



Universität der Bundeswehr München  
Institut für **Werkstoffkunde**



**Wehrwissenschaftliches Institut für  
Werk- und Betriebsstoffe (WIWeB)**

# **Nachbehandlung von additiv gefertigten elektrisch leitfähigen Strukturen mit Silber-Nanopartikeln**

Masterarbeit

von

Lorenz Eckle, Matr.Nr.: 1162565

UNIVERSITÄT DER BUNDESWEHR MÜNCHEN

FAKULTÄT FÜR LUFT- UND RAUMFAHRTTECHNIK

INSTITUT FÜR WERKSTOFFKUNDE

Betreuer:

Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Eric Jäggle

PD Dr.-Ing. habil. Jens Holtmannspötter

Dipl.-Ing. Tobias Hehn

Neubiberg, den 14. September 2020



## AUFGABENSTELLUNG

Die Erforschung der Möglichkeiten additiver Fertigungsverfahren für die Bundeswehr am Wehrwissenschaftlichen Institut für Werk- und Betriebsstoffe (WIWeB) in Erding umfasst u.a. die Forschung im Bereich der additiv gefertigten elektrisch leitfähigen Strukturen.

Im Rahmen dieser Arbeit soll ein modernes Multijet-Verfahren untersucht werden, das mit einer Suspension aus Silber-Nanopartikel eine elektrisch leitfähige Struktur erstellt. Die leitfähige Struktur wird anschließend mit Infrarotstrahlung und einem Wärmeofen nachbehandelt, was zu einer Versinterung der Silber-Nanopartikel führt. Ziel der Arbeit ist es, das Verhalten der Suspension bzw. der Struktur aus Silbernanopartikeln unter Wärmeinwirkung zu untersuchen und den Nachbehandlungsprozess zu optimieren.

Die Aufgabenstellung beinhaltet im Einzelnen:

- Einarbeitung/kleine Literaturrecherche zum Stand der Technik im Bereich additiv gefertigter leitfähiger Strukturen
- Charakterisierung der Suspension aus Silbernanopartikeln mittels IR, XPS, REM und weiterer Analyseverfahren
- Thermoanalytische Untersuchungen der Suspension aus Silbernanopartikeln
- Druck von geeigneten Probekörpern (in Kooperation mit der Fa. Hensoldt)
- Thermische Nachbehandlung von Drucken
- Rasterelektronenmikroskopische Betrachtung der gedruckten und nachbehandelten Proben
- Elektrische Charakterisierung der Proben
- Auswertung, Diskussion und Dokumentation der Ergebnisse



## ERKLÄRUNG

Ich versichere, dass ich diese Masterarbeit ohne fremde Hilfe selbständig verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Wörtlich oder dem Sinn nach aus anderen Werken entnommene Stellen sind unter Angabe der Quellen kenntlich gemacht.

Weiterhin versichere ich, dass diese Arbeit weder bei einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt noch veröffentlicht wurde.

.....

Datum      Unterschrift



# INHALTSVERZEICHNIS

Aufgabenstellung .....	i
Abkürzungsverzeichnis.....	vii
1 Einleitung .....	1
2 Grundlagen und Definitionen.....	3
2.1 Additive Fertigung.....	3
2.1.1 Additive Fertigungsverfahren .....	5
2.1.2 Additive Fertigung leitfähiger Strukturen .....	9
2.2 Sintern.....	10
2.2.1 Atomare Vorgänge im Sinterprozess .....	11
2.2.2 Sinterung von Nanopartikeln .....	13
2.2.3 Nachbehandlungsverfahren .....	14
3 Methodik und Methoden .....	19
3.1 Charakterisierung der Suspension .....	19
3.1.1 Raster-Elektronenmikroskop – REM .....	19
3.1.2 Dynamische Differenzkalorimetrie – DSC .....	21
3.1.3 Thermogravimetrische Messung – TGA.....	23
3.1.4 Kristallstrukturanalyse – XRD .....	24
3.1.5 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie – FTIR .....	24
3.1.6 Massenspektroskopie – MS.....	27
3.1.7 Widerstandsänderung bei thermischer Behandlung .....	28
3.2 Untersuchung der Teststrukturen.....	30
3.2.1 Design der Teststruktur .....	30
3.2.2 Herstellung der Teststrukturen .....	32
3.2.3 Sinterung der Teststrukturen .....	35
3.2.4 Mechanische Belastbarkeit.....	36
4 Ergebnisse und Auswertung.....	39
4.1 Charakterisierung der Suspension .....	39
4.2 Testreihe I.....	52
4.3 Testreihe II.....	55
4.4 Mechanische Belastbarkeit .....	59

5	Diskussion .....	61
5.1	Charakterisierung der Suspension .....	61
5.2	Diskussion der Ergebnisse aus Testreihe I .....	63
5.3	Diskussion der Ergebnisse aus Testreihe II .....	63
5.4	Mechanische Belastbarkeit .....	64
6	Zusammenfassung und Ausblick .....	67
6.1	Zusammenfassung .....	67
6.2	Ausblick .....	68
7	Literaturverzeichnis .....	71



