

Additive Fertigung, Laserdirektstrukturierung und chemische Metallisierung von Duroplasten: Material- und Prozessentwicklung

Additive Manufacturing, Direct Laser Writing and chemical Metallisation: Material and Process Development

Dr. Christoph Pfeifer, Institut für Mikrosystemtechnik, Universität Freiburg, Freiburg im Breisgau, Deutschland.

Tobias Vieten, Institut für Mikrointegration, Universität Stuttgart, Stuttgart, Deutschland.

Judith Jung, Institut für Angewandte Materialien, Karlsruher Institut für Technologie, Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland.

Dr. Kerstin Gläser, Hahn-Schickard, Stuttgart, Deutschland.

Prof. Dr. Thomas Hanemann, Institut für Angewandte Materialien, Karlsruher Institut für Technologie, Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland, thomas.hanemann@kit.edu.

Kurzfassung

Die Produktion von Komponenten mittels additiver Fertigung erlangt im Rahmen der zunehmenden Individualisierung von Produkten immer größere Bedeutung.[1] Im Gegensatz zu konventionellen Herstellungsprozessen ist die additive Fertigung als werkzeugloses Verfahren auch bei kleinen Stückzahlen bis hin zur Losgröße eins wirtschaftlich, [2] da der Initialaufwand sehr gering und die Designflexibilität sehr hoch ist. In diesem Projekt soll für die additive Fertigung mittels Stereolithographie ein laseraktivierbares Material entwickelt und Verfahren zum Aufbau, zur Laseraktivierung und selektiven Metallisierung additiv gefertigter 3D-Kunststoffbauteile untersucht werden. Die Kombination von additiver Fertigung des 3D-Kunststoffbauteils und laserbasierter Strukturierung ermöglicht eine komplett werkzeuglose Fertigung mit auf der Oberfläche aufgetragenen Leiterbahnstrukturen für kunststoffbasierte mechatronische oder mikrosystemtechnische Baugruppen. Besonderes Augenmerk liegt hierbei auch auf der Herstellung von Polymer-Keramik-Kompositen mit hoher Wärmeleitfähigkeit $\geq 1 \text{ W/(mK)}$. Diese garantiert den raschen Abtransport der Abwärme von elektrischen Bauteilen und ermöglicht im Verbund mit der hohen mechanischen und chemischen Stabilität von Duroplasten den Einsatz in technisch anspruchsvollen Umgebungen.

Abstract

The production of components by means of additive manufacturing is becoming increasingly important in the context of the growing demand for the individualization of products. [1] In contrast to conventional manufacturing processes, additive manufacturing as a tool-free process is economical even for small quantities up to a lot size of one, [2] since the initial effort is very low and the design flexibility is very high. In this project, a laser-activatable material is to be developed for additive manufacturing by means of stereolithography. In addition, methods for the construction, laser activation and selective metallization of additively manufactured 3D plastic components are to be investigated. The combination of additive manufacturing of the 3D plastic component and laser-based structuring enables completely tool-free production with conductor track structures applied to the surface for plastic-based mechatronic or microsystem-technical assemblies. Particular attention is also paid to the production of polymer-ceramic composites with high thermal conductivity $\geq 1 \text{ W/(mK)}$. This guarantees the rapid removal of waste heat from electrical components and, in combination with the high mechanical and chemical stability of thermosets, enables utilization in technically demanding environments.

1 Einleitung

Additive Fertigungsverfahren sind mittlerweile in nahezu allen industriellen Bereichen vertreten. Komplexe Bauteile können Schicht für Schicht aus einer CAD Zeichnung hergestellt werden. [2] Dieses Verfahren ist sowohl energieeffizient und ressourcenschonend, [3] als auch umweltfreundlich und nachhaltig, [4] da bei der Herstellung kaum überschüssiges Material anfällt. Zu bedeutendsten additiven Fertigungsverfahren zählen selektives Laserschmelzen (SLM), Fused Filament Fabrication (FFF) und die Stereolithographie (SLA). [2] Für die Stereolithographie werden meist UV-polymerisierbare Acrylatmonomere und -oligomere eingesetzt, da diese strukturell vielfältig sind und

