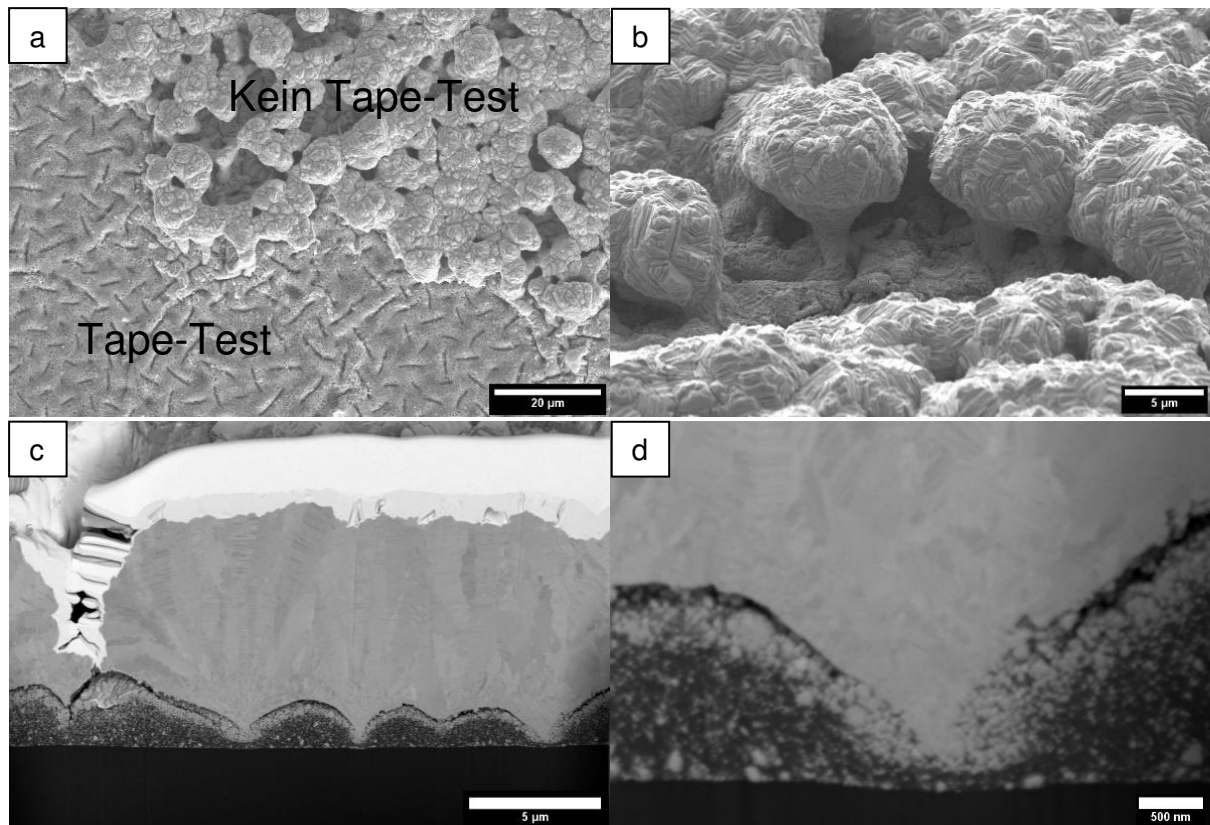


Abbildung 27: REM-Aufnahmen von UVBP 2-5 gedruckt und metallisiert auf PC, a) Übersichtsbild, Bereiche mit und ohne Tape-Test, b) Vergrößerung unter einem Winkel von 54° , c) FIB-Schnitt durch die „baumartigen“ Strukturen und d) Vergrößerung der FIB-Aufnahme.

In einem weiteren Versuch wurde zur außenstromlosen Kupfermetallisierung ein bei niedrigerer Temperatur arbeitender und somit langsamer abscheidender Kupferelektrolyt von Umicore eingesetzt. In Abbildung 28 sind Lichtmikroskop- und REM-Aufnahmen von den entsprechenden metallisierten UVBP2-5-Strukturen aufgezeigt. Das Haftfestigkeitsverhalten ist ähnlich wie bei dem zuvor eingesetzten Kupferelektrolyten von DuPont (vgl. Abbildung 27), die „baumartigen“ Strukturen sind jedoch schwächer ausgeprägt.

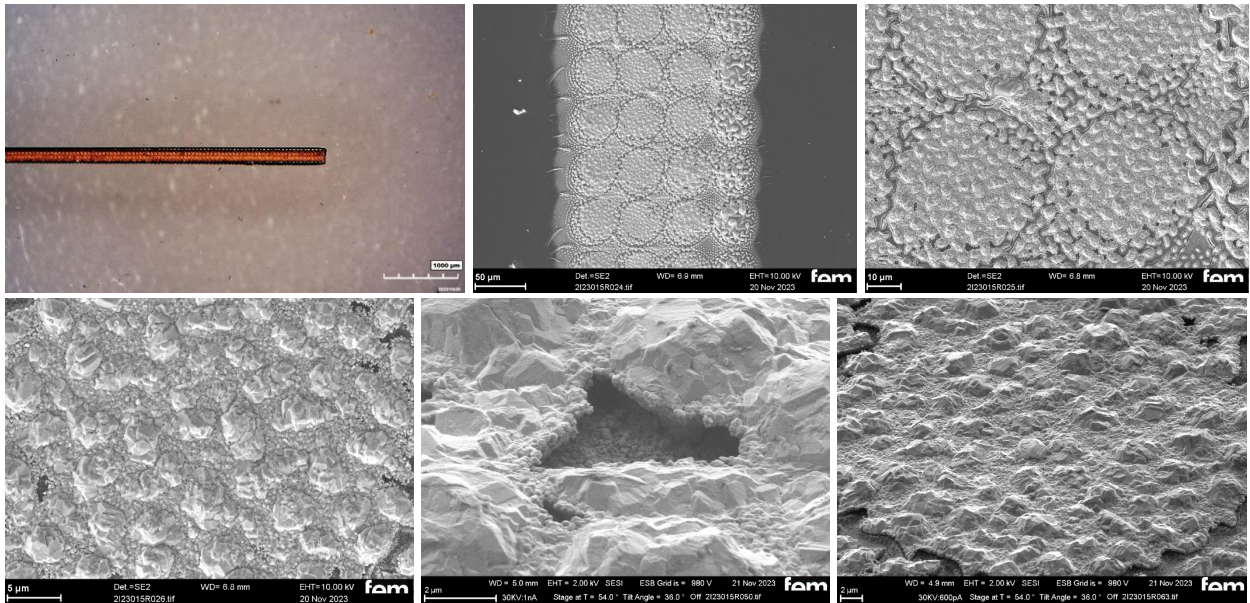


Abbildung 28: UVBP2-5 metallisiert mit langsamer abscheidendem Kupferelektrolyten.

Um den Metallisierungsprozess zu verbessern wurde ein Versuch mit der Tinte UVBP 2-6 unternommen, bei welcher der Pd-Gehalt von 500 auf 2000 ppm erhöht wurde. Bei diesem Tintensystem wurde zwar das "baumartige" Aufwachsen des Kupfers verringert (Abbildung 29), eine Verbesserung der Haftfestigkeit wurde dadurch aber nicht erreicht. Da die Erhöhung des Pd-Gehaltes aber einen negativen Einfluss auf Haltbarkeit und Druckbarkeit der Tinte hatte, wurde diese Tinte nicht weiterverfolgt.

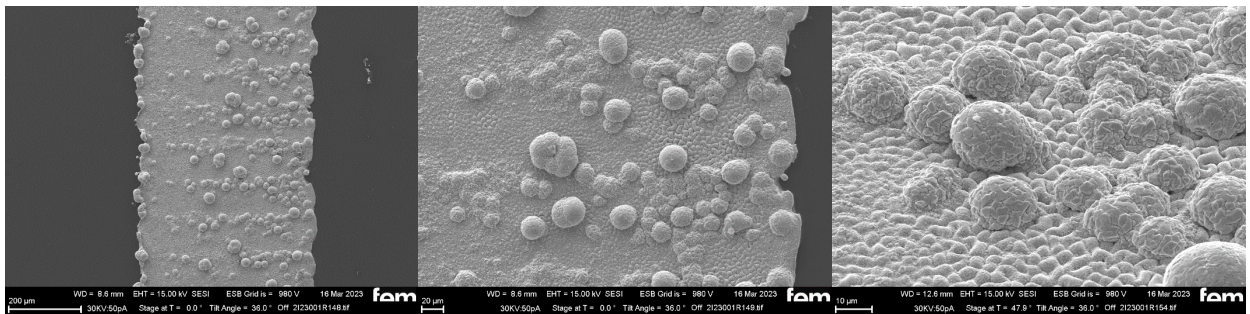


Abbildung 29: REM-Aufnahmen von UVBP1-6 5 gedruckt und metallisiert auf PC.

Weiterhin wurde untersucht, ob sich auf gedruckten Strukturen aus UVBP 2-5 direkt eine dünne Schicht aus Pd und Au abscheiden lässt. Dazu wurde der autokatalytische Palladiumelektrolyt Altarea TPG-39 (Umicore Galvanotechnik GmbH) sowie der teilautokatalytische Goldelektrolyt Gobright TWX-40 (Umicore Galvanotechnik GmbH) eingesetzt.

