

Tamponcolor TC-Druckmaschinen GmbH

**Neue Prozessroute zur effizienten Funktionalisierung von
Kunststoffbauteilen mit elektrischen Schaltungen
unter Verzicht auf Palladium**

Abschlussbericht
über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem Az: 35134/01 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Projektbearbeitung:

Herr Thomas Otto
Herr Andreas Konersmann
Herr Abdelati Abbou

Herr Prof. Michael Gehde
Herr Dario Heidrich

Bewilligungsempfänger:

Tamponcolor TC-Druckmaschinen GmbH
Technische Universität Chemnitz

April 2023

1 Inhaltverzeichnis

1	Inhaltverzeichnis.....	2
2	Abbildungsverzeichnis.....	3
3	Tabellenverzeichnis.....	6
4	Zusammenfassung.....	7
5	Einleitung.....	8
6	Ergebnisse der Arbeitspakete	11
6.1	Werkstoffauswahl	11
6.1.1	Kunststoffe.....	11
6.1.2	Druckstoffe.....	13
6.2	Analyse der Druck- und Kunststoffe.....	14
6.2.1	Eingesetzte Analyseverfahren.....	14
6.2.2	DSC- und TGA-Untersuchungen der Druckstoffsyste.....	15
6.2.3	Thermomechanische Analyse (TMA) der Kunststoffe.....	19
6.2.4	Rheologische Untersuchung der Kunststoffe	21
6.2.5	Kontaktwinkelmessungen an den Werkstoffen und Werkzeugoberflächen	22
6.2.6	Trocknungsversuche an den Druckstoffsyste.....	24
6.3	Eingesetzte Druckmotive.....	26
6.3.1	Vorbetrachtung	27
7	Konzeptionierung, Konstruktion und Montage der Tampondruckanlage.....	27
7.1	Konzeptionierung.....	27
7.1.1	Vorbemerkungen	27
7.1.2	Allgemeiner Maschinenaufbau	28
7.1.3	Ablauf des Verfahrens	29
7.2	CAD-Konstruktion	31
7.3	Steuerung des Druckprozesses	32
7.4	Umsetzung und Funktionstest.....	32
7.5	Entwicklung des Hybridprozesses.....	34
7.5.1	Vorbetrachtung	34
7.5.2	Vorversuche.....	34
7.5.3	Überführung von metallischer Ronde auf Direktdruck.....	38
7.5.4	Einflussfaktoren des Hybridprozesses	40
7.5.5	Zusammenfassung	43
7.6	Eigenschaften der Druckmotive in Abhängigkeit der Herstellungsbedingungen	43
7.6.1	Eingesetzte Analyseverfahren.....	43
7.6.2	Ergebnisse mikroskopischer Untersuchungen	45
7.6.3	Ergebnisse der elektrischen Untersuchungen.....	49
7.6.4	Ergebnisse der Haftfestigkeit.....	50
7.6.5	Bleistifhärte.....	50
7.7	Demonstratorbauteil	51
8	Fazit.....	52
9	Literaturverzeichnis	52

2 Abbildungsverzeichnis

Bild 1:	Beispielhaft ausgewählte Bauteile aus dem Bereich der MID-Fertigung [NH00].	8
Bild 2:	Grundidee des Verfahrensablaufes der geplanten Prozessroute.	9
Bild 3:	Untersuchungsergebnisse des silberbasierten 200-05 (Ag): (a) TGA-Kurven beim Aufheizen mit 10 K/min unter Stickstoff- (grüne Linien) und Sauerstoffatmosphäre (blaue Linien). (b) DSC-Kurven beim Aufheizen mit 10 K/min im getrockneten und ungetrockneten Probenzustand.	15
Bild 4:	Untersuchungsergebnisse des silberbasierten 5028 (Ag): (a) TGA-Kurven beim Aufheizen mit 10 K/min unter Stickstoff- (grüne Linien) und Sauerstoffatmosphäre (blaue Linien). (b) DSC-Kurven beim Aufheizen mit 10 K/min im getrockneten und ungetrockneten Probenzustand.	16
Bild 5:	TGA-Untersuchungsergebnisse der kupferbasierten Druckstoffe beim Aufheizen mit 10 K/min der Bindemittel <i>ActiveX</i> unter Stickstoffatmosphäre (N ₂) und Sauerstoffatmosphäre (O ₂): (a) <i>CI-003 (Cu)</i> , (b) <i>CI-004 (Cu)</i> .	16
Bild 6:	DSC-Untersuchungsergebnisse beim ersten und zweiten Aufheizen der metallischen Komponente <i>MetalX</i> des kupferbasierten Druckstoffsystems (a) <i>CI-003 (Cu)</i> , (b) <i>CI-004 (Cu)</i> .	17
Bild 7:	DSC-Untersuchungsergebnisse der der kupferbasierten Druckstoffe beim Aufheizen mit 10 K/min der Bindemittel <i>ActiveX</i> unter Stickstoffatmosphäre (N ₂): (a) <i>CI-003 (Cu)</i> , (b) <i>CI-004 (Cu)</i> .	18
Bild 8:	DSC-Untersuchungsergebnisse der kupferbasierten, fertig angemischten Druckstoffsysteme (<i>ActiveX</i> + <i>MetalX</i>), beim Aufheizen mit 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre (N ₂): (a) <i>CI-003 (Cu)</i> , (b) <i>CI-004 (Cu)</i> .	18
Bild 9:	Untersuchungsergebnisse des 112-48 (C): (a) TGA-Kurven beim Aufheizen mit 10 K/min unter Stickstoff- (grün) und Sauerstoffatmosphäre (blau). (b) DSC-Kurven beim Aufheizen mit 10 K/min.	19
Bild 10:	Beispielhafte Darstellung der Dimensionsänderung einer 2 mm Platte aus mineralgefülltem PBT (PBT-MX) in Dickenrichtung bei einer Heizrate von 3 K/min unter Stickstoff-Atmosphäre. Eingezeichnet sind die bestimmaren linearen Ausdehnungskoeffizienten unter- und oberhalb des Glasüberganges.	20
Bild 11:	Gegenüberstellung des unterhalb bzw. oberhalb des Glasüberganges mittels der TMA ermittelten linearen Ausdehnungskoeffizienten der verschiedenen PBT-Typen.	20
Bild 12:	Gegenüberstellung des unterhalb bzw. oberhalb des Glasüberganges mittels der TMA ermittelten linearen Ausdehnungskoeffizienten der verschiedenen Kunststoffe.	21
Bild 13:	Beispielhafter Verlauf der temperaturabhängigen Viskosität von unverstärktem PBT (Ultradur B4520) und PBT-GF30 (Ultradur B4300G6).	21
Bild 14:	Ergebnisse der rheologischen Untersuchung zur Bestimmung der komplexen Viskosität an den eingesetzten PBT-Typen, jeweils ermittelt bei der Verarbeitungstemperatur von 265°C.	22
Bild 15:	Ergebnisse der rheologischen Untersuchung zur Bestimmung der scheinbaren Viskosität an den eingesetzten Kunststoffen, jeweils ermittelt bei den Verarbeitungstemperaturen des Spritzgusses.	22
Bild 16:	Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen an den Kunststoffsubstraten. Dargestellt sind die dispersen und polaren Anteile der verschiedenen ermittelten Oberflächenenergien.	23

Bild 17: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen an den genutzten Werkzeugeinsätzen und der Edelstahlronde. Dargestellt sind die dispersen und polaren Anteile der ermittelten Oberflächenenergien.....	23
Bild 18: Durch Kontaktwinkelmessungen ermittelte Oberflächenenergien (mitsamt dispersem und polarem Anteil) der verschiedenen Druckstoffsysteme, jeweils im nach Datenblatt getrocknetem Zustand.	24
Bild 19: Beispielhafte TGA-Untersuchungen an 112-48 (C) unter Sauerstoffatmosphäre: (a) zeitlicher Abbau der Probenmasse in Abhängigkeit der isothermen Haltetemperatur T_{iso} und (b) daraus abgeleitete temperaturabhängige Trocknungszeiten.	25
Bild 20: Ergebnisse der isothermen TGA-Untersuchungen unter Sauerstoffatmosphäre: Trocknungshalbzeiten der verwendeten Druckstoffsysteme in Abhängigkeit der isothermen Haltetemperatur (80°C – 160°C).....	25
Bild 21: Skizzen der standardmäßig eingesetzten quadratischen Druckmotive für weitere Analysen.....	26
Bild 22: Eingesetzte Druckmotive (a) unter anderem zur Bestimmung des Einflusses der Einstromgeschwindigkeit der Schmelze und (b) für Demonstrationszwecke, dargestellt jeweils mit den wichtigsten Bemaßungen.	26
Bild 23: Formeinsatz zur Herstellung der Plattenprobekörper.	27
Bild 24: Grundlegender angestrebter Maschinenaufbau für die Entwicklung des Hybridverfahrens.....	28
Bild 25: Schematischer Ablaufplan des Hybridprozesses, bestehend aus den übergeordneten Phasen des Druckens, des Trocknens und des Spritzgießens.	30
Bild 26: Ausgewählte Maschinenstellungen während des Hybridprozesses: a – Druckstoffaufnahme, b – Vorbereitung zum Einfahren in den Werkzeugraum, c – Druckvorgang auf das Werkzeug, d – IR-Trocknung.....	30
Bild 27: CAD-Konstruktion der auf der Spritzgussmaschine montierten Tampondruckanlage (Steuerungskomponenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt).....	31
Bild 28: a) Gesamtübersicht der Anlage, (b) Farbtopf mit Klischee, Drucktampon und IR-Strahler während der Druckstoffaufnahme, c) Druckkopf während Druck in die Kavität, d) Druckkopf während der IR-Trocknung, e) Siemens-Steuerung und f) Reinigungseinheit. 33	
Bild 29: Im Werkzeug fixierte Edelstahlronde, welche im Vorfeld auf einer standalone Tampondruckanlage bedruckt wurde.....	34
Bild 30: Untersuchung der Temperaturerhöhung durch die Anwendung des IR-Strahlers an der Werkzeugoberfläche: (a) resultierende Oberflächentemperatur in Abhängigkeit der eingestellten Werkzeugtemperatur, (a) zeitliche Entwicklung der Temperatur bei einer Werkzeugtemperatur von 60°C bzw. 100°C.	38
Bild 31: Angussnaher und angussferner Werkzeuginnendruck beim Spritzguss (a) ohne, (b) mit metallischer Ronde.	39
Bild 32: Notwendige Trocknungszeit für erfolgreichen Stoffübertrag in Abhängigkeit der Trocknungstemperatur.	40
Bild 33: Eingelegte bedruckte metallische Ronden nach dem Spritzgussprozess am Beispiel der Werkstoffkombination PA6T-GF50 mit dem kupferbasierten Druckstoffsystem C1-004 (Cu) in Abhängigkeit des maximalen Einspritzdruckes.....	41

Bild 34: Makroskopische Ansicht der im Hybridprozess hergestellten Druckmotives, Herstellung unter verschiedenen Einspritzgeschwindigkeiten: (a) $15 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, (b) $45 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (c) $75 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Die Ausschnitte stellen jeweils die längs bzw. quer zur Fließrichtung liegenden 0,50 mm breiten Linien dar.	41
Bild 35: Exemplarische Ergebnisse des Hybridverfahrens unter Nutzung von <i>CI-003 (Cu)</i> auf unverstärktem PBT: (a) unvollständiger Stoffübertrag auf das Substrat, (b) thermische Schädigung und Verschiebung des Druckstoffes.	42
Bild 36: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Abreißfestigkeit der Beschichtung vom Substrat: a) auf Druckmotiv geklebter Prüfstempel, (b) Versuchsaufbau in der Zugprüfmaschine.	45
Bild 37: Im Querschliff ermittelte Schichtdicken der verschiedenen Druckstoffsysteme in Abhängigkeit der Anzahl der Drucke.	46
Bild 38: Im Lichtmikroskop aufgenommene Queransicht der im Hybridprozess aufgetragenen Leiterbahnstrukturen: a) <i>CI-004 (Cu)</i> , b) <i>5028 (Ag)</i> , c) <i>200-05 (Ag)</i> und d) <i>112-48 (C)</i>	46
Bild 39: REM-Aufnahmen im SE-Kontrast mit 1.000x-Vergrößerung (Übersicht) und 5.000x-Vergrößerung (Ausschnitt) von <i>CI-004 (Cu)</i> : a) im Hybridprozess hergestellt, b) getemperter Referenzdruck, jeweils mit unverstärktem PBT als Substrat.	47
Bild 40: REM-Aufnahmen im SE-Kontrast mit 1.000x-Vergrößerung (Übersicht) und 5.000x-Vergrößerung (Ausschnitt) von <i>112-48 (C)</i> : a) im Hybridprozess hergestellt, b) getemperter Referenzdruck, jeweils mit unverstärktem PBT als Substrat.	47
Bild 41: REM-Aufnahmen im SE-Kontrast mit 1.000x-Vergrößerung (Übersicht) und 5.000x-Vergrößerung (Ausschnitt) von <i>200-05 (Ag)</i> : a) im Hybridprozess hergestellt, b) getemperter Referenzdruck, jeweils mit unverstärktem PBT als Substrat.	48
Bild 42: REM-Aufnahmen im SE-Kontrast mit 1.000x-Vergrößerung (Übersicht) und 5.000x-Vergrößerung (Ausschnitt) von <i>5028 (Ag)</i> : a) im Hybridprozess hergestellt, b) getemperter Referenzdruck, jeweils mit unverstärktem PBT als Substrat.	48
Bild 43: Ergebnisse der 4-Punkt-Widerstandsmessungen der verschiedenen im Hybridprozess realisierbaren Druckstoffsysteme in Kombination mit PBT. Rot markiert sind jeweils die Angaben gemäß Datenblatt.	49
Bild 44: Ergebnisse der Haftfestigkeitsversuche des silberbasierten Druckstoffsystems <i>5028 (Ag)</i> mit Proben aus unverstärktem PBT, welche nachträglich bedruckt bzw. im Hybridprozess gefertigt wurden (Referenz bzw. Hybridprozess): (a) Exemplarische Kraft-Weg-Kurven, (b) aus 10 Proben ermittelte Mittelwerte.	50
Bild 45: Geometrische Randbedingungen des Demonstratorbauteils: (a) Schematische Darstellung, (b) Werkzeugeinsatz für die Spritzgussmaschine.	51
Bild 46: Mit einer LED versehenes Demonstratorbauteil.	51

3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Die wichtigsten standardmäßigen Prozessparameter beim Spritzguss der eingesetzten Kunststoffe.	13
Tabelle 2: Übersicht über die verwendeten elektrisch leitfähigen Druckstoffe.....	13
Tabelle 3: Kurzbeschreibung der an der Tampondruckanlage zur Verfügung stehenden Betriebsmodi.	32
Tabelle 4: Kurzbeschreibung der wichtigsten an der Tampondruckanlage anpassbaren Parameter.	32
Tabelle 5: Gegenüberstellung der Oberflächen der metallischen Ronde (Einleger) und dem Substrat nach dem Hinterspritzen mit PBT für den Druck des kupferbasierten <i>CI-003 (Cu)</i>	35
Tabelle 6: Gegenüberstellung der Oberflächen der metallischen Ronde (Einleger) und dem Substrat nach dem Hinterspritzen mit PBT für den Druck des kupferbasierten <i>CI-004 (Cu)</i>	36
Tabelle 7: Gegenüberstellung der Oberflächen der metallischen Ronde (Einleger) und dem Substrat nach dem Hinterspritzen mit PBT für den Druck des kupferbasierten <i>200-05 (Ag)</i>	36
Tabelle 8: Gegenüberstellung der Oberflächen der metallischen Ronde (Einleger) und dem Substrat nach dem Hinterspritzen mit PBT für den Druck des kohlenstoffbasierten <i>200-18 (C)</i>	37
Tabelle 9: Kurzübersicht zur Anwendbarkeit der verschiedenen Druckstoffsysteme im Hybridprozess.	42
Tabelle 10: Kurzübersicht zur Anwendbarkeit der verschiedenen Kunststoffe im Hybridprozess.	43
Tabelle 11: Einfluss des verwendeten Lösemittelanteils (LM) auf das Druckbild (Auflicht) von <i>5028 (Ag)</i> in Abhängigkeit der Anzahl der Drucke.	45
Tabelle 12: Ermittelte Bleistifthärte an <i>5028 (Ag)</i> in Kombination mit PBT.	50

4 Zusammenfassung

Die Produktion elektronischer bzw. mechatronischer Systeme im Bereich der Kunststoffverarbeitung erfolgt überwiegend in der separaten Herstellung des Kunststoff- und des Elektronikbauteils. Durch geeignete Verbindungsverfahren werden anschließend beide Komponenten miteinander verbunden. Eine Alternative stellen spritzgegossene Schaltungsträger (Molded Interconnect Devices, MID) dar, bei denen die elektronische Komponente direkt in das Kunststoffbauteil integriert wird. Die MID-Herstellung weist gemäß Stand der Technik ein großes ökologisches Verbesserungspotential auf, da aktuell kein Herstellungsverfahren existiert, welches ohne den Einsatz mineralischer Additive oder nachgelagerter nasschemischer Prozesse auskommt und zum anderen ressourcen- und energietechnisch effizient ist. Stets geht die Herstellung mit einer Vielzahl an energieaufwendigen Teilprozessen (Substratreinigung, Galvanisierung oder Metallisierungsbad, Reinigung, Tempern) einher.

Das Ziel des Projektes war es daher, eine neue Prozessroute zur effizienten Funktionalisierung von Kunststoffbauteilen durch elektrische Schaltungen oder Abschirmflächen zu entwickeln, welche sowohl ohne die zusätzliche Additivierung der Kunststoffcompounds, z.B. in Form von Palladiumhaltigen Verbindungen, auskommt und zum anderen kein nasschemischer Aufbau der leitenden Metallschicht erfolgen muss. Gleichzeitig sollte der hohe energetische Einsatz im Rahmen der Herstellung deutlich reduziert und auf die Verwendung von ineffizienten Transferfolien (Kunststoff oder Aluminium) verzichtet werden. Eine Möglichkeit elektrisch leitfähige Schichten auf ein Kunststoffsubstrat zu applizieren, sind Drucktechnologien. Bei diesen ist jedoch zum einen das nachträgliche Tempern der Bauteile notwendig, zum anderen sind die erzielbaren mechanischen Eigenschaften begrenzt.

Die Grundidee der geplanten Prozessroute war es daher, die elektrisch leitfähige Schicht durch den Tampondruck aufzubauen, die Applizierung jedoch nicht nachträglich vorzunehmen, sondern während der eigentlichen Oberflächenentstehung des Bauteils im Spritzgussverfahren. Da die gedruckte Substanz somit in die Kunststoffoberfläche eingebettet und ggf. sogar teilweise durchdrungen wird, resultiert dies in einer potenziell starken mikro-mechanischen Haftung der metallischen Partikel auf dem Substrat. Möglich wird dieser Ansatz durch den Druck des Schaltungsbildes auf die Werkzeugwand der Spritzgussmaschine, worauf folgend die Kunststoffschmelze das Druckmotiv während der Einspritzphase überströmt und dieses in das Bauteil eingebettet wird.

Im Rahmen des Projektes konnte erfolgreich die hierfür notwendige Anlagentechnik konzeptioniert, konstruiert und montiert werden. Die daraus umgesetzte Tampondruckanlage konnte erfolgreich mit der Spritzgussmaschine vereint und an dieser der neuartige Hybridprozess entwickelt werden. Die reproduzierbare Anwendbarkeit im Rahmen der neuen Prozessroute konnte für silber- und kohlenstoffbasierte Druckstoffsysteme aufgezeigt werden. Kupferbasierte Systeme erscheinen perspektivisch ebenfalls anwendbar, da sie im Rahmen des Projektes grundsätzlich übertragen werden konnten, es jedoch Einschränkungen hinsichtlich der Reproduzierbarkeit gab. In Bezug auf einsetzbare Kunststoffe konnten verschiedene PBT-Typen, PA66 und PA6T erfolgreich eingesetzt werden. Auch der Einsatz von Verstärkungsstoffen (Glaskugeln und -fasern, Mineralien) in unterschiedlichen Masseanteilen (0 - 50%) ist im Rahmen der entwickelten Prozessroute möglich. Als entscheidende Einflussgrößen haben sich die Vortrocknung des auf der Werkzeugwand gedruckten Motives und ein ausreichend hoher Werkzeuginnendruck herausgestellt. Um ersteres zu gewährleisten, wurde in die Tampondruckanlage ein kurzwelliger IR-Strahler implementiert, der die elektrisch leitfähige Schicht auf der Werkzeugwand vortrocknet, bevor sie im Spritzgussprozess auf das entstehende Kunststoffbauteil übertragen wird.

In Untersuchungen der Bleistiftheite und Haftfestigkeit konnte nachgewiesen werden, dass die in der neuen Prozessroute hergestellten elektrisch leitfähigen Schichten den in Referenz hergestellten Proben, d.h. durch nachträgliches Bedrucken und Tempern, überlegen scheinen. Hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit in Form des Flächenwiderstandes konnten die vom Hersteller angeführten Kennwerte der Druckstoffsysteme erreicht werden. Die entwickelte Prozessroute ermöglicht es somit, elektrisch leitfähige Schichten als funktionelle Schichten oder Leiterbahnen effizient auf das Kunststoffsubstrat zu applizieren – ohne weitere thermische oder chemische Nachbehandlungen. Das Projektziel konnte somit erfolgreich erreicht werden.

5 Einleitung

Die Produktion elektronischer bzw. mechatronischer Systeme im Bereich der Kunststoffverarbeitung erfolgt überwiegend in der separaten Herstellung des Kunststoff- und Elektronikbauteils. Durch geeignete Verbindungsverfahren werden anschließend beide Komponenten miteinander verbunden. Um die Zugänglichkeit des Fügeverfahrens zu gewährleisten, sind die geometrische Bauteilkomplexität und die daraus resultierende Möglichkeit zur Funktionalisierung sowie Miniaturisierung jedoch stark limitiert.

Daher kommen zunehmend die in den letzten Jahren zur Serienreife weiterentwickelten Fertigungstechnologien zur Herstellung von spritzgegossenen Schaltungsträgern (Molded Interconnect Devices, MID) zum Einsatz, bei denen die elektronische Komponente direkt in das Kunststoffbauteil integriert wird. Anwendungsbereiche sind neben der Substituierung klassischer Kabelstränge beispielsweise die Funktionsübernahme von Handyantennen, Sensoren oder die Herstellung von Abschirmflächen (**Bild 1**) [Eye08]. Die aktuell marktgängigen Prozessrouten sind jedoch nicht nur durch notwendige nasschemische Metallisierungsvorgänge ressourcen- und energieaufwendig, sondern beanspruchen die Umwelt insbesondere durch die Bindung kritischer Ressourcen, wie katalytisch eingesetzte mineralische Verbindungen, z.B. Palladium oder kupferhaltige Spinelle [Eye08, EP091] sowie durch den Einsatz zahlreicher chemischer Hilfsstoffe, wie in Form der Elektrolyte der außenstromlosen Metallisierungsbäder und Reinigungsmittel.



Bild 1: Beispielhaft ausgewählte Bauteile aus dem Bereich der MID-Fertigung [NH00].

Für die Herstellung von MIDs haben sich verschiedene Prozessrouten etabliert, die in den Einkomponentenspritzguss, die Laserstrukturierung (additiv, semi-additiv, subtraktiv), das Heißprägen, verschiedene Drucktechnologien (Aerosol-Jet, Tampondruck, Siebdruck), den Zweikomponentenspritzguss und das Folienhinterspritzen (IMD, IML) eingeteilt werden können [Eye08, Fra13]. Mit einem Marktanteil von etwa 60 % bzw. 20 % stellen die Laserstrukturierung und der Zweikomponentenspritzguss die industriell bedeutendsten Verfahrenstechnologien zur MID-Herstellung dar [Fra13, Eye08]. Für die Oberflächenfunktionalisierung bzw. die Applizierung und Verklammerung der metallischen Schicht ist es prinzipiell notwendig, die nichtleitende Kunststoffoberfläche zu „aktivieren“ und Keime für die spätere Metallisierung bereitzustellen. Je nach Verfahren beginnt diese Kunststoffaktivierung bereits bei der Compounding der Kunststoffe durch Verwendung zusätzlicher Additive oder einer der Spritzgusserstellung nachgelagerten Oberflächenbehandlung.

Die MID-Herstellung weist gemäß Stand der Technik ein großes ökologisches Verbesserungspotential auf, da aktuell kein Herstellungsverfahren existiert, welches ohne den Einsatz mineralischer Additive oder nachgelagerter nasschemischer Prozesse auskommt und zum anderen ressourcen- und energieeffizient ist. Stets geht die Herstellung mit einer Vielzahl an energieaufwendigen Teilprozessen (Substratreinigung, Galvanisierung oder Metallisierungsbad, Reinigung, Tempern) einher. Das Ziel des Projektes war es daher, eine neue Prozessroute zur effizienten Funktionalisierung von Kunststoffbauteilen durch elektrische Schaltungen oder Abschirmflächen zu entwickeln, welche sowohl ohne die zusätzliche Additivierung der Kunststoffcompounds auskommt und zum anderen kein nasschemischer Aufbau der leitenden Metallschicht erfolgen muss. Gleichzeitig soll der hohe energetische Einsatz im Rahmen der Herstellung deutlich reduziert und auf die Verwendung von ineffizienten Transferfolien (Kunststoff oder Aluminium) verzichtet werden.

Der effizienteste Ansatz, um eine elektrisch leitfähige Schicht auf eine Oberfläche zu applizieren, stellt derzeit das Bedrucken dar. Insbesondere mit dem Tampondruckverfahren können Schichtdicken mit mehreren hundertstel Millimetern innerhalb von Sekunden aufgebaut werden. Zusätzlich sind auch geometrisch anspruchsvollere Geometrien mit beispielsweise konkaven oder konvexen Flächen bedruckbar. Da derartige Schichten in bisherigen MID-Technologien im klassischen Tampondruck nachträglich auf die Kunststoffoberfläche aufgebracht werden müssen, ist die Haftfestigkeit der leitenden Schicht unter technischen Gesichtspunkten vergleichsweise gering. Zudem muss eine energieintensive Wärmebehandlung zum Sintern der metallischen Partikel bzw. der zum Trocknen der Druckstoffstoffe nachgelagert werden.

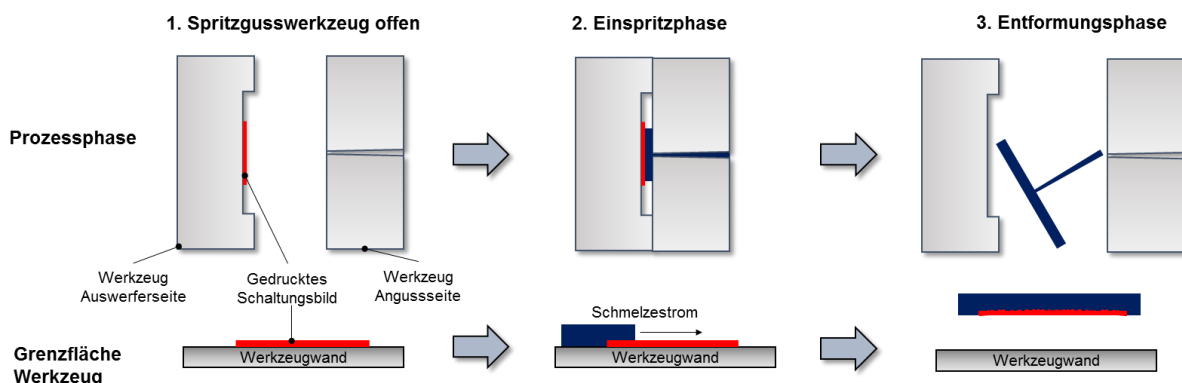


Bild 2: Grundidee des Verfahrensablaufes der geplanten Prozessroute.

Die Grundidee der geplanten Prozessroute war es daher, die elektrisch leitfähige Schicht zwar durch den Tampondruck aufzubauen, die Applizierung jedoch nicht nachträglich vorzunehmen, sondern während der eigentlichen Oberflächenentstehung des Bauteils. Da die gedruckte Substanz somit in die Kunststoffoberfläche eingebettet und ggf. sogar teilweise durchdrungen wird, resultiert dies in einer potentiell starken mikro-mechanischen Haftung der metallischen Partikel auf dem Substrat. Möglich wird dieser Ansatz durch den Druck des Schaltungsbildes auf die Werkzeugwand der Spritzgussmaschine, worauf folgend die Kunststoffschmelze das Druckmotiv während der Einspritzphase überströmt und dieses in das Bauteil eingebettet wird (Bild 2).