## ABKÜRZUNGSVERZEICHNUNG

ATR	Attenuated Total Reflection
CAD	Computer-Aided Design
CI	Conductive Ink
CT	Computertomographie
DI	Dielectric Ink
DIN	Deutsche Industrienorm
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EN	Europäische Norm
FLM	Fused Deposition Modeling
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
ISO	International Organization for Standardization
MS	Massenspektroskopie
REM	Rasterelektronenmikroskop
SiC	Siliciumcarbid
STL	Standard Triangulation/Tesselation Language
TGA	Thermogravimetrische Analyse
UV	Ultraviolett
XRD	X-Ray Diffraction (Kristallstrukturanalyse)



# 1 EINLEITUNG

Additive Fertigungsverfahren werden zukünftig weiter an Bedeutung für die Industrie gewinnen und sind bereits jetzt Gegenstand vieler Forschungsvorhaben. Es handelt sich dabei um zeit- und kostenschonende Verfahren, mit denen bereits seit einigen Jahren der Druck von Prototypen möglich ist. Dies ist insbesondere im Bereich der Elektronik von Bedeutung, da auch der Druck von leitfähigen Strukturen inzwischen durchgeführt werden kann. Durch die effiziente Nutzung eines solchen Verfahrens können zudem für die Zukunft wichtige Ressourcen eingespart werden.

Um die additive Fertigung von leitfähigen Strukturen effizient nutzen zu können, ist ein geringer elektrischer Widerstand derselben nötig, da dadurch bei der späteren Nutzung elektrische Energie eingespart werden kann. Oftmals sind die Fertigungssysteme jedoch noch nicht dahingehend optimiert, weshalb eine Nachbehandlung notwendig wird. Die thermische Nachbehandlung ist dabei ein praktikables und kostengünstiges Verfahren, um leitfähige Strukturen zu versintern.

Aus der Theorie des Sinterns ist bekannt, dass die Parameter Zeit und Temperatur einen Einfluss auf die Sintervorgänge haben. Daher sollen in dieser Arbeit die genannten Parameter und deren Einfluss auf additiv gefertigte leitfähige Strukturen untersucht und ausgewertet werden. Welche Auswirkungen die Auslagerungstemperatur auf das die leitfähige Struktur umgebende Substrat hat, wird in dieser Arbeit in einer untergeordneten Rolle betrachtet, da der Fokus auf den leitfähigen Strukturen liegt.

Die Arbeit untergliedert sich in einen Grundlagenteil, in dem sowohl additive Fertigungsverfahren als auch die bei thermischer Nachbehandlung ablaufenden Sinterprozesse in Kürze dargestellt werden. Daran anschließend wird in Kapitel 3 die Methodik der am Wehrwissenschaftlichen Institut für Werk- und Betriebsstoffe durchgeführten Untersuchungen an leitfähigen Strukturen erläutert. Die Ergebnisse der Untersuchungen werden in Kapitel 4 vorgestellt und anschließend diskutiert.



## 2 GRUNDLAGEN UND DEFINITIONEN

In diesem Kapitel werden zunächst die grundlegenden Mechanismen der additiven Fertigung und des Sinterns beschrieben. Daran anschließend werden die verschiedenen Nachbehandlungsverfahren vorgestellt und deren Vor- und Nachteile erläutert.

### 2.1 Additive Fertigung

Im Gegensatz zu vielen anderen Fertigungsverfahren, bei denen Material von einem Grundkörper durch beispielsweise Bohren, Fräßen und Schleifen zerspanend abgetragen wird, werden bei der additiven Fertigung dreidimensionale Körper meist durch Auftragen einzelner Schichten erstellt. Dieses Prinzip verbindet alle gängigen Mechanismen, welche heute schon angewendet werden. Wie die jeweiligen Schichten aufeinander aufgebracht werden ist jedoch sehr unterschiedlich. Die derzeit bekannteste Technik aus dem privaten Bereich nutzt erwärmten und dadurch formbaren Kunststoff, um Schicht auf Schicht einen Volumenkörper zu erzeugen.

In der additiven Fertigung wird, im Gegensatz zu der subtraktiven Fertigung, Material kontinuierlich zu dem zu fertigenden Bauteil hinzugegeben beziehungsweise aufgetragen. Die überwiegend gleichmäßig dicken aufgetragenen Schichten werden bei den unterschiedlichen Technologien in verschiedenen Verfahren miteinander verbunden. Die Kontur der einzelnen Schichten in der X-Y-Achse wird dabei deutlich durch das Verfahren bestimmt. In der Z-Achse wird die Kontur nicht direkt bestimmt - diese wird kontinuierlich durch das Auftragen der einzelnen Schichten entstehen. Durch die minimale Schichthöhe und die maximale Genauigkeit bei dem Abfahren der Kontur in der X-Y-Achse wird die maximal erreichbare Auflösung erreicht. Durch das schichtweise Auftragen des neuen Werkstoffes handelt es sich somit bei den meisten Verfahren um ein 2½-D Verfahren [1].