schnell aushärten. [5] Durch Kombination mit laseraktivierbaren Füllstoffen, können nach selektiver Metallabscheidung Leiterbahnen auf der Oberfläche erzeugt werden, was neue Anwendungsgebiete wie gedruckte elektronische Bauteile ermöglicht. Hierbei ist jedoch die schlechte Wärmeleitfähigkeit von Polymeren ein Hinderungsgrund, da der notwendige Abtransport von Abwärme der elektrischen Baugruppen nicht gewährleistet ist. Daher sollen in diesem Projekt mit Al_2O_3 -Mikropartikeln gefüllte Acrylatharze entwickelt werden, die für die Stereolithographie geeignet sind. Besonderes Augenmerk liegt auf der weitestgehenden Unterbindung der Sedimentation der Füllstoffe während der Verarbeitung, sowie einer hinreichenden Unterdrückung der Streuung an den Partikeln. Zu-

dem ist die Sicherstellung einer hohen Wärmeleitfähigkeit und einer defektfreien Laserstrukturierbarkeit der finalen Komposite ein wichtiges Anliegen.

2 Experimentelle Durchführung

2.1 Chemikalien

Die Monomere Ethylenglykoldimethacrylat (EGDMA, 97 %, Merck), (5-Ethyl-1,3-dioxan-5-yl)methyl Acrylat (CTFA, Sartomer), das Oligomer Genomer 4297 (Rahn), sowie die Initiatoren Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid (TPO, 98 %, TCI) und Lauroylperoxid (DLP, 97 %, Sigma-Aldrich), als auch der Stabilisator 2-[2-(2-Methoxyethoxy)-ethoxy]-Essigsäure (TODS, technische Reinheit, Sigma-Aldrich) wurden verwendet wie geliefert. Das gleiche gilt für die verwendeten Aluminiumoxide, sowie die Laseradditive D21.005.01 (Budenheim) und ThermoxStanoStat 15G (Keeling&Walker), für eine genaue Auflistung siehe Tabelle 1.

2.2 Formulierung und Verarbeitung

Die Monomere EGDMA (24,4 g, 12 vol%) und CTFA (25,6 g, 12 vol%) wurden zusammen mit dem Acrylat-funktionalisierten Polyurethan-Oligomer Genomer 4297 (51,1 g, 24 vol%) und dem UV-Initiator TPO (3,0 g, 1,4 vol%), sowie dem thermischen Initiator DLP (1,0 g, 0,6 vol%) vorgelegt. Anschließend wurden jeweils 440 g eines Aluminiumoxid-Mikropartikels (50 vol%) und 5 gew% eines Laseradditivs hinzugegeben. Die Menge des Stabilisators TODS wurde auf 4,4 mg/m² der Partikeloberfläche festgelegt. Die Mischung wurde mit 1 cm großen Y-ZrO₂-Mahlkugeln in der Planetenkugelmühle (PM-400, Retsch) bei 200 rpm über eine Stunde hinweg homogenisiert.

Füllstoffe	D10 [µm]	D50 [µm]	D90 [µm]	BET [m ² /g]
Tecnan100*	0,09	0,18	0,87	8,71
TM-DAR*	0,09	0,22	1,61	12,8
CT3000SG*	0,15	0,40	1,84	6,42
CT1200SG*	0,22	1,40	2,04	3,16
Silatherm_400*	1,94	4,97	9,02	0,43
Silatherm_012*	2,97	5,91	50,3	0,30
D21.005.01 [†]	0,10	0,29	1,53	6,39
ThermoxStanoStat 15G [†]	0,23	1,44	2,09	2,07

Tabelle 1 Verwendete Aluminiumoxide (*) und Laseradditive ([†]) mit den gemessenen Partikelgrößen.