Dass eine Haftung der metallischen Partikel auf dem Kunststoffsubstrat durch die geplante Prozessroute erreichbar ist, haben zum einen Vorarbeiten im Labormaßstab gezeigt. Zum anderen kann auch aus bereits vorhandenen Verfahren gemäß Stand der Technik die prinzipielle Machbarkeit abgeleitet werden. So wird beim Folienhinterspritzen eine mit metallischen Partikeln bedruckte Folie mit Kunststoffschmelze überspritzt. Die Folie wird anschließend abgezogen, sodass die metallischen Partikel allein aufgrund der während des Überspritzens entstandenen Grenzfläche haften. Auch beim Heißprägen wird der Kunststoff lokal aufgeschmolzen und die metallischen Partikel unter Druck in den Kunststoff geprägt. Mit der geplanten Prozessroute erfolgt dies unter ähnlichen Randbedingungen (Temperatur und Druck) bereits während der Spritzgussphase.

Ziel war es somit das zur Applizierung großer Schichtdicken besonders effiziente Tampondruckverfahren mit dem Spritzgussprozess in einem Hybridprozess zu verbinden. Aufgrund der Einbettung der leitfähigen Schicht während der eigentlichen Oberflächenentstehung war mit einer großen mikro-mechanischen Verklammerung zum Substrat zu rechnen. Zum anderen bestand das Ziel darin, die thermische Energie der Kunststoffschmelze zu nutzen, um den Sintervorgang der metallischen Partikel bereits im Werkzeug zu realisieren, sodass eine nachgelagerte energieintensive Wärmebehandlung nicht notwendig wird.

Für die Erreichung der gesetzten Ziele galt es zunächst, das Eigenschaftsprofil typischer MID-Bauteile zu analysieren. Hierzu zählen unter anderem relevante technische und werkstoffliche Anforderungen (z.B. mechanisch, thermisch, elektrisch) die an derartige Bauteile gestellt werden und wie diese überprüft werden können. Darauf aufbauend wurde eine Vorauswahl an Werkstoffen getroffen, sowohl hinsichtlich der Kunststoffsubstrate als auch der einzusetzenden elektrisch leitfähigen Druckstoffe. Im

Anschluss an diese Recherche galt es eine Vorauswahl an Werkstoffen zu beschaffen und hinsichtlich der weiteren Anwendbarkeit und möglicher Verarbeitungsbedingungen zu überprüfen. Hierfür wurden neben thermoanalytischen Untersuchungen zur Bestimmung der thermo-rheologischen Eigenschaften auch Vorversuche zur prinzipiellen Druckbarkeit mittels Tampondruck durchgeführt.

Da sich der Tampondruck mit elektrisch leitenden Druckstoffen auf metallischer Basis deutlich von herkömmlichen Druckstoffen zur Dekoration unterscheidet, mussten spezielle Drucknegative (Klischees) und Druckmotive entwickelt werden. Die zu entwickelnden Druckmotive müssen u.a. spezielle Prüfbereiche zur Bestimmung der elektrischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften gewährleisten. Des Weiteren galt es, den Tampondruckprozess mit elektr. leitfähigen Substanzen zu entwickeln. Aufgrund der deutlich veränderten stofflichen Zusammensetzung der Druckstoffe im Vergleich zum Dekorationsdruck, mussten in Abhängigkeit der ausgewählten Druckstoffe und der zu druckenden Motive geeignete Prozessparameter gefunden werden. Nach erfolgreicher Adaption des Tampondruckes wurden unter den optimierten Druckbedingungen Kunststoffplatten bedruckt, anschließend getempert und hinsichtlich ihrer Eigenschaften geprüft. Diese Proben dienen als Referenz für die später im Hybridprozess hergestellten Proben.

Für die Verarbeitung elektr. leitfähiger Substanzen in der geplanten Prozessroute war die Entwicklung bzw. der Aufbau einer neuartigen Anlagentechnik notwendig. Diese besteht aus einer neu zu entwickelnden Tampondruckanlage, welche auf die Spritzgussmaschine als Modul aufgesetzt wird und bei geöffnetem Spritzgusswerkzeug das Schaltbild auf die Werkzeugwand applizieren kann. Manuelle Vorversuche mit thermoplastischem Kunststoff hatten zudem gezeigt, dass es bei Drucksubstanzen auf metallischer Basis aufgrund der werkstofflichen Zusammensetzung notwendig sein kann, das auf der Werkzeugwand applizierte Schaltbild zu trocknen. Dies ermöglicht es einen günstigen thermo-rheologischen Zustand beim Einspritzen der Kunststoffschmelze gezielt einzustellen. Hierfür sollte die Tampondruckanlage u.a. über eine automatisierte Trocknungsanlage verfügen. Nach Auslegung und Konstruktion der Komponenten, welche zur Funktionserfüllung gemäß Lastenheft benötigt wurden, mussten Einzelteillisten erstellt und entsprechend beschafft werden. Im weiteren Verlauf wurden zunächst die Einzelkomponenten vormontiert und dann zur Gesamtbaugruppe zusammengesetzt. Nach Implementierung der Steuerung wurden alle Verfahrensbewegungen und Funktionen gemäß Lastenheft sowohl als Einzelfunktion als auch als (Halb)automatikablauf überprüft.

Nachdem der Hybridprozess entwickelt werden konnte, wurden umfangreich Proben hergestellt, an denen anschließend die Charakterisierung unter dem Schwerpunkt der elektrischen, optischen und thermo-mechanischen Eigenschaften durchgeführt wurde. Von besonderem Interesse war hierbei die Dicke und Homogenität der entstehenden Leiterbahnen, deren elektrische Leitfähigkeit, die Bewertung der ggf. stattfindenden Sinterungsprozesse und die Prüfung der Haftfestigkeit der Leiterbahnen auf dem Kunststoffsubstrat. Als Referenz dienten zum einen das im Vorfeld recherchierte Werkstoffpotential der Druckstoffe sowie die nachgelagerten Referenzdrucke auf Kunststoffplatten. Durch die Zusammenstellung der experimentellen Ergebnisse und die Gegenüberstellung der Herstellungsbedingungen sollten Einflussfaktoren auf die neue Prozessroute ermittelt werden und Aussagen über notwendige Bedingungen für einen Stoffübertrag von der bedruckten Werkzeugwand auf das spritzgegossene Bauteil gefunden werden.

Um die Erkenntnisse und Entwicklungen des Projektes abzuschließen soll ein Demonstratorbauteil mit der neuen Prozessroute hergestellt werden kann.

Die Bearbeitung des Projektes fiel in eine Zeit großer Herausforderungen. Bedingt durch die Corona-Krise und die nachfolgende Störung der Lieferketten war die erfolgreiche Projektbearbeitung nur unter großem Einsatz möglich. Damit einhergehend haben sich nicht nur Verzögerungen in der Bearbeitung ergeben, durch die problematische Beschaffungslage musste der ursprüngliche Arbeitsplan an einigen Stellen angepasst werden, um eine erfolgreiche Bearbeitung des Projektes sicherzustellen. Auch durch während des Projektes gewonnene Erkenntnisse wurden einzelne Schwerpunkte verschoben.

6 Ergebnisse der Arbeitspakete

6.1 Werkstoffauswahl

Für die Werkstoffauswahl wurde hinsichtlich der Kunststoffsubstrate und den elektrisch leitfähigen Druckstoffen unterschieden. Im Folgenden soll dargestellt werden, welche Aspekte bei der Werkstoffauswahl Berücksichtigung fanden, welche Untersuchungsansätze vorlagen und wie daraus resultierend die Werkstoffauswahl zu Stande kam.

6.1.1 Kunststoffe

Für die Auswahl der Kunststoffe waren ausschlaggebend:

- **Wärmeformbeständigkeit**
Eine hohe Wärmeformbeständigkeit, da einerseits thermisch beeinflussende nachgelagerte Prozesse angeschlossen werden müssen (z.B. Bonden, Löten) und es andererseits während des Stromflusses zur Erwärmung des Substrates kommen kann.
- **Elektrische Eigenschaften**
Abseits der elektrisch aufgetragenen Leiterbahnen muss der Substratwerkstoff möglichst elektrisch isolierend sein, um einen Über- bzw. Durchschlag zu verhindern. Relevante Kennwerte sind hierbei der spezifische Durchgangswiderstand, der spezifische Oberflächenwiderstand und die Kriechstromfestigkeit.
- **Urformende Verarbeitungsfähigkeit**
Für die Verarbeitung im neu zu entwickelnden Hybridverfahren ist die Bereitstellung eines breiten Prozessfensters vorteilhaft, um durch die Variation der Prozessparameter ein optimales Fertigungsbild zu erreichen. Die Auswahl an Kunststoffen sollte somit insbesondere ein breites Spektrum an zu nutzenden Werkzeugtemperaturen abdecken, um den entsprechenden Einfluss untersuchen zu können. Insgesamt sollten die Werkstoffe mit der an der Professur Kunststoffe der Technischen Universität Chemnitz zur Verfügung stehenden Spritzgussmaschine *ARBURG Allrounder 320 S 500-150* möglich sein.
- **Füllstoffe**
Um die thermisch-mechanischen Anforderungen der verschiedenen Anwendungen zu erfüllen, werden Kunststoffe insbesondere im MID-Bereich oft in Kombination mit Füll- bzw. Verstärkungsstoffen eingesetzt. Hierbei sind unter anderem die Glasfaserverstärkung zur Erhöhung der Festigkeit, Steifigkeit und Wärmeformbeständigkeit sowie mineralische Füllstoffe zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit relevant. Letzteres zur besseren Wärmeabfuhr bei thermisch nachgelagerten Beeinflussungen wie z.B. das Löten. Neben der Auswahl der Verstärkungsart, sollte auch der Einfluss verschiedener Masseanteile untersucht werden, da insbesondere Hochtemperatur- bzw. Hochleistungskunststoffe hohe Verstärkungsanteile aufweisen.
- **Oberflächenenergie**
Die Haftung von Beschichtungen an Substraten wird unter anderem stark durch die vorliegende Oberflächenenergie des Substrates bestimmt. Hierbei ist eine große Oberflächenspannung mit einem hohen polaren Anteil vorteilhaft. Die Grenzflächeneigenschaften an bereits vorhandenen Bauteilen bzw. Substraten kann durch eine entsprechende Vorbehandlung z.B. Beflammen oder Plasmabehandlung vor dem Aufbringen von Druckstoffen verbessert werden. Da im zu entwickelnden Hybridprozess die Grenzfläche im urformenden Prozess ausgebildet wird und die Haftung des entstehenden Substrates mit dem Druckstoff sofort wirken soll, ist eine hohe Polarität des Kunststoffes mutmaßlich von Vorteil.

Auf Grundlage dieser Anforderungen wurde die Auswahl der Kunststoffe durchgeführt. Grundsätzlich wurden hierbei folgende Kunststoffe in die nähere Auswahl gestellt:

- Polybutylenterephthalat (PBT)
- Polyamid 66 (PA66)
- Polyphthalamide (PPA / PA6T)
- Flüssigkristallines Polymer (LCP)

PBT wird in elektronischen Anwendungen vor allem als Gehäuseteile eingesetzt, findet aber auch im Bereich der MID umfangreiche Anwendung. PPA bzw. PA6T sowie LCP zeichnen sich vor allem durch eine hohe Wärmeformbeständigkeit aus und sind für die Anwendung im Bereich MID ebenfalls prädestiniert. Auch PA66 findet (mit Faserverstärkung) Anwendung im MID-Bereich und bietet insbesondere die Möglichkeit, den Einfluss der mutmaßlich hohen Polarität des Werkstoffes auf den Hybridprozess zu untersuchen.

Grundsätzlich sollte die grundlegende Prozessentwicklung am Kunststoff PBT durchgeführt, um übergeordnete Zusammenhänge bzw. Erkenntnisse zu gewinnen und somit Einflussfaktoren nachvollziehen zu können. Hierbei wurden verschiedene Verstärkungs- bzw. Füllstoffe, d.h. unterschiedliche Glasfasergehalte (0 - 30%), Verstärkungsgeometrien (Fasern, Kugeln) und mineralische Füllstoffe, berücksichtigt, sodass unterschiedliche werkstoffliche Komplexitäten untersucht werden konnten. Im Detail wurden folgende PBT-Typen eingesetzt:

1. Ultradur B4520 (0% Glasfasergehalt, BASF) [PBT]
2. Ultradur B4300G4 (20% Glasfasergehalt, BASF) [PBT-GF20]
3. Ultradur B4300G6 (30% Glasfasergehalt, BASF) [PBT-GF30]
4. Ultradur B4300K6 (30% Glaskugelgehalt, BASF) [PBT-GK30]
5. Tecacomp PBT TC 4037V (mineralischer Füllstoff, Ensinger) [PBT-MX]

Die aufgeführten PBT-Typen, welche vom Hersteller *BASF* beschafft wurden, sind abgesehen von den unterschiedlichen Füllstoffen nicht identisch, aber sehr ähnlich. Gemäß Herstellerangaben gehören alle Materialien der Viskositätsklasse 4 („mittelviskos“) an. Das vom Hersteller *Enginger* bezogene *Tecacomp* hat eine mineralische Füllung und weist somit eine im Vergleich sehr hohe Wärmeleitfähigkeit auf. Im weiteren Verlauf des Berichtes erfolgt die Nennung der PBT-Typen gemäß den Abkürzungen in den eckigen Klammern.

Neben den unterschiedlichen PBT-Typen wurden folgende Kunststoffe in die Untersuchungen einbezogen:

6. Akromid A3 1 (wärmestabilisiertes PA66) [PA66]
7. Grivory HTV 5H1 (partiell aromatisches Copolyamid, 50% Glasfasergehalt) [PA6T-GF50]
8. Vectra A130 (Flüssigkristallines Polymer, 30% Glasfasergehalt) [LCP-GF30]

Das PA66 bietet in Ergänzung zum PBT eine weitere Matrix als Untersuchungsgegenstand an. Der verwendete Vertreter weist keine Verstärkungsstoffe auf, da die grundlegende Übertragungsmöglichkeit untersucht werden sollte. Können die verschiedenen PBT-Typen erfolgreich im Hybridprozess eingesetzt werden und dies mit dem unverstärkten PA66 ebenfalls aufgezeigt werden, ist eine Übertragbarkeit auf weitere (verstärkte) PA66-Typen naheliegend. Die beiden Kunststoffe PPA (bzw. PA6T) und LCP sind Vertreter der Hochleistungsthermoplaste, die besonders häufig im Bereich der MID-Technik eingesetzt werden. Der gewählte Vertreter des PA6T weist mit 50% Glasfasern zudem einen sehr hohen Verstärkungsanteil auf.

Die ausgewählten Kunststoffe bieten somit die Möglichkeit, den Hybridprozess in Abhängigkeit breiter Randbedingungen zu entwickeln und zu untersuchen. Dies betrifft nicht nur werkstoffliche Aspekte wie z.B. verschiedene Füllstoffe und thermo-rheologische Eigenschaften, sondern auch verschiedenste Prozesstemperaturen ($T_{\text{wkz}} = 60 - 140^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{m}} = 265 - 350^{\circ}\text{C}$). In **Tabelle 1** sind die standardmäßigen Prozessparameter der einzelnen Kunststoffe aufgeführt.

Tabelle 1: Die wichtigsten standardmäßigen Prozessparameter beim Spritzguss der eingesetzten Kunststoffe.

Kunststoff	Schmelzetemperatur	Werkzeugtemperatur	Einspritzgeschwindigkeit
	T_m [°C]	T_{wzk} [°C]	V_e [cm ³ s ⁻¹]
PBT (alle Typen)	265	60	25
PA66	290	90	
PA6T-GF50	340	140	
LCP-GF30	295	100	

6.1.2 Druckstoffe

Als Werkstoffe im Bereich elektrisch leitfähiger Druckstoffe kommen aktuell vor allem silberbasierte Systeme zum Einsatz, da diese sich durch eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit und geringe Anfälligkeit gegenüber Oxidation auszeichnen. Vorteilhaft ist weiterhin, dass entsprechende Drucksysteme nur einen vergleichsweise geringen thermischen Eintrag benötigen, um die gedruckten Strukturen zu trocknen bzw. zu sintern. Ein typischer Temperaturbereich der thermischen Nachbehandlung liegt bei 50 – 200°C. Durch die breite industrielle Anwendung sind viele kommerzielle Produkte am Markt erhältlich. Ein bedeutender Nachteil liegt in den hohen Rohstoffkosten silberbasierter Systeme, sodass alternative Druckstoffe unter ökonomischen Gesichtspunkten anzustreben wären. Unter ökologischen Gesichtspunkten sind die geringen Trocknungs- bzw. Aushärtungstemperaturen von Vorteil.

Preiswerte Alternativen stellen hierbei Druckstoffsysteme auf Basis von Kohlenstoff oder Aluminium dar, welche bisher allerdings eher nischenartig eingesetzt werden. Vorteilhaft ist deren vergleichsweise geringerer Preis, jedoch ist auch die elektrische Leitfähigkeit gering.

Eine zielführende Alternative zum hochpreisigen Silber sind kupferbasierte Druckstoffsysteme, da diese preiswert sind und dennoch eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Problematisch ist jedoch die allgemein höhere Oxidationsanfälligkeit des Materials. Häufig war auch die notwendige hohe Trocknungstemperatur von über 150°C problematisch. Insbesondere während der Anfangszeit der Projektbearbeitung waren entsprechend erst wenige kupferbasierter Druckstoffsysteme kommerziell erhältlich.

Im Rahmen der Werkstoffauswahl wurde durch die Projektpartner entschieden sich auf silberbasierte Systeme zu fokussieren und wenn möglich, auch kupferbasierte Produkte einzusetzen. Für einen weiteren Vergleich wurde zudem ein kohlenstoffbasiertes System verwendet. Die verschiedenen Systeme in Abhängigkeit der werkstofflichen Basis waren somit:

- Silberbasiert: *Dupont 5028 (Dupont) und CM 200-05 (Fa. Creative Materials)*
- Kupferbasiert: *CI-003 und CI-004 LT (jeweils Fa. printcb)*
- Kohlenstoffbasiert: *CM 200-118 (Fa. Creative Materials)*

In **Tabelle 2** sind die gemäß Herstellerangaben formulierten Leitfähigkeiten sowie Eigenschaften der einzelnen Druckstoffsysteme gegenübergestellt. Die aufgezeigten Abkürzungen setzen sich aus den Produktbezeichnungen und der werkstofflichen Basis (Cu – Kupfer, Ag – Silber, C – Kohlenstoff) zusammen und werden im weiteren Verlauf entsprechend genutzt.

Tabelle 2: Übersicht über die verwendeten elektrisch leitfähigen Druckstoffe.

Parameter	CI-003	CI-004 LT	CM 200-05	Dupont 5028	CM 112-48
Bezeichnung	CI-003 (Cu)	CI-004 (Cu)	200-05 (Ag)	5028 (Ag)	200-118 (C)
Basis	Kupfer	Kupfer	Silber	Silber	Kohlenstoff
Hersteller	Printcb	Printcb	Creative Materials	DuPont	Creative Materials
Komponenten	2K	2K	1K	1K	1K
Mischungsverhältnis (Metall + Binder)	4,5 g zu 1 g	5 g zu 2 g	-	-	-
Flächenwiderstand (Ω/\square /mil)	0,030 - 0,045	0,025 - 0,030	0,010	0,012	0,020
Aushärtung	150°C (5 min)	120°C (5 min)	110°C (3 – 5 min)	120 – 160°C (6 min)	110°C (3 – 5 min)

Für eine bessere Verarbeitbarkeit wurden die silberbasierten Druckstoffsysteme *200-05 (Ag)* sowie *5028 (Ag)* mit 10% Lösemittel (*Marabu UKV1*) angesetzt. Die restlichen Systeme konnten ohne Verdünnung direkt genutzt werden.

6.2 Analyse der Druck- und Kunststoffe

6.2.1 Eingesetzte Analyseverfahren

Für Untersuchungen an den eingesetzten Druck- und Kunststoffen wurden verschiedene Analyseverfahren angewandt, welche im Folgenden kurz vorgestellt werden:

Thermogravimetrische Analyse (TGA):

Für Untersuchungen über den gravimetrischen Abbau der Druckstoffe in Abhängigkeit der Umgebungsluftatmosphäre (Sauerstoff, Stickstoff) und der Temperatur kam die Thermogravimetrische Analyse (TGA) zum Einsatz, wobei die *Q5000* der Firma *TA Instruments* genutzt wurde. Probengrößen von typischerweise etwa 15 mg wurden hierzu in Platintiegeln präpariert und bei nicht-isothermen Versuchen mit 10 K/min von 0°C bis 1000°C aufgeheizt. Währenddessen wurde der gravimetrische Probenabbau erfasst. Bei isothermen Untersuchungen wurde die Zieltemperatur mit 50 K/min angefahren und anschließend für vordefinierte Zeiträume gehalten.

Dynamische Wärmestromdifferenzkalorimetrie (DSC):

Um das thermische Verhalten der Druckstoffe zu untersuchen bzw. endotherme oder exotherme Effekte beim Aufheizen zu detektieren, kam die Dynamische Wärmestromdifferenzkalorimetrie (DSC) zum Einsatz. Das eingesetzte Analysegerät ist die *Q2000* der Firma *TA Instruments*. Proben mit einer Masse von etwa 8 mg wurden hierzu in einem offenen Aluminiumtiegel präpariert und mit 10 K/min aufgeheizt. Als Spülgas wurde Stickstoff genutzt. Die Druckstoffe wurden sowohl im frischen als auch im nach Datenblatt getrockneten Zustand untersucht.

Thermomechanische Analyse (TMA):

Das thermische Ausdehnungsverhalten der Kunststoffe wurde mittels Thermomechanischer Analyse (TMA) untersucht. Das verwendete Analysegerät ist die *Q400* der Firma *TA Instruments*. Spritzgegossene Probekörper mit Dicken von 2 mm wurden mittels einer Makroklemme hinsichtlich der Dimensionsänderung in Dickenrichtung analysiert. Die angewandte Heizrate betrug 3 K/min, als Spülgas kam Stickstoff zum Einsatz.

Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (FTIR):

Für die chemische Analyse der eingesetzten Werkstoffe wurde die FTIR-Spektroskopie in Form des *Nicolet iS10* (Firma *ThermoScientific*) eingesetzt. Die Proben wurden hierfür im ATR-Modus (abgeschwächte Totalreflektion) mit einer Auflösung von $0,4 \text{ cm}^{-1}$ vermessen.

Rheometer:

Die Charakterisierung der rheologischen Eigenschaften der Kunststoffe erfolgte im Rotationsrheometer *AR2000ex* der Firma *TA Instruments*. Hierfür wurden aus den spritzgegossenen Probekörper präpariert, um diese im Platte-Platte-Aufbau mit einer Spaltgeometrie von 1 mm zu vermessen. Ausgehend von Schmelzetemperaturen die den Verarbeitungstemperaturen im Spritzguss entsprechen (**Vgl. Tabelle 1**), wurden die Proben unter dem Einsatz von Stickstoff als Spülgas mit 5 K/min abgekühlt. Unter einer oszillierenden Deformation (0,1%) mit einer Messfrequenz von 1 Hz wurde die komplexe Viskosität η^* gemessen. Die Normalkraft betrug 1 N.

Kontaktwinkelmessung:

Für die Beurteilung der Oberflächenenergien bzw. der Polarität der eingesetzten Werkstoffe kam die Kontaktwinkelmessung mittels des Analysegerätes *EasyDrop FM40* der Firma *KRÜSS* zum Einsatz.

Für die angewandte Methodik des sogenannten liegenden Tropfens wurde destilliertes Wasser sowie Diiodmethan genutzt. Die Berechnung der Oberflächenenergie bzw. der polaren und dispersen Anteile erfolgte nach dem Modell nach *Owens, Wendt, Rabel und Kaelble* (OWRK).

6.2.2 DSC- und TGA-Untersuchungen der Druckstoffsysteme

Silberbasierte Druckstoffsysteme

In **Bild 3a** sind die Ergebnisse gegenübergestellt, wenn das Drucksystem 200-05 (Ag) in der thermogravimetrischen Analyse mit 10 K/min unter Stickstoff- bzw. Sauerstoffatmosphäre aufgeheizt wird. Unter diesen Randbedingungen kommt es bereits bei geringen Temperaturen zur deutlichen Verringerung der Probenmasse. Unter Stickstoff (grüne Linien) tritt hierbei eine starke Abbaustufe bei etwa 160°C auf, gefolgt von zwei kleineren Stufen bei 210°C und 300°C. Bei etwa 950°C tritt eine finale Abbaustufe auf, die jedoch nur schwach ausgeprägt ist. Die endgültige Probenmasse bei 1.000°C beträgt etwa 75%. Ein tendenziell anderes Verhalten zeigt sich, wenn das silberbasierte Drucksystem unter Sauerstoffatmosphäre untersucht wird (blaue Linien). Hierbei kommt es zu zwei starken Abbaustufen bei 100°C und 190°C. Die bereits bei Stickstoff aufgetretene Abbaustufe bei etwa 950°C wird deutlich verstärkt. Als Resultat ergibt sich eine wesentlich geringere verbleibende Probenmasse bei 1.000°C von etwa 45%. Da Silber allgemein sehr stabil ist, oxidiert es unter reiner Sauerstoffatmosphäre auch bei hohen Temperaturen nicht. Das veränderte thermogravimetrische Verhalten ist daher mutmaßlich auf die weiteren im Drucksystem enthaltenen Stoffe zurückzuführen. Der reale Gewichtsverlust unter Umgebungsluft ist mutmaßlich dem Werteverlauf der Stickstoffatmosphäre zuzuordnen, da dieser tendenziell eher der stofflichen Zusammensetzung der Atmosphäre entspricht.

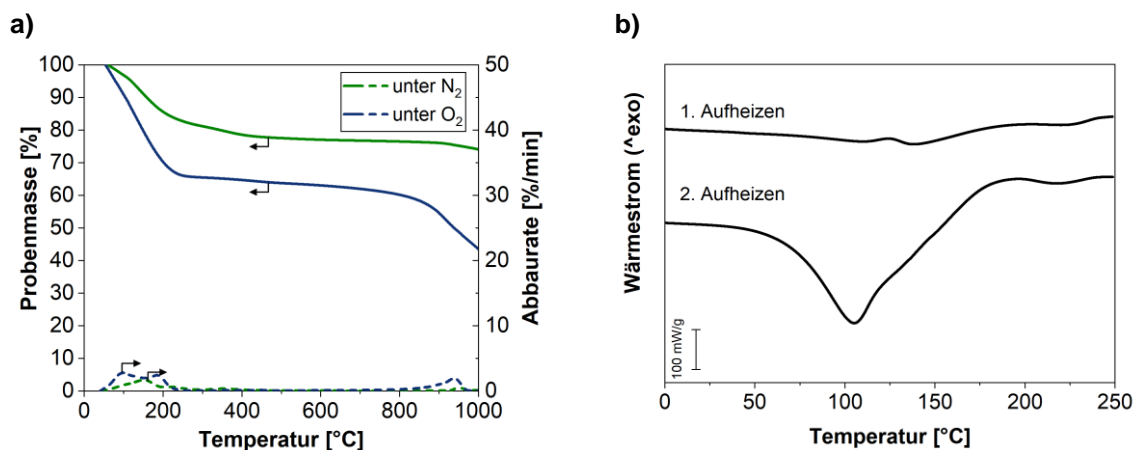


Bild 3: Untersuchungsergebnisse des silberbasierten 200-05 (Ag): (a) TGA-Kurven beim Aufheizen mit 10 K/min unter Stickstoff- (grüne Linien) und Sauerstoffatmosphäre (blaue Linien). (b) DSC-Kurven beim Aufheizen mit 10 K/min im getrockneten und ungetrockneten Probenzustand.

In **Bild 3b** ist des Weiteren das Aufheizverhalten von 200-05 (Ag) in der DSC mit einer Heizrate von 10 K/min dargestellt. Der Druckstoff wurde sowohl im Ausgangszustand (ungetrocknet) als auch nach der Trocknung gemäß Datenblatt (110°C, 5 min) untersucht. Da die Versuchsdurchführung mit Stickstoff als Spülgas durchgeführt wurde, ist die thermische Beanspruchung mit den TGA-Messungen unter N₂ (**Bild 3a**, grüne Kurve) zu vergleichen. Im ungetrockneten Ausgangszustand zeigt sich über einen Temperaturbereich von 75°C – 150°C ein starker endothermer Effekt, der mutmaßlich auf das Verdampfen der niedermolekularen Bestandteile des Druckstoffsystems zurückzuführen ist. Dieser Effekt ist entsprechend der TGA-Abbaustufe bei 160°C zuzuordnen. Die erhöhte Basislinie im hohen Temperaturbereich ist auf die veränderte Wärmekapazität bzw. Probenmasse aufgrund des Verdampfens zurückzuführen. Nach dem Trocknen des Drucksystems gemäß Datenblatt sind keine weiteren starken thermischen Effekte zu detektieren – lediglich kleinere endotherme Peaks sprechen dafür, dass auch nach der vorgeschlagenen Trocknungszeit noch kein Gleichgewichtszustand im System erreicht wurde.