Die benötigten Daten für den Herstellungsprozess werden in digitaler Form bereitgestellt. In der ersten Phase ist dazu meist der Datensatz eines Volumenkörpers nötig. Dieser Datensatz kann aus verschiedenen Quellen stammen. Beispielsweise kann mittels einem CAD-Programm ein eigener Volumenkörper erzeugt werden. Eine weitere Möglichkeit an den Datensatz des gewünschten Körpers zu gelangen besteht darin, einen bereits vorhandenen Körper mittels optischer Sensoren aufzunehmen. Für diese Art der Datengenerierung ist viel Aufwand nötig, da die einzelnen Bildpunkte über mehrere Bilder hinweg zusammengerechnet werden müssen. Auch anhand von weiteren Messwerten kann ein digitaler Volumenkörper erstellt werden. In

der Medizin werden beispielsweise Daten aus CT-Aufnahmen genutzt, um einen Datensatz zu erstellen.

Sobald ein Volumenkörper vorliegt kann dieser in ein Oberflächenmodell, ein sogenanntes STL-Format (Standard Triangulation Language), überführt werden. Das Oberflächenmodell besteht aus Dreiecken, welche beliebig klein werden können, um eine Rundung anzunähern. Das Oberflächenmodell ist jedoch noch nicht für den direkten Druck geeignet und kann von der fertigen Maschine nicht gelesen werden. Es ist daher ein weiterer Schritt notwendig, um einen additiven Fertigungsprozess starten zu können. Die Überführung der Oberflächendaten in den von der Maschine lesbaren Code wird oftmals als Slicen bezeichnet. Beim Slicen berechnet die Software alle für die Fertigung notwendigen Parameter und berücksichtigt vom Nutzer eingegebene Einstellungen wie Außenwanddicke oder Muster der Füllelemente. Nach dem Slicen liegt eine Datei vor, welche alle für den Druck notwendigen Daten enthält. Dabei handelt es sich um Koordinatenpunkte, die abgefahren werden und die Extrusionsgeschwindigkeit zwischen den einzelnen Koordinaten, wenn es sich um einen Extrusionsprozess handelt. Einige Objekte können, je nach angewendetem Verfahren, nicht ohne Stützstrukturen gefertigt werden. Dies liegt daran, dass beispielsweise bei zu starken Neigungen zu wenig Auflagefläche durch die untere Schicht bereitgestellt wird, um eine Haftung der folgenden Schicht zu gewährleisten. Daher ist es notwendig bei der Konstruktion und der Ausrichtung des Körpers auf dem Druckbett bereits bei der Konstruktion zu beachten [1],[2].

Bei allen additiven Fertigungsverfahren handelt es sich um Schichtbauverfahren. Die Fertigungsverfahren lassen sich in 5 verschiedene übergreifende Funktionsprinzipien unterteilen. Dennoch bestehen alle Fertigungsverfahren grundlegend aus zwei Schritten. Als erster Schritt wird dabei das Erstellen einer Schicht angesehen. Der zweite Schritt besteht darin, die erstellte Schicht mit der Oberfläche der vorherigen Schicht zu verbinden. Bei einigen Verfahren sind die beiden Schritte nicht eindeutig voneinander trennbar, wohingegen es bei anderen Verfahren der Unterschied sehr deutlich ist. Bei dem Verbinden der Schichten kommt es somit immer zu einem sogenannten Treppenstufeneffekt. Je dünner eine aufgetragene Schicht ist, desto geringer ist auch dieser Effekt. Durch das Minimieren der Schichthöhe wird zwar der Effekt verringert, gleichzeitig erhöht sich dadurch die Produktionszeit. Die minimale Schichtdicke ist zudem für jedes Verfahren aufgrund von verschiedenen Faktoren begrenzt. Daher kann der Effekt nie ganz verhindert werden [3], [4].

### **2.1.1 Additive Fertigungsverfahren**

In dem folgenden Abschnitt wird auf die verschiedenen Funktions- beziehungsweise Wirkprinzipien der Fertigungsverfahren eingegangen. Sowohl in der Literatur als auch in der Industrie werden die Begriffe für die jeweiligen Fertigungsverfahren nicht einheitlich genutzt. Daher wird hier auf die allgemeinen Wirkprinzipien eingegangen und die jeweiligen Verfahren dazu benannt.