Zur Erstellung der technischen Prüfkörper wurde eine 50 µm Schicht des Materials mit einem Rakel auf eine Glasplatte aufgetragen und anschließend bei 405 nm mit einer UV-Lampe (80 mW/cm², Hönle, Deutschland) ausgehärtet. Dieser Vorgang wurde wiederholt, bis eine Platte in der gewünschten Dicke erreicht wurde. Das Komposit wurde über 48 h hinweg bei 60 °C im Ofen nachgehärtet. Im Folgenden wurden die Prüfkörper mit einer ICV4030

CNC-Fräse (Isel, Deutschland) aus dem Komposit herausgearbeitet.

Alternativ wurde das Material in einem B9-Creator Stereolithographen (B9-Creations, USA) in der gewünschten Geometrie in 50 µm Schichten erzeugt. Nach der additiven Fertigung wurde das Komposit bei 60 °C im Ofen für 48 h ausgehärtet.

Die Laserstrukturierung wurde mit einem selbst gebauten gepulsten Grünlaser (532 nm), Spot 23 µm, Pulsdauer 10 ps und einem IR-Laser LPKF Microline 3D 160i: 1064 nm Spot 60 µm, Pulsdauer 23 ns vorgenommen. Die Metallisierung erfolgte nach Reinigung mit einer sauren Waschlösung und DI-Wasser mit einem MacDermid MID 100XB Kupferbad bei 45-50 °C.

2.3 Charakterisierung

Die Größe der Keramikpartikel wurde mittels statischer Lichtstreuung mit einem LS230 (Beckmann Coulter, Deutschland) gemessen. Die thermogravimetrische Analyse (TGA) wurde mit einer STA-405 (Netzsch, Deutschland) durchgeführt. Je 50 mg von jeder Probe wurden bis 600°C mit einer Heizrate von 10 K/min erhitzt. Die Zugfestigkeit, die Bruchdehnung und das E-Modul nach der EN ISO 527 wurde durch Zugprüfung mit einer Z010 Universal Zugprüfmaschine (Zwick, Deutschland) ermittelt. Die Zugversuche wurden mit einem 2,5 kN Kraftaufnehmer und einer Traversengeschwindigkeit von 1 mm/min umgesetzt. Die Oberfläche der Partikel wurde über BET-Analysen an einem Gemini VII 2390 (Micromeritics Instruments, USA) durch Abscheidung von Stickstoff bestimmt. Die Temperaturleitfähigkeit wurde mithilfe der Laserflash-Methode (LFA 447, Netzsch, Deutschland) ermittelt und die spezifische Wärmekapazität mittels Differenzkalorimetrie (DSC) an einer DSC204 (Netzsch, Deutschland) über eine Temperaturrampe von 20 °C bis 100 °C mit 10 K/min gemessen. Für die Sedimentationsuntersuchungen wurden 10 mL Suspension in einem 10 mL Rollrandglas luftdicht verschlossen und für 24 h stehen gelassen. Anschließend wurde von der Oberfläche eine Probe gezogen und mittels UV-Belichtung auspolymerisiert. Über eine TGA-Untersuchung konnte der Feststoffgehalt nach 24 h-Sedimentation m_{sed} bestimmt werden und in Relation zum ursprünglichen Gehalt m_0 gestellt werden. Die relative Abnahme des Feststoffgehaltes m_{rel} ist in Bild 1 dargestellt und wurde gemäß Formel 1 berechnet.

$$m_{rel} = 100\% \frac{m_0 - m_{sed}}{m_0} \quad (1)$$

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Voruntersuchungen

Im Zuge der Voruntersuchungen sollte geklärt werden, ob die gewählten Mischungen für die Harze für die Stereolithographie geeignet sind. In einem ersten Schritt wurden die hergestellten Suspensionen auf ihre Stabilität gegen Sedimentation und Agglomeration untersucht, um geeignete

Verarbeitungszeitfenster für die Stereolithographie zu identifizieren.