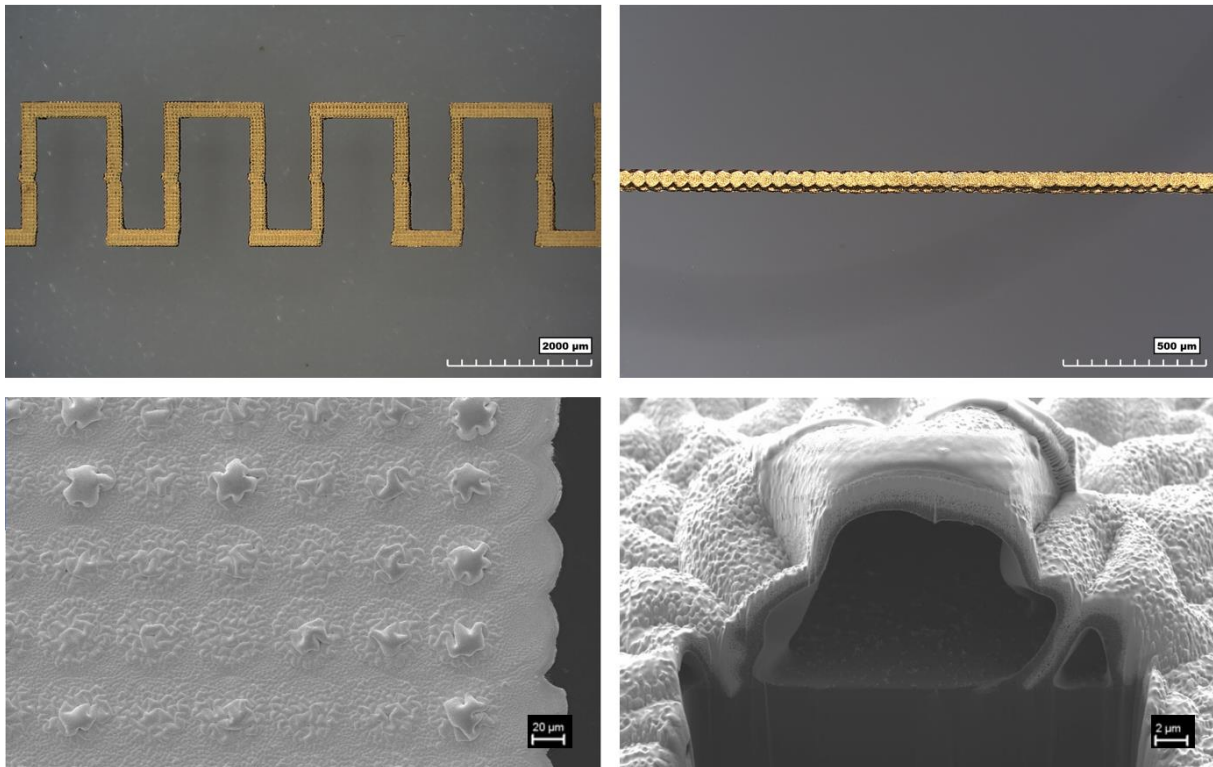


Abbildung 30: Gedruckte und mit Pd/Au metallisierte Strukturen von UVBP 2-5 vor und nach dem Tape-Test (oben), REM-Aufnahmen und FIB-Schnitt der Erhebungen (unten).

Die Pd/Au-Schicht ist im Tape-Test haftfest und weist im FIB-Schnitt eine Gesamtschichtdicke von etwa 1 µm auf (Abbildung 30). Bereits in den lichtmikroskopischen Aufnahmen ist eine deutliche Aufrauung der metallisierten Oberfläche zu erkennen. Die REM-Aufnahmen zeigen, dass die Metallisierung in regelmäßigen Abständen Erhebungen aufweist. Diese sind größer als die "baumartigen" Strukturen bei der Kupferabscheidung und verzüngen sich nicht zum Untergrund hin. Ein FIB-Schnitt durch die Erhebungen zeigt, dass diese das Ergebnis einer Hohlrumbildung sind. Die Hohlräume wurden wahrscheinlich durch ein Aufquellen der vernetzten Polymerschicht im Elektrolyten verursacht. Trotz des Quellvorgangs ist die Metallschicht aber fest mit der PVP-Matrix verbunden und die Matrix auf der Substratoberfläche verankert. Interessanterweise decken sich die gequollenen Bereiche mit den Druckspots der obersten gedruckten Schicht, was den gleichmäßigen Abstand der Erhebungen erklärt. Das deutet darauf hin, dass Druck- und Trocknungsprozesse eine entscheidende Rolle für die anschließende Metallisierung spielen.

3.7 AP7 bis AP10: Erarbeitung, Drucken und Metallisierung unpolarer Tintensysteme

3.7.1 Herstellung unpolarer Pd-Keime

Für die Einarbeitung in unpolare Tintenformulierungen wurden adäquate Pd-Keime entwickelt. Als Stabilisator wurde hierfür ein Copolymer mit PVP und Polystyrol (PS) verwendet (PVP-co-PS). Über den PVP-Anteil kann sich der Stabilisator an die Pd-Keime anlagern, der PS-Anteil

gewährleistet eine gute Dispergierbarkeit in unpolaren Lösemitteln. Als Lösemittel für die Pd-Keime diente Benzylalkohol (BA). Durch Variation der in 3.3 genannten Parameter wurde eine konzentrierte Pd-Keimlösung mit einem Pd-Gehalt von 2500 ppm hergestellt (siehe Abbildung 31). Größe und Aktivität der Pd-Keime sind mit den bereits hergestellten polaren PVP-stabilisierten Keimen vergleichbar.

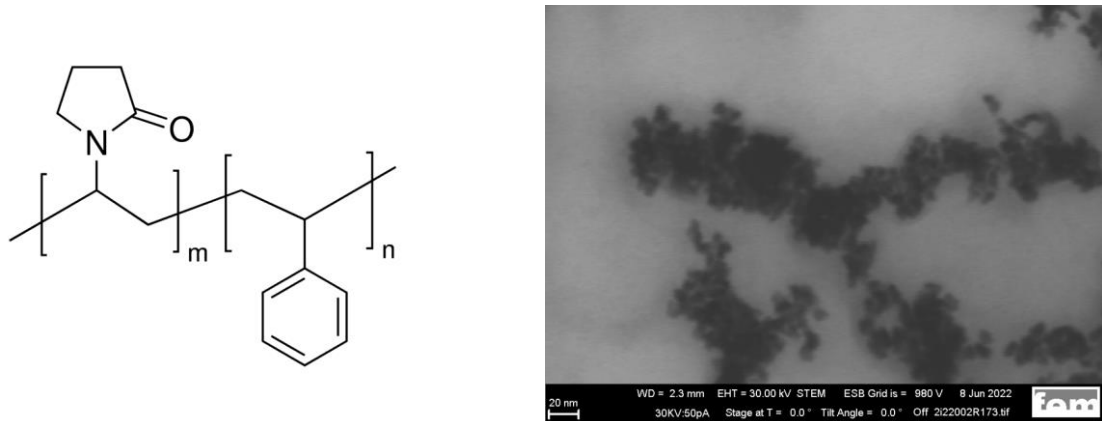


Abbildung 31: Links: Strukturformel von PVP-co-PS (Verhältnis m:n = 36:64). Rechts: STEM-Aufnahme der Pd-PVP-co-PS-Keime mit einem Pd-Gehalt von 2500 ppm in BA.

3.7.2 Herstellung UV-vernetzbarer Tintenformulierungen (UVGW)

Von der Firma GSB Wahl wurde eine unpolare, Inkjetdruck-fähige, UV-vernetzbare Tintenformulierung (UVGW) bereitgestellt. Die genaue Zusammensetzung ist nicht bekannt. Es handelt sich im Wesentlichen um eine Mischung aus verschiedenen flüssigen Monomeren, Vernetzern und UV-Initiatoren. Der Initiatoranteil beträgt etwa 25 %. Das Vernetzungsverhalten der Tintenformulierung unter UV-Bestrahlung wurde in einem Eppendorf-Tube untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass das gesamte Tintensystem bei UV-Bestrahlung aushärtet und fest wird. Prinzipiell können die erzeugten unpolaren Pd-Keime in das UVGW-Tintensystem eingebracht werden, allerdings würden sich die Keime dann über das gesamte Volumen der gedruckten Tinte verteilen. Bei den UVBP-Formulierungen wurden die gedruckten Tinten vor der UV-Vernetzung getrocknet. Dies führte zu einer Volumenreduktion und damit zu einer Aufkonzentration der Pd-Keime (siehe Abbildung 32).

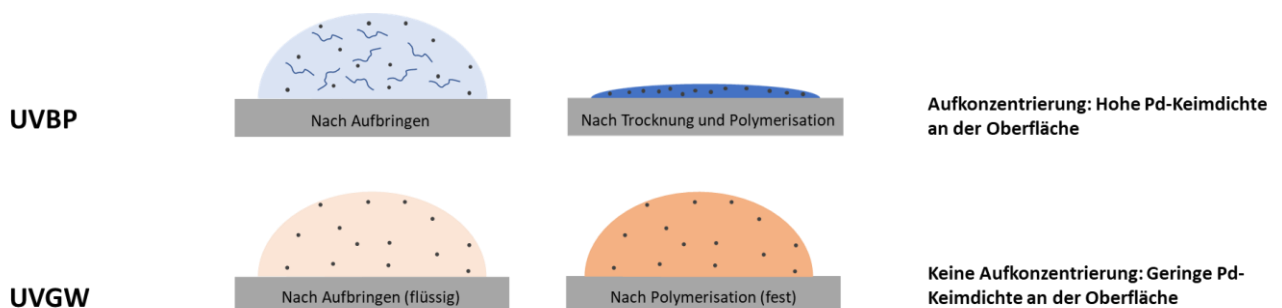


Abbildung 32: Vergleich der Tintensysteme UVBP und UVGW.