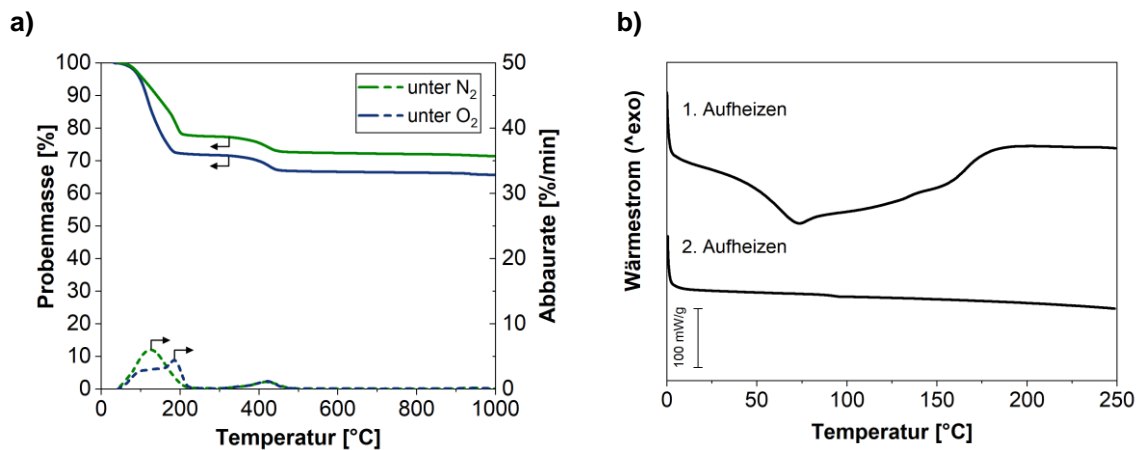


Bild 4: Untersuchungsergebnisse des silberbasierten 5028 (Ag): (a) TGA-Kurven beim Aufheizen mit 10 K/min unter Stickstoff- (grüne Linien) und Sauerstoffatmosphäre (blaue Linien). (b) DSC-Kurven beim Aufheizen mit 10 K/min im getrockneten und ungetrockneten Probenzustand.

Analoge Untersuchungen wurden auch an 5028 (Ag) durchgeführt, sowohl mittels der TGA unter Stickstoff bzw. Sauerstoff als auch mit der DSC. Hierbei zeigt sich tendenziell ein ähnliches Abbauverhalten (**Bild 4a**). Im niedrigen Temperaturbereich von 130 – 200°C kommt es unter beiden Spülgasen zu einem starken Masseabbau, gefolgt von einer weiteren kleinen Abbaustufe bei etwa 420°C. Der bei 1.000°C noch vorliegende Feststoffgehalt beträgt etwa 70%, wobei der Anteil bei Stickstoff- etwas höher liegt als unter Sauerstoffumgebung. Beim Erwärmen in der DSC (**Bild 4b**) kommt es entsprechend beim 1. Aufheizen zu einem starken endothermen Effekt, welcher mutmaßlich auf das Verdampfen von Lösemitteln zurückzuführen ist. Beim 2. Aufheizen kommt es zu keiner weiteren Veränderung des Materials. Für beide verwendeten silberbasierten Druckstoffsysteme ist somit festzuhalten, dass der nach der verarbeitungsbedingten Trocknung der Materialien noch vorhandene Feststoffgehalt im Bereich 70 – 80% liegt und somit ein hoher Anteil zur Bereitstellung der elektrischen Leitfähigkeit beitragen kann.

Kupferbasierte Druckstoffsysteme

Weiterhin wurden *CI-003 (Cu)* und *CI-004 (Cu)*, jeweils leitfähige Pasten auf Kupferbasis des Herstellers *printcb*, untersucht. Beide Produkte sind 2-komponentige Systeme und bestehen aus einer metallischen (*MetalX*) und einer fließfähigen (*ActiveX*) Komponente. Letzteres stellt mutmaßlich den Binder des Gesamtsystems dar.

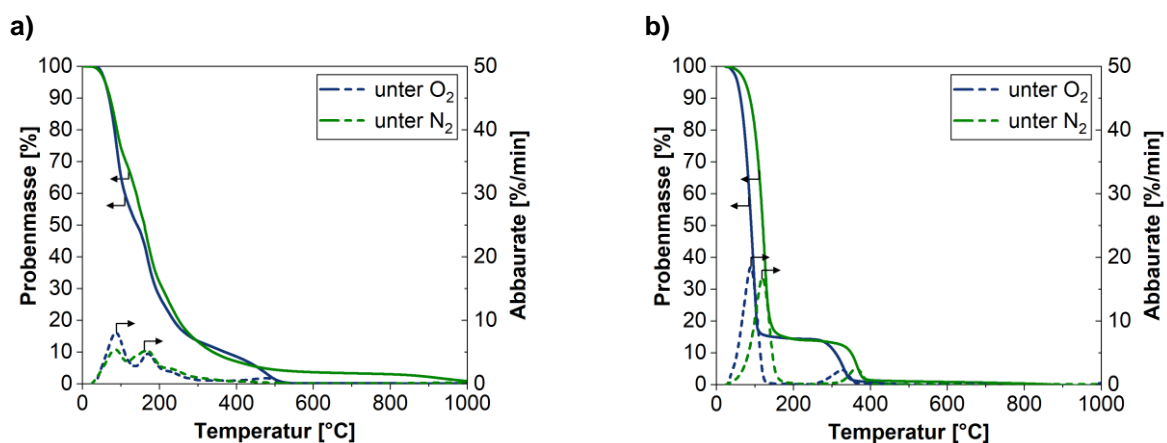


Bild 5: TGA-Untersuchungsergebnisse der kupferbasierten Druckstoffe beim Aufheizen mit 10 K/min der Bindemittel *ActiveX* unter Stickstoffatmosphäre (N₂) und Sauerstoffatmosphäre (O₂): (a) *CI-003 (Cu)*, (b) *CI-004 (Cu)*.

In **Bild 5** ist für beide Flüssiganteile (*ActiveX*) das Ergebnis der thermogravimetrischen Analyse (TGA) bei angewandten Heizraten von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre (N₂) und Sauerstoffatmosphäre (O₂) dargestellt. Bei beiden Komponenten kommt es während des Aufheizens zu einem nahezu vollständigen Probenabbau. Bei *CI-003 (Cu)* (**Bild 5a**) erfolgt dies hauptsächlich in einem vergleichsweise

großen Temperaturbereich bis etwa 400°C. Die zugrundeliegenden Abbauraten sind gering. Der Unterschied zwischen beiden Atmosphären ist minimal und besteht in einer längeren Reststabilität der Probe unter N₂ bis 1000°C. Bei *CI-004 (Cu)* (**Bild 5b**) wird das thermische Abbauverhalten vor allem durch zwei einzelne Stufen geprägt: Eine erste äußerst prägnante bei etwa 100°C und eine zweite weniger stark ausgeprägte bei etwa 350°C. Auch hier ist der Einfluss der verschiedenen Spülgase minimal.

Die Analyse der Bestandteile der verschiedenen Druckstoffe mittels der DSC brachte vor allem bei *CI-003 (Cu)* Erkenntnisgewinne. Wie in **Bild 6a** dargestellt, kommt es beim Aufheizen der metallischen Komponente *MetalX* zu einem scharfen Schmelzeffekt bei etwa 140°C. Ein derartig schmaler Schmelzpeak ist typisch für metallische Werkstoffe. Beim zweiten Aufheizen ist dieser Schmelzeffekt weiterhin vorhanden, in seiner Intensität allerdings wesentlich geringer ausgeprägt. Bei höheren Temperaturen kommt es zu einem Weiteren, etwas geringer ausgeprägten, Schmelzeffekt. Die Ursache liegt vermutlich darin, dass beim ersten Aufheizen die kleinen metallischen Kupferpartikel lokal aufschmelzen bzw. sintern. Durch die resultierende kleinere Oberfläche erhöht sich die darauffolgende Schmelztemperatur beim erneuten Aufheizen. Unter allen untersuchten Druckstoffen ist *CI-003 (Cu)* somit das einzige System, bei welchem auf einen Sintervorgang geschlossen werden kann. Bei allen anderen Systemen, unabhängig auf Basis welchen Werkstoffes, konnte dies nicht detektiert werden. Dies zeigt sich auch an der metallischen Komponente *MetalX* des *CI-004 (Cu)* (**Bild 6b**). Bei diesem ist während des Aufheizens nahezu kein Effekt detektierbar. Lediglich bei etwa 250°C zeigt sich während des 1. Aufheizens ein minimaler endothermer Effekt, der während des 2. Aufheizens jedoch nicht mehr auftritt.

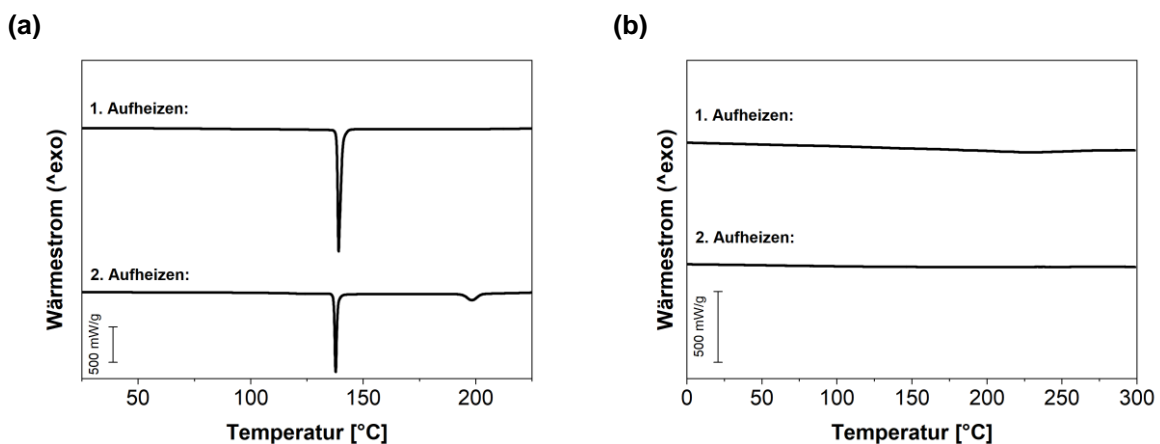


Bild 6: DSC-Untersuchungsergebnisse beim ersten und zweiten Aufheizen der metallischen Komponente *MetalX* des kupferbasierten Druckstoffsystems (a) *CI-003 (Cu)*, (b) *CI-004 (Cu)*.

Beim Aufheizen der *ActiveX*-Komponenten mittels der DSC werden die Ergebnisse der TGA-Ergebnisse bestätigt (**Bild 7**). Bei der Komponente des *CI-003 (Cu)* ergibt sich beim Aufheizen ein endothermer Effekt, welcher sich über einen großen Temperaturbereich erstreckt (**Bild 7a**). Dies weist erneut auf das Verdampfen niedermolekularer Stoffe über einen großen Bereich. Im Gegensatz dazu ist der auf das Verdampfen zurückführende endotherme Effekt beim *CI-004 (Cu)* wesentlich punktierter und hat seine größte Intensität bei etwa 100°C (**Bild 7b**). Auch dies stimmt gut mit den Ergebnissen der vorherigen TGA-Untersuchungen überein (**Bild 5**). Beide kupferbasierten Systeme haben gemein, dass beim 2. Aufheizen in der DSC kein endothermer oder exothermer Effekt detektiert werden kann. Aufgrund der extremen Gewichtsabnahme beim Verdampfen des Lösemittels während des vorherigen 1. Aufheizens ist jedoch davon auszugehen, dass an der verbleibenden geringen Probenmasse nur sehr starke Effekte detektiert werden könnten.

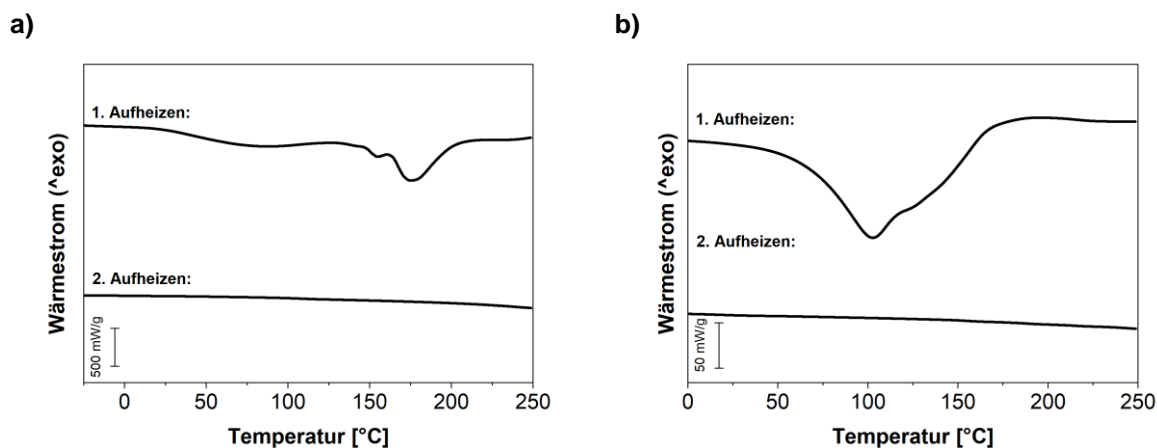


Bild 7: DSC-Untersuchungsergebnisse der der kupferbasierten Druckstoffe beim Aufheizen mit 10 K/min der Bindemittel *ActiveX* unter Stickstoffatmosphäre (N_2): (a) *CI-003* (Cu), (b) *CI-004* (Cu).

Aufgrund dessen wurde in Ergänzung die *ActiveX*-Komponente des *CI-004* (Cu) im Umluftofen bei 120°C für 5 Minuten getrocknet, sodass die Restmasse ausschließlich aus dem 20%-Restanteil besteht (Vergleich TGA-Messung in **Bild 5b**). Die getrocknete Restmasse ist hoch transparent, hat eine klare und glatte Oberfläche und erscheint sehr kratzfest. An diesem getrockneten *ActiveX* wurden Untersuchungen mittels der FTIR-Spektroskopie durchgeführt, um das verbleibende Bindemittel zu analysieren bzw. hinsichtlich der Zusammensetzung mit der Datenbank abzugleichen. Eine abschließende Zuordnung ist zwar nicht möglich, wahrscheinlich besteht das Bindemittel jedoch (zumindest teilweise) aus Celluloseacetat (CA) oder einem Derivat wie Celluloseacetobutyrat (CAB).

Während die bisher dargestellten Ergebnisse auf Untersuchungen der Einzelkomponenten der beiden kupferbasierten Druckstoffsysteme basierten, wurden abschließend die gemäß Datenblätter angemischten Systeme mittels der DSC untersucht (**Bild 8**). Für *CI-003* (Cu) (**Bild 8a**) zeigt sich, dass die Wärmestromkurven beim Aufheizen der 2-Komponentigen Druckstoffsystems vor allem durch die metallische Komponente (Vgl. **Bild 6a**) geprägt wird. Erkennbar sind insbesondere die bereits aufgeführten intensiven Schmelzeffekte der metallischen Komponente. Angesichts des gewichtsbezogenen Mischungsverhältnisses von 4,5 g zu 1 g ist dies erwartbar. Die Ursache des kurzen exothermen Effektes nach dem 1. Schmelzen kann nicht zweifelsfrei geklärt werden, möglicherweise ist dies auf ein Übersteuern der Temperaturführung zurückzuführen.

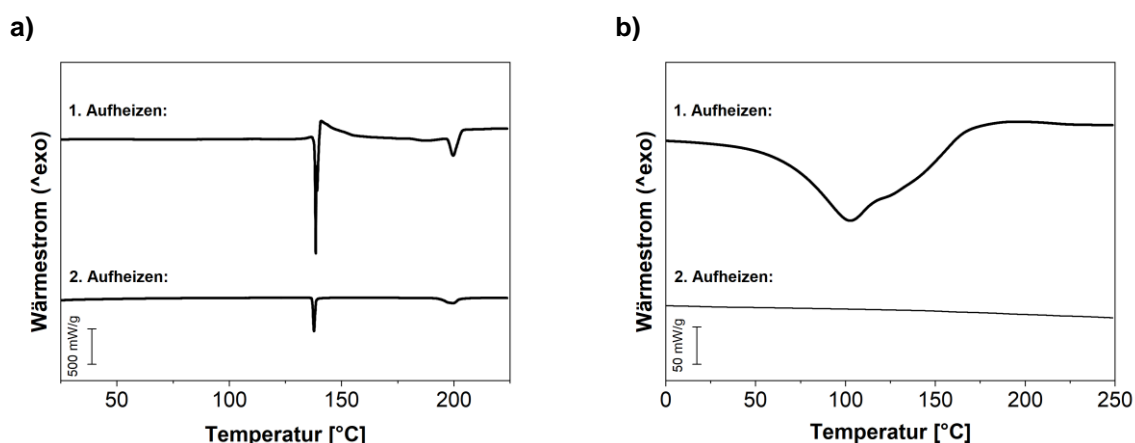


Bild 8: DSC-Untersuchungsergebnisse der kupferbasierten, fertig angemischten Druckstoffsysteme (*ActiveX* + *MetalX*), beim Aufheizen mit 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre (N_2): (a) *CI-003* (Cu), (b) *CI-004* (Cu).

Im Gegensatz dazu wird das Aufheizen des angemischten Druckstoffsystems *CI-004* (Cu) in der DSC (**Bild 8b**) vor allem durch den flüssigen Anteil des *ActiveX* geprägt, da wie zuvor in **Bild 6b** bereits deutlich wurde, sich an der metallischen Komponente keine Effekte detektieren lassen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass sich die beiden kupferbasierten Systeme in ihrem thermischen Verhalten deutlich unterscheiden. Für den zu entwickelnden Hybridprozess ist abzuleiten, dass im Vergleich zu den silberbasierten Systemen der resultierende Feststoffgehalt wesentlich geringer ist, was möglicherweise negative Auswirkungen auf die elektrische Leitfähigkeit haben wird. Die ermittelten Temperaturen bei denen das im Druckstoffsyste enthaltenes Lösemittel verdampft, ist bei *CI-004 (Cu)* mit etwa 100°C geringer als bei *CI-003 (Cu)* – dies könnte angesichts der Prozessstemperaturen beim Spritzgießen vorteilhaft sein.

Kohlenstoffbasierte Druckstoffsysteme

Analog zu den bisherigen Untersuchungen wurde auch das kohlenstoffbasierte Druckstoffsystem 112-48 (C) mittels der TGA und DSC untersucht, wobei die Ergebnisse in **Bild 9** dargestellt sind.

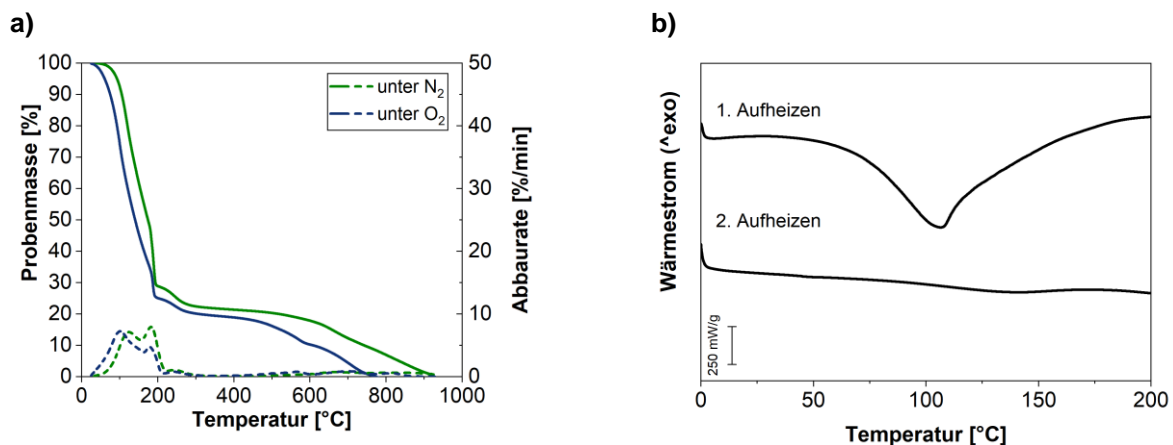


Bild 9: Untersuchungsergebnisse des 112-48 (C): (a) TGA-Kurven beim Aufheizen mit 10 K/min unter Stickstoff- (grün) und Sauerstoffatmosphäre (blau). (b) DSC-Kurven beim Aufheizen mit 10 K/min.

Sowohl unter Stickstoff- (N_2) als auch unter Sauerstoffatmosphäre (O_2) kommt es bis zu einer Temperatur von 200°C zu einer deutlichen Abnahme der Probenmasse um etwa 80%, mutmaßlich hervorgerufen durch das enthaltene Lösemittel. Bis zu einer Temperatur von etwa 500°C bildet sich ein Plateau, bis es bei höheren Temperaturen zu der endgültigen Zersetzung der Probe kommt. Somit ist davon auszugehen, dass während der verarbeitungsbedingten Trocknung der Probe ein Feststoffgehalt von etwa 20% verbleibt.

6.2.3 Thermomechanische Analyse (TMA) der Kunststoffe

Von Relevanz für die Prozessentwicklung erschien zudem die Änderung des Substratvolumens in Richtung der Werkzeugwand, da ein Schwinden des Kunststoffes von der Werkzeugwand möglicherweise den Stoffübertrag des Druckmotives auf das Bauteil erschwert. Entsprechend wurden TMA-Messungen in Dickenrichtung der Probekörper vorgenommen (z-Richtung). Die Probekörper wurden unter Stickstoffumgebung von 0°C bis jeweils knapp unter die Schmelztemperatur mit 3 K/min erwärmt und währenddessen die Dicken- bzw. Dimensionsänderung erfasst.

Hierbei muss beachtet werden, dass die TMA-Messungen an bereits gefertigten Probekörpern stattfand und somit nicht den tatsächlichen Prozessrandbedingungen genügt. Auftretende Kristallisationseffekte, die eine starke Materialschwindung während des Prozesses bewirken können, werden bei der TMA-Messung nicht erfasst. Andererseits liegen während des Prozesses andere Druckverhältnisse vor, welche einer Schwindung teilweise hemmen. Insgesamt können die Untersuchungsrandbedingungen der TMA-Messung somit nicht direkt auf den Hybridprozess übertragen werden. Sie können aber dennoch wichtige Anhaltspunkte für das stoffliche Verständnis des neuen Prozesses liefern.

Bild 10 zeigt exemplarisch am mineralgefüllten PBT (PBT-MX), dass sich bei den meisten untersuchten Kunststoffen die temperaturabhängige Dimensionsänderung durch einen zweigeteilten linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten α beschreiben lässt. Entsprechend des Beispiels werden hierfür im Folgenden α unterhalb und oberhalb der Glasübergangstemperatur unterschieden ($\alpha < T_g$ und $\alpha > T_g$).

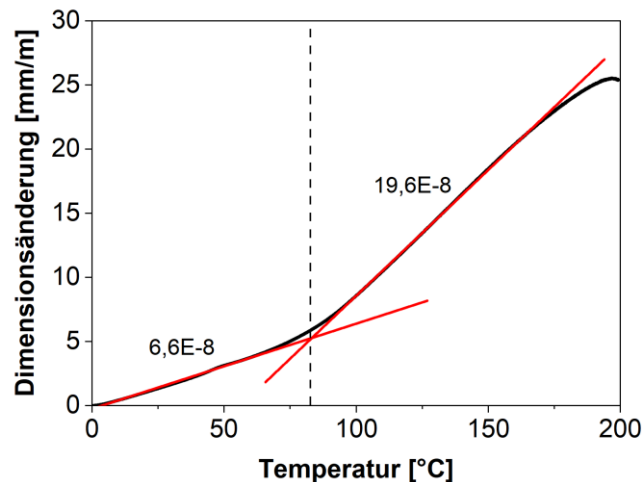


Bild 10: Beispielhafte Darstellung der Dimensionsänderung einer 2 mm Platte aus mineralgefülltem PBT (PBT-MX) in Dickenrichtung bei einer Heizrate von 3 K/min unter Stickstoff-Atmosphäre. Eingezeichnet sind die bestimmaren linearen Ausdehnungskoeffizienten unter- und oberhalb des Glasüberganges.

In **Bild 11** sind zunächst die Ergebnisse der TMA-Untersuchungen der verschiedenen PBT-Kunststoffe gegenübergestellt. Da für alle PBT-Typen die thermo-rheologischen Randbedingungen während der Herstellung und auch die z.B. durch Kristallisation auftretende Materialschwund vergleichbar ist, liefert diese Gegenüberstellung einen aussagekräftigen Hinweis über den Einfluss der verschiedenen Füllstoffe. Erwartungsgemäß ist die Dimensionszunahme beim Aufheizen unterhalb des Glasüberganges (hellgraue Säulenanteile) wesentlich kleiner als oberhalb dessen (dunkelgraue Säulenanteile).

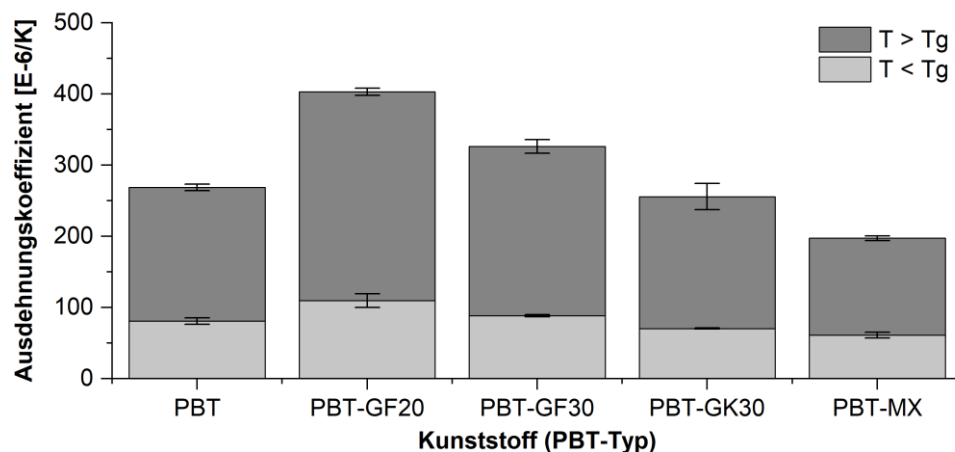


Bild 11: Gegenüberstellung des unterhalb bzw. oberhalb des Glasüberganges mittels der TMA ermittelten linearen Ausdehnungskoeffizienten der verschiedenen PBT-Typen.

Für den späteren Hybridprozess ist vor allem die Dimensionsänderung oberhalb des Glasüberganges (dunkelgraue Säulenanteile) relevant, da die Werkzeugwand bei PBT im Allgemeinen oberhalb der Glasübergangstemperatur von etwa 45°C temperiert ist. Widererwartend weist das ungefüllte PBT die geringste Dimensionsänderung oberhalb der Glasübergangstemperatur auf. Dies ist mutmaßlich darauf zurückzuführen, dass sich die chemische Zusammensetzung zwischen dem gefüllten Ultradur B4520 und den gefüllten Ultradur B4300 entgegen der Erwartung doch unterscheiden. D.h., dass das unverstärkte PBT muss in dieser Hinsicht separat betrachtet werden. Bei den gefüllten PBT-Typen zeigt sich deutlich die zu erwartende Tendenz: Ein höherer Füllstoffgehalt verringert die Materialschwund, sowohl unterhalb als auch oberhalb der Glasübergangstemperatur. Bei gleichem Füllstoffgehalt ist der Ausdehnungskoeffizient bei einer Kugelverstärkung geringer als bei einer Faserverstärkung. Das mineralisch gefüllte PBT-MX weist temperaturunabhängig die geringste Materialschwund auf.

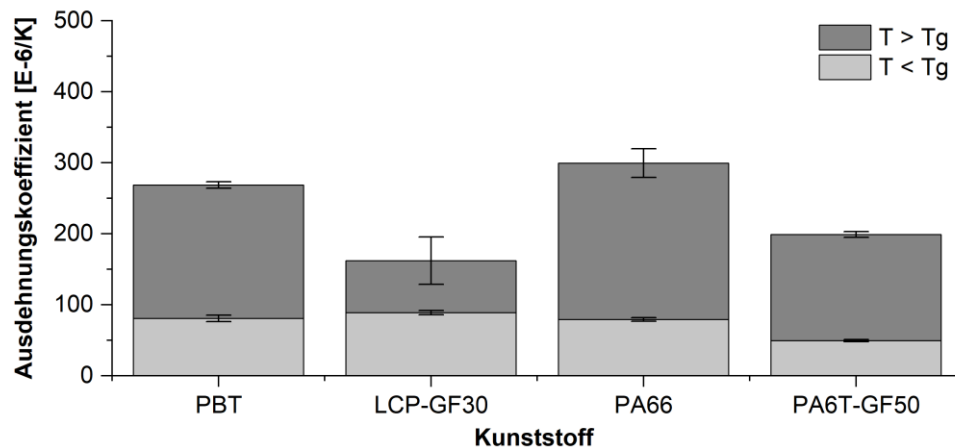


Bild 12: Gegenüberstellung des unterhalb bzw. oberhalb des Glasüberganges mittels der TMA ermittelten linearen Ausdehnungskoeffizienten der verschiedenen Kunststoffe.