#### **Polymerisieren**

Dieses Fertigungsverfahren nutzt als einziges einen Grundwerkstoff, welcher sich von Beginn an in der flüssigen Phase befindet. Das Wirkprinzip beruht dabei auf der Polymerisation, wobei Monomere in Polymere überführt werden. Dabei kann der Grundwerkstoff entweder mittels eines Druckkopfes gezielt abgegeben werden oder in einem Behältnis mittels UV-Laserstrahl und einem beweglichen Spiegel selektiv ausgehärtet werden. Bei der Aushärtung durch den ablenkbaren Laserstrahl wird die Bauplattform nach einer Schicht angehoben, und damit das Bauteil aus einem Flüssigkeitsbett herausgezogen. Wird der Grundwerkstoff über einen Druckkopf abgegeben, so findet die Überführung zu einem Polymer über eine UV-Lampe statt. Diese bestrahlt Grundwerkstoff und sorgt dadurch für das Aushärten beziehungsweise die Polymerisation.

Für dieses Verfahren werden in der Regel Stützstrukturen benötigt, welche nach der Fertigung mechanisch von dem Bauteil getrennt werden müssen. Falls das Bauteil für mechanische Belastungen vorgesehen ist, wird eine Nachbehandlung durch UV-Bestrahlung durchgeführt [1].

#### **Verkleben/Verfestigen**

Der Grundwerkstoff liegt bei diesem Verfahren in Pulverform oder als Granulat vor. Aus einem Vorratsbehältnis wird unter der Verwendung einer Rolle oder eines Abziehers eine Schicht des Pulvers gleichmäßig auf der Bauplattform verteilt. Der Druckkopf ist in der X-Y-Ebene fahrbar und bringt den Klebstoff beziehungsweise das Bindemittel auf den Grundwerkstoff auf. Sobald die vorgesehene Kontur in der X-Y-Ebene mit dem Bindemittel versehen wurde, wird die Bauplattform um jene Höhe gesenkt, die zuvor in der Z-Achse eingestellt wurde. Daraufhin

wird wiederholt aus dem Vorratsbehälter Grundmaterial auf der gesamten Bauplattform verteilt. Diese Schritte werden solange wiederholt, bis der gewünschte Körper hergestellt wurde. Da der gesamte Bauraum mit dem Grundwerkstoff ausgefüllt, aber nur selektiv verbunden wird, sind keine speziellen Stützstrukturen bei diesem Verfahren nötig. Nach der Fertigstellung des Körpers kann das ungenutzte Grundmaterial entfernt und später wiederverwendet werden. Um dem Bauteil die gewünschte Festigkeit zu verleihen, wird es mit einem Epoxidharz oder einem Wachs infiltriert. Bei einem metallischen Grundwerkstoff ist eine thermische Nachbehandlung notwendig, um das Bindemittel zu entfernen und die metallischen Partikel miteinander zu verbinden [4],[1] .

### **Schmelzen und Erstarren**

Unter das Schmelzen und Erstarren fallen mehrere Verfahren. Neben dem Extrusionsverfahren gehört auch das Sinter-/Schmelzverfahren im Pulverbett und die Directed Energy Deposition zu dem übergeordneten Wirkprinzip. Wie die einzelnen Verfahren funktionieren und welche Grundwerkstoffe für diese genutzt werden ist jedoch sehr unterschiedlich. Daher werden alle drei Verfahren kurz vorgestellt.

#### **- Extrusionsverfahren:**

Der auf einer Rolle gelagerten Kunststoffstrang, auch Filament genannt, wird durch einen Extruder in den Druckkopf eingeführt. In dem Druckkopf wird der Kunststoff durch das Aufheizen in der Düse geschmolzen. Das aufgeschmolzene Material wird daraufhin in Bahnen auf der beheizten Bauplattform abgelegt und bildet so eine Schicht in der X-Y-Ebene. Die folgenden Schichten bleiben auf der vorherigen Schicht haften, da diese im aufgeschmolzenen Zustand aufgetragen werden und somit auf der darunterliegenden Schicht haften bleiben. Die beheizte Bauplattform soll hingegen ein Ablösen der untersten verhindern. Da das Bauteil bei diesem Verfahren nicht von anderen Materialien produktionsbedingt umgeben ist, sind Stützstrukturen vonnöten. Der Einsatz von mehreren Druckköpfen bietet das Erstellen eines Bauteils mit unterschiedlichen Farben oder Materialien an. Aufgrund des einfachen Aufbaus ist ein Gerät mit diesem Verfahren auch für private Nutzer kostengünstig zu erwerben.