Das Konzept der Aufkonzentration während der Trocknung kann jedoch nicht direkt auf das UVGW-Tintensystem übertragen werden, da unklar ist, welche Komponenten während der Trocknung zuerst aus der Tinte entweichen. Daher muss die UVGW-Tinte mit einem geeigneten Lösemittel verdünnt werden. Zu diesem Zweck wurde PO verwendet. Es wurden verschiedene Verdünnungen des UVGW-Tintensystems mit PO hergestellt und deren Aushärtung unter UV-Strahlung untersucht. Das Ergebnis ist in Abbildung 33 dargestellt.

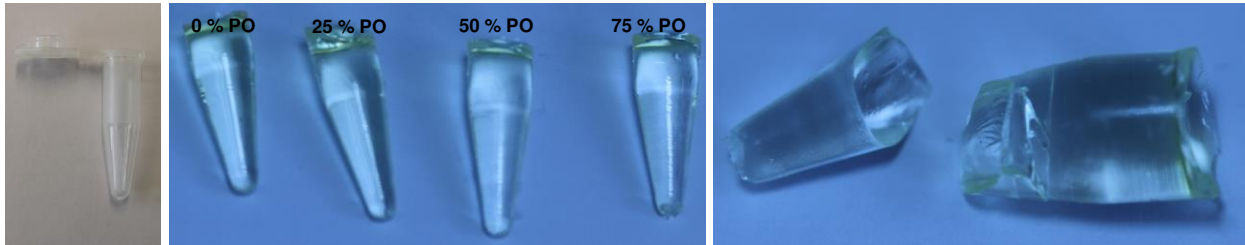


Abbildung 33: Links: Leeres Eppendorf-Tube. Mitte: UV-vernetzte UVGW-Tinten verdünnt mit PO. Rechts: Festigkeit der vernetzten UVGW-Tinte, 75 % verdünnt mit PO.

Bei UV-Bestrahlung härten auch die verdünnten UVGW-Systeme aus und werden fest. Dies ist ein Zeichen dafür, dass das Lösungsmittel in die entstehende Polymermatrix eingebaut wird. Bei höherer Verdünnung mit PO sind die ausgehärteten Tintensysteme jedoch nicht mehr formbeständig. Es wird vermutet, dass sich dies negativ auf die spätere Haftfestigkeit der Metallisierung auswirkt. Daher ist eine Verdampfung des Lösemittels nach dem Druck und vor der UV-Vernetzung erforderlich. PO hat einen zu hohen Siedepunkt, weshalb zunächst Solketal zur Verdünnung der UVGW-Tintensysteme verwendet wurde. Mit den PVP-co-PS-Pd-Keimen in BA (2500 ppm) wurden Tintenformulierungen mit einem Pd-Gehalt von 500 ppm hergestellt. Die Tintensysteme wurden dann unterschiedlich mit Solketal (SK) verdünnt (UVGW1-1 bis UVGW1-9, vgl. Abbildung 34). Um die Metallisierbarkeit und Haftfestigkeit der UVGW1-Formulierungen zu untersuchen, wurden die Tinten auf PI aufgetropft, UV-vernetzt und metallisiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 34 dargestellt.

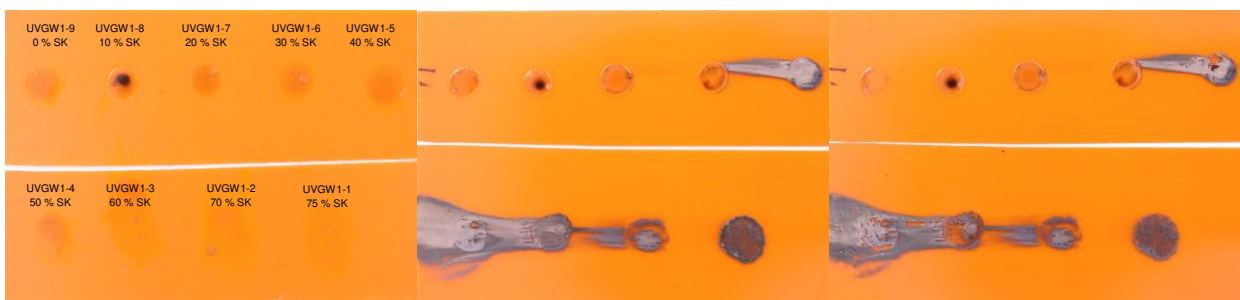


Abbildung 34: UVGW1-Tintenformulierungen aufgetropft auf PI; Links: nach UV-Vernetzung, Mitte: Nach Metallisierung, Rechts: Nach Tape-Test.

Nur die Formulierungen mit hoher SK-Verdünnung (bis einschließlich 40 %) waren metallisierbar. Formulierungen mit geringerer SK-Zugabe zeigten kein Ansprungsverhalten. Dies spricht für die oben aufgestellte Hypothese, dass bei geringer oder keiner Verdünnung des UVGW-Systems zu wenig Pd-Keime auf der Oberfläche vorhanden sind und somit eine stromlose Metallisierung nicht möglich ist. Auffallend ist, dass bei der Metallisierung ein „Ausbluten“ bzw. eine (gerichtete) Metallisierung auch außerhalb des aufgetropften Bereiches stattfindet. Die Metallisierung ist bei allen Proben haftfest. Die hergestellten Tintenformulierungen wurden zur weiteren Untersuchung an Hahn-Schickard geschickt. Die Formulierungen konnten jedoch von nicht verdrückt werden,

da beim Transport bereits eine Polymerisation in den Tinten stattfand. Vermutlich erfolgte während des Transports, aufgrund des hohen Initiatorgehalts, eine thermische Initiierung.

Um die Tintenformulierungen stabiler gegen thermische Einflüsse während des Transportes, aber auch während des Druckprozesses bei 60 °C zu machen, wurde von GSB Wahl ein 2K Tintensystem bereitgestellt. Dabei handelt es sich um das gleiche Tintensystem wie UVGW, jedoch aufgeteilt in eine niedrigviskose Komponente (Monomer und Vernetzer) und eine hochviskose Komponente (UV-Initiatoren). Untersuchungen haben gezeigt, dass eine Polymerisation der Monomer/Vernetzer-Komponente auch bei einem UV-Initiatoranteil von 4 % möglich ist. Durch den reduzierten Initiatoranteil erhöht sich die thermische Stabilität der Tinte. Im Hinblick auf die in 3.4.5 festgestellte Abhängigkeit der Druckbarkeit vom Dampfdruck musste auch für das UVGW-System ein geeignetes Lösemittel zur Verdünnung gefunden werden. Das Lösemittel sollte bei der Trocknung leichter verdampfen als die UVGW-Komponenten, die Tropfenbildung sollte aber nicht durch ein zu schnelles Verdampfen beeinträchtigt werden. Als Richtwert diente auch hier wieder der Dampfdruck von EG und MP. Es wurden verschiedene Lösemittel untersucht, die mit dem UVGW-Tintensystem mischbar sind. Die physikalischen Daten von potentiellen Lösemitteln sowie die ermittelten Verdampfungsgrade in Eppendorf-Tubes sind in Tabelle 8 aufgelistet.

Tabelle 8: Physikalische Daten von Lösemitteln für die Verdünnung des UVGW-Tintensystems sowie die Verdampfungsgrade in Eppendorf-Tubes (1 h, 60 °C).

Lösemittel	Siedepunkt [°C]	Viskosität [mPa·s]	Oberflächen-spannung [mN/m]	Dichte [g/cm ³]	Dampfdruck [hPa]	Verdampfungs-grad [%]
EG	197	16 /23	34,0	1,11	0,10	4,5
MP	203	1,65	40,7	1,1	0,3	6,7
Monomer/Ver-netzer-Komponente	-	-	-	-	-	1,2
Diethylenglycol	244	30	44,0	1,12	0,01	1,6
1,2-Butandiol	192	12	47,0	1,01	0,10	3,7
2-Ethylhexanol	184	10	47,0	0,83	0,40	7,1
Octanol	195	10	27,0	0,83	0,06	4,1
Benzylalkohol	205	9	39,0	1,04	0,07	3,5
4-Methylcyclohexanol	179	57	-	0,91	-	13,6
3-Hydroxy-buttersäure-bthylester	170	-	-	1,02	-	6,6

Aufgrund der ermittelten Verdampfungsgrade wurden Octanol (Oc) und 3-Hydroxybuttersäureethylester (HBBE) zur Verdünnung des UVGW-Tintensystems ausgewählt. Da die Viskosität beider Lösemittel im Vergleich zum ursprünglichen UVGW-Tintensystem (139 s) niedrig ist, wurde beiden Lösemitteln noch das viskosere 1,2-Butandiol (Bdo) zugesetzt. Folgende Lösemittelverhältnisse wurden in den Tintenformulierungen verwendet: Oc:Bdo 70:30, HBBE:Bdo 50:50. Es wurden Tintenformulierungen mit 4 % Initiatorgehalt und mit unterschiedlichen Verdünnungen der beiden Lösemittelgemische hergestellt. Es zeigte sich, dass eine Dispergierung der Pd-PVP-co-PS-Keime in BA vor allem bei den Tintenformulierungen mit einem höheren 1,2-Butandiol-Anteil nicht möglich war. Dagegen konnten die Pd-PVP-Keime aus 3.4.3.2 in Glycoether in allen Formulierungen problemlos eingebracht werden. Mit diesen Keimen

wurden dann Tintenformulierungen mit einem Pd-Gehalt von 500 ppm hergestellt, die Zusammensetzung der optimierten UVGW-Tintensysteme ist in Tabelle 9 dargestellt. Die Tinten wurden für weitere Untersuchungen an Hahn-Schickard geschickt.

