

KURZBERICHT

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

Motivation

Die Fertigung verschiedenster Komponenten mittels additiver Verfahren erlangt im Zuge der zunehmenden Individualisierung von Produkten immer größere Bedeutung. Im Gegensatz zu konventionellen Herstellungsprozessen ist die additive Fertigung als werkzeugloses Verfahren auch bei kleinen Stückzahlen bis hin zur Losgröße 1 wirtschaftlich; der Initialaufwand ist sehr gering und die Designflexibilität hoch. Für kunststoffbasierte mikrosystemtechnische Baugruppen besteht die Notwendigkeit zur Integration von Leiterstrukturen auf der 3D-Bauteiloberfläche. Mit dem laserbasierten ProtoPaint LDS-Verfahren können Leiterstrukturen zwar auf 3D-Bauteilen erzeugt werden, aber das manuelle aufbringen des Lacks, die geringe Topfzeit und der Verbleib des Lacks auf den Bauteilen nach der Metallisierung machen die Technik hauptsächlich nur für das Prototyping interessant.

Im vorliegenden Projekt sollte ein Verfahren zur selektiven Metallisierung von additiv gefertigten 3D-Kunststoffbauteilen erarbeitet werden, das die Fertigung über das Prototyping hinaus erlaubt.

Vorgehen

Über Digital Light Processing (DLP), eine Variante der Stereolithografie, werden zunächst 2D-, später 3D-Bauteile erzeugt. Die Metallisierung erfolgt stromlos mit einem Kupferelektrolyten durch vorangegangene Aktivierung mit Pd-Keimen. Die selektive Anlagerung der Pd-Keime an die Bauteile soll durch Laserstrukturierung erfolgen. Dazu wurden 3 unterschiedliche Ansätze verfolgt:

- > *Ansatz A:* Entwicklung von funktionalen Pd-Keimen. Die funktionalen Keime sollen sich selektiv an die aufgerauten und oxidierten laserstrukturierten Bereiche des Substrats anlagern.
- > *Ansatz B:* Entwicklung eines bindemittelhaltigen Precursor-basierten Pd-Aktivatorsystems. Aufbringen des Aktivatorsystems auf die Substrate. Durch den Energieeintrag des Lasers sollen aus dem Precursor Pd-Keime erzeugt werden. Entfernung des restlichen Aktivatorsystems durch Strippen.
- > *Ansatz C:* Aufbringen eines kommerziellen positiven Fotolacks auf die Substrate. Bei der Laserstrukturierung wird der Lack zerstört, die darunterliegenden Bereiche werden selektiv mit Pd/Sn-Keimen aktiviert. Entfernung des restlichen Lacks durch Strippen.

Als Material für die DLP-gefertigten 3D-Bauteile wurde Plast-Cure Rigid 10500 verwendet, ein Acryl- und Epoxid-basiertes Photopolymer, gefüllt mit Silicapartikeln. Die Laserstrukturierung wurde mit einem Pikosekunden-Laser (532 nm) durchgeführt.

Ansatz A

Bei der Laserstrukturierung wird die Polymermatrix abgetragen und die Silicapartikel entfernt, was zu einer Aufrauhung führt (siehe Abb. 1). Zur Entwicklung von funktionalen Pd-Keimen mit hoher Affinität zu den strukturierten Bereichen ist eine genaue Kenntnis der gelaserten Oberfläche erforderlich. Mittels orts aufgelöster ATR-IR-Spektroskopie konnten aber aufgrund der hohen Eindringtiefe der IR-Strahlung in das Substrat keine durch den Lasereintrag generierten oberflächennahen funktionellen Gruppen identifiziert werden.

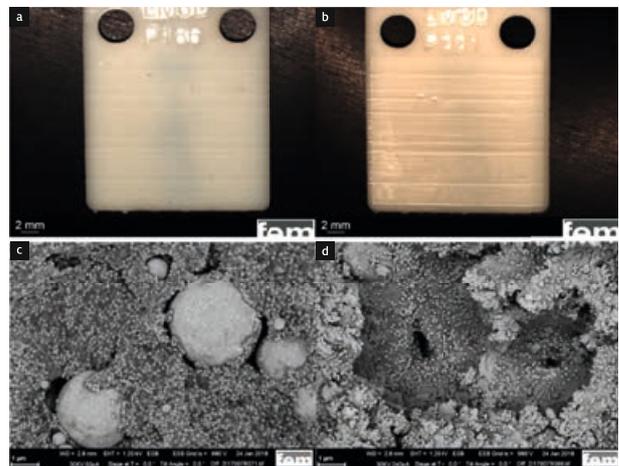


Abb. 1: Licht- und elektronenmikroskopische Aufnahmen von unstrukturierten (a/c) sowie laserstrukturierten (b/d) Substraten