In **Bild 12** sind zusätzlich zum PBT die weiteren untersuchten Kunststoffe gegenübergestellt. Auch hier zeigt sich, dass die ungefüllten PBT und PA66 (insbesondere oberhalb des Glasüberganges) die größte Dimensionsänderung vorweisen. Die glasfasergefüllten LCP und PA6T weisen wesentlich niedrigere Werte auf. An dieser Stelle ist jedoch anzumerken, dass das LCP eine Sonderrolle einnimmt. Aufgrund der besonderen Struktur der Molekülketten kommt es während des Prozesses unter Schereinfluss zur stark anisotropen Ausrichtung der Ketten. Mutmaßlich in diesem Zusammenhang stehend, kommt es beim anschließenden Aufheizen am Glasübergang entgegen der exemplarischen Darstellung der temperaturabhängigen Dimensionsänderung in **Bild 10** beim LCP kurzzeitig auch zu Schrumpfeffekten.

6.2.4 Rheologische Untersuchung der Kunststoffe

Zur Bewertung des Einflusses der Viskosität, d.h. dem Fließverhalten der untersuchten Kunststoffe, wurden Experimente am Rotationsrheometer durchgeführt. Wie in **Bild 13** exemplarisch für unverstärktes PBT und PBT-GF30 dargestellt, nimmt die Viskosität im Schmelzustand mit abnehmender Temperatur zunächst nur leicht zu. Mit dem Einsetzen der Kristallisation und der damit verbundenen Erstarrung erhöht sich die gemessene Viskosität sprunghaft und kann aufgrund der dann vorliegenden Feststoffreibung bei niedrigeren Temperaturen nicht mehr sinnvoll bestimmt werden. Für einen Vergleich der Viskositäten der einzelnen Kunststoffe wurde daher stets die Maximaltemperatur herangezogen, die jeweils auch die Massetemperatur beim Spritzgießen repräsentiert. Die ermittelten Werte haben nur indirekten Bezug zum Prozess, bieten aber dennoch eine gewisse Vergleichbarkeit.

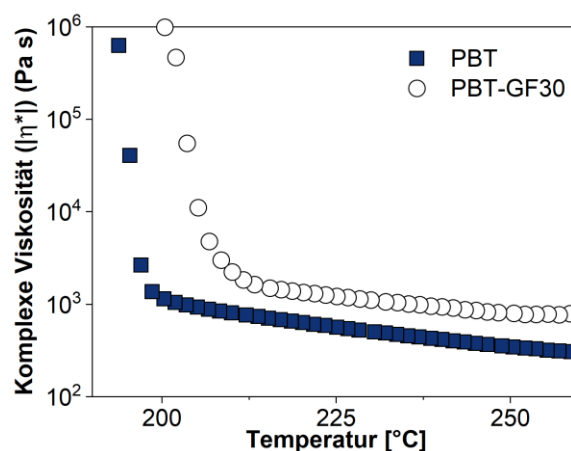


Bild 13: Beispielhafter Verlauf der temperaturabhängigen Viskosität von unverstärktem PBT (Ultradur B4520) und PBT-GF30 (Ultradur B4300G6).

Bei Betrachtung der komplexen Viskosität der unterschiedlichen PBT-Typen in **Bild 14** zeigt sich, dass unverstärktes PBT die geringste Viskosität aufweist, durch eine Faserverstärkung von 20% nimmt diese nur geringfügig zu. Erst ab 30% Glasfaseranteil ist ein merklicher Anstieg der Viskosität zu verzeichnen.

Die Viskosität des Materials mit Kugelverstärkung ist geringer als das Pendant mit Fasern. Insgesamt zeichnen sich die aufgezeigten PBT-Typen durch eine geringe Viskosität kleiner 1.000 Pa·s aus, die Unterschiede zwischen den einzelnen Typen sind marginal. Eine Ausnahme stellt das mineralverstärkte PBT (PBT-MX) dar, da dessen Viskosität sich außerordentlich erhöht. Mit einer komplexen Viskosität von knapp 6.000 Pa·s ist es nicht nur der PBT-Typ mit dem entsprechend höchsten Kennwert, sondern auch aller untersuchten Kunststoffe.

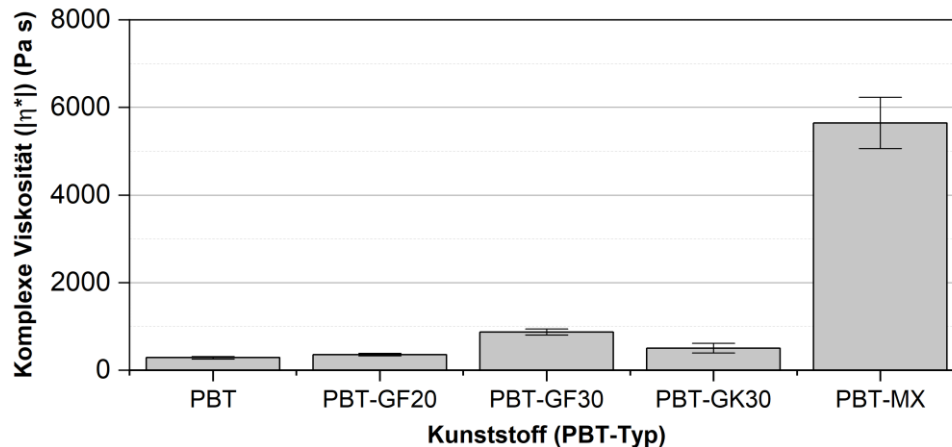


Bild 14: Ergebnisse der rheologischen Untersuchung zur Bestimmung der komplexen Viskosität an den eingesetzten PBT-Typen, jeweils ermittelt bei der Verarbeitungstemperatur von 265°C.

Der Vergleich zu den weiteren untersuchten Kunststoffen erfolgt entsprechend in **Bild 15**. Während PA66 noch in einem Bereich des ebenfalls unverstärkten PBT liegt, wirken sich bei LCP-GF30 und PA6T-GF50 mutmaßlich der steigende Anteil der Glasfaserverstärkung aus, was eine deutliche Zunahme der komplexen Viskosität zur Folge hat.

Zusammenfassend kann somit festgehalten werden, dass die ausgewählten Kunststoffe ein breites Spektrum unterschiedlicher Viskositäten bereithalten, sodass auch unter diesem Aspekt der Hybridprozess durch unterschiedliche stoffliche Randbedingungen sinnvoll untersucht werden kann.

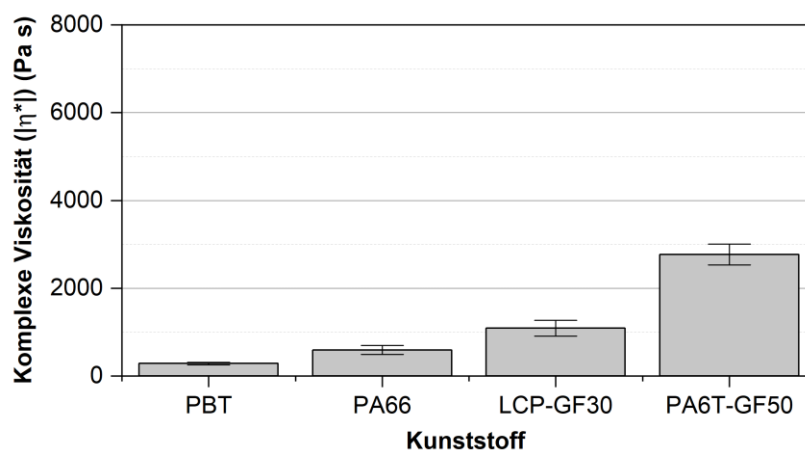


Bild 15: Ergebnisse der rheologischen Untersuchung zur Bestimmung der scheinbaren Viskosität an den eingesetzten Kunststoffen, jeweils ermittelt bei den Verarbeitungstemperaturen des Spritzgusses.

6.2.5 Kontaktwinkelmessungen an den Werkstoffen und Werkzeugoberflächen

Ein besonderer Einflussfaktor auf die kurz- und langfristigen Hafteigenschaften von Beschichtungen bzw. gedruckten Schichten auf Substraten ist die vorliegende freie Oberflächenenergie (SFE, engl. Surface free energy). Eine hohe Oberflächenenergie des Festkörpers bzw. des Substrates hat im Allgemeinen eine hohe Adhäsion der Beschichtung zur Folge. Neben dem absoluten Wert des SFE hat jedoch auch der vorliegende Anteil der polaren und dispersen Wechselwirkungen eine große Relevanz für die tatsächlich auftretenden Adhäsionseigenschaften.

Aufgrund dessen wurden sowohl an den Kunststoffen als auch an den metallischen Oberflächen der Werkzeugeinsätze Kontaktwinkelmessungen durchgeführt, um die Oberflächenenergien mitsamt ihren Bestandteilen zu bestimmen. Für die unterschiedlichen Kunststofftypen sind die Ergebnisse in **Bild 16** dargestellt. Der Vergleich zeigt, dass vor allem die polyamidbasierten Kunststoffe (PA66, PA6T-GF50) einen hohen polaren Anteil der Oberflächenenergie aufweisen. Auch das LCP ist vergleichsweise polar, währenddessen PBT die geringste Polarität aufweist.

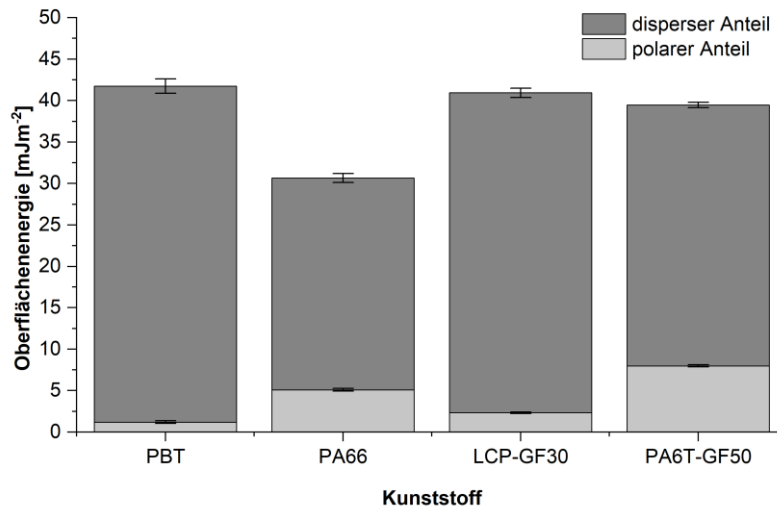


Bild 16: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen an den Kunststoffsubstraten. Dargestellt sind die dispersen und polaren Anteile der verschiedenen ermittelten Oberflächenenergien.

Auch an den genutzten Werkzeugoberflächen, d.h. den Werkzeugeinsätzen, und den eingelegten Edelstahlronden wurden entsprechende Untersuchungen zur Bestimmung der vorliegenden Oberflächenenergie mitsamt den dispersen und polaren Anteilen vorgenommen (**Bild 17**). Alle eingesetzten Oberflächen weisen eine vergleichsweise starke Polarität auf, wobei die eingesetzten Edelstrahlronden nahezu den höchsten Wert erreichen. Deutliche Unterschiede zwischen den Oberflächen sind jedoch nicht zu verzeichnen.

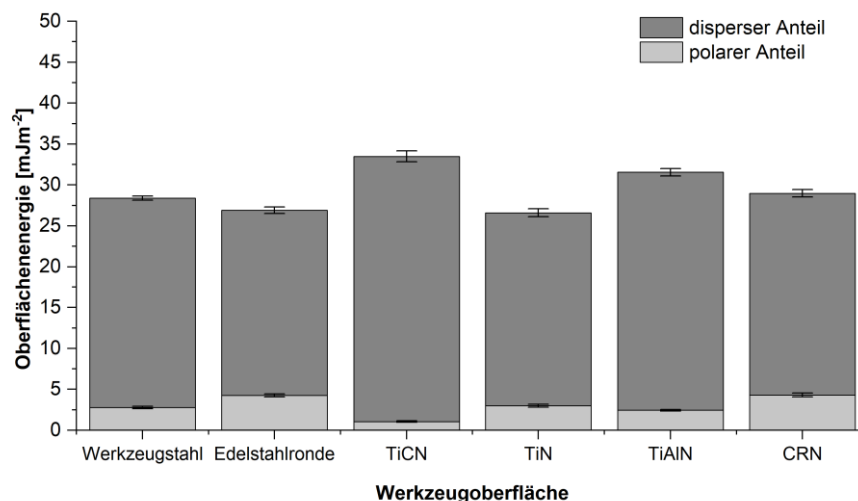


Bild 17: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen an den genutzten Werkzeugeinsätzen und der Edelstahlrunde. Dargestellt sind die dispersen und polaren Anteile der ermittelten Oberflächenenergien.

Des Weiteren wurden Kontaktwinkelmessungen an den Druckstoffen durchgeführt. Hierfür wurden die Drucksysteme manuell auf PBT-Platten aufgetragen und anschließend getrocknet, sodass eine ausreichend dicke Schicht entsteht, welche vermessen werden kann. Anhand der Ergebnisse in **Bild 18** wird deutlich, dass die beiden kupferbasierten Druckstoffe *CI-003 (Cu)* und *CI-004 (Cu)* unpolar sind, währenddessen sowohl das kohlenstoffbasierte *112-48 (C)* als auch die silberbasierten *5028 (Ag)* und *200-05 (Ag)* polar sind.

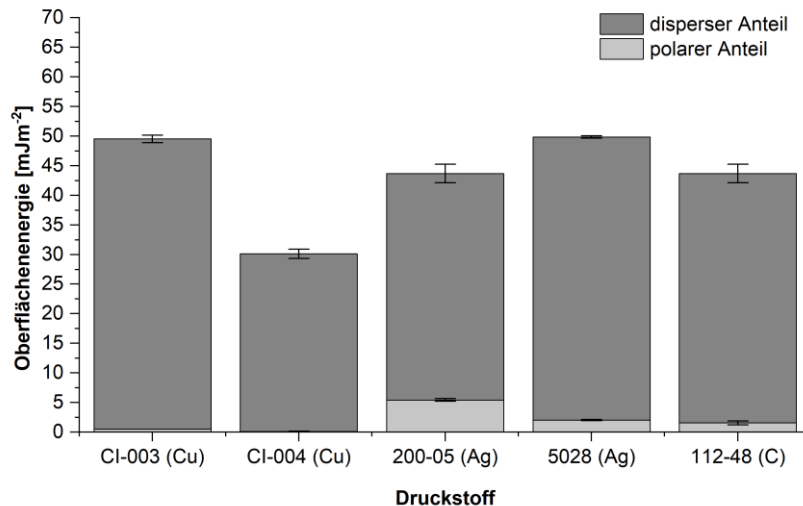


Bild 18: Durch Kontaktwinkelmessungen ermittelte Oberflächenenergien (mitsamt dispersem und polarem Anteil) der verschiedenen Druckstoffsysteme, jeweils im nach Datenblatt getrocknetem Zustand.

Anhand der Ergebnisse ist davon auszugehen, dass aufgrund der hohen Polaritäten insbesondere bei dem silberbasierten *200-05 (Ag)* eine hohe Affinität zur Werkzeugoberfläche vorliegt und der Stoffübertrag auf den vergleichswisen unpolaren Kunststoff, insbesondere PBT, eine Herausforderung darstellt. Ein Einfluss der verschiedenen Werkzeugoberflächen auf den Stoffübertrag erscheint, zumindest aus physikalischer Betrachtung, nicht gegeben, muss jedoch experimentell überprüft werden.

6.2.6 Trocknungsversuche an den Druckstoffsystemen

Für den späteren Hybridprozess war aus Vorversuchen absehbar zielführend, dass nach Abschluss des Druckprozesses, d.h. wenn die gedruckte Struktur auf der Werkzeugwand vorliegt, die Viskosität des Stoffes möglichst gering sein muss, um ein Verschieben des Motives während des Überströmens der Schmelze zu unterbinden. Somit sollte das Drucksystem nach Applizierung möglichst schnell trocknen und niedermolekulare Verarbeitungshilfen wie beispielsweise das enthaltene Lösemittel bzw. der Verdüner entweichen. Möglicherweise ist auch das Einsetzen des Sintervorganges wünschenswert, sodass zumindest in Ansätzen ein bereits stabiles Feststoffgerüst vorliegt, wenn die Kunststoffschmelze in die Kavität eingespritzt wird.

Die thermischen Randbedingungen dieser Trocknung werden im geplanten Hybridprozess zunächst primär durch die vorliegende Werkzeugtemperatur der Spritzgussmaschine definiert. Je nach eingesetztem Kunststoff liegt die Werkzeugtemperatur typischerweise im Bereich 60°C – 160°C und kann je Kunststoff, der vorliegenden Bauteilgeometrie und weiterer Spritzgussbedingungen im Rahmen der Fertigung innerhalb gewisser Grenzen variiert werden. Um den Trocknungsvorgang in erster Annäherung detaillierter zu untersuchen, wurden mittels thermogravimetrischer Analysen (TGA) entsprechende Trocknungsprozesse nachgestellt. Als Spülgas wurde jeweils Sauerstoff (O₂) eingesetzt.

Hierzu wurden die verarbeitungsfertig angesetzten Drucksysteme unter möglichst hohen Temperieraten auf eine isotherme Temperaturstufe aufgeheizt und dort gehalten. Um sich den späteren Randbedingungen der gedruckten Strukturen so weit wie möglich anzunähern, wurde die Probeneinwaage geringgehalten und die Probengeometrie möglichst flach präpariert. Wie in **Bild 19a** beispielhaft für das Druckstoffsystem *200-05 (Ag)* dargestellt, kann somit die zeitliche Trocknung in Abhängigkeit der jeweils vorliegenden Temperatur (80°C – 160°C) nachvollzogen werden. Erwartungsgemäß wird die Abnahme der Probenmasse und somit die Kinetik der Trocknung stark durch die anliegende Temperatur beeinflusst: Je höher die Temperatur, desto schneller erfolgt die Trocknung. In **Bild 19b** ist dargestellt, wie sich die Trocknungshalbzeit $t_{0,5}$ im Detail verändert. In Anlehnung an Untersuchungen bezüglich der Kinetik der Phasenumwandlung (z.B. bei der Kristallisation von Werkstoffen) wurde $t_{0,5}$ als jener Zeitpunkt definiert, an dem 50% des relativen Masseabbaus erfolgt ist.

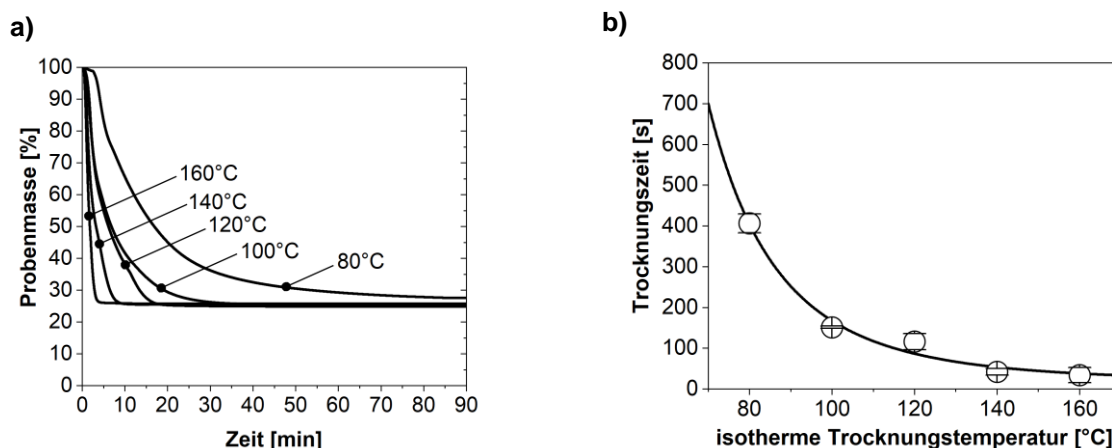


Bild 19: Beispielhafte TGA-Untersuchungen an 112-48 (C) unter Sauerstoffatmosphäre: (a) zeitlicher Abbau der Probenmasse in Abhängigkeit der isothermen Haltetemperatur T_{iso} und (b) daraus abgeleitete temperaturabhängige Trocknungszeiten.

Die bisher für das silberbasierte Druckstoffsystem 200-05 (Ag) dargestellten Versuche wurden für alle Druckstoffsysteme durchgeführt. Eine vergleichende Übersicht über die resultierenden Trocknungshalbzeiten $t_{0,5}$ in Abhängigkeit der Temperatur ist in **Bild 20** dargestellt. Erwartungsgemäß kann bei allen Druckstoffsystemen festgehalten werden, dass die ermittelte Trocknungshalbzeit $t_{0,5}$ mit steigender Temperatur abnimmt. Bei einigen Systemen erfolgte die Trocknung der Proben beim Anfahren hoher Temperaturen schneller als die gewünschte Probentemperatur erreicht werden konnte. In diesem Fall wurde $t_{0,5}$ gleich Null gesetzt. Beim Vergleich der einzelnen Druckstoffe kann keine eindeutig werkstoffbezogene Tendenz detektiert werden. Insgesamt weisen das kupferbasierte CI-004 (Cu) und das silberbasierte 5028 (Ag) temperaturunabhängig die schnellste Trocknung auf, insbesondere bei hohen Temperaturen sind aber kaum noch Unterschiede zwischen den einzelnen Systemen detektierbar.

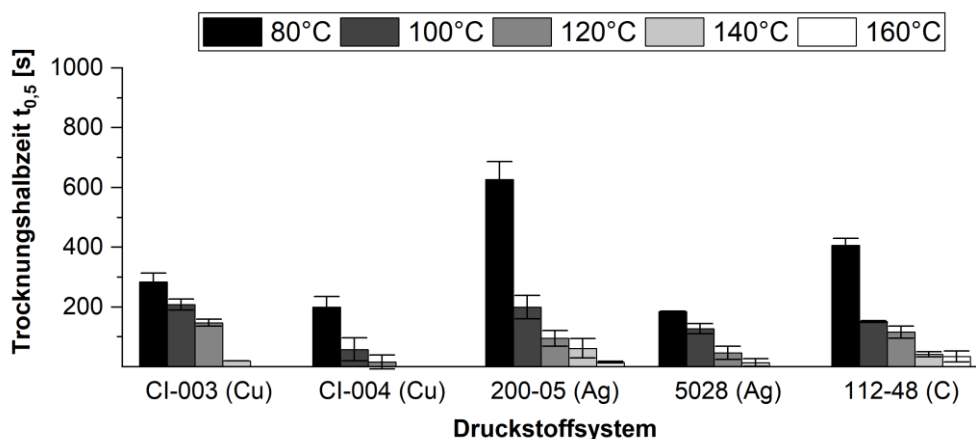


Bild 20: Ergebnisse der isothermen TGA-Untersuchungen unter Sauerstoffatmosphäre: Trocknungshalbzeiten der verwendeten Druckstoffsysteme in Abhängigkeit der isothermen Haltetemperatur (80°C – 160°C).

Auch wenn sich die temperaturabhängige Trocknungszeit zwischen den einzelnen Systemen deutlich unterscheidet, kann aus den Ergebnissen geschlossen werden, dass die Trocknung bei allen untersuchten Systemen bei mindestens 140°C liegen sollte, um die Zykluszeit des Gesamtprozesses effizient zu gestalten. Bei Temperaturen oberhalb dessen wäre die notwendige Trocknungszeit ein Vielfaches des eigentlichen Spritzgussprozesses. Die genannten Trocknungstemperaturen liegen teils deutlich oberhalb der für die einzelnen Kunststoffe bereits genannten relevanten Werkzeugtemperaturen. Entsprechend kommt der im Rahmen des Hybridprozesses geplanten implementierten IR-Trocknung eine große Relevanz zu. Mittels dieser sollen die notwendigen Randbedingungen der Trocknung erfüllt werden.

6.3 Eingesetzte Druckmotive

Für das Druckmotiv wurden je nach Entwicklungsstand verschiedene Motive eingesetzt. Als hauptsächlich genutztes Motiv diente eine quadratische Fläche (**Bild 21**), anhand welcher zunächst grundsätzliche Druckbarkeit der Druckstoffe und die resultierende Deckkraft bewertet werden konnte. In unterschiedlichen Entwicklungsstadien wurde dessen Grundfläche variiert: Zunächst wurde mit einer Geometrie von $30 \times 30 \text{ mm}^2$, später mit $45 \times 45 \text{ mm}^2$ gearbeitet. Ein derartiges Druckbild konnte für mehrere weiterführende Untersuchungen genutzt werden: Bestimmung der elektr. Leitfähigkeit mittels 4-Punkt-Messung, Abzugsversuche, Ritzhärteprüfung und die Ermittlung der resultierenden Schichtdicken.

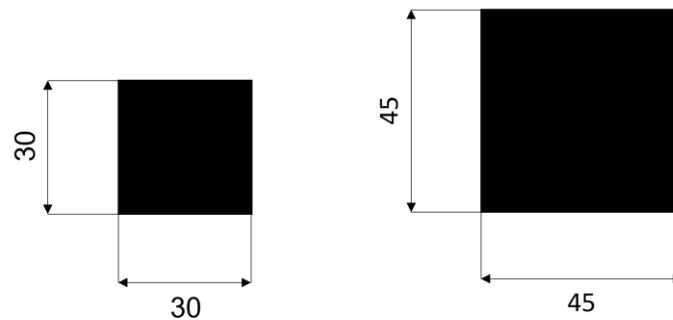


Bild 21: Skizzen der standardmäßig eingesetzten quadratischen Druckmotive für weitere Analysen.

Für weiterführende Untersuchung, insbesondere im eigentlichen Hybridprozess wurde zusätzlich auf das in **Bild 22a** dargestellte Motiv zurückgegriffen. Dieses besteht aus längs und quer zur Fließrichtung der Schmelze orientierten Liniengeometrien mit verschiedenen Linienstärken. Durch die gewählte Kombination war es neben der Messung der elektrischen Leitfähigkeit an Leiterbahngeometrien möglich, eine gegebenenfalls in oder quer zur Fließrichtung stattfindenden Druckstoffverschiebung zu bewerten.

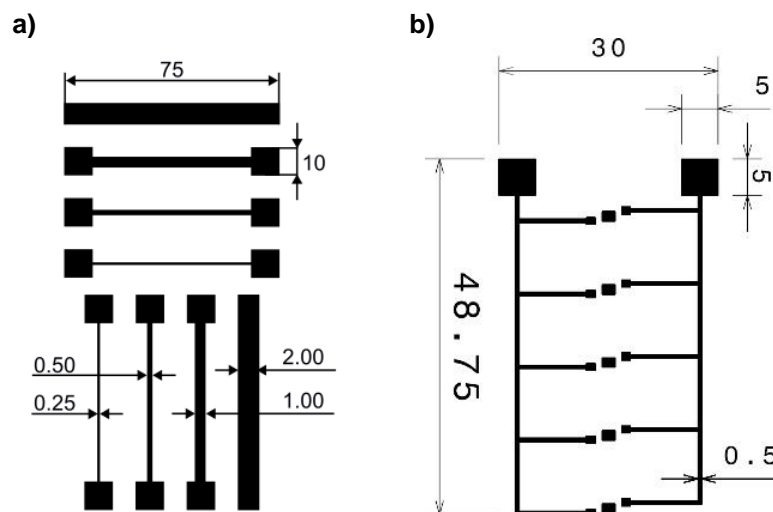


Bild 22: Eingesetzte Druckmotive (a) unter anderem zur Bestimmung des Einflusses der Einströmgeschwindigkeit der Schmelze und (b) für Demonstrationszwecke, dargestellt jeweils mit den wichtigsten Bemessungen.

6.3.1 Vorbetrachtung

Die technische Herausforderung in der konstruktiven Entwicklung der Maschine bestand unter anderem in dem begrenzten zur Verfügung stehenden Bauraum, welcher naturgemäß durch die genutzte Spritzgussmaschine (*ARBURG Allrounder 320 S*) vorgegeben wird.

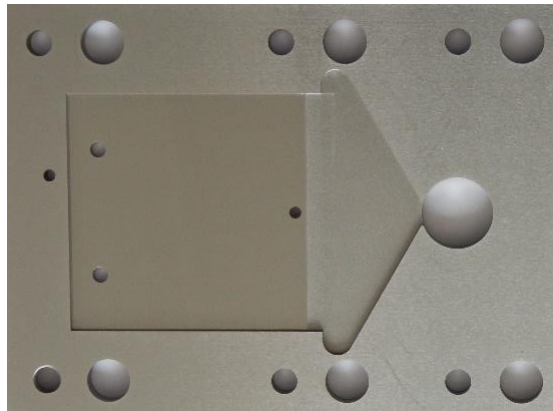


Bild 23: Formeinsatz zur Herstellung der Plattenprobekörper.