Tabelle 9: Zusammensetzung der optimierten UVGW-Tintenformulierungen mit Pd-PVP-Keimen in Glycolether, verdünnt mit HBBE/Bdo und Oc/Bdo. Der Initiatoranteil beträgt 4 %.

Tinte	UVGW [%]	UVGW [ml]	Lösemittel	Lösemittel [ml]	Pd-Keime [ml]	Durchlaufzeit [s]
UVGW2-1	10	0,5	HBBE/Bdo	3,5	1,0	119
UVGW2-2	30	1,5	HBBE/Bdo	2,5	1,0	114
UVGW2-3	50	2,5	HBBE/Bdo	1,5	1,0	115
UVGW3-1	10	0,5	Oc/Bdo	3,5	1,0	117
UVGW3-2	30	1,5	Oc/Bdo	2,5	1,0	104
UVGW3-3	50	2,5	Oc/Bdo	1,5	1,0	95

Analog zu den UVBP-Tintenformulierungen wurden von UVGW2 und UVGW3 Tinten mit höheren Pd-Gehalten (1000 und 2000 ppm) hergestellt (siehe Tabelle 10). Hierfür wurden die Pd-PVP-Keime in Glycolether mit einem Pd-Gehalt von 5000 ppm verwendet. Die Zusammensetzung ist in Tabelle 10 gegeben. Die beiden Tinten wurden Hahn-Schickard für weitere Untersuchungen zugesandt.

Tabelle 10: Zusammensetzung von Tintenformulierung mit erhöhtem Pd-Gehalt auf der Basis von UVGW2 und UVGW3. Für die Herstellung wurden Pd-PVP-Keime in Glycolether mit einem Pd-Gehalt von 5000 ppm verwendet.

Tinte	UVGW [%]	UVGW [ml]	Lösemittel	Lösemittel [ml]	Pd-Keime [ml]	Pd [ppm]	Durchlaufzeit [s]
UVGW2-1-100	10	0,5	HBBE-Bdo	3,5	1,0	1000	113
UVGW2-1-2000	10	0,5	HBBE-Bdo	2,5	2,0	2000	111
UVGW3-1-1000	10	0,5	Oc-Bdo	3,5	1,0	1000	112
UVGW3-1-2000	10	0,5	Oc-Bdo	2,5	2,0	2000	107

3.7.3 Untersuchungen zum Inkjet-Druck der unpolaren Aktivator tinten

Die Versuche zum Inkjetdruck der unpolaren Aktivator tinten wurden mit dem gleichen Equipment wie die Versuche der polaren Aktivator tinten durchgeführt (siehe Seite 17 ff.). In die Entwicklung der Tinte und der Druckprozesse flossen die Erkenntnisse aus den Versuchen zu den polaren Aktivator tinten ein. Dazu zählen z.B. die Lösemittelsysteme oder der Einsatz von Haftvermittlern und UV-Vernetzern. So konnten bereits nach weniger Iterationsschleifen Erfolge beim Drucken und Metallisieren erzielt werden. Die Iterationsschleifen sind in Abbildung 35 dargestellt.

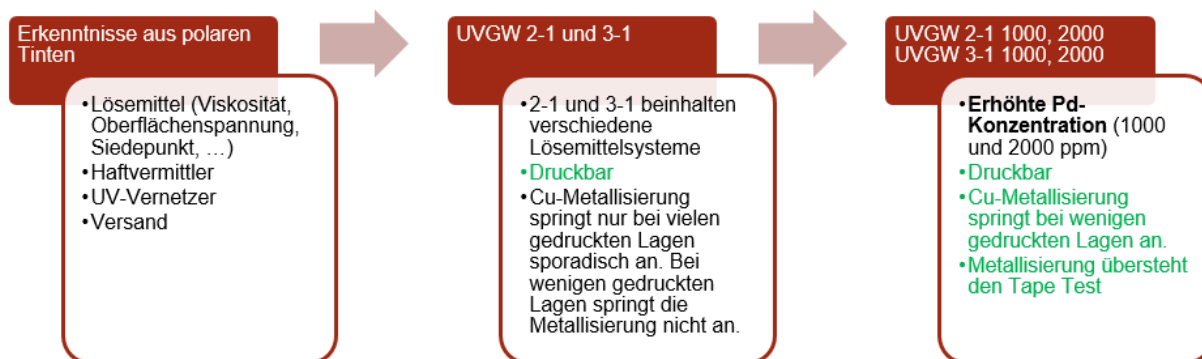


Abbildung 35: Übersicht über die Iteration zur Erarbeitung einer druckbaren unpolaren Tinte.

Um eine UV-Vernetzung der Tintenkomponenten zu vermeiden wurden die UVGW-Tinten abgedunkelt im Kühlschrank gelagert. Vor dem Drucken wurde die Tinte unter Gelblicht in eine abgedunkelte Kartusche gefüllt. Bereits die ersten Tintensysteme „UVGW 2-1“ und „UVGW 3-1“ waren mit den Dimatix Samba Kartuschen gut druckbar. Als Substrate wurde Cycloolefin-Copolymer (COC) eingesetzt. Die Benetzung der Tinte auf den Substraten wurde durch eine Anpassung des Tropfenabstands optimiert. In Abbildung 36 sind die Benetzung mit einem Tropfenabstand von 25 μm und 15 μm dargestellt.

Nach dem Drucken wurden die gedruckten Strukturen zunächst für 1 h bei 60 °C getrocknet. Durch diesen Prozessschritt soll ein möglichst großer Anteil an Lösemittel ausgetrieben werden, wodurch möglichst viele Pd-Keime an die Oberfläche der gedruckten Strukturen gelangen. Anschließend wurden die getrockneten Strukturen unter UV-Licht vernetzt.



Abbildung 36: 3 gedruckte Lagen UVGW 2-1 auf COC mit Tropfenabstand 25 μm (links) und Tropfenabstand 15 μm (rechts).

Da die Metallisierung der ersten unpolaren Tintengeneration nicht erfolgreich war, wurde eine zweite Generation mit erhöhtem Pd-Gehalt entwickelt. Diese Tinten weisen einen doppelten und vierfachen Gehalt an Pd-Keimen im Vergleich zur ersten Generation auf. Die Tinten mit dem höchsten Pd-Gehalt hatten die Endung „2000“. Diese Tinten konnten erfolgreich gedruckt werden. Da diese hochgefüllten Tinten druckbar waren, wurden Versuche mit der Tinte mit geringerem Pd-Gehalt nicht durchgeführt. In Abbildung 37 sind gedruckte Strukturen auf COC dargestellt. Vor dem Drucken wurde eine Plasmavorbereitung durchgeführt. Dadurch konnte mit einem Tropfenabstand von 30 μm gedruckt werden. Im Vergleich zu einem Tropfenabstand von 15 μm bei der Tinte UVGW 2-1, verringert sich die Anzahl an gedruckten Tropfen pro Fläche um den Faktor 4. Durch die Plasmavorbereitung konnte somit eine erhebliche Zeitersparnis beim Druckprozess erzielt werden.

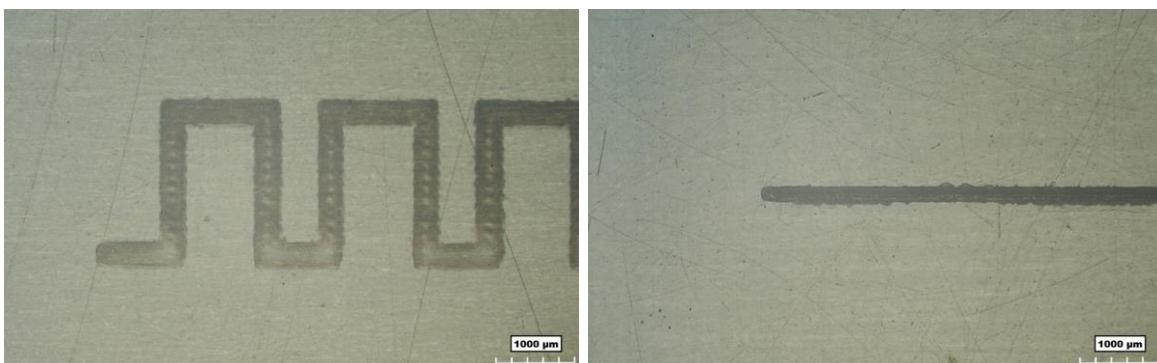


Abbildung 37: Tinte UVGW 3-1 2000 auf COC nach Plasmavorbereitung mit Tropfenabstand 30 μm und 3 gedruckten Lagen (links) und 10 gedruckten Lagen (rechts).

Die anschließende Metallisierung der gedruckten Strukturen konnte erfolgreich durchgeführt werden. Somit lässt sich die Prozesskette, wie in Abbildung 38 dargestellt, festhalten.