Die Oberflächenenergie der unstrukturierten Substrate beträgt 38 mN/m. Dies entspricht, trotz der eingebetteten Silicapartikel, einer sehr hydrophoben Oberfläche. Eine Bestimmung der laserstrukturierten Substrate war aufgrund der Aufrauhung nicht möglich. Durch den Energieeintrag des Lasers ist aber von einer oxidierten hydrophilen Oberfläche auszugehen. Somit sollten hydrophile Keime eine hohe Affinität zu den strukturierten Bereichen, sowie eine geringe Affinität zu den unstrukturierten Bereichen aufweisen.

Die Pd-Keime wurden nasschemisch in einem „Bottom-up“-Verfahren durch Reduktion von Pd-Salzen in Anwesenheit eines

Partikelstabilisators hergestellt. Der Stabilisator adsorbiert an die Oberfläche und funktionalisiert so den Keim. Unterschiedlich funktionalisierte hydrophile Pd-Keime wurden hergestellt (siehe Abb. 2). Die Größe der erzeugten Keime lag zwischen 3 und 6 nm. Alle funktionalen Pd-Keime wiesen eine ausreichende Aktivität für die stromlose Kupferabscheidung auf.

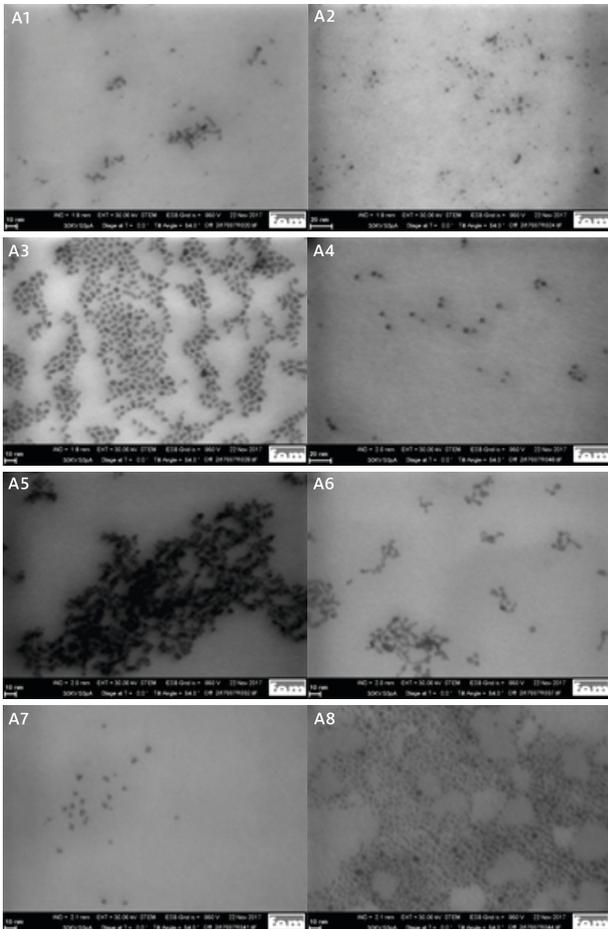


Abb.2: REM-Aufnahmen von funktionalen Pd-Keimen stabilisiert mit Polyvinylpyrrolidon 8k (A1), Polyvinylpyrrolidon 40k (A2), 4-(Dimethylamino)-pyridin (A3), Polyamidoamin Dendrimer G2-OH (A4), verzweigtes Polyethylenimin 25k (A5), Polyacrylsäure 8k (A6), Polyvinylalkohol 4k (A7) und Polyacrylamid 1,5k (A8)

Bei Aktivierung lagerten sich die funktionalen Pd-Keime aufgrund der Aufrauung besser auf den laserstrukturierten Substraten an. Das Verhältnis der angelagerten Keime auf den un- und laserstrukturierten Substraten lag zwischen 1,8 und 4,5. Referenzuntersuchungen mit kommerziellen Aktivatoren zeigten, dass die Anlagerung der funktionalen Pd-Keime, bis auf Aktivator A3, insgesamt aber eher als gering zu bewerten ist. Die kommerziellen Aktivatoren lagerten sich sowohl auf den un- als auf den laserstrukturierten Substraten an. Die Anlage-



Abb.3: 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

rung von Aktivator A3 war um den Faktor 10 höher als bei den kommerziellen Aktivatoren.