Das in der Spritzgussmaschine eingesetzte Werkzeug bietet die Möglichkeit verschiedene Formeinsätze zu verwenden, sodass sowohl die Geometrie als auch die werkstofflichen Randbedingungen variiert werden können. Für die Versuche wurde standardmäßig der in **Bild 23** dargestellte Formeinsatz genutzt, mit dem Plattenprobekörper mit den Maßen 60 x 60 mm² hergestellt werden können. Durch verschiedene Einsätze, jeweils aus dem Warmarbeitsstahl X 37 CrMoV 5-1 (1.2343 ESU), können Plattendicken zwischen 0,5 mm, 1 mm, 2 mm und 4 mm verwendet werden. Standardmäßig wurde der 2 mm Einsatz genutzt. Weiterhin standen verschiedene Einsätze gleicher Dicke mit unterschiedlichen PVD-Beschichtungen zur Verfügung:

- TiN (Titanitrid)
- CrN (Chromnitrid)
- TiCN (Titanarbonitrid)
- TiAlN (Titanaluminiumnitrid)

Während für den genannten Warmarbeitsstahl Einsätze mit verschiedenen Oberflächenrauheiten (erodiert, Hochglanz) eingesetzt werden können, weisen die genannten PVT-Beschichtungen eine Hochglanzoberfläche auf. Aufgrund der begrenzten Messstrecke kann die genaue Rauheit nicht taktil bestimmt werden.

Grundlage der konstruktiven Entwicklung war somit, die in **Bild 23** dargestellte Fläche in der Kavität des Werkzeuges mittels Tampondruck zu bedrucken, um beim späteren Einspritzen der Schmelze einen Stoffübertrag auf das Bauteil zu erzielen. Da die Aufnahme des Druckstoffes vom Klischee außerhalb des Werkzeugraumes zu erfolgen hat, sind große Bewegungswege in das Werkzeug notwendig. Bei der vorliegenden Spritzgussmaschine liegt der Abstand der Führungsholme bei 320 mm. Der Maximalabstand zwischen den beiden Werkzeughälften beträgt 450 mm.

7 Konzeptionierung, Konstruktion und Montage der Tampondruckanlage

7.1 Konzeptionierung

7.1.1 Vorbemerkungen

Die Idee eines möglichen inline-Prozesses zur Hybridisierung einer Drucktechnologie mit dem Spritzgießen basiert auf Vorarbeiten der Projektpartner zur Dekoration von Kunststoffbauteilen. Diese Vorarbeiten hatten das Ziel, eine (inline-)Dekoration von Kunststoffbauteilen zu entwickeln und hierfür eine erste Anlagentechnik zur Verfügung zu stellen. Die gedruckten Motive hatten jedoch lediglich dekorativen Charakter und mussten keinen technischen Anforderungen genügen. In der ursprünglichen Projektplanung wurde davon ausgegangen, dass die bereits vorhandene Anlagentechnik nicht dazu geeignet ist, um Anwendung für die elektrisch leitfähigen Druckstoffe zu finden. Als problematisch wurden die

notwendige Implementierung der Vortrocknungseinheit und die durch die Vortrocknung bedingten komplexeren Anforderungen an die Bewegungsabläufe in Hinblick auf den stark begrenzten Bauraum gesehen. Durch die aufgrund der Corona-Krise bedingten Verzögerungen der Projektbearbeitung und die einsetzende Störung der Lieferketten, insbesondere bei mechatronischen Zulieferteilen, erschien eine vollständige Neukonstruktion der Anlagentechnik zunehmend riskant. Stattdessen wurden die umfangreiche konstruktive Anpassung und der entsprechende Umbau der bereits vorhandenen Anlage geprüft, um die Verarbeitung der elektrisch leitfähigen Substanzen zu gewährleisten und somit das technische und wirtschaftliche Risiko zu minimieren.

Durch großen Arbeitseinsatz und umfangreiche konstruktive Arbeiten ist es der TamponColor TC Druckmaschinen GmbH entgegen der ursprünglichen Erwartung gelungen, die vorhandene Anlagentechnik so anzupassen, dass die bereits vorhandene grundlegende Maschinenkonfiguration weitergenutzt werden kann. Hierfür waren tiefgehende Veränderungen in den Antriebsarten, die Implementierung der Trocknungseinheit und eine Anpassung der Steuerung notwendig, um neue Funktionen und Bewegungsabläufe zu ermöglichen. Bereits vorhandene und unveränderte Einheiten der Anlage sind somit lediglich das Druckwerk (mitsamt Drucktisch und Klischee), die Reinigungseinheit und das Maschinengestell. Für die Vollständigkeit und die bessere Nachvollziehbarkeit soll im Folgenden das Gesamtkonzept der vollständigen Maschine aufgeführt werden.

7.1.2 Allgemeiner Maschinenaufbau

Das Grundprinzip in der neuen Prozessroute ist die Vereinigung des Tampondruckverfahrens von elektrisch leitfähigen Substanzen mit dem Spritzgussprozess. Entsprechend war die Einbettung einer speziell zu konstruierenden Tampondruckanlage in die Spritzgussmaschine notwendig. Grundidee des zu konzeptionierenden Maschinenaufbaus war es, wie in **Bild 24** dargestellt, eine mehrmodulige Tampondruckanlage oberhalb des Werkzeugraumes der Spritzgussmaschine zu etablieren.

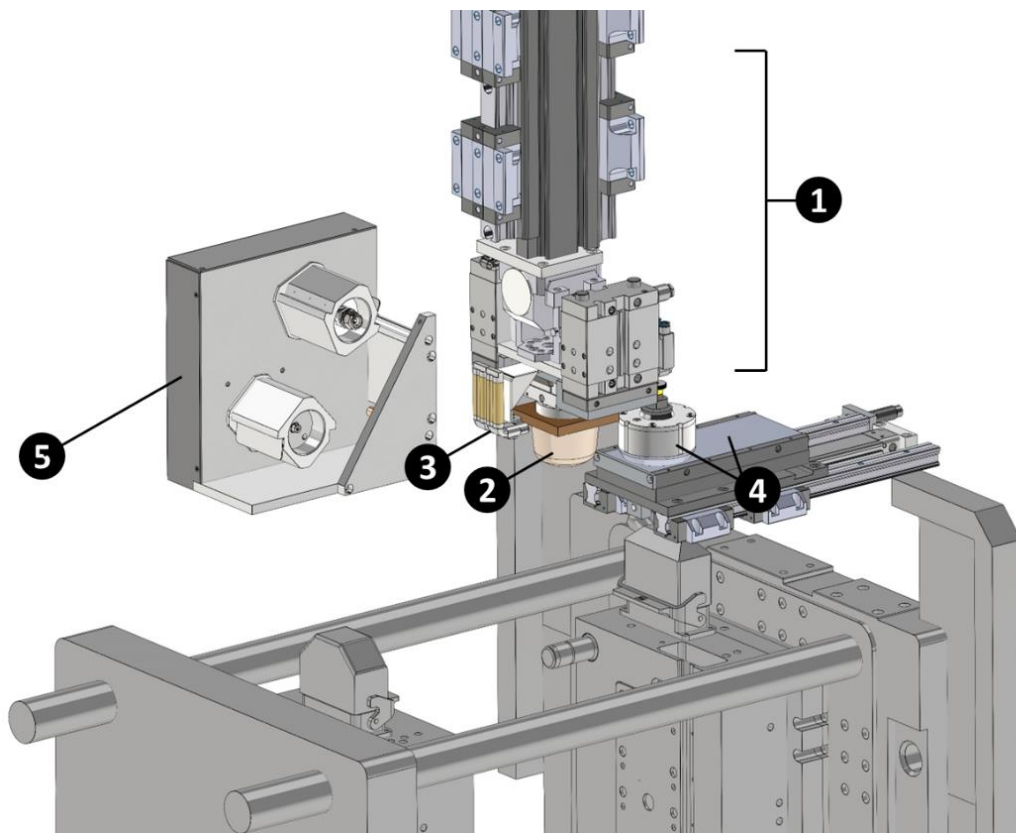


Bild 24: Grundlegender angestrebter Maschinenaufbau für die Entwicklung des Hybridverfahrens.

Diese Tampondruckanlage sollte aus fünf übergeordneten Komponenten bestehen: Dem Druckausleger (1) mitsamt des Drucktampons (2) und der IR-Vortrocknungseinheit (3), einem Druckwerk mit Farbtopf und Klischee (4) und einer Reinigungseinheit (5). Zusätzlich dargestellt sind die Aufspannplatten der Spritzgussmaschine mitsamt der montierten Werkzeughälften. Im Folgenden sollen die Randdaten der Konzeptionierung detaillierter beschrieben werden:

Druckausleger mitsamt Drucktampon und IR-Vortrocknungseinheit

Manuelle Vorversuche haben gezeigt, dass eine vorherige Trocknung des gedruckten Motives vor dem Hinterspritzen mit der Schmelze vorteilhaft für die Stoffübertragung von der Werkzeugwand auf die Substratoberfläche zu sein scheint. Entsprechend sollte eine Trocknungsvorrichtung implementiert werden, welche den Druckstoff nach dem Drucken auf der Werkzeugwand trocknet. Seitens der Projektpartner wurden hierfür sowohl eine Warmgasquelle als auch ein IR-Strahler diskutiert. Die Anwendung von Warmgas hat unter anderem den Vorteil, dass flüchtige Bestandteile direkt abtransportiert werden und hohe Temperaturen unabhängig der Werkzeug- bzw. Druckstoffbedingungen erreicht werden können. Die schlechte ökologische Bilanz der Warmgasanwendung ist jedoch als großer Nachteil anzusehen. Eine weitere Möglichkeit bestünde theoretisch in der Anwendung der dynamischen Formnesttemperierung, welche die zeitlich begrenzte Erwärmung des Werkzeuges beinhaltet. Unter Umweltaspekten ist dies jedoch stark negativ zu sehen, da mit der dynamischen Temperierung des großen und massereichen Spritzgusswerkzeuges ein sehr hoher Energieverbrauch einhergeht.

Daher wurde sich stattdessen für die Alternative der IR-Bestrahlung entschieden. Durch den Einsatz eines kurzwelligen IR-Strahlers ist es möglich, eine lokal begrenzte Vortrocknung vorzunehmen und diese auch nur dann zu aktivieren, wenn sie wirklich gebraucht wird. Unter ökologischen Aspekten erscheint dies als sinnvollste Variante.

Der Druckausleger hat somit die Aufgabe nicht nur den Druckkopf, sondern auch die IR-Vortrocknungseinheit aufzunehmen, nach der Aufnahme des Druckstoffes am Druckwerke in den Werkzeugraum einzufahren, das Motiv auf die Werkzeugwand zu applizieren, die Trocknungseinheit zum Vortrocknen in Position zu stellen und anschließend wieder in die Ausgangsposition über dem Werkzeugraum zurückzufahren.

Druckwerk mitsamt Klischee und Farbtopf

Der Drucktisch soll für eine Klischeegröße von 160 x 80 mm² ausgelegt werden, um Motivgrößen von etwa 60 x 60 mm² auf dem Kunststoffbauteil zu ermöglichen. Bei längeren Produktionszeiten kann es durch Temperatureinfluss unter anderem zum vorzeitigen Aushärten oder Verdampfen der Lösungsmittel der Druckstoffsysteme innerhalb des Farbtopfes kommen. Das Druckstoffsystem kann somit seine Verarbeitungseigenschaften während des Produktionszeitraumes ändern und schlimmstenfalls ein weiteres Abkühlen behindern. Um eine gleichbleibende stoffliche Zusammensetzung auch über einen längeren Produktionszyklus gewährleisten zu können, wird das Klischee daher wassergekühlt.

Reinigungseinheit

Im Rahmen des Tampondruckverfahrens ist es allgemein notwendig, den Drucktampon in regelmäßigen zeitlichen Abständen zu reinigen, um die Anhaftung des Druckstoffes an der Kautschukoberfläche zu verhindern. Entsprechend ist auch in der Hybridanlage eine entsprechende Reinigungsfunktion zu gewährleisten. Üblicherweise wird dies durch offenes Klebe- bzw. Packband umgesetzt, gegen welches der Tampon durch einen Hub zugeführt wird.

7.1.3 Ablauf des Verfahrens

Eine schematische Darstellung zum Ablauf des zu entwickelnden Hybridprozesses ist in **Bild 25** dargestellt. Übergeordnet teilt sich der Prozess in drei Phasen: Drucken, Trocknen und Spritzgießen. Zusätzlich sind in **Bild 26** einzelne Verfahrensschritte bzw. Maschinenstellungen grafisch dargestellt.

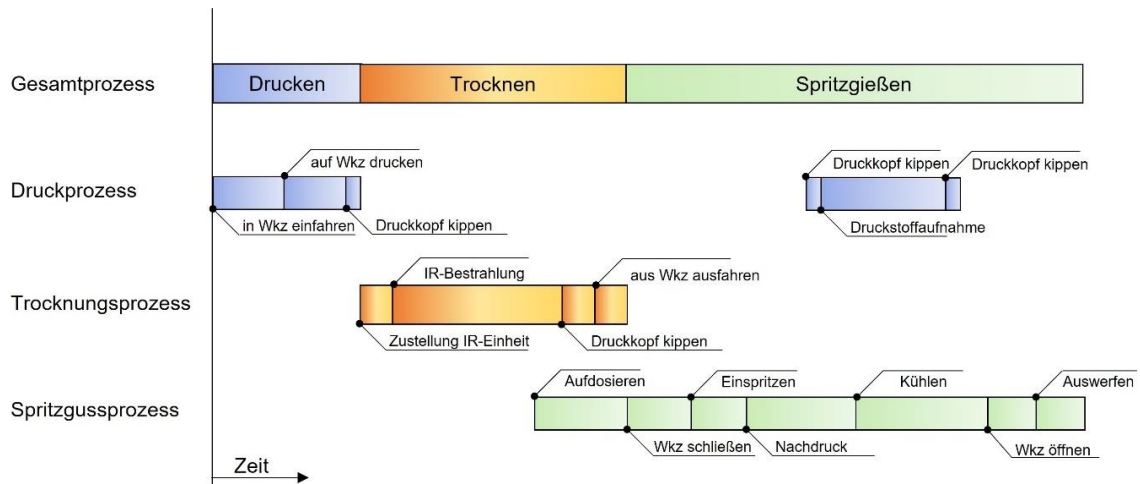


Bild 25: Schematischer Ablaufplan des Hybridprozesses, bestehend aus den übergeordneten Phasen des Drucks, des Trocknens und des Spritzgießens.

Die Druckstoffaufnahme des Tampons beginnt gegen Ende des vorherigen Spritzgusszyklus. Der Farbtopf gibt durch eine translatorische Bewegung des Druckwerks das Motiv bestehend aus dem elektrisch leitfähigen Druckstoff frei, sodass der in Vertikalstellung stehende Drucktampon durch einen kurzen Hub dieses aufnehmen kann (a). Nachdem das Druckwerk zurückgefahren ist, führt der Druckkopf eine rotatorische Bewegung um 90° aus, sodass der Drucktampon in Horizontalstellung in Richtung auswerferseitige Werkzeugseite orientiert ist (b). In dieser Stellung fährt der gesamte Druckausleger vertikal in den Werkzeugraum ein und beim Erreichen der vertikalen Zielposition drückt der Tampon durch einen Horizontalhub in die Kavität (c). Durch das anschließende erneute schwenken des Druckkopfes um 90° wird die IR-Vortrocknungseinheit auf das nun auf der Werkzeughälfte vorliegende Druckmotiv orientiert und durch eine definierte Vertikalfahrt des gesamten Druckauslegers vor das Motiv positioniert (d). Nach Beendigung der Vortrocknung schwenkt der Druckkopf erneut um, sodass der gesamte Druckausleger aus dem Werkzeugraum ausfahren und die Einspritzphase des Spritzgießens beginnen kann.

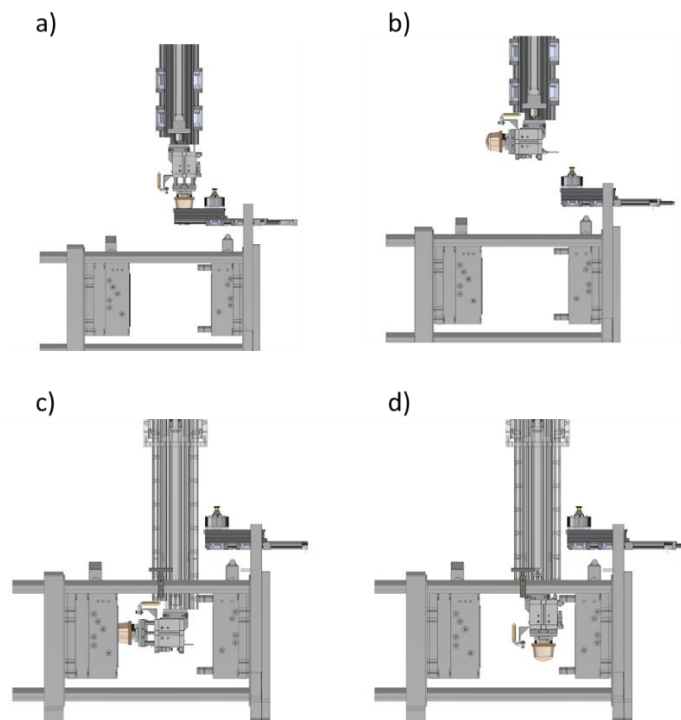


Bild 26: Ausgewählte Maschinenstellungen während des Hybridprozesses: a – Druckstoffaufnahme, b – Vorbereitung zum Einfahren in den Werkzeugraum, c – Druckvorgang auf das Werkzeug, d – IR-Trocknung.

Für die dargestellten Bewegungsabläufe kommen sowohl pneumatische als servo-elektrische Antriebe zum Einsatz. Der translatorische Tamponhub sowie die Bewegung des Drucktisches werden pneumatisch umgesetzt. Auch die rotatorische Bewegung des Druckkopfes erfolgt pneumatisch. Die Vertikalbewegung des Druckauslegers erfolgt elektrisch, auch um eine lokal genaue Zustellung bzw. Positionierung des Druckkopfes und der IR-Einheit zu gewährleisten.

7.2 CAD-Konstruktion

In Anschluss der Konzeptionierung der Tampondruckanlage bzw. der durchzuführenden Änderungen wurde die CAD-Konstruktion angepasst. Relevant waren hierfür insbesondere den Druckanleger samt Druckkopf zu erweitern und die IR-Trocknung zu implementieren. Hinsichtlich der neuen notwendigen Bewegungsabläufe galt es sicherzustellen, dass der Druckkopf bzw. die Trocknungseinheit weder mit dem Gestell der Tampondruckanlage, noch mit dem Spritzgusswerkzeug kollidiert. Auch musste der veränderte konstruktive Aufbau des Druckkopfes hinsichtlich der weiteren Komponenten wie der Reinigungseinheit und dem Drucktisch Berücksichtigung finden. In **Bild 27** ist die finale Gesamtkonstruktion der Anlagentechnik dargestellt.

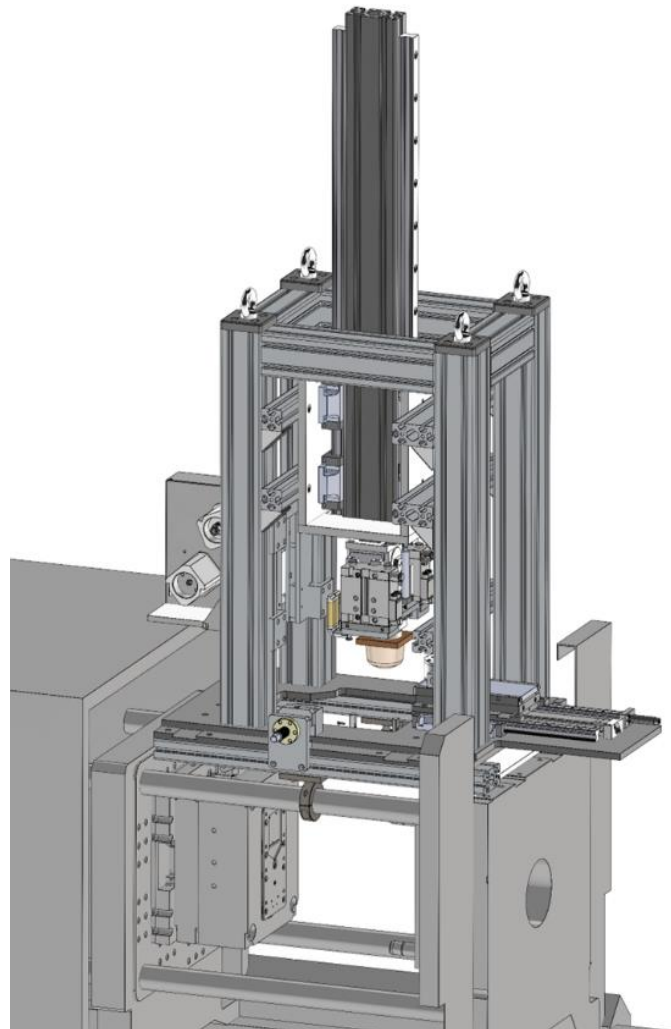


Bild 27: CAD-Konstruktion der auf der Spritzgussmaschine montierten Tampondruckanlage (Steuerungskomponenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

7.3 Steuerung des Druckprozesses

Die Steuerung der Tampondruckanlage erfolgt mittels einer speicherprogrammierbaren Steuerung (SPS) der Firma Siemens, welche über das *Siemens SIMATIC HMI* bedient werden kann. Die im Rahmen des Projektes entwickelte Tampondruckanlage verfügt über verschiedene Betriebsmodi, wie den Einricht- oder Automatikbetrieb. Ersterer dient dazu, die einzelnen Prozessschritte des Hybridprozesses schrittweise durchzuführen und die optimalen Prozessparameter zu finden. Ist dies erfolgt, kann der Automatikbetrieb aktiviert werden, bei dem der gesamte Zyklus automatisiert durchgeführt wird. Ein Überblick über die verschiedenen Betriebsmodi ist in **Tabelle 3** dargestellt.

Tabelle 3: Kurzbeschreibung der an der Tampondruckanlage zur Verfügung stehenden Betriebsmodi.

Betriebsmodus	Beschreibung
Tippen Tisch	Drucktisch fährt aus und bei erneutem Betätigen wieder ein
Zyklus Tisch	Drucktisch fährt bei einmaligem Betätigen aus und ein
Dauerbetrieb Tisch	Drucktisch fährt zyklisch aus und ein (Homogenisierung des Druckstoffes)
Tippen Druck	Schritte des Druck- und Trocknungszyklus werden schrittweise durchgeführt
Zyklus Druck	Kompletter Druck- und Trocknungszyklus wird durchgeführt (ohne Reinigung)
Start Reinigung	Tampon wird geschwenkt und auf Reinigungsrolle gepresst

Um aufbauend auf der durchgeführten Konzeptionierung den Hybridprozess durchzuführen bzw. zu etablieren, ist es seitens des Tampondruckprozesses notwendig, die Möglichkeit zu schaffen, eine Vielzahl an Parametern anzupassen (**Tabelle 4**). Entsprechende Einstellungsmöglichkeiten im Bereich der Druckstoffaufnahme und -abgabe durch den Tampon, dem Trocknungsvorgang, der Geschwindigkeit translatorischer Bewegungen sowie der etwaigen Zuschaltung der Tamponreinigung ermöglichen es, das Verfahren auch unter Nutzung anderer geometrischen Randbedingungen in Bezug auf Spritzgussmaschine und Werkzeug adaptieren zu können. Die Abstimmung der Parameter zum optimalen Motivübertrag ist jedoch unabhängig der geometrischen Restriktionen, z.B. des Werkzeugraumes, individuell einzustellen und Bedarf somit einer gewissen Erfahrung.

Tabelle 4: Kurzbeschreibung der wichtigsten an der Tampondruckanlage anpassbaren Parameter.

Kategorie	Parameter	Beschreibung
Druckstoffaufnahme und -abgabe	Weg auf Klischee [mm]	Einstellbare Randbedingungen in Bezug auf die Druckstoffaufnahme am Druckwerk und der Abgabe auf die Werkzeugwand durch den Drucktampon. Die Einstellmöglichkeit kann sowohl nach Weg als auch nach Zeit (unter maximalem Maschinendruck) erfolgen
	Weg auf Werkzeugwand [mm]	
	Position Druck [mm]	
	Zeit Druckstoff aufnehmen [s]	
	Zeit Ablüften [s]	
	Zeit Druckstoff abgeben [s]	
Trocknung	Position Trocknen [mm]	Stellt die vertikale Trocknungsposition ein und die Länge und Intensität der IR-Trocknung
	Zeit Trocknung [s]	
	Leistung [%]	
Geschwindigkeit	Geschwindigkeit [%]	Geschwindigkeit der servo-elektrischen Bewegungen
Tamponreinigung	Weg auf Reinigung [mm]	Randbedingungen der Tamponreinigung, d.h. wann und wie wird das Reinigungsmodul aktiviert.
	Anzahl Drucke bis Reinigung [-]	
	Zeit Bandvorschub [s]	

7.4 Umsetzung und Funktionstest

Nach der Konstruktion und Montage der Tampondruckanlage sowie deren Programmierung durch die Tamponcolor TC-Druckmaschinen GmbH wurde die Tampondruckanlage an der TU Chemnitz auf die Spritzgussmaschine *Allrounder 320 S* der Firma *ARBURG* montiert (**Bild 28**) und die Funktionen entsprechend getestet.

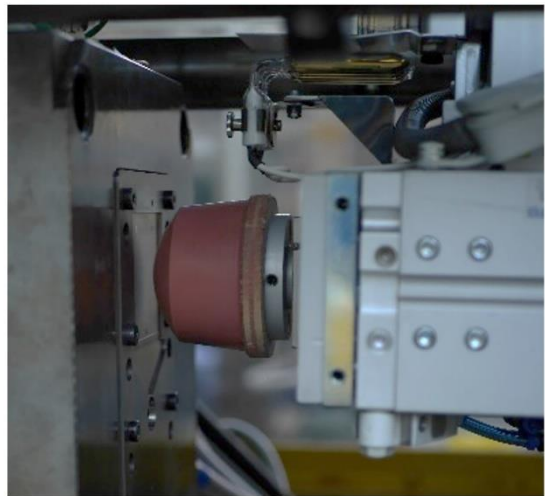
a)



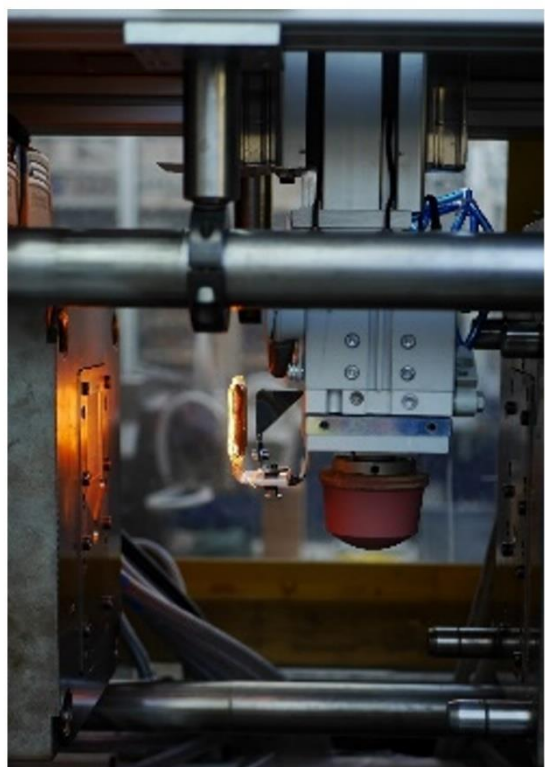
b)



c)



d)



f)



e)



Bild 28: a) Gesamtübersicht der Anlage, (b) Farbtropfen mit Klischee, Drucktampon und IR-Strahler während der Druckstoffaufnahme, c) Druckkopf während Druck in die Kavität, d) Druckkopf während der IR-Trocknung, e) Siemens-Steuerung und f) Reinigungseinheit.

7.5 Entwicklung des Hybridprozesses

7.5.1 Vorbetrachtung

Für die ersten Schritte zur Entwicklung des Hybridprozesses bestand das Ziel zunächst darin, Prozessrandbedingungen zu finden, die eine grundlegende Übertragbarkeit des auf die Werkzeugwand gedruckten Motives auf die Bauteiloberfläche gewährleisten. Die Qualität des Druckbildes selbst wurde hierbei zunächst gering priorisiert, da vor allem die werkstoffliche Betrachtung des entsprechenden Stoffübertrages im Fokus der Untersuchungen stand.