Abbildung 38 Best Process zum Drucken und Metallisieren von unpolare Aktivator-Tinte.

3.7.4 Untersuchungen zur außenstromlosen Metallisierung der Inkjet-gedruckten unpolaren Aktivator-Tinten

Erste Metallisierungsversuche der unpolaren Aktivator-Tinten wurden in einem außenstromlosen Kupferelektrolyten (DuPont Circuposit 3350-1) mit einer Dauer von 30 min bei 50 °C auf den bedruckten und in DI-Wasser getauchten Substraten durchgeführt.

Abbildung 39 zeigt UVGW2-1 auf COC, selbst bei 10 gedruckten Lagen kommt es zu einer inhomogenen Metallisierung, weswegen in UVGW3-1-2000 der Pd-Gehalt deutlich erhöht wurde. Dadurch konnte die Homogenität der Metallisierung etwas verbessert werden, allerdings konnte dadurch die Anzahl der gedruckten Lagen nicht reduziert werden. Die REM-Untersuchungen und FIB-Schnitte von UVGW3-1-2000 in Abbildung 40 zeigen, aber auch ein ungleichmäßiges Schichtwachstum (Erhebungen) und teilweise Hohlräume im Bereich der Grenzfläche zwischen Substrat und vernetzter Tinte. Der Tape-Test zur Untersuchung der Haftfestigkeit hat gezeigt, dass die Erhebungen in der Metallisierung teilweise abgezogen wurde (Abbildung 41).

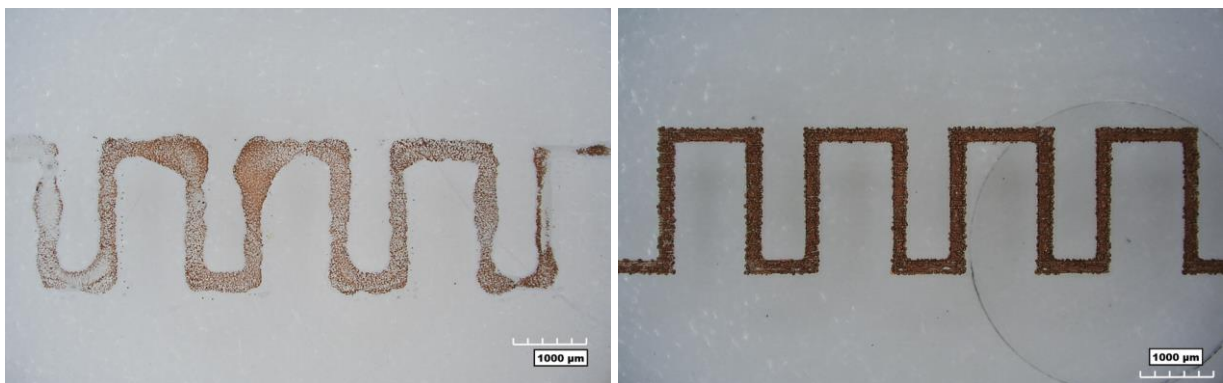


Abbildung 39: 10 gedruckte Lagen UVGW2-1 auf COC (links) und UVGW3-1-2000 auf COC (rechts) nach Metallisierung.

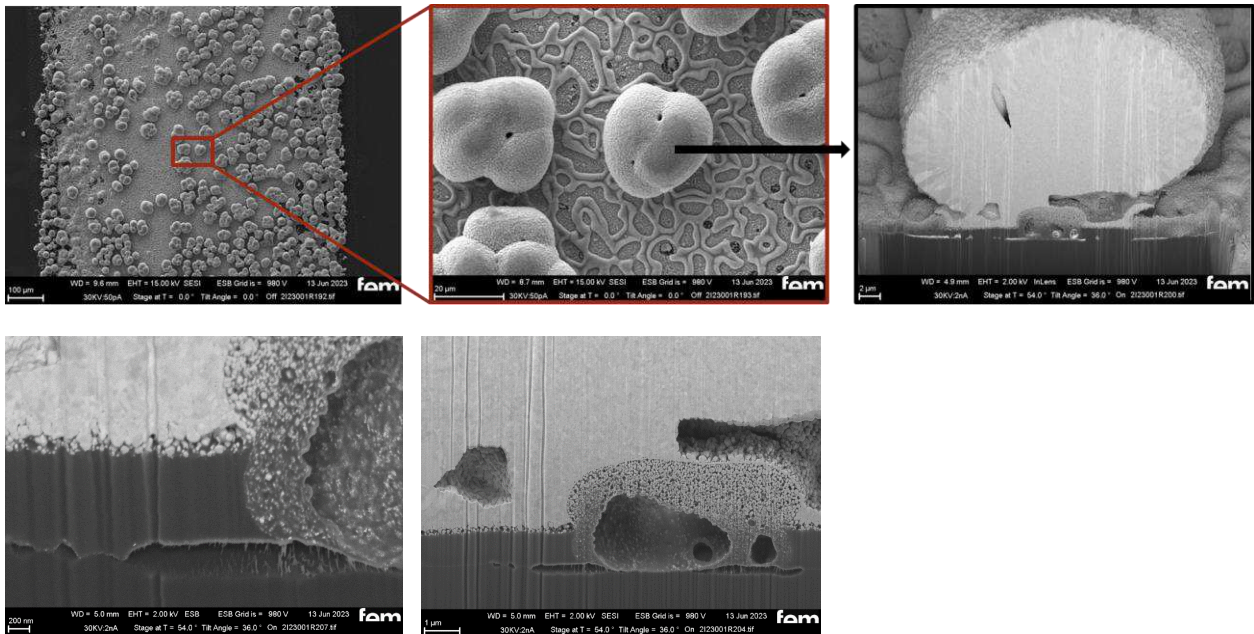


Abbildung 40: REM-Aufnahmen (oben links und Mitte) und FIB-Schnitt (oben rechts und unten) von UVGW-3-1-2000 auf COC nach Metallisierung.

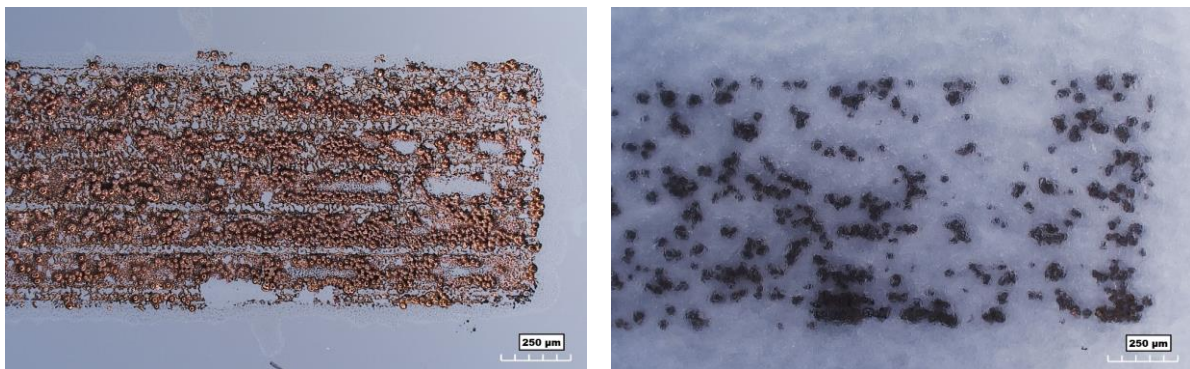


Abbildung 41: UVGW-3-1-2000 auf COC nach Metallisierung und Tape-Test (links) und abgezogenes Tape (rechts).

In einem weiteren Versuch wurde die außenstromlose Kupfermetallisierung bei reduzierter Temperatur durchgeführt. Dazu wurde neben dem Kupferelektrolyten von DuPont, der bei reduzierter Abscheidetemperatur betrieben wurde, auch wieder der standardmäßig bei niedrigerer Temperatur arbeitender Kupferelektrolyt von Umicore eingesetzt. Damit konnte auch bei 3 gedruckten Lagen von UVGW-3-1-2000 eine gleichmäßigere Abscheidung erzielt werden. Die Abbildung 43 bis Abbildung 44 zeigten Lichtmikroskop-Aufnahmen, REM-Aufnahmen sowie FIB-Schnitte der metallisierten Strukturen. Die abgeschiedenen Kupferschichten hatten eine Schichtdicke von etwa 1 µm und waren nach einem Tape-Test haftfest.

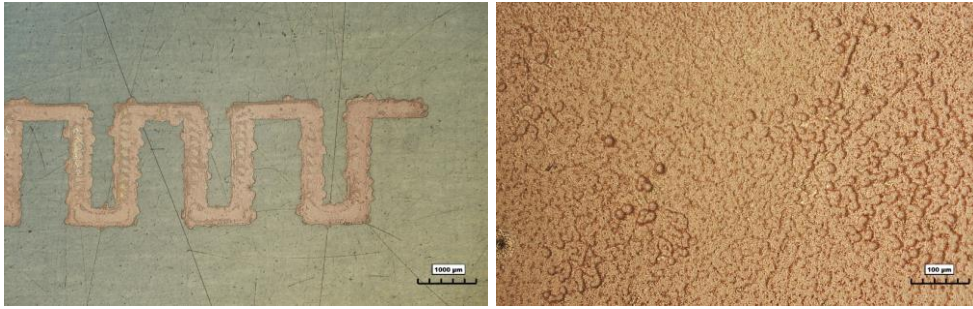


Abbildung 42: Lichtmikroskop-Aufnahmen von 3 gedruckten Lagen UVGW-3-1-2000 auf COC nach Metallisierung mit Kupferelektrolyt von DuPont bei reduzierter Abscheidetemperatur.