Eine Metallisierung der aktivierten Substrate mit Kupfer ergab, dass nur mit Aktivator A3 eine selektive Metallisierung der laserstrukturierten Substrate erfolgt (siehe Abb. 3). Bei den restlichen funktionalen Aktivatoren blieb eine Kupferabscheidung aufgrund der geringen Keimanlagerung aus. Im Fall der kommerziellen Aktivatoren wurden sowohl un- als auch die laserstrukturierten Substrate metallisiert. Obwohl das Konzept prinzipiell funktioniert wurde der Ansatz A nicht weiter verfolgt, da eine reproduzierbare Laserbehandlung der gefertigten Substrate zur Erzeugung einer signifikanten Aufrauung nicht möglich war (siehe Abb. 4). Somit lag eine für die Umsetzung des Konzepts erforderliche aufgeraute hydrophile Oberfläche nicht vor. Eine selektive Metallisierung der strukturierten Bereiche mit Aktivator A3 war bei Substraten weiterer Chargen nicht möglich.

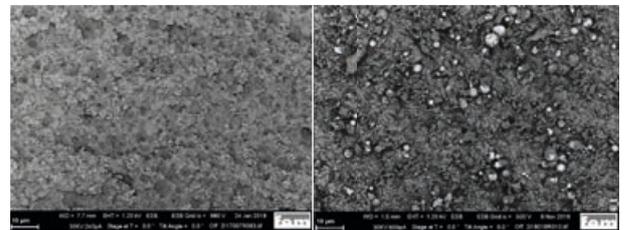


Abb.4: REM-Aufnahmen von laserstrukturierten Substraten unterschiedlicher Substrat-Chargen

Ansatz B

Zur Findung eines geeigneten Precursors wurden verschiedene Pd-Verbindungen untersucht. Aufgrund der guten thermischen Zersetzung und Löslichkeit in organischen Lösemitteln wurde Pd(acac)₂ als Precursor ausgewählt. Pd(acac)₂ zeigte ein hohes Oxidationspotential gegenüber organischen Verbindungen. Daher konnten als Lösemittel für das Aktivatorsystem nur Keton-haltige Verbindungen, ein Gemisch aus MEK und Cyclohexanon, eingesetzt werden. Die weitverbreiteten Hydroxyl- sowie Ether-basierten Lösemittel wurden durchweg oxidiert. Als Bindemittel wurde ein amphiphiles Co-Polymer von Polyvinylpyrrolidon verwendet, da es aus organischer Phase aufgebracht und in einer wässrigen Lösung wieder gestrippt werden kann.

Für eine gute Verfilmung des Bindemittels erwies sich bei pneumatischer Aufbringung ein Verhältnis von 70:30 (MEK: Cyclohexanon) als optimal. Das aufgesprühte Aktivatorsystem kann in einem Wasser-Aceton-Gemisch wieder gestrippt werden. Die Keimbildung der Pd-Precursor wurde erfolgreich mit einem heißen Metallstück, welches den thermischen Energieeintrag des Lasers simuliert, getestet (siehe Abb. 5). Bei Laserstrukturierung eines Testmusters zeigte sich, dass die Kopplung zwischen Laser und Aktivatorsystem zu gering ist. Daher erfolgte nur eine minimale Kupferabscheidung auf den strukturierten Bereichen. Zur besseren Kopplung wurde ein geeigneter Farbstoff dem Aktivatorsystem zugesetzt. Dieser verbesserte zwar die Kopplung, die Metallisierung war aber immer noch unzureichend. Zudem traten Fremdabscheidungen auf (siehe Abb. 6). Ein höherer Lasereintrag wäre notwendig, aller-

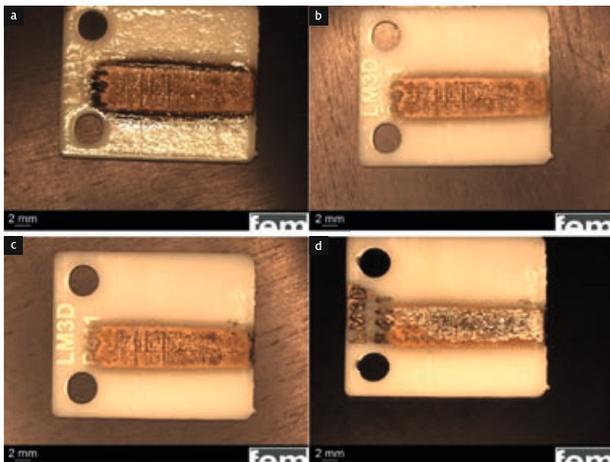


Abb. 5: Beschichtetes Substrat; a) nach Strukturierung mit einem heißen Metallstück, b) nach Strippen, c) nach Metallisierung mit Kupfer und d) zur besseren Visualisierung, nach Vernickelung des Kupfers