7.5.2 Vorversuche

1. Stufe (Untersuchung der Übertragbarkeit i.A. der Trocknung)

Bereits während der Entwicklung der Maschinenteknik wurden basierend auf den thermischen Analysen der Druckstoffe, insbesondere der Trocknungsversuche der thermogravimetrischen Analyse (TGA), erste Versuche zur Übertragbarkeit gedruckter Motive von einem metallischen Substrat auf die Kunststoffschmelze beim Spritzgießen untersucht. Hierzu wurden mittels einer standalone Tampondruckmaschine (*TC 60 T-KH, TamponColor TC Druckmaschinen GmbH*) metallische Edelstahlronden bedruckt. Als Druckmotiv wurde eine quadratische Grundfläche gewählt, wofür entsprechend ein Fotopolymerklischee angefertigt wurde. Die bedruckten Metallronden wurden anschließend mittels einer magnetischen Halterung manuell im Spritzgusswerkzeug fixiert (**Bild 29**), sodass im folgenden Spritzgussprozess die prinzipielle Übertragbarkeit des Druckstoffes auf das Kunststoffsubstrat untersucht werden konnte.



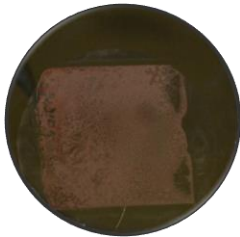

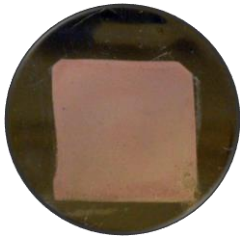
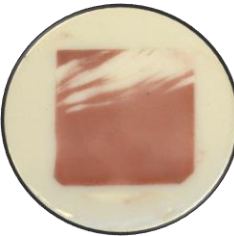
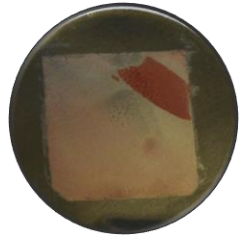

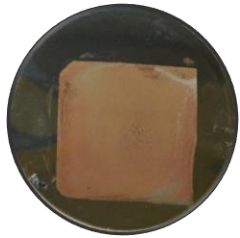

Bild 29: Im Werkzeug fixierte Edelstahlrunde, welche im Vorfeld auf einer standalone Tampondruckanlage bedruckt wurde.

Hierbei wurde zunächst die Auswirkung verschiedener Trocknungszustände der gedruckten Motive analysiert. D.h., die Ronden wurden wahlweise frisch bedruckt hinterspritzt oder zunächst im Ofen vortrocknet. Gemäß der TGA- und DSC-Ergebnisse bewirkt eine derartige Trocknung ein deutliches Abdampfen der enthaltenen Lösemittel. Um zusätzlich die Auswirkung einer vollständigen Aushärtung des Druckstoffes zu untersuchen, wurden die bedruckten Ronden sowohl bei Temperaturen unterhalb als auch oberhalb der im Datenblatt empfohlenen Temperstufe (siehe **Tabelle 1**) wärmebehandelt. Für die Vorentwicklung wurden die verschiedenen Druckstoffe (mit den unterschiedlichen Trocknungszuständen) in Kombination mit unverstärktem PBT genutzt.

CI-003 (Cu)

In **Tabelle 5** ist dargestellt, wie sich das kupferbasierte Drucksystem *CI-003 (Cu)* bei den Versuchen mit den metallischen Ronden als Transferträger in Abhängigkeit der thermischen Vorbehandlung des gedruckten Motives auf das Kunststoffbauteil aus unverstärktem PBT übertragen lässt. Links sind jeweils die nach dem Prozess entnommenen metallischen Ronden, rechts das entsprechende Kunststoffsubstrat dargestellt.

Tabelle 5: Gegenüberstellung der Oberflächen der metallischen Ronde (Einleger) und dem Substrat nach dem Hinterspritzen mit PBT für den Druck des kupferbasierten *CI-003 (Cu)*.

Zustand	Ronde	Substrat	Bemerkung
Ohne Trocknung			unvollständiger Stoffübertrag
10 min 60 °C			unvollständiger Stoffübertrag
5 min 90 °C			unvollständiger Stoffübertrag
5min 150 °C			kein Stoffübertrag

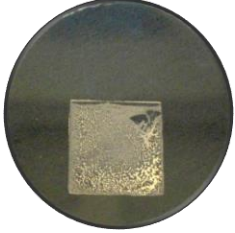
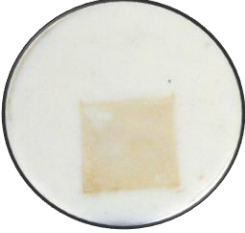

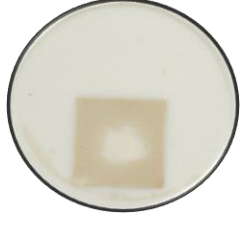

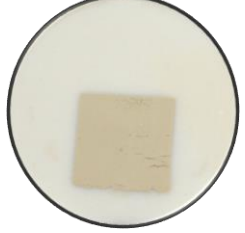
Ohne Vortrocknung, d.h. beim unmittelbaren Hinterspritzen der bedruckten Ronden, kommt es nur zu einem unvollständigen Stoffübertrag beziehungsweise zum Kohäsionsbruch des Druckstoffes. Nach dem Hinterspritzen verbleibt ein deutlicher Rückstand an der metallischen Ronde. Der auf das Bauteil übertragene Anteil zeigt zudem deutliche Anzeichen des sogenannten *viscous fingering*. Dieser Effekt legt nahe, dass der Druckstoff beim Überströmen der Schmelze vergleichsweise niederviskos war und es somit zum Verschieben bzw. Fließen des Druckstoffes kam. Mit zunehmender Vortrocknung verbessert sich der Stoffübertrag, d.h. der Anteil des an der Ronde verbleibenden Druckstoffes wird kleiner. Erfolgt die Trocknung jedoch bei den im Datenblatt des Druckstoffes angegebenen 150 °C über 5 Minuten, erfolgt nahezu kein Stoffübertrag mehr auf das Bauteil.

Entsprechend ist den Versuchen mit *CI-003 (Cu)* zu entnehmen, dass eine gewisse Vortrocknung zwar vorteilhaft für den Stoffübertrag ist, eine vollständige Übertragbarkeit (zumindest unter den vereinfachten gewählten Prozessrandbedingungen) zunächst nicht möglich ist. Eine zu starke Vortrocknung verhindert einen Übertrag vollständig.

CI-004 (Cu)

Wird die frisch mit dem kupferbasierten *CI-004 (Cu)* bedruckte Ronde ohne weiteren Trocknungsschritt direkt in das Werkzeug eingelegt und hinterspritzt, kommt es zur deutlichen Spaltung des Druckmotives (**Tabelle 6**). D.h. die Übertragbarkeit von der metallischen Ronde auf das Kunststoffsubstrat ist begrenzt, da ein Großteil des Druckmotives auf der metallischen Oberfläche verbleibt. Durch das Ausdampfen des Lösemittels vor dem Hinterspritzen kann die Übertragbarkeit so weit gesteigert werden, dass das gedruckte Motiv vollständig übertragen werden kann. Nach der vollständigen Trocknung des Motives gemäß Datenblatt ist eine sehr gute Übertragung möglich, was im Vergleich zu *CI-003 (Cu)* eine deutliche Verbesserung darstellt.



Tabelle 6: Gegenüberstellung der Oberflächen der metallischen Ronde (Einleger) und dem Substrat nach dem Hinterspritzen mit PBT für den Druck des kupferbasierten *CI-004 (Cu)*

Zustand	Ronde	Substrat	Bemerkung
Ohne Trocknung			unvollständiger Stoffübertrag
10 min 60 °C			unvollständiger Stoffübertrag
5min 120 °C			vollständiger Stoffübertrag

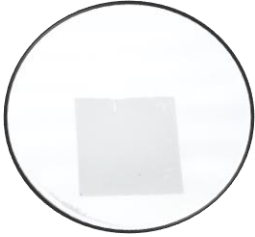
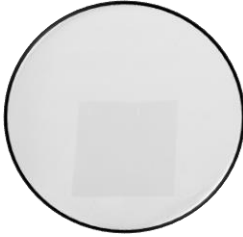

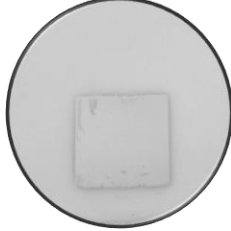
200-05 (Ag) und 5028 (Ag)

Die Ergebnisse für das Übertragungsverhalten von der Ronde auf das Kunststoffbauteil bei Verwendung des silberbasierten *205-05 (Ag)* in Abhängigkeit der Vortrocknung ist in **Tabelle 7** dargestellt. Auch hier zeigt sich, dass ohne Vortrocknung kein sauberer Stoffübertrag vom Metall auf das Kunststoffsubstrat erfolgt. Erst mit einer vorgelagerten Wärmebehandlung ist dies möglich. Auf die Darstellung des zweiten silberbasierten Systems *5028 (Ag)* wird verzichtet, da es dem Verhalten des *200-05 (Ag)* ähnelt.

Tabelle 7: Gegenüberstellung der Oberflächen der metallischen Ronde (Einleger) und dem Substrat nach dem Hinterspritzen mit PBT für den Druck des kupferbasierten *200-05 (Ag)*.

Zustand	Ronde	Substrat	Bemerkung
Ohne Trocknung			unvollständiger Stoffübertrag

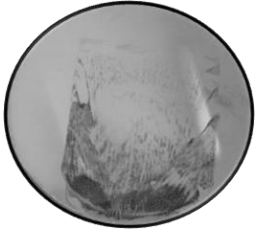
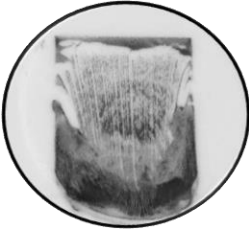
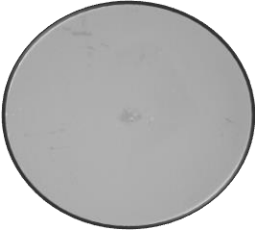
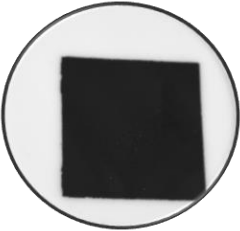
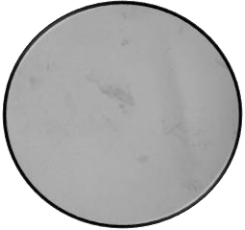
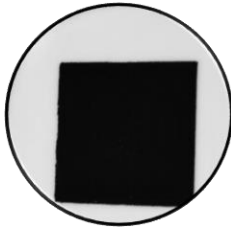
Fortsetzung Tabelle 7.

10 min 60°C			unvollständiger Stoffübertrag
5 min 110°C			vollständiger Stoffübertrag

112-48 (C)

Der an den metallischen Ronden für das kohlenstoffbasierte System 112-48 (C) ermittelte Stoffübertrag in Abhängigkeit der Vortrocknung stellt im Vergleich eine Besonderheit dar (**Tabelle 8**). Beim Hinterspritzen ohne Vortrocknung kommt es zu einem deutlichen Verwischen des Druckstoffes. Im Gegensatz dazu reicht bereits eine vergleichsweise geringe Vortrocknung aus, um einen vollständigen Stoffübertrag gewährleisten zu können.

Tabelle 8: Gegenüberstellung der Oberflächen der metallischen Ronde (Einleger) und dem Substrat nach dem Hinterspritzen mit PBT für den Druck des kohlenstoffbasierten 200-18 (C).

Zustand	Ronde	Substrat	Bemerkung
Ohne Trocknung			unvollständiger Stoffübertrag und Verwischen
10 min 60 °C			vollständiger Stoffübertrag
5 min 110 °C			vollständiger Stoffübertrag

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass bei allen verwendeten Druckstoffen ein Stoffübertrag von der bedruckten metallischen Oberfläche auf das Substrat möglich ist. Am leichtesten ist dies mit den silberbasierten 200-05 (Ag) und 5028 (Ag) sowie dem kohlenstoffbasierten 112-48 (C) möglich. Bei den beiden kupferbasierten Systemen CI-004 (Cu) und CI-003 (Cu) erscheint ein Stoffübertrag möglich, jedoch in der Prozessführung mutmaßlich anspruchsvoller.

2. Stufe (Temperaturentwicklung an der Werkzeugoberfläche)

Die aufgezeigten Versuche verdeutlichen, dass die gezielte Trocknung des gedruckten Motivs für die Übertragbarkeit auf das Kunststoffsubstrat eine große Relevanz hat. Während in den dargestellten Vorversuchen die Vortrocknung (auf den metallischen Ronden) auf Grundlage der Ergebnisse der TGA-Untersuchungen in einem Umluftofen als externer Nebenprozess erfolgte, soll dies im finalen Hybridprozess durch den integrierten IR-Strahler erfolgen bzw. unterstützt werden. Hierfür ist es notwendig, die sich auf der Werkzeugwand aufgrund der IR-Strahlung einstellenden thermischen Randbedingungen nachzuvollziehen, um einen Übertrag der vorherigen Erkenntnisse gewährleisten zu können. Daher wurde die Temperaturentwicklung an der Oberfläche des Werkzeuges durch aufgeklebte Flächen-Thermoelemente erfasst, um somit die Temperaturerhöhung durch den IR-Strahler in Abhängigkeit der eingestellten Werkzeugtemperatur zu messen. Zunächst galt es, die optimale Vertikalstellung (z-Position) des Strahlers zu finden, sodass das auf der Werkzeugwand applizierte Druckmotiv bestmöglich bestrahlt wird.

Wie in **Bild 30a** verdeutlicht, kann die Oberflächentemperatur durch die IR-Bestrahlung bei Werkzeugtemperaturen von 30°C – 120°C um bis zu 30 Kelvin erhöht werden. Je höher die Werkzeugtemperatur, desto geringer dieser Wert. In **Bild 30b** ist der zeitliche Verlauf der gemessenen Oberflächentemperatur durch IR-Bestrahlung bei einer eingestellten Werkzeugtemperatur von 60°C bzw. 100°C dargestellt. Hierbei zeigt sich, dass der kurzwellige IR-Strahler eine gewisse Anlaufzeit hat und die maximale Temperatur erst nach ca. 5 Sekunden erreicht wird. Für die spätere Prozessführung muss dies entsprechend berücksichtigt werden.

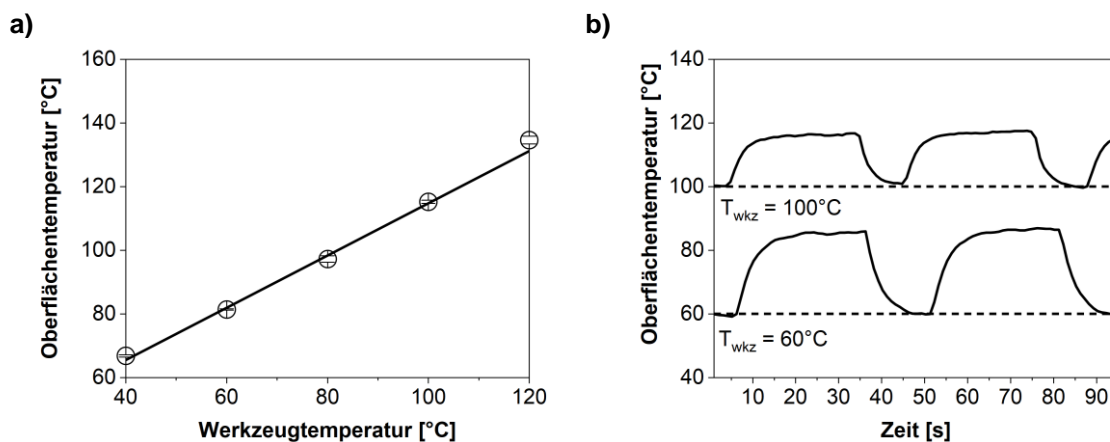


Bild 30: Untersuchung der Temperaturerhöhung durch die Anwendung des IR-Strahlers an der Werkzeugoberfläche: (a) resultierende Oberflächentemperatur in Abhängigkeit der eingestellten Werkzeugtemperatur, (a) zeitliche Entwicklung der Temperatur bei einer Werkzeugtemperatur von 60°C bzw. 100°C.

7.5.3 Überführung von metallischer Ronde auf Direktdruck

Nachdem in den dargestellten Vorversuchen für alle vier eingesetzten Druckstoffsysteme erfolgsversprechende Ergebnisse hinsichtlich des Stoffübertrages von der bedruckten eingelegten metallischen Ronde auf das Kunststoffsubstrat erzielt werden konnten, musste im weiteren Verlauf festgestellt werden, dass die Adaptierung auf den tatsächlichen Hybridprozess eine große Herausforderung darstellt. Während mit den metallischen Ronden ein Stoffübertrag durch die gezielte Einstellung des Trocknungszustandes zielgenau möglich war, haben sich beim direkten Hybridprozess (d.h. ohne metallischen Einleger) große Herausforderungen ergeben. Ein Stoffübertrag war plötzlich nicht mehr gegeben.

Es musste daher davon ausgegangen werden, dass sich das Prozessfenster durch die eingelegte metallische Ronde in einer zunächst unbekanntem Art und Weise verändert. Folgende Theorien wurden als Ursache aufgestellt und entsprechend im weiteren Verlauf der Entwicklung untersucht:

o Theorie 1: Unterschiedliche metallische Oberflächen

Die eingelegten metallischen Ronden haben eine stark unterschiedliche Oberfläche im Vergleich zur verwendeten Werkzeugoberfläche. Aufgrund dessen wird der Stoffübertrag negativ beeinflusst. In diesem Kontext erfolgten Untersuchungen an verschiedenen Werkzeugeinsätzen mit den unterschiedlichen PVD-Beschichtungen (CrN, TiN, TiCN, TiAlN) und herkömmlichen drahterodierten Werkzeugstahloberflächen.

o Theorie 2: Veränderung des thermischen Haushaltes

Der wesentlich schlechtere Stoffübertrag beim Hybridprozess könnte auf einer Veränderung des thermischen Haushaltes im Vergleich zur Grenzfläche metallische Ronde / Kunststoffsubstrat beruhen. Möglicherweise wird dies durch eine im Vergleich zum direkten Werkzeugkontakt hervorgerufene thermische Isolierung zwischen Werkzeug und metallischer Ronde hervorgerufen. Damit einhergehend würde sich eine abweichende Kontakttemperatur ergeben. Zur entsprechenden Untersuchung wurde zwischen der Werkzeugoberfläche und der metallischen Ronde partiell Klebstreifen zur lokalen thermischen Isolierung aufgebracht.

o Theorie 3: Veränderung des Prozessdruckes

Durch die Einbringung der metallischen Ronde in die Kavität verändern sich die lokalen Druckbedingungen des Prozesses, sodass ein Stoffübertrag erleichtert wird. Zur entsprechenden Untersuchung wurde der angussnahe und angussferne Werkzeuginnendruck durch zwei im Werkzeug implementierte Drucksensoren erfasst. Um Variationen des Werkzeuginnendruckes zu erreichen wurde stichprobenartig die Größen der Einspritzgeschwindigkeit und des Umschaltpunktes der Einspritz- zur Nachdruckphase verändert.

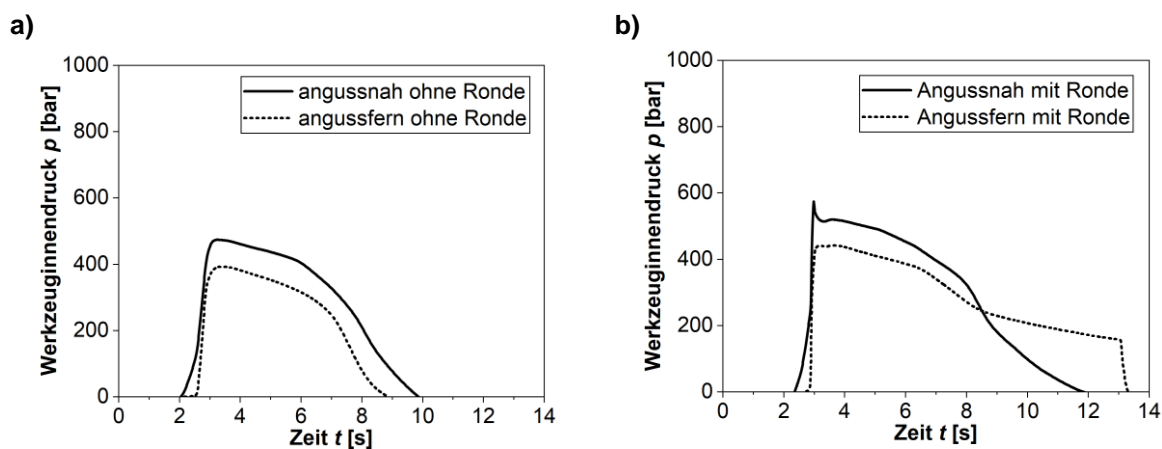


Bild 31: Angussnaher und angussferner Werkzeuginnendruck beim Spritzguss (a) ohne, (b) mit metallischer Ronde.

Im Rahmen der Untersuchungen hat sich gezeigt, dass Theorie 3 ausschlaggebend dafür ist, dass der Stoffübertrag bei den metallischen Ronden erfolgreich ist, bei einem Direktdruck auf die Werkzeugoberfläche jedoch nicht – stets den notwendigen Trocknungszustand des Druckstoffsystems vorausgesetzt. In **Bild 31a** ist für das Beispiel des unverstärkten PBT exemplarisch der (angussnahe und angussferne) Werkzeuginnendruck p für die standardmäßigen Prozessrandbedingungen ($T_m = 265^\circ\text{C}$, $T_{wkz} = 60^\circ\text{C}$, $v_E = 25 \text{ cm/s}$) ohne die Verwendung der metallischen Ronde dargestellt. Die Kurvenverläufe (zeitliche Verzögerung, Höhe) entsprechen dem Stand der Technik und sollen an dieser Stelle nicht näher erläutert werden. Dem gegenübergestellt sind in **Bild 31b** die entsprechenden Werkzeuginnendruckverläufe bei Verwendung der metallischen Ronden. Deutlich wird, dass die Druckverläufe nicht mehr optimal sind, d.h. es tritt unter anderem eine Druckspitze auf und der Druck verbleibt, insbesondere im angussfernen Bereich, bis zur Werkzeugöffnung vorhanden. Dies deckt sich mit dem Erscheinungsbild des spritzgegossenen Bauteils (mitsamt der metallischen Ronde), welches deutlich überspritzt wurde.

7.5.4 Einflussfaktoren des Hybridprozesses

Trocknungszustand / Werkzeugtemperatur

Nachdem die grundlegenden Parameter für die erfolgreiche Übertragung des Druckmotives von der Werkzeugwand auf das Kunststoffbauteil gefunden werden konnte, erfolgte die Untersuchung der Motivtrocknung unter Berücksichtigung des Einflusses der Werkzeugtemperatur in Kombination mit dem implementierten IR-Modul. Aus den Versuchen mit den metallischen Ronden wird deutlich, dass für einen erfolgreichen Stoffübertrag ein geeigneter Trocknungszustand des Drucksystems auf der Werkzeugwand erreicht werden muss. Einen ersten Anhaltspunkt über das Trocknungsverhalten in Abhängigkeit der vorliegenden Temperatur haben die isothermen TGA-Untersuchungen gegeben. In Anlehnung darauf wurde untersucht, wie lange die Trocknung auf der Werkzeugwand erfolgen muss, um einen ausreichend trockenen Zustand des Motives zu erreichen und einen entsprechenden Stoffübertrag zu gewährleisten. Hierfür wurde zunächst allein die Werkzeugtemperatur variiert. Die IR-Einheit wurde bei diesen Teiluntersuchungen nicht genutzt, um keinen Störeinfluss des aufgezeigten Ansprechverhaltens (**Bild 30b**) zu erhalten. Sämtliche anderen Spritzgussparameter wurden konstant gehalten.

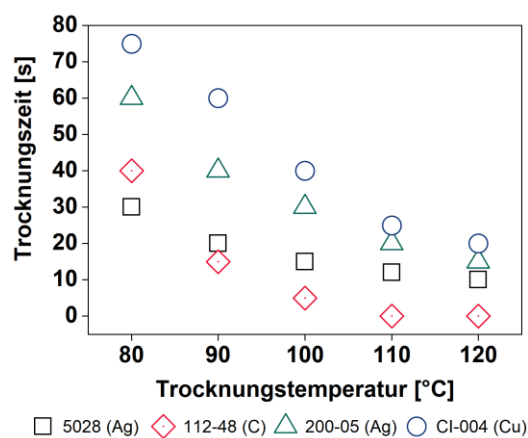


Bild 32: Notwendige Trocknungszeit für erfolgreichen Stoffübertrag in Abhängigkeit der Trocknungstemperatur.

In **Bild 32** sind für die einzelnen Druckstoffsysteme, die erfolgreich für den Hybridprozess genutzt werden konnten, die notwendigen Trocknungszeiten in Abhängigkeit der Trocknungstemperatur dargestellt. Erwartungsgemäß nimmt die notwendige Trocknungszeit mit höheren Temperaturen deutlich ab. Es wird deutlich, dass die Trocknungszeiten wesentlich geringer sind als zum Beispiel die TGA-Ergebnisse vermuten lassen. Dies liegt mutmaßlich zum einen daran, dass die Dicke der auf der Werkzeugwand applizierten Schicht wesentlich kleiner ist als dies bei den TGA-Proben umgesetzt werden konnte. Entsprechend erfolgt die flächige Trocknung schneller. Auch muss das Druckstoffsystem nicht vollständig getrocknet sein, um einen Stoffübertrag auf das Substrat zu gewährleisten.

Weiterhin wird deutlich, dass die notwendigen Trocknungszeiten bis zu einer Werkzeugtemperatur von etwa 90°C so groß sind, dass die Verwendung der IR-Einheit notwendig wird. Wie aufgezeigt bewirkt der IR-Strahler eine Temperaturerhöhung der Oberfläche um etwa 30 K, sodass die Trocknungszeit trotz niedriger Werkzeugtemperaturen deutlich verringert werden kann. Bei Werkzeugtemperaturen höher 90°C erfolgt die Trocknung auch ohne die Verwendung des IR-Strahlers ausreichend schnell. Daraus ist abzuleiten, dass insbesondere bei Kunststoffen mit vergleichsweise hohen Werkzeugtemperaturen (PA6T, LCP) eine zusätzliche Vortrocknung mittels des IR-Strahlers nicht notwendig ist und dies durch eine kurze zusätzliche Haltezeit gelöst werden kann.

Andererseits hat sich jedoch auch gezeigt, dass eine zu hohe Temperierung > 140°C insbesondere bei den silberbasierten Druckstoffsystemen zu Problemen führen kann. So hat sich der Druckstoff unter diesen Bedingungen teilweise so fest mit der Werkzeugoberfläche verbunden, dass nur unter großem Aufwand die Werkzeugoberfläche wieder vollständig gereinigt werden konnte.

Prozessdruck

Wie bereits anhand der Verwendung der metallischen Ronden aufgezeigt werden konnte, stellt der Prozessdruck einen der wichtigsten Einflussfaktoren auf den erfolgreichen Stoffübertrag dar. Verdeutlicht wird dies in **Bild 33** beispielhaft an *CI-004 (Cu)* in Kombination mit PA6T-GF50. Hierbei wurde der maximale Einspritzdruck schrittweise durch ein früheres Umschalten von Einspritz- auf Nachdruckphase verringert. Es wird deutlich, dass auch bei Verwendung der metallischen Ronden ein minimaler Druck vorliegen muss, da die Stoffübertragung sonst unvollständig ist.

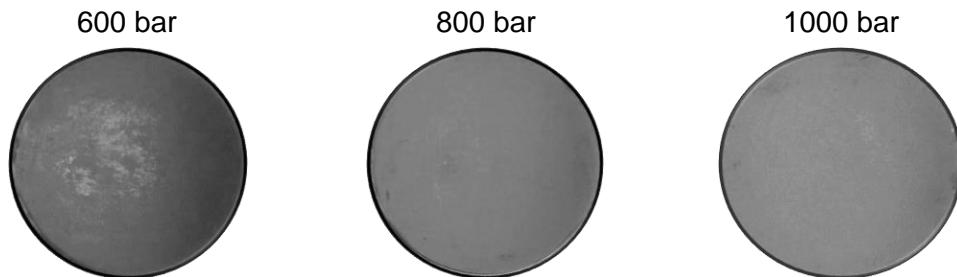


Bild 33: Eingelegte bedruckte metallische Ronden nach dem Spritzgussprozess am Beispiel der Werkstoffkombination PA6T-GF50 mit dem kupferbasierten Druckstoffsystem *CI-004 (Cu)* in Abhängigkeit des maximalen Einspritzdruckes.