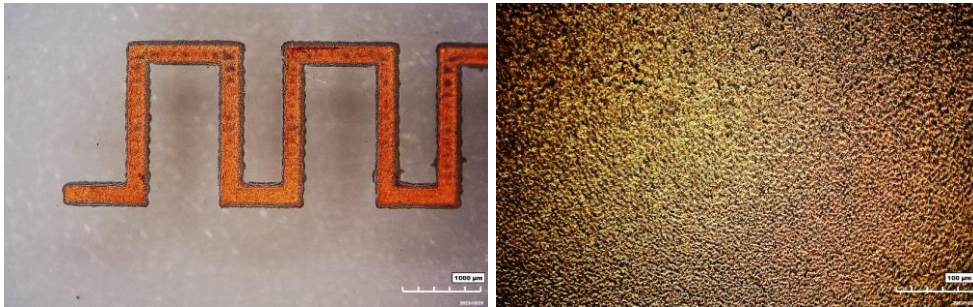


Abbildung 43: Lichtmikroskop-Aufnahmen von 3 gedruckten Lagen UVGW-3-1-2000 auf COC nach Metallisierung mit Kupferelektrolyt von Umicore.

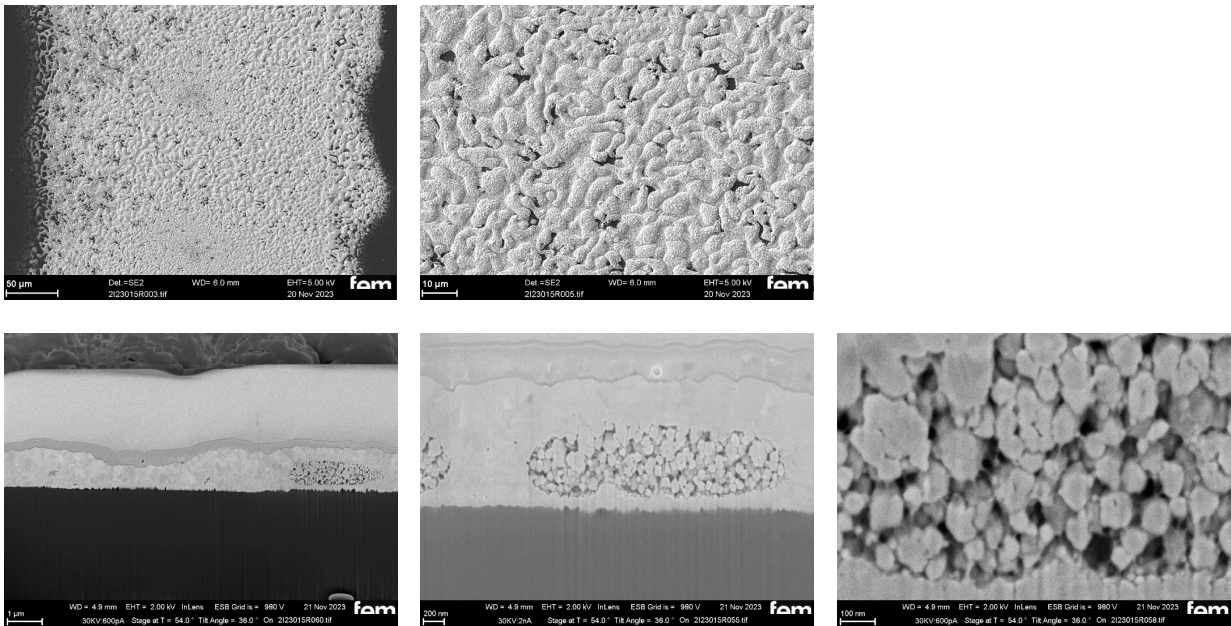


Abbildung 44: REM-Aufnahmen (oben) und FIB-Schnitte (unten) von 3 gedruckten Lagen UVGW-3-1-2000 auf COC nach Metallisierung mit Kupferelektrolyt von Umicore.

Exemplarisch wurde auf den verkupferten Substraten auch außenstromlos Nickel/Gold abgeschieden (siehe Abbildung 45). Hierbei hat sich jedoch gezeigt, dass dieses Schichtsystem den Tape-Test nicht bestanden hat.

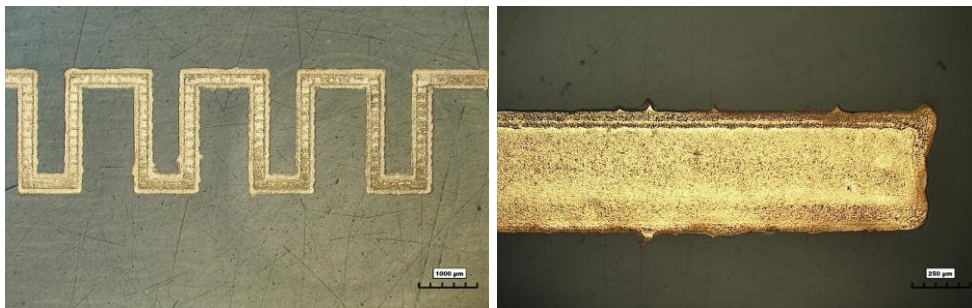


Abbildung 45: Lichtmikroskop-Aufnahmen von 3 gedruckten Lagen UVGW-3-1-2000 auf COC nach Metallisierung mit Cu/Ni/Au.

3.8 AP11: Aufbau und Charakterisierung Technologiedemonstrator

An den Technologiedemonstrator wurden mehrere Anforderungen gestellt (siehe Abbildung 46). Zur Demonstration der Projektergebnisse wurde als Substratmaterial ein spritzgießbarer transparenter Thermoplast ausgewählt, für welchen herkömmliche selektive Metallisierungstechnologien nur eingeschränkt verfügbar sind. Zudem sollte eine Anwendung adressiert werden, welche 2,5D-Leiterstrukturen benötigt, so dass die Vorteile und Möglichkeiten der digitalen Drucktechniken dargestellt werden können. Weiterhin sollte eine Anwendung im Bereich Sensorik adressiert werden, welche nur geringe Metallisierungsschichtdicken und eine Edelmetalloberfläche benötigt. Beispielsweise eignen sich Leiterbahnstrukturen aus Edelmetallen als Elektroden in medizinischen Analysesystemen.

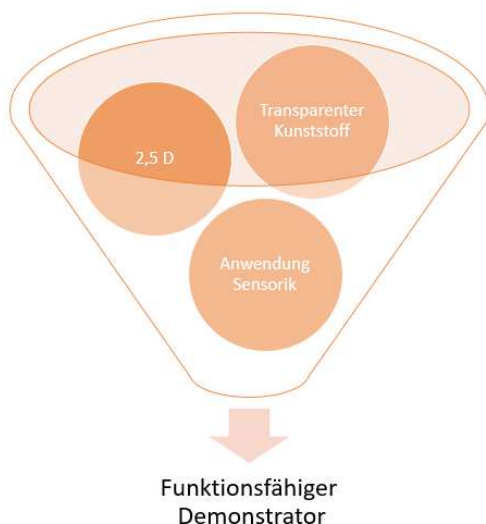


Abbildung 46: Anforderungen an den Technologiedemonstrator.

Darauf aufbauend wurde ein Technologiedemonstrator erarbeitet, dessen Geometrie und Layout auf einem bereits bekannten Mikrofluidikchip aus dem IGF-Vorhaben 19364N (Universelle Mediatorsonden Plattform mit elektrochemischer Detektion zur mobilen Point-of-Care DNA-Diagnostik (Mobi-E)) basiert. Mit dem selektiv metallisierten Mikrofluidikchip werden DNA-Sequenzen über eine Impedanzmessung auf Goldelektroden nachgewiesen. Die Elektroden befinden sich in einer Kammer, in die das zu analysierende Fluid gefüllt wird.

Die Prozesskette zur Realisierung des Technologiedemonstrators beinhaltet den Inkjetdruck der Aktivatorinte UVBP2-5 auf einem spritzgegossenen 2,5D-Substrat aus dem Thermoplasten COC nach einer Plasmavorbehandlung und die außenstromlose Metallisierung mit Pd/Au. Beispielhaft ist in Abbildung 47 ein mit der Aktivatorinte bedruckter Mikrofluidikchip dargestellt.