#### **- Sinter-/Schmelzverfahren:**



Wie auch bei dem verklebenden Fertigungsverfahren liegt das Ausgangsmaterial in einem Vorratsbehälter vor. Von dort aus wird das Material in das Pulverbett transportiert. Bei dem Sinterverfahren wird ein Laserstrahl über eine steuerbare Spiegeleinheit so über das Kunststoffpulverbett geführt, dass das Pulver nicht über die Schmelztemperatur erhitzt wird. Es wird daher von einem Anschmelzen des Pulvers gesprochen. Der Unterschied zwischen dem Sinterverfahren und dem Schmelzverfahren liegt an der Temperatur, um die das Pulver beaufschlagt wird. Bei dem Schmelzverfahren handelt es sich um einen metallischen Werkstoff, bei dem die Schmelztemperatur kurzzeitig überschritten, wodurch sich das Pulver besser zu einem Körper verbinden kann, weshalb dieser eine höhere Dichte aufweist. Nachdem durch den Laserstrahl die Kontur in der X-Y-Ebene abgefahren wurde, wird die Bauplattform um eine Schichthöhe abgelassen woraufhin neues Pulver aus dem Vorratsbehälter automatisch auf die gesamte Schicht aufgetragen wird. Statt einen Laser als energieeintragendes Element zu nutzen, können ein Elektronenstrahl oder ein Infrarotstrahler als Energiequelle genutzt werden. Der Elektronenstrahl eignet sich dabei für ein schmelzendes Verfahren wohingegen ein Infrarotstrahler für ein sinterndes Verfahren genutzt wird.

Der Vorteil des Verfahrens besteht darin, dass einige Werkstoffe verwendet werden können. Auch eine Mischung von Werkstoffen kann bei diesem Verfahren eingesetzt werden, wobei solche Druckersysteme nicht weit verbreitet sind. Bauteile aus metallischen Werkstoffen weisen eine hohe Qualität auf und können unmittelbar nach dem Druckprozess verwendet werden. Bei der Verwendung von Pulvern auf Kunststoffbasis werden keine Stützstrukturen benötigt, da das umgebende Pulver das Bauteil ausreichend stützen kann.

- Directed Energy Deposition:

Dieses Verfahren unterscheidet sich dahingehend von zuvor genanntem Verfahren, dass kein Pulverbett mehr benötigt wird und das Pulver direkt von dem Vorratsbehälter oberhalb des Bauteils mit dem Laser in Kontakt kommt und somit aufgeschmolzen auf die bestehende Struktur trifft. Das Pulver kann dabei koaxial oder auch außeraxial eingebracht werden. Neben dem Pulver wird außerdem ein Schutzgas zugeführt, um eine Oxidation und unerwünschte Einschlüsse in der Struktur zu vermeiden.

Bei diesem Verfahren ist es möglich den Brennkopf frei im Raum zu bewegen. Da ein Bauteil, im Gegensatz zu anderen Verfahren, nicht Schicht für Schicht gefertigt werden

muss, bestehen mehrere Möglichkeiten das Bauteil zu fertigen. Wenn zusätzlich die Bauplattform in verschiedene Richtungen geschwenkt werden kann, wird keine zusätzliche stützende Struktur benötigt.

Die Güte der Oberfläche ist für manche späteren Verwendungen des Bauteils nicht ausreichend hoch. Aus diesem Grund gibt es Direct Energy Deposition-Anlagen mit einer bereits eingebauten CNC-Fräse. Da es sich bei dem Fräsen um einen abtragenden Prozess handelt, wird dieses Verfahren dann als Hybridmaschine angesehen [5],[1].

### **Deformation**

Unter dieses Wirkprinzip fällt das Kaltspritzen. Hierbei wird Pulver gemischt mit einem Trägergas mittels einer Lavaldüse beschleunigt. Die Partikel erreichen dabei eine sehr hohe Geschwindigkeit und sorgen somit für hohe Drücke und Temperaturen. Bei dem Auftreffen auf das Substrat verformen sich die Partikel und verbinden sich aufgrund der hohen Temperatur und des hohen Druckes mit dem Substrat. Da sich die Partikel bei diesem Verfahren mit dem genannten Wirkprinzip verformen können müssen, bestehen die Werkstoffe meist aus duktilen metallischen Materialien. Da die Genauigkeit der Oberfläche für manche Anforderungen nicht ausreichend hoch ist, werden oftmals subtraktive Nachbearbeitungsverfahren benötigt. Weiterhin können keine hochkomplexen Formen aufgrund des begrenzten Spritzwinkels realisiert werden [4].

### **Fügen und Ausschneiden**

Statt einem Pulverbett wird bei diesem Verfahren ein System verwendet, bei dem der Grundwerkstoff nicht in Pulverform, sondern als Platte, Folie oder Rolle vorliegt. Je nach Werkstoff unterscheidet sich der Prozess des Fügens. Dennoch kann der Fügeprozess bereits vor dem Entfernen des nicht gewünschten Materials ablaufen. Daraufhin wird der Werkstoff mit einem Laserstrahl geschnitten, welcher durch ein bewegliches Spiegelement über den Werkstoff geführt wird. Sobald die gesamte Kontur durch den Laserstrahl abgefahren und somit geschnitten wurde, wird die Bauplattform um die Schichthöhe abgesenkt und das verbleibende Material von der Plattform entfernt. Da durch dieses Verfahren starke Unterschiede in der Struktur vorherrschen, sind die Eigenschaften des Bauteils gegebenenfalls nicht homogen.