Ein hoher Prozessdruck bewirkt mutmaßlich ein starkes Anpressen der Druckstoffe in das noch flüssige bzw. weiche Kunststoffsubstrat und einem Entgegenwirken der Materialschwindung während des Prozesses. Durch einen zu geringen oder kurzen Druckaufbau schwindet der Kunststoff mutmaßlich zu schnell von der Werkzeugwand. Auch ein zu hoher Prozessdruck kann den Stoffübertrag behindern, insbesondere wenn es aufgrund dessen zum Überspritzen der Kavität kommt. In diesem Fall liegt der Werkzeuginnendruck nicht mehr sauber an und der Kunststoff schwindet lokal von der Wand. Am Beispiel der metallischen Einlegeronden wurde deutlich, dass es bei einem deutlich zu hohen Prozessdruck zwar zu einem erfolgreichen Stoffübertrag kommen, das Bauteil dann jedoch stark überspritzt und nicht maßhaltig ist. Zusammenfassend kann somit gesagt werden, dass die korrekte Einstellung des Spritzgussprozesses eine große Relevanz hat. Der Prozessdruck sollte möglichst hoch sein, aber ein Überspritzen dennoch zwingend unterbunden werden.

Schmelzetemperatur und Einspritzgeschwindigkeit

Unter der Voraussetzung eines geeigneten Trocknungszustandes des Druckstoffsystems auf der Werkzeugwand und eines ausreichenden Prozessdruckes, haben die Schmelzetemperatur und die Einspritzgeschwindigkeit keine signifikante Auswirkung auf den Stoffübertrag Werkzeugwand/Kunststoff. Da beide Größen jedoch indirekt auch den resultierenden Werkzeuginnendruck beeinflussen, sind es dennoch für den Hybridprozess relevante Größen. Eine geringere Schmelzeviskosität durch eine niedrigere Temperatur der Schmelze bewirkt höheren Werkzeuginnendruck und ist somit förderlich für den Stoffübertrag. Entsprechend positiv haben sich auch die in den untersuchten Kunststoffen untersuchten Füllstoffe ausgewirkt, auch weil die Gefahr des Überspritzens mit diesen Compounds geringer war.

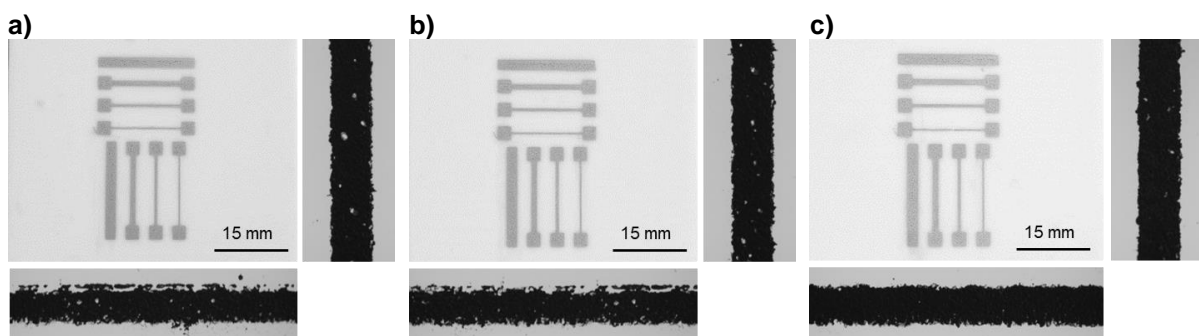


Bild 34: Makroskopische Ansicht der im Hybridprozess hergestellten Druckmotives, Herstellung unter verschiedenen Einspritzgeschwindigkeiten: (a) $15 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, (b) $45 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (c) $75 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Die Ausschnitte stellen jeweils die längs bzw. quer zur Fließrichtung liegenden 0,50 mm breiten Linien dar.

Auch eine höhere Einspritzgeschwindigkeit konnte als positiver Effekt für den Stoffübertrag ermittelt werden – allerdings in starker Begrenzung, da eine zu starke Erhöhung die Gefahr des Überspritzens in sich birgt, wodurch überhaupt kein Stoffübertrag mehr möglich ist. Wie in **Bild 34** am Beispiel von *200-05 (Ag)* in Kombination mit dem unverstärkten Kunststoff PBT aufgezeigt werden kann, kommt es auch bei der deutlichen Erhöhung der Einspritzgeschwindigkeit auf $75 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ zu keiner makroskopisch erkennbaren Verschiebung des Druckmotives bzw. der längs und quer zur Fließrichtung liegenden Linien. Mikroskopisch konnten jedoch einzelne Partikel detektiert werden, welche aus den quer zur Fließrichtung liegenden Linien herausgeschoben wurden. Diese Effekte sind jedoch minimal.

Werkzeugoberfläche

Erwartet wurde, dass ein Werkzeug mit Hochglanzoberfläche tendenziell ein Verschieben des Druckmotives beim Überströmen der Schmelze zur Folge hat. Durch den Einsatz einer vergleichsweise rauen Oberfläche wurde erwartet, dass dieser Effekt zwar nicht auftritt, aber der Stoffübertrag durch einen Kohäsionsbruch des Druckstoffes geprägt ist. Bei der durchgeführten Variation der Werkzeugeinsätze (verschiedene PVD-Beschichtungen, Rau/Hochglanz) konnte jedoch kein signifikanter Einfluss der Werkzeugoberfläche detektiert werden. Ursache ist vermutlich, dass durch die Vortrocknung des Druckmotives auf der Werkzeugwand der Werkstoff eine so starke Kohäsion aufweist, dass die genannten Effekte nicht auftreten. Auch die mittels Kontaktwinkelmessung erfasste vergleichsweise hohe Polarität der Werkzeugoberflächen waren augenscheinlich nicht hinderlich.

Druckstoff und Kunststoff

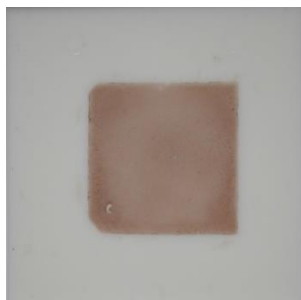
Im Rahmen der Entwicklung des Hybridprozesses haben sich deutliche Unterschiede hinsichtlich der Anwendbarkeit der verschiedenen Druckstoffsysteme gezeigt (**Tabelle 9**). Unter Berücksichtigung der ermittelten Einflussfaktoren, insbesondere des Trocknungszustands des Druckstoffes auf der Werkzeugwand und des wirkenden Druckprofils, war es möglich, die silberbasierten *200-05 (Ag)* und *5028 (Ag)* sowie das kohlenstoffbasierte *112-48 (C)* im Hybridprozess anzuwenden. Die Anwendbarkeit von *CI-004 (Cu)* konnte zwar nachgewiesen werden, jedoch haben sich Einschränkungen hinsichtlich der Reproduzierbarkeit ergeben. Wie bereits an den Versuchen mit der metallischen Ronde ansatzweise gezeigt, konnte für *CI-003 (Cu)* kein sinnvolles Prozessfenster gefunden werden.

Tabelle 9: Kurzübersicht zur Anwendbarkeit der verschiedenen Druckstoffsysteme im Hybridprozess.

Druckstoffsystem	CI-003 (Cu)	CI-004 (Cu)	5028 (Ag)	200-05 (Ag)	112-48 (C)
Anwendbarkeit	Nicht möglich	Eingeschränkt möglich	Sehr gut	Sehr gut	Sehr gut

Nicht nur konnte bei *CI-003 (Cu)* kein reproduzierbarer Stoffübertrag gewährleistet werden (**Bild 35a**), vielmehr kam es bei starker Vortrocknung beim anschließenden Überströmen der Schmelze zu einer starken Verschiebung und Schädigung des Druckstoffes (**Bild 35b**).

a)



b)



Bild 35: Exemplarische Ergebnisse des Hybridverfahrens unter Nutzung von *CI-003 (Cu)* auf unverstärktem PBT: (a) unvollständiger Stoffübertrag auf das Substrat, (b) thermische Schädigung und Verschiebung des Druckstoffes.

Bezüglich der eingesetzten Kunststoffe gibt es nur kleine Einschränkungen (**Tabelle 10**). Die verschiedenen Typen von PBT (unverstärkt, glasfaserverstärkt, kugelverstärkt, mineralisch gefüllt) sowie das ungefüllte PA66 und das stark gefüllte PA6T-GF50 haben im Hybridprozess sehr gut funktioniert. Diese Kunststoffe decken, wie im Kapitel der Werkstoffauswahl beschrieben, ein breites Spektrum unterschiedlichster Material- und notwendiger Verarbeitungsbedingungen (z.B. Werkzeugtemperaturen) ab. LCP-GF30 stellt den einzigen der untersuchten Kunststoffe dar, bei welchem der Stoffübertrag im Hybridprozess nicht reproduzierbar umgesetzt werden konnte. Zwar konnten einzelne Probekörper hergestellt werden, bei denen das Druckmotiv übertragen werden konnte, eine gezielter und wiederholbarer Stoffübertrag konnte im Rahmen des Projektes jedoch nicht erzielt werden. Da einzelne Probekörper gefertigt werden konnten, ist die Anwendbarkeit dennoch nicht prinzipiell auszuschließen.

Tabelle 10: Kurzübersicht zur Anwendbarkeit der verschiedenen Kunststoffe im Hybridprozess.

Substrat	PBT und Derivate	PA66	LCP-GF30	PA6T-GF50
Anwendbarkeit	Sehr gut	Sehr gut	Nicht möglich	Sehr gut

Eine konkrete Quantifizierung der unterschiedlichen Einflussfaktoren ist aufgrund der enormen Komplexität nicht möglich. Dennoch haben sich aus den analytischen Untersuchungen und den Ergebnissen des Hybridprozesses übergeordnete Tendenzen ergeben. So scheint ein geringer Ausdehnungskoeffizient des Werkstoffes besonders vorteilhaft, da der Kunststoff während des Prozesses möglichst gut an die Werkzeugwand und die darauf applizierten Druckstoffe anpresst. Entsprechend zeigt sich, dass z.B. unverstärktes PBT mit am besten geeignet für den Hybridprozess erscheint. Entsprechend zeigt sich auch, dass eine hohe Polarität zwar vorteilhaft sein kann (z.B. bei PA66 und PA6T), aber wie am Beispiel von PBT erkennbar, nicht zwingend notwendig ist. Ein gewisser Füllstoffgehalt des Kunststoffes ist für den Hybridprozess entsprechend ebenfalls nicht zwingend, hat aber mutmaßlich zwei positive Effekte: Zum einen eine geringere Wärmeausdehnung während des Prozesses, zum anderen durch die damit verbundene höhere Viskosität sinkt die Gefahr des Überspritzens wodurch wie aufgezeigt der Stoffübertrag tendenziell besser vollzogen werden kann.

7.5.5 Zusammenfassung

Im Rahmen der Arbeiten ist es gelungen, geeignete Prozessfenster für den Stoffübertrag von der Werkzeugwand auf das Kunststoffsubstrat zu gewährleisten. Zwei wesentliche Einflussfaktoren konnten hierbei ermittelt werden: Der Trocknungszustand des Druckstoffes auf der Werkzeugoberfläche und das Vorliegen eines hohen Werkzeuginnendruckes. Weitere mögliche Einflussfaktoren wurden untersucht, haben sich jedoch im Vergleich als nicht entscheidend für den erfolgreichen Stoffübertrag von der Werkzeugwand auf das Kunststoffbauteil herausgestellt.

Für einen optimalen Stoffübertrag von der Werkzeugwand auf das Substrat ist die Trocknung des Druckstoffes notwendig. Bei niedrigen Werkzeugtemperaturen unterhalb von 90°C kann hierfür der IR-Strahler genutzt werden. Bei höheren Werkzeugtemperaturen muss dieser nicht zwingend eingesetzt werden, da die Trocknungszeit ausreichend gering erscheint. Durch z.B. einen stärkeren IR-Strahler könnte dies nach Ansicht der Projektpartner noch deutlich verringert werden. Im Rahmen des Projektes konnte der Hybridprozess erfolgreich umgesetzt und die prinzipielle Machbarkeit nachgewiesen werden.

7.6 Eigenschaften der Druckmotive in Abhängigkeit der Herstellungsbedingungen

7.6.1 Eingesetzte Analyseverfahren

Mikroskopische Aufnahmen:

Zur Beurteilung der applizierten elektrisch leitfähigen Schichtdicken und dem Sinterverhalten wurde die mikroskopische Analyse mittels Auflichtmikroskopie (AM) und Rasterelektronenmikroskop (REM) durchgeführt. Für Ersteres kam das Polarisationsmikroskop *BX51* der Firma *OLYMPUS*, für Letzteres das Rasterelektronenmikroskop *MIRA3* der Firma *TESCAN* zum Einsatz.

Messung elektrischer Widerstand

Für die Charakterisierung der elektrischen Leitfähigkeit dünner Schichten kommt in der Regel der sogenannte spezifische Flächenwiderstand R_s , auch Schichtwiderstand genannt, zum Einsatz. Ausgehend von einer beliebigen Leitergeometrie mit dem Querschnitt A [mm²] und der Länge L [m] aus einem Material mit dem isotropen spezifischen Widerstand ρ [Ω /m] ergibt sich der resultierende elektrische Widerstand R eines entsprechenden Leiters wie folgt:

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad [\Omega] \quad (1)$$

$$R = \frac{\rho L}{a B} = R_s \frac{L}{A} \quad [\Omega] \quad (2)$$

Der Flächenwiderstand ergibt sich somit allein aus dem isotropen spezifischen Widerstand ρ des Materials und der Schichtdicke d für eine Geometrie mit dem Seitenverhältnis 1, kann aber gemäß Gleichung folgender Gleichung umgerechnet werden:

$$R = R_{\square} \cdot \frac{L}{b} \quad [\Omega] \quad (3)$$

Der Flächenwiderstand wird in der Dünnschichttechnik durch die 2-Punkt bzw. 4-Punktmessung gemessen, wobei letzterer aufgrund einer höheren Genauigkeit zu bevorzugen ist. Bei dieser werden vier Messspitzen mit konstantem Abstand auf einer Linie auf der zu messenden Schicht platziert. Während über die äußersten Elektroden ein bekannter Gleichstrom fließt, wird mittels der mittleren Elektroden der Spannungsabfall gemessen. Der Vorteil der 4-Punktmessung gegenüber der 2-Punkt-Messung besteht darin, dass der Innenwiderstand des Messgerätes und der Messleitungen selbst das Messergebnis nicht beeinflussen. Insbesondere bei dünnen leitfähigen Schichten, bei denen der Probenwiderstand sehr gering ist, sind somit wesentlich genauere Messungen möglich.

Bleistifhärtestest

Um die Beständigkeit der elektrisch leitfähigen Schichten beurteilen zu können, kam zudem der sogenannte Bleistifhärtestest in Anlehnung an DIN EN ISO 15184 (*Beschichtungsstoffe - Bestimmung der Härte von Beschichtungen durch Testen mit Bleistiften*) zum Einsatz. Bei dieser wird ein Bleistift mithilfe einer Haltevorrichtung (Wagen) in einem Winkel von 45° über die Beschichtung geschoben und gleichzeitig mit einem Gewicht beschwert, sodass die Bleistiftspitze die Beschichtung mit 7,35 N beansprucht. Entsprechend kann es durch das Schieben des Wagens zur Beschädigung der Beschichtung kommen. Durch Verwendung unterschiedlicher Bleistifte kann die Bleistifhärte so lange erhöht werden, bis die applizierte Schicht sichtbare Beschädigungen aufweist. Im Rahmen der Prüfung können Beschichtungen in der Bewertungsskala 10B (weich) bis 10H (hart) klassifiziert werden.

Haftfestigkeit unter Normalbeanspruchung

Um die mechanische Haftfestigkeit in Normalrichtung zum Substrat zu untersuchen, wurden Abreißversuche in Anlehnung an DIN EN ISO 4624 durchgeführt. Hierfür wurde, wie in **Bild 36a** dargestellt, ein Prüfstempel auf die Beschichtung aufgeklebt und senkrecht in einer Zugprüfmaschine abgezogen. In **Bild 36b** ist der reale Versuchsaufbau mit der entsprechenden Niederhaltervorrichtung dargestellt.

Für die Untersuchung wurde eine Rändelschraube (nach DIN 653) mit einem Kopfdurchmesser von 16 mm mittels eines lösemittelfreien 2K-Epoxidklebers als Prüfstempel auf die gedruckte Schicht aufgeklebt. Für eine besser Haftung wurde die Rändelschraube zuvor mit Schleifpapier leicht angeraut. Die aufgebrachte Vorkraft betrug 2 N. Je Prüfung kamen 10 Prüfkörper zum Einsatz, welche mit einer Prüfgeschwindigkeit von 2 mm/s beansprucht wurden.

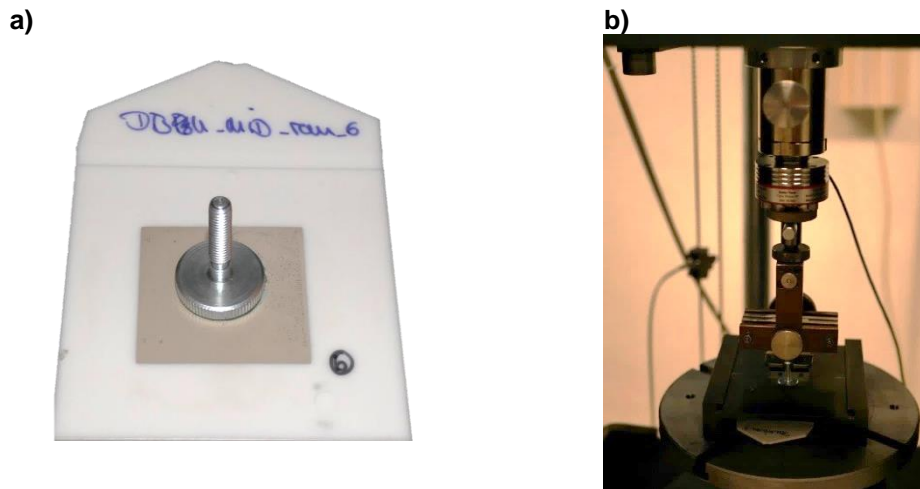
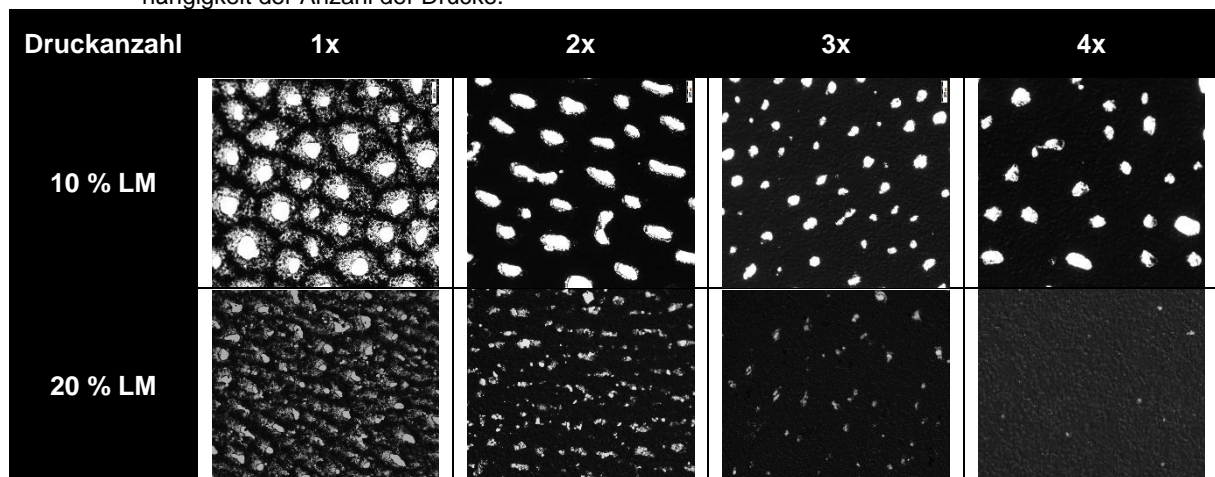


Bild 36: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Abreißfestigkeit der Beschichtung vom Substrat: a) auf Druckmotiv geklebter Prüfstempel, (b) Versuchsaufbau in der Zugprüfmaschine.

7.6.2 Ergebnisse mikroskopischer Untersuchungen

Nachdem in der bisherigen Prozessentwicklung der Fokus vor allem auf dem erfolgreichen Stoffübertrag von der Werkzeugoberfläche auf das Substrat gelegt wurde, galt es nun mikroskopisch zu untersuchen, wie das Druckbild im Detail aussieht und wie dies gegebenenfalls verbessert werden kann. Von Interesse ist hierbei sowohl die Gestalt der aufgetragenen Schicht in der Draufsicht als auch die Schichtdicke im Schliff. In **Tabelle 11** ist exemplarisch für 5028 (Ag) dargestellt, wie sich die elektrisch leitfähige Oberfläche in Abhängigkeit der Druckanzahl verändert, wenn die standardmäßige Rezeptur unter Zugabe von 10 % Lösemittel (LM) angewandt wird oder diese auf 20 % erhöht wird.

Tabelle 11: Einfluss des verwendeten Lösemittelanteils (LM) auf das Druckbild (Auflicht) von 5028 (Ag) in Abhängigkeit der Anzahl der Drucke.



Es wird hierbei deutlich, dass bedingt durch die notwendige Rasterung des Tampondruck-Klischees, die gedruckte Fläche nicht voll gedeckt ist. Unter normalen Bedingungen ist es der Druckfarbe beim Tampondruck möglich, nach dem Druck leicht zu verlaufen und diese Rasterung auf dem Substrat zu verringern. Durch Mehrfachdrucke kann dies verringert, aber nicht vollständig verhindert werden. Unter den Bedingungen des Hybridprozesses erfolgt der Druck mit dem elektrisch leitfähigen Stoff jedoch auf eine temperierte Oberfläche, sodass eine Spreitung des Druckstoffes durch die sofort einsetzende Viskositätserhöhung durch das Trocknen verhindert wird. Im Rahmen des Hybridprozesses wurde versucht das Druckbild durch die zusätzliche Beigabe von Lösemittel stichprobenartig zu verbessern (exemplarisch 5028 (Ag) mit 20% Lösemittel in **Tabelle 11**).

Mittels lichtmikroskopischer Aufnahmen wurden die im Hybridprozess applizierten Schichtdicken im Querschliff vermessen, wobei erneut die Abhängigkeit der Anzahl der Drucke berücksichtigt wurde. In **Bild 37** sind für die verschiedenen Druckstoffsysteme die Ergebnisse gegenübergestellt. Da mit *CI-003 (Cu)* kein reproduzierbarer Stoffübertrag realisiert werden konnte, wurde dieses System entsprechend nicht berücksichtigt. Es wird deutlich, dass mit einer Wiederholung der Drucke die mittlere Schichtdicke für alle Druckstoffsysteme gesteigert werden kann.

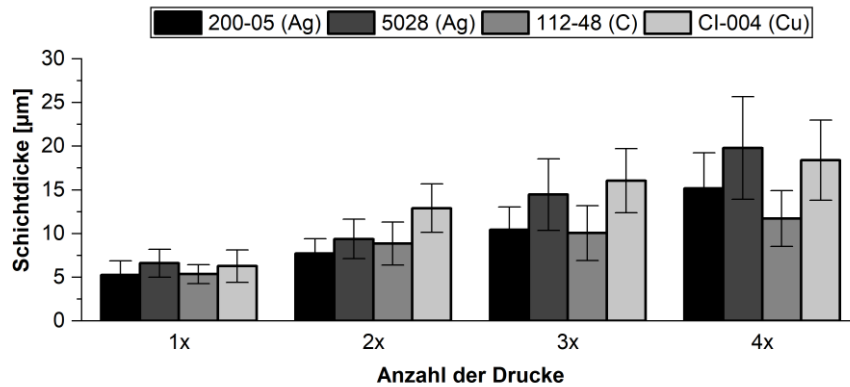


Bild 37: Im Querschliff ermittelte Schichtdicken der verschiedenen Druckstoffsysteme in Abhängigkeit der Anzahl der Drucke.

Es bleibt festzuhalten, dass mit einem 1x-Druck unabhängig vom Druckstoffsysteme eine Schichtdicke von etwa 6 µm appliziert werden kann. Mit einem 2x-Druck kann dies stoffübergreifend auf etwa 10 µm erhöht werden. In **Bild 38** sind entsprechende Ausschnitte der mikroskopischen Aufnahmen im Querschliff für alle im Hybridprozess umsetzbaren Druckstoffsysteme dargestellt, wobei die dargestellten Motive im 2x-Druck hergestellt wurden.

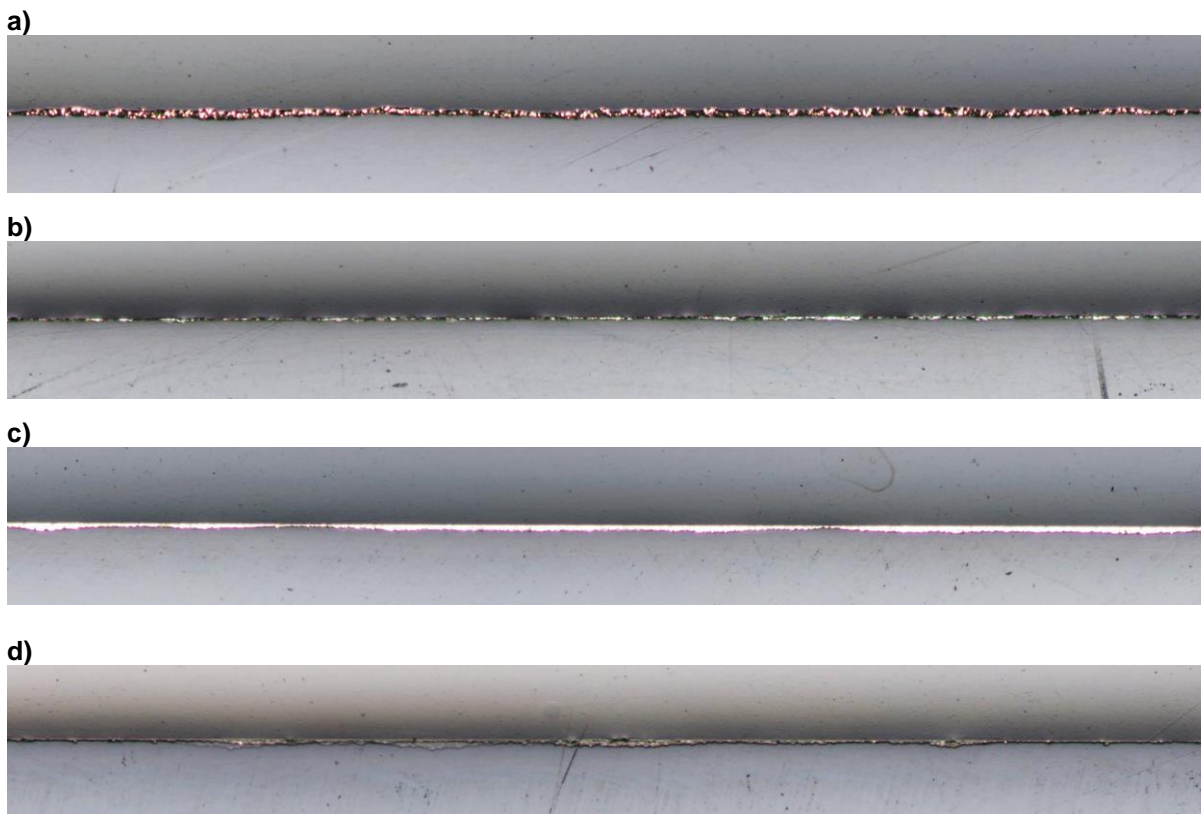


Bild 38: Im Lichtmikroskop aufgenommene Queransicht der im Hybridprozess aufgetragenen Leiterbahnstrukturen: a) *CI-004 (Cu)*, b) *5028 (Ag)*, c) *200-05 (Ag)* und d) *112-48 (C)*.

Für die Bewertung des möglichen Sinterverhaltens der Druckstoffe im Prozess wurden mittels Hybridverfahren hergestellte Platten aus PBT mittels des Rasterelektronenmikroskops untersucht und getemperten Referenzdrucken gegenübergestellt. In **Bild 39** ist dies zunächst für das kupferbasierte *CI-004 (Cu)* erfolgt. Neben den Übersichtsaufnahmen mit 1.000x-Vergrößerung zeigen die Ausschnitte lokale Aufnahmen mit 5.000x-Vergrößerung (jeweils im Sekundärelektronenkontrast).