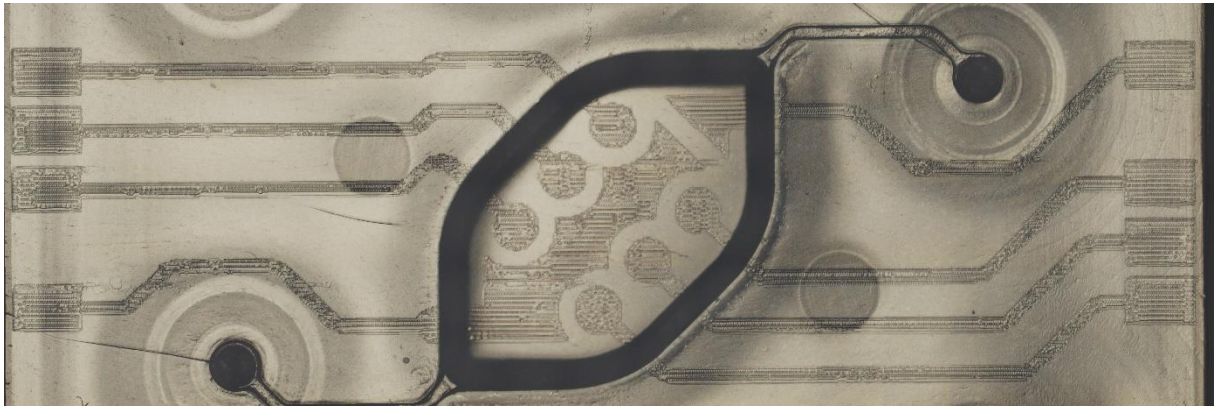


Abbildung 47: Gedruckte Tinte UVBP 2-5 auf COC-Substrat für Technologiedemonstrator.

Es konnte gezeigt werden, dass sowohl der Inkjet-Druck als auch die haftfeste Metallisierung mit Pd/Au über Radien und Schrägen hinweg mit dem kombinierten Verfahren reproduzierbar möglich ist (siehe Abbildung 48). Die Metallisierung ist ausreichend leitfähig und haftfest, wodurch der Demonstrator generell für die geplante Anwendung eingesetzt werden kann. Der komplette Technologiedemonstrator mit den einzelnen Funktionselementen ist in Abbildung 49 dargestellt.

2.5 D: Druck und Metallisierung über Radien und Schrägen

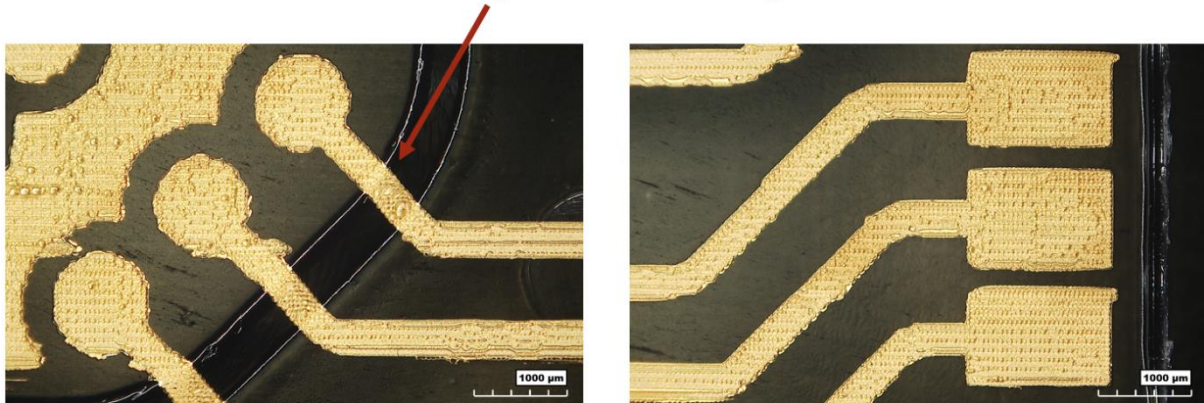


Abbildung 48: 2,5D-Leiterstrukturen aus Pd/Au auf COC-Substrat für Technologiedemonstrator.

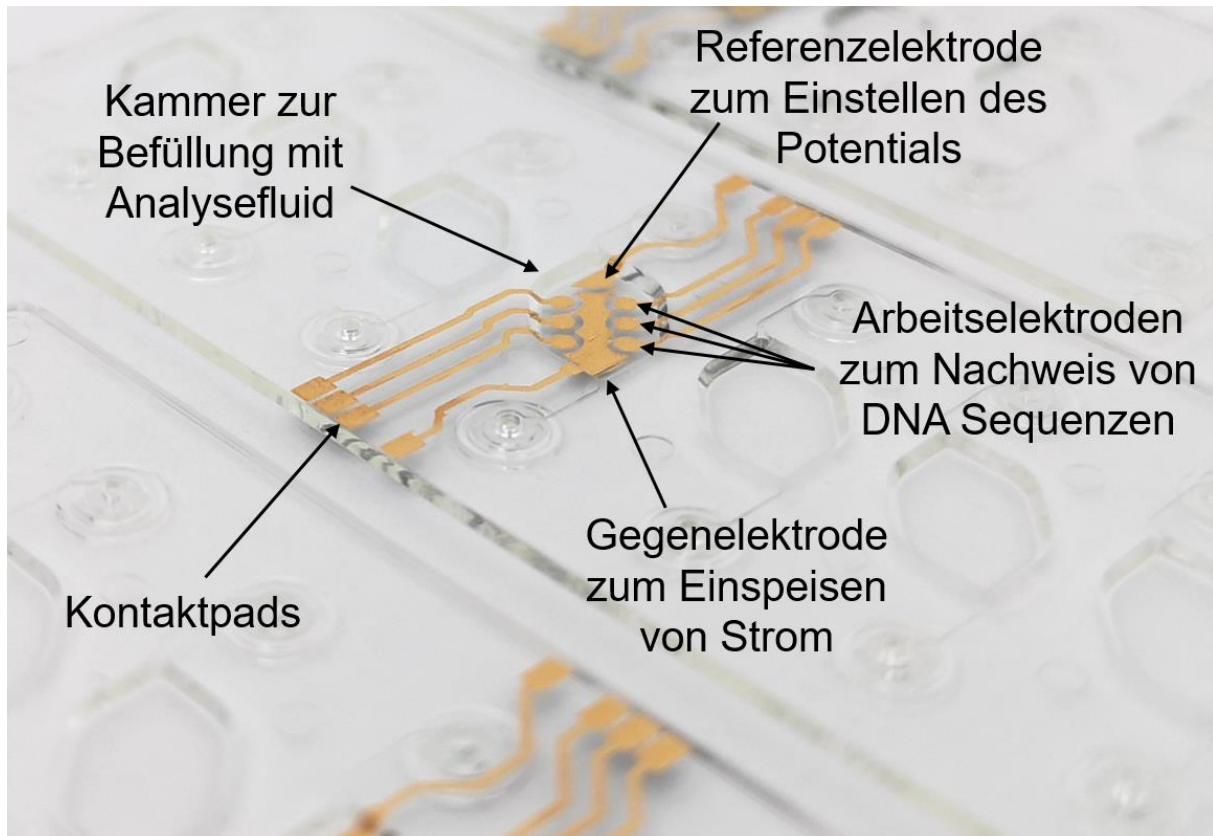


Abbildung 49: Technologiedemonstrator mit den einzelnen Funktionselementen.

4 Gegenüberstellung

AP	Vorhaben	Erzielte Ergebnisse	Vorhaben erfüllt
2	Untersuchung der Affinität von PVP.	Die Beschichtung der Substrate mit PVP hat gezeigt, dass PVP eine hohe Affinität zu den ausgewählten Substraten aufweist.	✓
3	Erarbeitung von Pd-Keimen als Aktivator.	Es wurden erfolgreich PVP-stabilisierte Pd-Keime in unterschiedlichen Lösemitteln entwickelt. Die Pd-Keime sind in Größe und Aktivität bezüglich der stromlosen Kupferabscheidung mit kommerziellen Pd/Sn-Aktivatoren vergleichbar.	✓
4	Erarbeitung von druckbaren polaren Tintensystemen für eine haftfeste Metallisierung.	Einarbeitung der Pd-Keime in die Tintenformulierung. Um eine gute Verdruckbarkeit der Tintenformulierungen zu gewährleisten, wurden die Lösemittel entsprechend variiert. Im Hinblick auf eine haftfeste Metallisierung wurde den Formulierungen PVP/BP zugesetzt, um nach dem Druckprozess durch UV-Behandlung eine vernetzte Polymermatrix zu erzeugen.	✓
5	Untersuchung zur Druckbarkeit der polaren Tintenformulierungen.	Durch die Erarbeitung von Strategien wie der sequenzielle Druck im Schachbrettmuster, separater Druck der Kontaktpads und die Variation von Druckparametern konnten die Tintenformulierungen erfolgreich verdruckt werden.	✓
6	Untersuchung zur Metallisierung der polaren Tintenformulierungen.	Durch die Erhöhung der Pd-Keime mittels Mehrlagendruck konnte das Anspringverhalten im stromlosen Kupferbad verbessert werden. Die Qualität der Metallisierung hängt stark von den verwendeten Elektrolyten und den Parametern ab. Darüber hinaus wird das Quellverhalten der vernetzten Polymermatrix ebenfalls von den Elektrolyten beeinflusst. Es ist gelungen mit Pd/Au erfolgreich eine leitfähige und haftfeste Edelmetallschicht auf die gedruckten Strukturen abzuscheiden.	✓
7 - 10	Erarbeitung von Pd-Keimen für unpolare Tintensysteme. Erarbeitung von druckbaren unpolaren Tintensystemen. Untersuchung der Druck- und Metallisierbarkeit.	Entsprechende PVP-co-PS-stabilisierte Pd-Keime wurden erfolgreich hergestellt. Um die Haftung der Metallisierung allgemein zu verbessern, wurde ein kommerzielles UV-härtbares 2K-System zur Herstellung der Formulierungen verwendet. Für ein gutes Anspringverhalten im stromlosen Bad mussten die Tintenformulierungen mit einem geeigneten Lösemittel verdünnt werden, damit während des Trocknungsprozesses eine Aufkonzentration der Pd-Keime erfolgte. Auch bei den unpolaren Tintensystemen hängt die Qualität der Metallisierung stark von den verwendeten Elektrolyten und Parametern ab. Durch eine Erhöhung der Pd-Keimkonzentration in der Tinte ist es gelungen, eine leitfähige und haftfeste Kupferschicht abzuscheiden.	✓
11	Bau eines Technologiedemonstrators	Im Hinblick auf Anwendungen für medizinische Analysensysteme wurde als Technologiedemonstrator ein Mikrofluidikchip mit Edelmetallelektroden aufgebaut.	✓