Bei der Betrachtung des Verfahrens fällt auf, dass durch das Ausschneiden bzw. Lasern der Kontur kein reines additives Fertigungsverfahren vorliegt. Dieser Beitrag wird als subtraktiver Prozess angesehen weshalb das gesamte Verfahren auch als hybrides Verfahren bezeichnet werden kann [1], [4].

### **2.1.2 Additive Fertigung leitfähiger Strukturen**

Der Druck von elektrisch leitfähigen Strukturen wird mit verschiedenen Ansätzen verfolgt. Es sind dabei jedoch nicht alle der zuvor beschriebenen Fertigungsverfahren für die Fertigung leitfähiger Strukturen sinnvoll einsetzbar. In diesem Kapitelabschnitt werden zwei Verfahren in Bezug auf die Fertigung leitfähiger Strukturen beschrieben.

#### **Schmelzen und Erstarren**

Bei diesem Wirkprinzip werden derzeit bereits zweierlei unterschiedliche Ansätze verfolgt. Zum einen wird mit der Methode des selektiven Laser-Sinterns gearbeitet, zum anderen werden im Bereich des Fused-Layer-Modelling unterschiedliche Untersuchungen durchgeführt. Bei der erstgenannten Methode ist es nicht möglich verschiedene Materialien in einem Verfahren zu verarbeiten, da dieses vollautomatisch die Bauplatzform nach dem Absenken mit neuem Pulver befüllt. Es besteht die Möglichkeit ein weiteres System in das bestehende Verfahren zu integrieren, welches nach dem jeweiligen Sinterprozess nach Abschluss einer Ebene einen leitfähigen Werkstoff auf die Oberfläche aufbringt. Nach dem Auftragen des leitfähigen Werkstoffes wird anschließend wieder der nichtleitende Grundwerkstoff durch das selektive Laser-Sintern aufgetragen, was dazu führt, dass die leitfähige Struktur vollkommen umschlossen werden kann.

Das Fused-Layer-Modelling (FLM) hingegen kann mit verschiedenen Druckköpfen betrieben werden. Somit ist es möglich den Grundkörper mit dielektrischem, stabilem Material zu drucken, um daraufhin mit dem in dem zweiten Druckkopf befindlichen leitfähigen Material Strukturen aufzudrucken. Da bei diesem Verfahren eine eher ungleichmäßige Oberflächenbeschaffenheit vorliegt, muss mit einer Mindestmenge an leitfähigem Material gearbeitet werden, damit es zu keinerlei Unterbrechungen in der Struktur kommt. Das leitfähige Material muss dabei in flüssiger Form vorliegen und kann, ähnlich wie bei einem

Tintenstrahldruck, auf die bereits gedruckte Struktur aufgetragen werden. Auch die Verwendung von festen Kunststoffen als Ausgangsmaterial ist möglich. Dazu werden dem Filament verschiedene Additive zugesetzt, um es elektrisch leitfähig zu machen. Der Nachteil dabei liegt in der schlechten Leitfähigkeit eines solchen Materials im Gegensatz zu flüssig aufgetragenen leitfähigen Suspensionen [6], [4].

## **Polymerisieren**

Bei einem polymerisierenden Fertigungsverfahren liegt das dielektrische Material flüssig in einer Tintenkartusche vor. Ähnlich wie bei einem FLM-Verfahren kann auch hier ein zweiter Druckkopf verwendet werden, um leitfähiges Material in das entstehende Bauteil zu integrieren. Der Ablauf des Druckprozesses unterscheidet sich für das dielektrische Material nicht von dem Prozess ohne die Integration von leitfähigen Strukturen. Nach dem Auftragen des Werkstoffes wird mittels einer UV-Lampe für die Aushärtung des Materials gesorgt. Bei der Integration der leitfähigen Strukturen wird hingegen nach dem genannten Schritt die leitfähige Suspension aufgetragen und bei einer geringen Geschwindigkeit unter einer Infrarotlampe hindurchgeführt. Durch die damit zugeführte Energie wird das Lösemittel der Suspension verdampft, sodass die Nanopartikel ohne das Lösemittel auf der dielektrischen Struktur vorliegen und eine erste Versinterung stattfinden kann [7], [4].

Für die Industrie und die Herstellung größerer Stückzahlen sind Druckersysteme notwendig, die in der Lage sind, sowohl elektrisch leitfähige als auch nicht leitfähige Materialien zu drucken.

## **2.2 Sintern**

Sintern gehört zu den Formgebenden- und Wärmebehandlungsverfahren. Während des Verfahrens kommt es zu dem Übergang von einem losen Pulverhaufwerk zu einem festen Körper. Der entstandene Körper unterscheidet sich jedoch von einem Körper, welcher bei einem Gussverfahren gefertigt wird. Im Gegensatz zum Gießen wird die Prozesstemperatur des Sinterns die Schmelztemperatur des Werkstoffes nicht erreichen, wenn es sich um einen Sinterprozess in der Feststoffphase handelt [8].