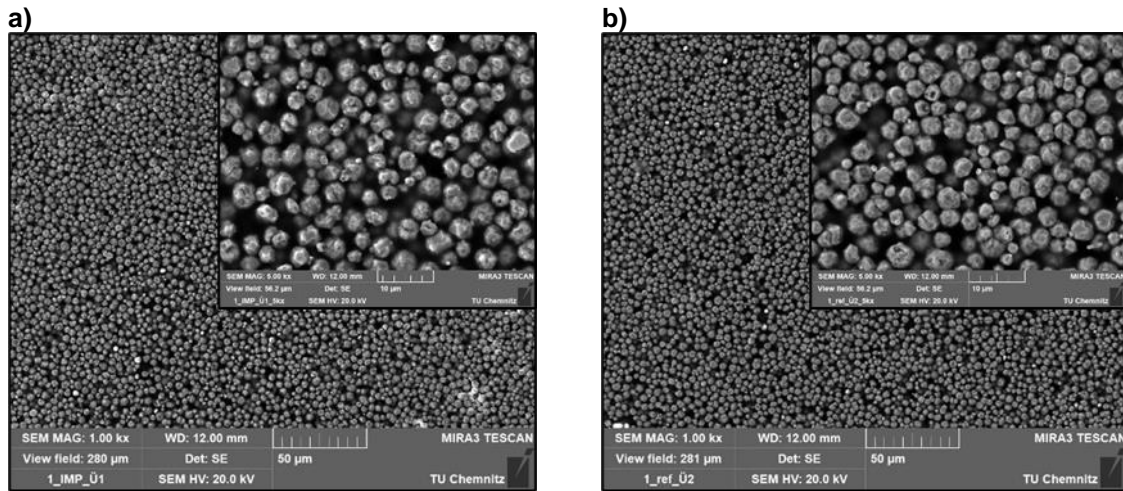


Bild 39: REM-Aufnahmen im SE-Kontrast mit 1.000x-Vergrößerung (Übersicht) und 5.000x-Vergrößerung (Ausschnitt) von *CI-004 (Cu)*: a) im Hybridprozess hergestellt, b) getempertem Referenzdruck, jeweils mit unverstärktem PBT als Substrat.

Beim *CI-004 (Cu)* zeigen sich allgemein kugelartige Partikel mit einem scheinbaren Durchmesser von etwa 4 µm. Die Partikel scheinen sich gegenseitig zu berühren, allerdings zeigen sich große Hohlräume bzw. Leerstellen zwischen den Partikeln. Ein Versintern kann anhand der Aufnahmen nicht detektiert werden. In Kombination mit den DSC-Untersuchungen (Vgl. **Bild 7**) kann somit davon ausgegangen werden, dass beim Tempern des Druckstoffsystems lediglich das Löse- bzw. Bindemittel verdampft. Insgesamt kann somit zwischen dem getemperten Referenzdruck und dem im Hybridverfahren hergestellten Druck kein Unterschied ermittelt werden.

In **Bild 40** ist die entsprechende Gegenüberstellung für das kohlenstoffbasierte *112-48 (C)* erfolgt. Zunächst erscheint auch hier zwischen Referenzdruck und im Hybridverfahren hergestellter Probe kein signifikanter Unterschied vorzuliegen. Eine tatsächliche Interpretation der Aufnahmen gestaltet sich jedoch schwierig. Im Gegensatz zum *CI-004 (Cu)* wirkt es so, dass Teile des Kunststoffsubstrates aus der elektrisch leitfähigen Schicht herausragen bzw. diese durchdringen.

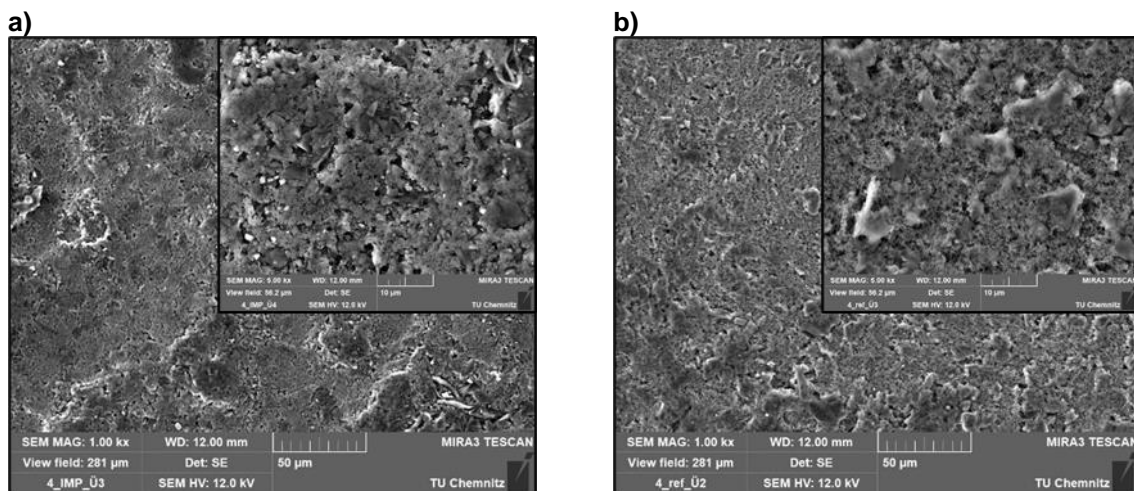


Bild 40: REM-Aufnahmen im SE-Kontrast mit 1.000x-Vergrößerung (Übersicht) und 5.000x-Vergrößerung (Ausschnitt) von *112-48 (C)*: a) im Hybridprozess hergestellt, b) getempertem Referenzdruck, jeweils mit unverstärktem PBT als Substrat.

Wie in **Bild 41** für das silberbasierte *200-05 (Ag)* erkennbar, sind hier flake-artige Partikel Größe von etwa 4 - 10 μm zu identifizieren, welche die Oberfläche des Substrates überziehen. Im Vergleich zu den anderen Druckstoffsystemen wirkt es als jenes mit der höchsten Packungsdichte, d.h. es sind vergleichsweise wenige Leerstellen erkennbar. Im direkten Vergleich der beiden Herstellungsvarianten wirkt das im Hybridprozess gefertigte Probe noch komprimierter als die Referenz-Variante.

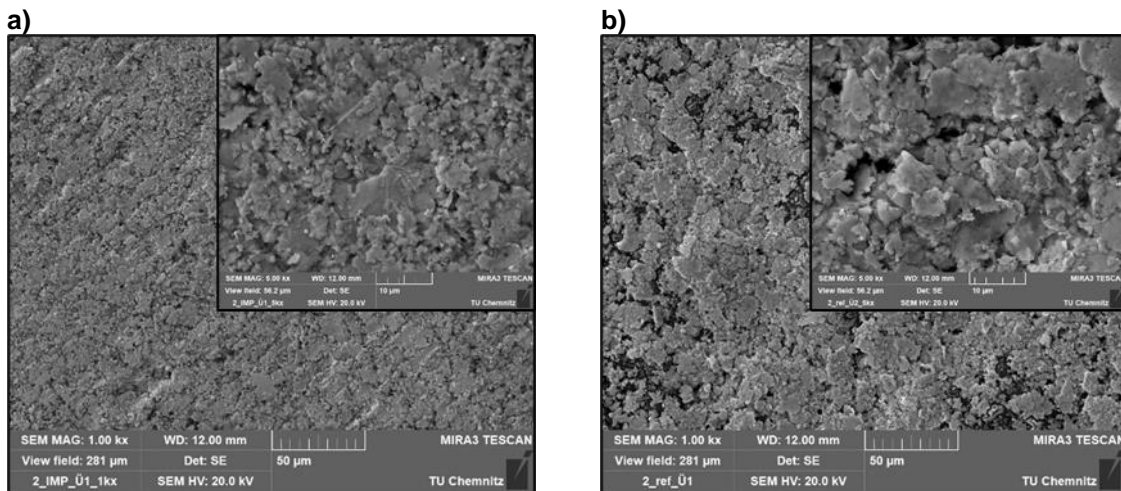


Bild 41: REM-Aufnahmen im SE-Kontrast mit 1.000x-Vergrößerung (Übersicht) und 5.000x-Vergrößerung (Ausschnitt) von *200-05 (Ag)*: a) im Hybridprozess hergestellt, b) getempertes Referenzdruck, jeweils mit unverstärktem PBT als Substrat.

Beim silberbasierten *5028 (Ag)* in **Bild 42** liegen geometrisch variable Partikel mit Größen von etwa 0,5 – 2,0 μm vor. Die einzelnen Partikel haben sehr viele Kontaktstellen, die vorhandenen Leerräume sind sehr klein. Auch hier können keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Herstellungsvarianten detektiert werden.

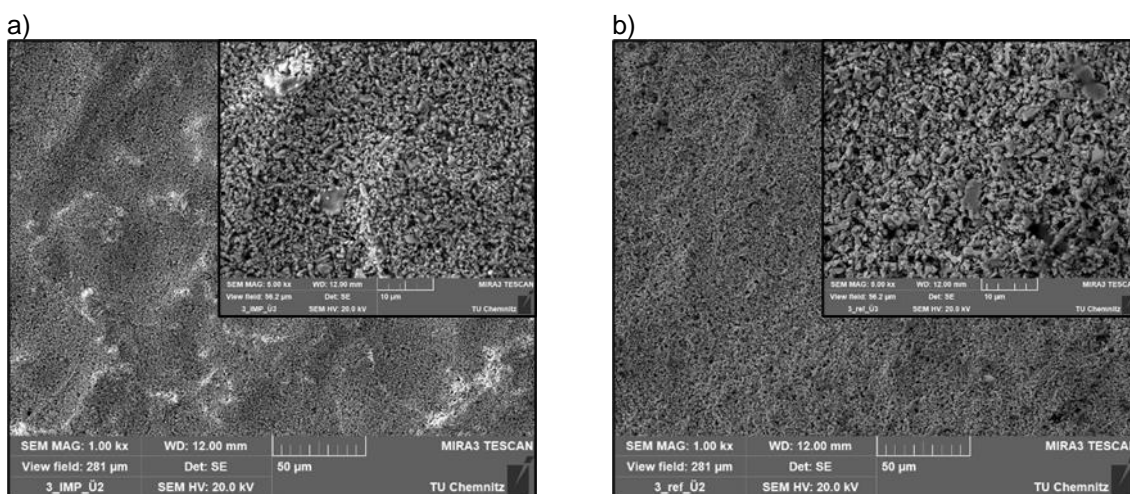


Bild 42: REM-Aufnahmen im SE-Kontrast mit 1.000x-Vergrößerung (Übersicht) und 5.000x-Vergrößerung (Ausschnitt) von *5028 (Ag)*: a) im Hybridprozess hergestellt, b) getempertes Referenzdruck, jeweils mit unverstärktem PBT als Substrat.

In Kombination mit den durchgeführten DSC-Untersuchungen verstärkt sich durch die REM-Untersuchungen die Erkenntnis, dass es bei den relevanten Druckstoffsystemen zu keinem Sintervorgang der enthaltenen Partikel kommt. Die Aushärtung bzw. Trocknung der Druckstoffe beinhaltet somit mutmaßlich lediglich das Verdampfen der enthaltenen niedermolekularen Stoffe. Dass zwischen den nachträglich getemperten Referenzdrucken und den im Hybridverfahren hergestellten Proben kein Unterschied detektiert werden kann, zeigt, dass im Hybridprozess die ohnehin vorhandene thermische Energie genutzt werden kann, den finalen Werkstoffzustand ohne weitere Temperschritte zu realisieren. Gleichzeitig ist zu mutmaßen, dass der im Spritzguss wirkende Prozessdruck eine tendenziell stärkere Komprimierung des Druckstoffes zur Folge hat, was mutmaßlich zur besseren elektrischen Leitfähigkeit beiträgt.

7.6.3 Ergebnisse der elektrischen Untersuchungen

Für die Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit wurden mittels 4-Punkt-Messung sowohl die bedruckten Referenzplatten (getempert und nicht getempert) als auch die im Hybridprozess hergestellten Probekörper vermessen. Die Messung erfolgte an 5 verschiedenen Platten, jeweils längs und quer zur Fließrichtung. Da kein Orientierungseinfluss festgestellt werden konnte, wurden die Messwerte zusammengefasst, sodass jeder Mittelwert auf 10 Widerstandsmessungen basiert. Um die aus den Mehrfachdrucken resultierenden unterschiedlichen Schichtdicken zu berücksichtigen, wurden die ermittelten Leitfähigkeitswerte auf die zuvor ermittelten Schichtdicken (**Bild 37**) normiert.

Da für *CI-003 (Cu)* kein reproduzierbares Hybridverfahren etabliert werden konnte, wird dieses im Folgenden nicht berücksichtigt. Für das kohlenstoffbasierte *112-48 (C)* hat sich der Hybridprozess zwar als hervorragend anwendbar gezeigt, die Widerstandsmessungen haben jedoch unerwartet schlechte Ergebnisse erzielt. Beim einmaligen Drucken liegt der gemessene Widerstand im Bereich mehrerer hundert Ohm. Zwar konnte der elektrische Widerstand durch Mehrfachdrucke deutlich auf wenige Ohm verringert werden, insgesamt ergibt sich jedoch ein schlechtes Leistungsvermögen. Auch bei den Referenzdrucken war die Leitfähigkeit eher schlecht. Ein möglicher Erklärungsansatz, zumindest für den Hybridprozess, könnten die REM-Aufnahmen (**Bild 40**) liefern. Dort wird sichtbar, dass die leitfähigen Partikel teilweise von der Kunststoffschmelze durchdrungen wurden. Dies könnte möglicherweise den hohen resultierenden elektrischen Widerstand hervorrufen. In den weiteren Ergebnissen der Widerstandsmessungen wird *112-48 (C)* somit ebenfalls nicht mehr berücksichtigt.

In **Bild 43** sind die ermittelten Flächenwiderstände der gedruckten Schichten in Abhängigkeit der Druckanzahl gegenübergestellt. Zusätzlich vermerkt sind die vom jeweiligen Hersteller im Datenblatt angegebenen Kennwerte. Bei allen gezeigten Druckstoffsystemen nimmt der Flächenwiderstand durch ein erneutes Drucken zunächst ab, ein abermaliger und somit dritter Druck verändert den jeweiligen Wert hingegen kaum noch. Dies spricht dafür, dass durch den einmaligen Druck das Druckbild noch stark inhomogen ist und der Flächenwiderstand entsprechend hoch. Dies umfasst mutmaßlich sowohl die Schichtdicke als auch die flächige Applikation auf dem Substrat (Vgl. **Tabelle 11**). Durch den zweiten Druck werden die entsprechenden Effekte so weit minimiert, dass ein weiteres Drucken diesen normierten Kennwert kaum noch ändert (der tatsächliche Widerstandswert sinkt jedoch weiter).

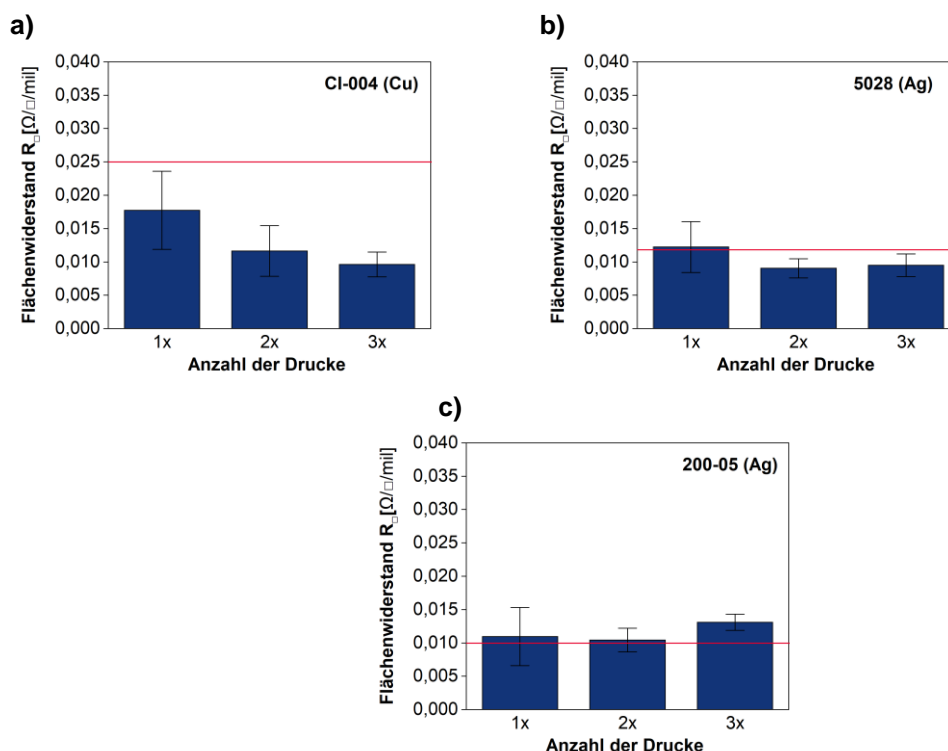


Bild 43: Ergebnisse der 4-Punkt-Widerstandsmessungen der verschiedenen im Hybridprozess realisierbaren Druckstoffsysteme in Kombination mit PBT. Rot markiert sind jeweils die Angaben gemäß Datenblatt.

In Bezug auf die beiden silberbasierten Druckstoffsysteme kann im Hybridverfahren der im Datenblatt angegebene Kennwert erreicht werden, trotz der angesprochenen Einschränkungen im Druckbild. Beim *CI-004 (Cu)* wird der Referenzwert bereits beim ersten Druck erstaunlicherweise unterschritten. Hier zeigt sich möglicherweise die systematische Schwäche der mikroskopischen Analyse der Schichtdicke: Sie bildet stets nur eine Betrachtungsebene wieder und ist somit nur als lokale Stichprobe zu verstehen. Möglicherweise sind die (an mehreren Stellen) ermittelten Schichtdicken bei *CI-004 (Cu)* nicht ausreichend repräsentativ für die Gesamtprobe, sodass der resultierende Flächenwiderstand als zu niedrig interpretiert wird. Gleichzeitig spricht dies für eine mutmaßliche Inhomogenität der gedruckten Schicht.

7.6.4 Ergebnisse der Haftfestigkeit

Die in **Bild 44** dargestellten Ergebnisse zeigen exemplarisch an *5028 (Ag)* in Kombination mit dem unverstärkten PBT, dass die Haftfestigkeit der im Hybridprozess gefertigten Beschichtungen um über 50% gesteigert werden konnte. Die genaue Spannung wurde nicht berechnet, da wie in **Tabelle 11** aufgezeigt wird, die Beschichtung nicht vollständig flächig aufgebracht werden konnte und mikroskopisch kleine Leerstellen auftreten. Die tatsächliche Beschichtungsfläche ist somit kleiner als die anzunehmende Kreisfläche des Prüfstempels. Das heißt, zumindest an diesem exemplarischen Beispiel konnte aufgezeigt werden, dass die Haftfestigkeit durch den Hybridprozess wie erwartet deutlich gesteigert werden kann.

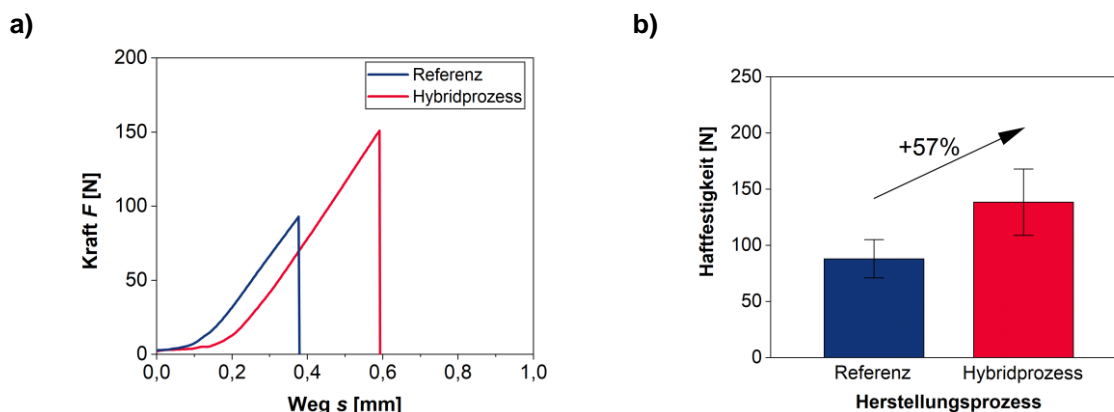


Bild 44: Ergebnisse der Haftfestigkeitsversuche des silberbasierten Druckstoffsystems *5028 (Ag)* mit Proben aus unverstärktem PBT, welche nachträglich bedruckt bzw. im Hybridprozess gefertigt wurden (Referenz bzw. Hybridprozess): (a) Exemplarische Kraft-Weg-Kurven, (b) aus 10 Proben ermittelte Mittelwerte.

7.6.5 Bleistifhärte test

Um einen weiteren Eindruck über die mechanische Widerstandsfähigkeit der aufgetragenen Schichten zu erlangen, wurden an den PBT-Proben Bleistifhärte test in Anlehnung an DIN EN ISO 15184 durchgeführt. Als Vergleich dienten sowohl ungetemperte als auch getemperte Referenzdrucke, letztere bei unterschiedlichen Temperaturen jeweils für 5 Minuten. Für die Untersuchungen wurden ausschließlich 2x-bedruckte Platten untersucht. Für jede Untersuchung wurden 4 Probekörper geprüft, wobei das Endergebnis der repräsentative Mittelwert darstellt. In **Tabelle 12** sind exemplarisch für das Druckstoffsystem *5028 (Ag)* in Kombination mit PBT die Ergebnisse gegenübergestellt.

Tabelle 12: Ermittelte Bleistifhärte an *5028 (Ag)* in Kombination mit PBT.

Probe	Referenz (ungetempert)	Referenz (120°C, 10 min)	Referenz (160°C, 5 min)	Hybridprozess
Wertung	0H	1H	2H	5H

Es zeigt sich hierbei deutlich, dass durch den neuen Hybridprozess deutlich höhere Beständigkeiten als an den nachträglich bedruckten Referenzproben erreicht werden können – sowohl bei den thermisch unbehandelten als auch bei den getemperten. Zwar kann durch höhere Temperaturniveaus die Härte

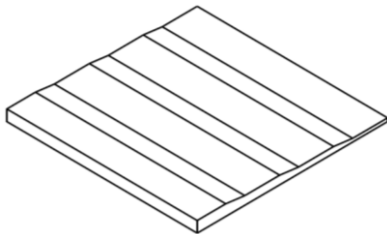
der Referenzdrucke erhöht werden, sie erreichen jedoch auch bei umfangreichen Wärmebehandlungen nicht die Werte der im Hybridverfahren hergestellten Probekörper.

Aus den Versuchen zur Bestimmung der Bleistifhärte und Haftfestigkeit der Beschichtungen auf der Substratoberfläche ist somit der Vorteil des neuen Hybridprozesses abzuleiten. Die elektrisch leitfähigen Partikel sind wesentlich besser im Substrat verankert, da die Partikel während der Oberflächenentstehung durch die Kunststoffschmelze direkt eingebunden werden. Auch ohne zusätzliche Wärmebehandlung sind die mechanischen Eigenschaften somit wesentlich vorteilhafter.

7.7 Demonstratorbauteil

Um neben den ebenen Plattengeometrien der bisherigen Versuche auch eine gewisse geometrische Varianz zu demonstrieren, wurde abschließend der Werkzeugeinsatz variiert. Wie schematisch in **Bild 45a** dargestellt, sollte ein wellenartig verjüngendes Bauteil hergestellt werden. Hierfür wurde in die Kavität, wie in **Bild 45b** dargestellt, ein zusätzlicher Werkzeugeinsatz eingebracht. Auf dieses wurde im Hybridprozess das bereits in **Bild 22b** dargestellte Schaltbild appliziert und auf das Kunststoffbauteil übertragen.

a)



b)

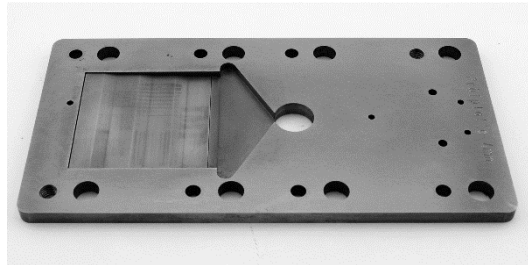


Bild 45: Geometrische Randbedingungen des Demonstratorbauteils: (a) Schematische Darstellung, (b) Werkzeugeinsatz für die Spritzgussmaschine.

Wie in Bild 46 dargestellt, wurde das gefertigte Bauteil anschließend mittels eines Silberleitlacks an eine 12 V Batterie ankontaktiert, um die Funktionalität einer LED unter der Betriebsspannung von 3 V zu demonstrieren. Hiermit konnte gezeigt werden, dass mittels der Prozessroute hergestellte kleinere Schaltströme realisiert werden können und die applizierten Schaltbilder in der Praxis eingesetzt werden können.

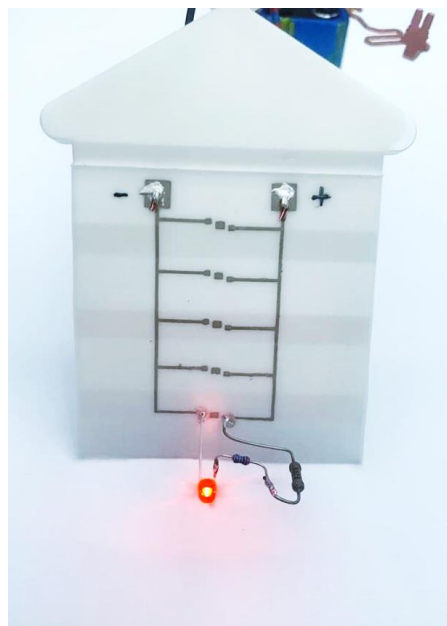


Bild 46: Mit einer LED versehenes Demonstratorbauteil.

8 Fazit

Im Rahmen des Projektes konnte erfolgreich eine neue Prozessroute zur effizienten Funktionalisierung von Kunststoffbauteilen mit elektrischen Schaltungen unter Verzicht auf Palladium entwickelt werden. Dies umfasst sowohl die Bereitstellung der hierfür notwendige Anlagentechnik in Form einer Tampondruckanlage die sich mit einer Spritzgussmaschine kombinieren lässt, als auch die Entwicklung der entsprechenden Prozessführung. Aufgrund der schwierigen Begleitumstände (Corona-Krise, Lieferengpässe elektronischer Bauteile) stellte die Projektarbeit eine Herausforderung dar, sodass einige ursprünglich anders geplante Arbeiten angepasst werden mussten. Dies ermöglichte es, das anvisierte, technisch anspruchsvolle, Projektziel dennoch zu erreichen.

Es hat sich hierbei gezeigt, dass die neue Prozessroute hinsichtlich der zu verarbeitenden Kunststoffe nur geringfügige Einschränkungen hat, sodass sich die Ergebnisse zukünftig auch auf weitere Substratwerkstoffe übertragen lassen sollten. Bei den im Rahmen des Projektes untersuchten elektrisch leitfähigen Druckstoffe konnten die besten Ergebnisse mit den silberbasierten Druckstoffsystemen erzielt werden. Unter ökonomischen Aspekten wären hierbei kupferbasierte Systeme klar zu präferieren. Zwar konnte die prinzipielle Machbarkeit mit derartigen Systemen aufgezeigt werden, eine notwendige Reproduzierbarkeit für den industriellen Maßstab war jedoch (noch) nicht gegeben. Derartige Druckstoffsysteme sind kommerziell bisher allerdings noch kaum erhältlich, da sich der entsprechende Markt momentan erst entwickelt. Durch zukünftige Weiterentwicklungen der kupferbasierten Druckstoffsysteme ist zu erwarten, dass derartige Systeme ebenfalls mit der neu entwickelten Prozessroute verarbeitbar werden.

Die stichprobenartig erfassten Eigenschaften (elektrisch, mechanisch) zeigen, dass die mit der neuen Prozessroute applizierten Leiterbahnen jenen, welche nachträglich durch Drucktechnologien aufgebracht wurden, überlegen sind. Allerdings sind zukünftig weiterführende Untersuchungen (z.B. Temperaturwechselschocks) sinnvoll. Weiterhin konnte die Öffentlichkeitsarbeit aufgrund der genannten Herausforderungen noch nicht wie geplant durchgeführt werden. Dies soll nach Abschluss des Berichtszeitraumes nachgeholt werden, indem die Ergebnisse des Projektes sowohl in nationaler und internationaler Fachliteratur als auch zur Technomer-Fachtagung der TU Chemnitz präsentiert werden.

9 Literaturverzeichnis

- [Eye08] P., Eyerer; P., Elsner; T., Hirth: *Polymer Engineering – Technologien und Praxis*. Springer, Berlin Heidelberg, 2008.
- [Fra13] Franke, J.: *Räumliche elektronische Baugruppen (3D-MID) - Werkstoffe, Herstellung, Montage und Anwendungen für spritzgegossene Schaltungsträger*. Carl Hanser Verlag, 2013.
- [NH00] Bildliche Darstellung 3D-MID, N&H Technology GmbH. <https://www.nh-technology.de/tag/3d-mid> , 15.11.2019.