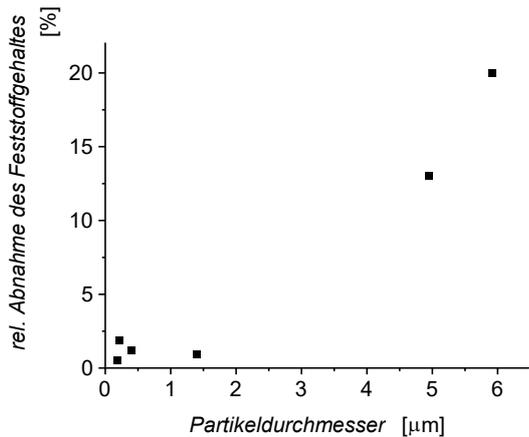


Bild 1 Relative Abnahme des Feststoffgehaltes an der Oberfläche nach 24 h Sedimentation

Es zeigt sich, dass sich die kleineren Aluminiumoxide bis zu einer D50 von 1,4 µm gut durch TODS stabilisieren lassen bei Abnahmen von $\leq 2\%$. Bei größeren Partikeln zeigt sich ein zunehmend schnelleres Sedimentationsverhalten. Dieser Befund ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Zhao et.al. die nahelegen, dass die Partikel bis ca. 1 µm durch die brownische Molekularbewegung genügend Auftrieb erfahren, um in der Schwebe zu bleiben, wohingegen bei größeren Partikeln eine Sedimentation durch die Gravitation induziert wird. [6]

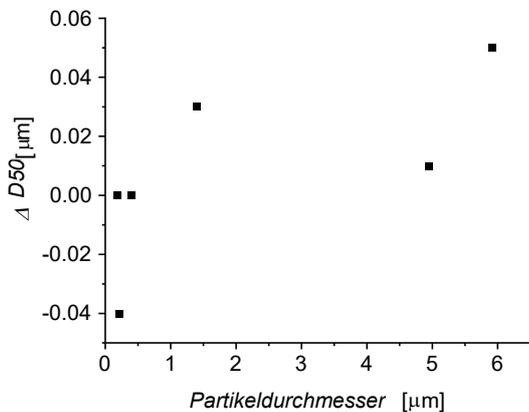


Bild 2 Veränderung der Partikelgröße nach 24 h Sedimentation.

Zusätzlich wurde das Agglomerationsverhalten der Partikel mittels Lichtstreuung untersucht, um die Wirksamkeit des Stabilisators TODS zu überprüfen. Eine unzureichende Stabilisierung gegen Agglomeration könnte sich auf die Sedimentationsgeschwindigkeit [6] und die Streuintensität während der lichtinduzierten Polymerisation [7] auswirken. Hierzu wurde jeweils eine Probe vor und nach 24 h Sedimentation vom Boden des Rollrandglases genommen. Die Differenz in der mittleren Partikelgröße vor und nach

der Sedimentation $\Delta D50$ ist in Bild 2 aufgeführt. Der Darstellung kann entnommen werden, dass keine Zunahme der Partikelgröße verzeichnet werden kann. Hieraus kann geschlossen werden, dass die Stabilisierung mit TODS über Coulomb-Abstoßung und sterische Stabilisierung [7] ausreicht, um die Zusammenballung von Partikeln zu verhindern. Daher ist anzunehmen, dass die Sedimentation ausschließlich über die Gravitation vorangetrieben wird. Zudem ist davon auszugehen, dass bei Verarbeitung der Suspensionen innerhalb von wenigen Stunden nach der Homogenisierung die Sedimentation der Partikel vernachlässigt werden kann.

3.2 Stereolithographie

Im Folgenden wurden die Verarbeitbarkeit und die erzielbaren Anwendungseigenschaften untersucht. Hierzu wurden die Acrylat-Mischungen zunächst mit einer UV-Lampe (405 nm) auf ihre Polymerisierbarkeit geprüft und danach die benötigten mechanischen und thermischen Prüfkörper in einem Stereolithographen in 50 µm Schichten aufgebaut. Es zeigte sich, dass bei einer mittleren Partikelgröße von über 5 µm und Belichtungszeiten von 1,4 s die Verarbeitung mit dem B9-Creator gelang. Hingegen bei 5 µm Partikeln zeigten sich erste Probleme, da diese stark streuten und hierdurch eine Überbelichtung entstand. Diese äußerte sich in einer Schicht von ca. 1 mm schwach polymerisiertem Material auf der Zielstruktur. Bei kleineren Partikeln war die Streuung so intensiv, dass die Aushärtung vollständig unterdrückt wurde. Im Falle dieser stark streuenden Füllstoffe, die eine Verwendung des Stereolithographen verhinderten, wurden Platten des Komposites mittels Rakeln und konsekutives Polymerisieren mit UV-Strahlung in 50 µm Schichten hergestellt. Aus den Platten wurden die technischen Prüfkörper mittels abrasiver Verfahren gewonnen.