Die Dichte einer Schüttung metallischen Teilchen entspricht nicht der Dichte des Vollmaterials, da zwischen dem Pulver Hohlräume vorliegen. Diese freien Stellen liegen auch nach dem Sintervorgang vor und werden dann als Poren bezeichnet. Bei dem Sintervorgang werden die zunächst freien Porenräume durch Materialumlagerung teilweise ausgefüllt. Dieser Vorgang läuft aufgrund der Reduzierung der Oberflächenenergie ab. Zu Beginn des Sinterprozesses wird von einer hohen Oberflächenenergie ausgegangen, da das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen bei den einzelnen Metallkörnern in Pulverhaufwerk groß ist [8], [9].

### 2.2.1 Atomare Vorgänge im Sinterprozess

Bei dem Sinterprozess handelt es sich um einen durchgehend kinetischen Prozess. Die Reduktion der Oberfläche führt zu Schwindung und somit zu der Verdichtung des versinterten Körpers, ohne dass dabei zusätzlich Druck ausgeübt werden muss. Es wurde jedoch nachgewiesen, dass eine Pressung vor Beginn des Sintervorgangs zu mehr Kontaktpunkten der verschiedenen Nanopartikeln führt und dies wiederum einen Einfluss auf die spätere Dichte des Materials hat, da sich die Diffusionswege verkürzen [10], [11]. Da es außer der Umlagerung des Materials von der Oberfläche weitere Materialtransportmechanismen gibt, kann eine genaue Starttemperatur für den Sinterprozess nicht angegeben werden [12].

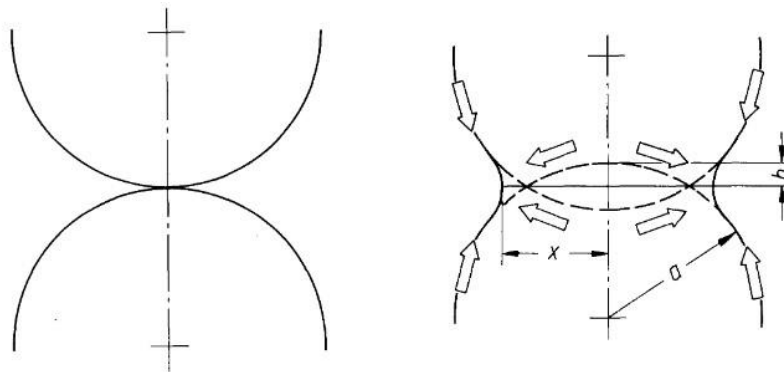


Abbildung 1: Idealisertes Zwei-Teilchen-Modell aus [13]

In der obigen Abbildung 1 ist das Zwei-Teilchen-Modell abgebildet. Auf der linken Seite der Abbildung sind idealisiert zwei sphärisch-förmige Körper abgebildet, welche sich an nur einer kleinen Stelle direkt berühren. Mittels der Oberflächendiffusion bildet sich ein sogenannter Sinterhals aus, dessen Radius in der Abbildung mit der Variablen  $x$  benannt ist. Die Variable  $a$  beschreibt den Ausgangsradius des Teilchens und  $h$  die Verschiebung des äußersten Rands

gegen die Ausgangslage. Bei der Oberflächendiffusion wird Material aus bestehenden Bindungen an der Oberfläche abgelöst und mittels Diffusion an eine energetisch schwächer/stärkere Stelle transportiert. Neben der Oberflächendiffusion sind sowohl die Grenzflächen- als auch die Volumendiffusion von Bedeutung bei einem Sinterprozess. Im Gegensatz zu der Oberflächendiffusion, welche einen schwindungsfreien Transport darstellt, verlagern sich bei der Volumendiffusion Leerstellen im Kristallinneren. Auch diese Art der Diffusion ist von der eingebrachten thermischen Energie abhängig. Die Korngrenzen- und Grenzflächendiffusion ist ein weiterer Mechanismus für den Materialtransport. Dabei stellt die Korngrenze den Diffusionspfad der Atome dar. Auch hier bewegen sich die Atome in Richtung des Sinterhalses. Die Verdampfung und Wiederkondensation als auch das Viskose/plastische Fließen sind als Materialtransportmechanismen bekannt. Diese spielen jedoch laut der Literatur nur bei dem Beginn des Prozesses von Bedeutung [8]. Von Bedeutung scheint auch das umgebende Medium bei einem Sintervorgang von Silber zu sein. Wird das Silber in einer Inertgas gespülten Umgebung gesintert, so läuft dieser Prozess langsamer ab als ein Prozess, welcher in der Anwesenheit von Sauerstoff abläuft [14].