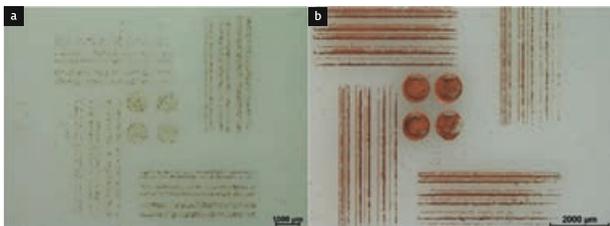


Abb. 6: Metallisierung eines beschichteten laserstrukturierten Substrats; a) ohne Farbstoff und b) mit Farbstoff

dings würde dieser das Substrat stark beschädigen, daher wurde Ansatz B nicht weiter verfolgt.

Ansatz C

Für den Ansatz C wurden kommerzielle Aktivatoren verwendet, da sich diese Pd-Keime auch gut auf den unstrukturierten Bereichen anlagern und eine Metallisierung initiieren. Ein kommerzieller Positivlack (zersetzt sich bei Lichteinwirkung) wurde mittels Tauchbeschichtung homogen auf die Substrate aufgebracht. Der Lack kann nach dem Laserstrukturieren und Aktivieren in NaOH-haltiger Lösung gestrippt werden.

Nach dem Metallisieren ist das laserstrukturierte Testmuster gut erkennbar. Die unstrukturierten Bereiche wurden nicht metallisiert, auf den laserstrukturierten Bereichen erfolgte eine homogene Kupferabscheidung. Weitere Materialien wie PA12, VeroWhite oder Accura Xtreme, welche ebenfalls in der additiven Fertigung zum Einsatz kommen, wurden erfolgreich über das entwickelte Verfahren selektiv metallisiert. Darüber hinaus wurde ein DLP-gefertigtes 3D-Bauteil aus Rigid 10500 als Demonstrator mit einer integrierten Schaltung versehen (siehe Abb. 7).

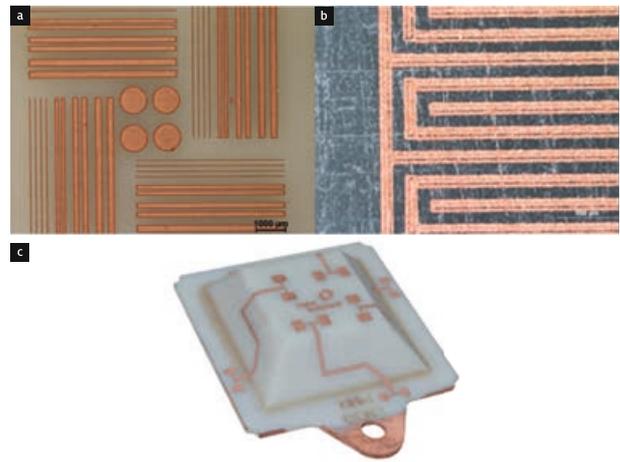


Abb. 7: Selektiv metallisierte Substrate. a) Rigid 10500, b) Accura Xtreme und c) Rigid 10500 3D-Bauteil

Fazit

Es wurden erfolgreich selektiv Leiterbahnstrukturen auf additiv gefertigten 2D- und 3D-Bauteilen erzeugt. Die Konzepte A und B zeigten im Ansatz brauchbare Ergebnisse, sind aber zu sehr von den Oberflächeneigenschaften des gelaserten Substrats bzw. dem Lasereintrag abhängig. Ansatz C hingegen kann mit kommerziell verfügbaren Materialien leicht umgesetzt werden. Eine Integration des Verfahrens in bestehende Produktionsprozesse ist problemlos möglich. Zudem ist das Konzept substratunabhängig und kann daher auch auf anderen Materialien angewandt werden.

Danksagung

Das IGF-Vorhaben IGF 19555 N der Forschungsvereinigung Edelmetalle + Metallchemie wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

IGF 19555 N

1.6.2017 – 31.12.2019

FORSCHUNGSPARTNER

Hahn-Schickard Institut für Mikroaufbautechnik, Stuttgart

ANSPRECHPARTNER

fem | Forschungsinstitut Edelmetalle + Metallchemie | Katharinenstraße 17 | 73525 Schwäbisch Gmünd
Dr. Birger Freisinger, freisinger@fem-online.de, +49 7171-1006-210