Spannungs-Dehnungs-Diagramme wurden von den gedruckten und gerakelten Zugkörpern aufgenommen. Die resultierenden Ergebnisse der Zugfestigkeit σ , der Dehnung ϵ und des Elastizitätsmoduls E sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Aluminium-oxid	E [MPa]	σ [MPa]	ϵ [%]
Tecnan100 [†]	80	4,6	3,8
TM-DAR [†]	1800	8,8	1,1
CT3000SG [†]	2500	12,6	0,5
CT1200SG [†]	2700	22,7	0,9
Silatherm_400*	3400	16,3	0,8
Silatherm_012*	4000	23,4	0,6

Tabelle 2 Zugversuche, Ergebnisse der gedruckten (*) und gerakelten ([†]) Probenkörper.

Die besten Werte für Zugfestigkeit und E-Modul konnten mit den Silatherm_012-Partikeln erreicht werden. Kleinere Partikel führten zu einer Abnahme der Bruchfestigkeit. Das könnte bei den kleineren Partikeln auf nicht aufgebrochene Agglomerate zurückgeführt werden, die Angriffspunkte für Rissbildung darstellen. [8]

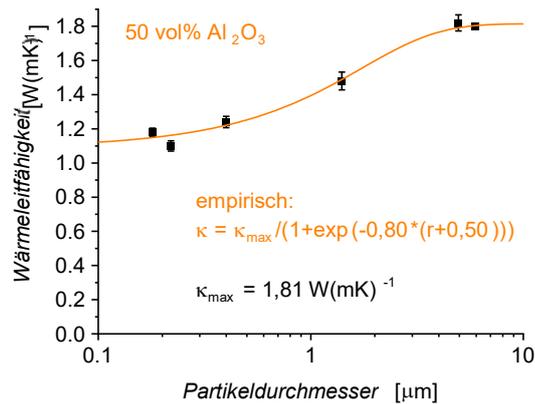


Bild 3 Wärmeleitfähigkeit der Komposite.

Für die Wärmeleitfähigkeitsuntersuchungen der Komposite wurde zunächst die Dichte ρ der Proben nach Archimedes in 2-Propanol bestimmt. [9] Anschließend wurde die spezifische Wärmekapazität c über die DSC und die Temperaturleitfähigkeit a über die Laserflash-Methode gemessen. Aus der Kombination dieser Parameter kann die Wärmeleitfähigkeit κ erhalten werden nach

$$\kappa = \rho \cdot a \cdot c \quad (2)$$

Wie in Bild 3 dargestellt steigt die Wärmeleitfähigkeit des Komposites mit der Größe der verarbeiteten Partikel an. Die intendierten hohen Wärmeleitfähigkeiten von ≥ 1 W/(mK) konnten für alle Komposite erreicht werden.

3.3 Laserstrukturierung

Die Erzeugung von leitfähigen Kupferstrukturen auf der Oberfläche über eine Laserstrukturierung und anschließende nasschemische Metallabscheidung konnte sowohl für den Pikosekundenlaser, als auch für den IR-Laser aufgezeigt werden, siehe Bild 4. Hierbei konnte die Strukturierung mit beiden Laseradditiven D21.005.01 und ThermoStanoStat 15G erfolgreich durchgeführt werden, wobei für beide bei Sichtkontrolle keine Rissbildung oder Fremdmetallisierung feststellbar war und beide Additive vergleichbar gute Metallanhaftungen aufwiesen.