5 Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen

Im Forschungsvorhaben „Karamell“ wurde eine Prozesskette zur Erzeugung von Leiter- und Sensorstrukturen durch die Kombination von Inkjet-Druck und außenstromloser Metallisierung entwickelt. Es wurden unterschiedliche Tinten mit Palladium-Aktivatoren erarbeitet und hergestellt, die anschließend per Inkjet auf unterschiedliche Substrate gedruckt wurden. Die Metallisierungen der gedruckten Strukturen wurden mit Palladium/Gold und Kupfer durchgeführt und charakterisiert. Wissenschaftlich gesehen ist diese Prozesskette ein Novum. Außenstromlose Metallisierungen konnten bisher nur auf Inkjet-gedruckten Silberstrukturen aufgebracht werden. Die kostengünstige Aktivator-tinte und die gute Druckbarkeit der entwickelten Tinte durch die geringe Partikelgröße bieten hier deutliche Verbesserungspotentiale, in Hinblick auf Qualität und Wirtschaftlichkeit einer Produktion. Die geringen Trocknungstemperaturen sind ebenfalls eine deutliche Weiterentwicklung der Prozesskette im Vergleich zum Sintern gedruckter Silberstrukturen. Durch die geringen Temperaturen kann das Spektrum an einsetzbaren Substraten deutlich erweitert werden. Anhand eines Technologiedemonstrators wird die entwickelte Prozesskette veranschaulicht.

Die entwickelten Prozesse erweitern sowohl das Spektrum an kunststoffbasierten Substraten als auch das Spektrum an Metallschichtsystemen im Vergleich zum Edelmetalltintendruck aber auch zur Laserdirektstrukturierung (LDS). Die digitale Prozesskette ermöglicht dabei große Flexibilität bei vergleichsweise geringen Kosten. Vor allem KMU können mit dieser Technologie ihre Nische finden, für Produkte die mit anderen Prozessen nicht abgebildet werden können. Unternehmen aus unterschiedlichen Branchen entlang der gesamten Wertschöpfungskette z.B. Tintenhersteller, Anlagenbauer, Lohnbeschichter und Galvanisierungsbetriebe, Leiterplattenproduzenten, sowie Firmen aus dem Bereich MID oder Medizintechnik können die Projektergebnisse nutzen, um ihre Produkte zu verbessern und ihr Portfolio um weitere Produkte zu erweitern.

Die entwickelten Prozesse können mit bestehenden Anlagen umgesetzt und direkt in die Industrie überführt werden. Für eine wirtschaftliche Fertigung müssen die Prozesse aber noch vom Labor auf den Industriemaßstab übertragen werden. Für diese weiterführenden Arbeiten sind die Institute fem und Hahn-Schickard bestens aufgestellt und können interessierte Unternehmen vom Prototypen hin zu Kleinserien betreuen und die Prozesse anschließend transferieren. Das fem kann bei Bedarf von den Aktivator-tinten erste Muster und kleinerer Mengen im Technikumsmaßstab bereitstellen. Bei Hahn-Schickard können die Prozesse auf Druckanlagen mit industriell einsetzbaren Druckköpfen mit mehr als 1000 Düsen und auf eine Metallisierungslinie übertragen werden.

6 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

- Durchgeführte Transfermaßnahmen

Maßnahme	Ziel	Rahmen	Datum/Zeitraum
Maßnahme A: Projektbegleitender Ausschuss (PA)	Diskussion der Forschungsergebnisse. Beratung über das weitere Vorgehen im Projekt.	A1 1.PA-Sitzung: Vorstellung des Projekts und Diskussion der geplanten Arbeiten.	16.04.2021
		A2 2.PA-Sitzung: Vorstellung erster Ergebnisse und Diskussion des Weiteren Vorgehens.	07.12.2021
		A3 3.PA-Sitzung: Vorstellung der Ergebnisse und Diskussion des Weiteren Vorgehens.	18.07.2022
		A4 4. PA-Sitzung: Abschlusspräsentation und Diskussion der erzielten Ergebnisse	27.06.2023
Maßnahme B: Veröffentlichung von Teilergebnissen Mitgliederversammlung fem	Multiplikation der Projektergebnisse und Information von potenziellen Industriepartnern außerhalb des PA Information der Mitglieder des Vereins für das fem e.V. über das Projekt	B1 Information der Mitglieder bzw. Kunden und Interessenten über das Projekt auf der Homepage Hahn-Schickard und fem. B2 Vorstellung der Projektergebnisse	Seit 2021 fortlaufend 29.11.2023
Maßnahme C: Messen	Multiplikation der Projektergebnisse	C1 Multiplikation der Ergebnisse auf der Fachmesse LOPEC	23.03.2022 - 24.03.2022
		C2 Multiplikation der Ergebnisse auf der Fachmesse Electronica	15.11.2022 - 18.11.2022
		C3 Multiplikation der Ergebnisse auf der Fachmesse LOPEC	01.03.2023 – 02.03.2023
Maßnahme D: Workshops	Diskussion der Forschungsergebnisse in einem Expertengremium	D1 Diskussion der erzielten Ergebnisse auf MID Summit & MID Workshop, Böblingen	21.-22.09.2022
Maßnahme E: Akademische Ausbildung	Heranführen von Studenten an wissenschaftliches Arbeiten	E1 Forschungspraktikum von Chemiestudenten der Hochschule Aalen im Rahmen des Projekts.	03.2021 - 12.2021 01.2022 - 08.2022

<u>Maßnahme G:</u> Präsentationen und Fachtagungen	Multiplikation der Projektergebnisse und Information von potenziellen Industriepartnern außerhalb des PA	G2	Präsentation von Projektergebnissen auf dem Lopec Kongress im Scientific Track	02.03.2023
--	---	----	---	------------

▪ Geplante Transfermaßnahmen

Maßnahme	Ziel	Ort/Rahmen	Datum/Zeitraum	
<u>Maßnahme F:</u> Fachzeitschriften	Multiplikation der Projektergebnisse und Information von potenziellen Industriepartnern außerhalb des PA	F1	Wissenschaftliche Publikation in Galvanotechnik, Leuze- Verlag	Quartal I/2024
<u>Maßnahme G:</u> Präsentationen und Fachtagungen	Multiplikation der Projektergebnisse und Information von potenziellen Industriepartnern außerhalb des PA	G2	Vorstellung der im Projekt erzielten Ergebnisse auf 9. Expertenworkshop Edelmetalle, Berlin	20.23.2024
<u>Maßnahme H:</u> Publikation im Internet	Bereitstellung des Abschlussberichtes bzw. einer Zusammenfassung des Projekts zur Nutzbarmachung der Ergebnisse für interessierte KMU	H1	Bereitstellung auf den Internetpräsenzen von fem, Hahn-Schickard und TIB (Technische Informationsbibliothek)	Quartal I/2024
<u>Maßnahme I:</u> Jahresberichte	Publikation der Forschungsergebnisse in den Jahresberichten der beteiligten Forschungsstellen	I1	Zusammenfassung der Forschungsergebnisse im Jahresbericht (fem und Hahn-Schickard)	Quartal II/2024
<u>Maßnahme J:</u> Akademische Lehre	Übernahme der Ergebnisse in die akademische Lehre	J1	Lehrveranstaltung „Technologien der Aufbau- und Verbindungstechnik“ des Instituts für Mikrointegration, Universität Stuttgart	2024
<u>Maßnahme K:</u> Akquisition von Firmen	Praktische Realisierung der Forschungs-ergebnisse durch Akquisition von Firmen für geeignete Kooperationen zur Produktentwicklung	K1	Direkte Akquisition im Kreis der Mitglieder von fem und Hahn-Schickard, insbesondere KMU	nach Projektende

7 Verwendung der Zuwendung

Durchführende Forschungseinrichtungen

Forschungseinrichtung 1 (federführend):

Forschungsinstitut Edelmetalle + Metallchemie (fem)

Katharinenstraße 17

73525 Schwäbisch Gmünd

Leiter der Forschungseinrichtung: Prof. Dr. Holger Kaßner

Projektleiter: Dr. Birger Freisinger

Forschungseinrichtung 2:

Hahn-Schickard, Stuttgart

Allmandring 9b

70569 Stuttgart

Leiter der Forschungseinrichtung: Prof. Dr.-Ing. André Zimmermann

Projektleiter: Jonas Jäger

Personaleinsatz

Forschungseinrichtung 1:

Wissenschaftliches Personal: 21,25 Personenmonate

Technisches Personal: 15,00 Personenmonate

Forschungseinrichtung 2:

Wissenschaftliches Personal: 23,2 Personenmonate

Technisches Personal: 15,04 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.

8 Danksagung

Das IGF-Vorhaben Nr. 21424 N der Forschungsvereinigung Forschungsinstitut Edelmetalle + Metallchemie 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 PA-Sitzungen gedankt.