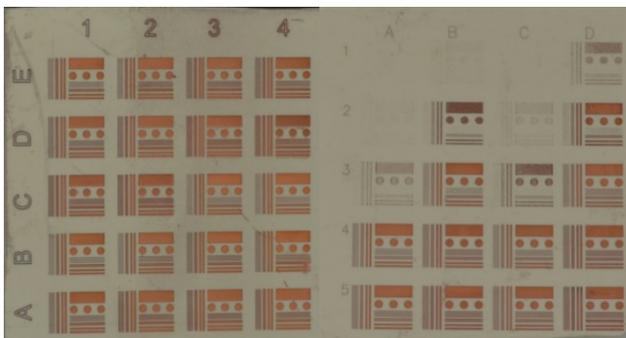


Bild 4 Mit einem Pikosekundenlaser (links) und einem IR-Laser (rechts) strukturierte und metallisierte Prüfkörper.

4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Keramik-Polymer Komposite aus Al_2O_3 -Mikropartikeln und einer Acrylatmischung erfolgreich mit Stereolithographie und Rakeln hergestellt. Mit Sedimentationsuntersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Absetzung der Partikel in einem mehrstündigen Verarbeitungszeitraum vernachlässigt werden kann. Wärmeleitfähigkeitsuntersuchungen enthüllten, dass für die Komposite die beabsichtigte hohe Wärmeleitfähigkeit von ≥ 1 W/(mK) erreicht werden konnte. Mit einem IR-Laser und einem Pikosekundenlaser konnte die Aktivierung für eine selektive nasschemische Kupferabscheidung auf der Oberfläche der Komposite zur Erzeugung von leitfähigen Strukturen demonstriert werden.

5 Danksagung

Unser besonderer Dank gilt Herrn Dennis Graf für die Unterstützung bei der Entwicklung der Formulierungen und der Laborarbeit, sowie dem Bundesministerium für Wirtschaft und Energie für die finanzielle Förderung im Rahmen des AiF-IGF Projektes Nr. 21115 N.

6 Literatur

- [1] I. Bahnini, M. Rivette, A. Rechia, A. Siadat, A. Elmesbahi; *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **2018**, *97*, 147.
- [2] S. C. Ligon, R. Liska, J. Stampfl, M. Gurr, R. Mülhaupt; *Chem. Rev.*, **2017**, *117*, 10212.
- [3] T. Peng, K. Kellens, R. Tang, C. Chen, und G. Chen, *Addit. Manuf.*, **2018**, *21*, 694.
- [4] J. Zhang und P. Xiao, *Polym. Chem.*, **2018**, *9*, 1530.
- [5] C. Schmidleithner, D. M. Kalaskar, *Stereolithography*, **2018**, *IntechOpen*, London, UK, 1.
- [6] K. Li, Z. Zhao, *Ceram. Int.*, **2017**, *43*, 4761.
- [7] C. V. Adake, P. Bhargava, P. Gandhi, *Ceram. Int.*, **2015**, *41*, 5301.
- [8] J. Spanoudakis, R. J. Young, *J. Mater. Sci.*, **1984**, *19*, 473.
- [9] A. B. Spierings, M. Schneider, *Rapid Prototyp. J.*, **2011**, *17*, 380.

Repository KITopen

Dies ist ein Postprint/begutachtetes Manuskript.

Empfohlene Zitierung:

Pfeifer, C.; Vieten, T.; Jung, J.; Gläser, K.; Hanemann, T.
[Additive Fertigung, Laserdirektstrukturierung und chemische Metallisierung von Duroplasten: Material- und Prozessentwicklung.](#)
2021. Mikrosystemtechnik Kongress 2021.
doi: [10.5445/IR/1000139952](#)

Zitierung der Originalveröffentlichung:

Pfeifer, C.; Vieten, T.; Jung, J.; Gläser, K.; Hanemann, T.
[Additive Fertigung, Laserdirektstrukturierung und chemische Metallisierung von Duroplasten: Material- und Prozessentwicklung.](#)
2021. Mikrosystemtechnik Kongress 2021, 372–375, VDE Verlag.

Lizenzinformationen: [KITopen-Lizenz](#)