Beim Sintern mit einer flüssigen Phase handelt es sich meist um Mehrstoffsysteme mit anorganisch, nichtmetallischen Systemen. Die dabei auftretende flüssige Phase entsteht dadurch, dass bei einer der Komponenten die Schmelztemperatur überschritten wird [15].

Der Übergang zum festen Körper ist ein Ablauf verschiedener Prozesse, welche sich zeitlich überlagern. Daher ist es unter realen Bedingungen auch sehr schwierig die einzelnen Prozesse zu trennen und deren Anteile exakt zu bestimmen. Auch wenn die Trennung der einzelnen Prozesse nicht möglich ist, so kann dennoch gesagt werden, dass die Pulverpartikel im Anfangszustand eine höhere freie Energie haben als im Endzustand. Zu Beginn liegt der Ausgangsstoff in Pulverform vor. Dies bedeutet, insbesondere bei Nanopartikeln, dass das Volumen sehr klein und die Oberfläche verhältnismäßig groß ist. Durch die zugeführte Wärmeenergie kommt es zum Verfestigen der Struktur, da es zu einer Diffusion, also zum Platzwechsel einzelner Atome, kommt. Die Porosität verringert sich durch den Druck und die Wärme, welche das Pulver sozusagen zusammenbackt [15], [16].

Nicht bei allen Sintervorgängen müssen hoher Druck oder Wärmeenergie zugeführt werden. Das in dieser Arbeit genutzte Verfahren läuft zwar bei zugeführter Wärme aber ohne zusätzlichen eingebrachten Druck ab.

Nach dem eigentlichen Sintervorgang können verschiedene Nachbehandlungsmethoden angewendet werden, um gewünschte Eigenschaften bei dem Bauteil zu erzielen. Dabei geht es beispielsweise um eine gezielte Oberflächenbehandlung oder die Kalibrierung des Werkstücks. Die thermische Nachbehandlung kann genutzt werden, um die elektrische Leitfähigkeit oder die mechanischen Eigenschaften zu beeinflussen [16], [17].

### **2.2.2 Sinterung von Nanopartikeln**

Grundlegend ist das Sintern von Nanopartikeln gleich dem Sintern von größeren Partikeln. Durch das größere Verhältnis von Oberfläche zu Volumen steht jedoch mehr Oberflächenenergie zur Verfügung. Dadurch sinkt die Temperatur, bei der ein sinkender elektrischer Widerstand gemessen werden kann. In weiteren Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass ab einem Durchmesser von weniger als 40 nm der Schmelzpunkt der Nanopartikel sinkt. Sehr deutlich wird die Abnahme jedoch erst ab einem Durchmesser von 20 nm. Da sich die Sintertemperatur linear zur Schmelztemperatur verhält, sinkt diese gleichermaßen. Dadurch konnten in verschiedenen Untersuchungen bereits Silbernanopartikel bei einer Temperatur von 150 °C versintert werden. Der dabei erreichte spezifische elektrische Widerstand wies den 2-3-fachen Wert von Bulk-Material auf [18]–[20]. In weiteren Arbeiten wurde nachgewiesen, dass die Kohäsionsenergie mit der Abnahme des Durchmessers der Nanopartikel sinkt. Ab einem Durchmesser von circa 100 nm und darüber entspricht die Kohäsionsenergie annähernd dem Wert von Bulk-Material. Darunter sinkt die Energie, was gleichzeitig bedeutet, dass die metallische Bindung schwächer geworden ist, womit einhergeht, dass die Schmelztemperatur sinkt [21]. Demgegenüber steht, dass die meisten Untersuchungen an getrocknetem Pulver durchgeführt wurden. Dies ist an sich nicht falsch, da die ablaufenden Prozesse nach dem Abdampfen des Lösemittels nahezu identisch sind. Ein wesentlicher Unterschied besteht jedoch darin, dass die funktionale Suspension neben dem Lösemittel auch noch Stabilisatoren enthält. Diese sollen einerseits die Agglomeration in der ungedruckten Suspension und gleichzeitig die Sedimentation verhindern. Die Stabilisatoren werden als Beschichtung auf die Nanopartikel aufgebracht und blockieren somit die Versinterung zu einem gewissen Teil. Häufig wird dabei PVP oder PAA verwendet [22], [23].

Wird bei dem Sinterverfahren zusätzlich äußerer Druck aufgebracht, so steigt die Verdichtung bei Nanopartikeln im einstelligen nm Bereich an. Wird dieses Verfahren bei Nanopartikeln mit einem durchschnittlichen Durchmesser im Bereich von 500 nm durchgeführt, ist bei der

Verdichtung jedoch nur eine Verbesserung um rund 10 % zu verzeichnen [24]. Die Verdichtung ist ohne das zusätzliche Aufbringen von äußerem Druck von Poren und der Agglomeration der Partikel abhängig. Gerade bei Nanopartikeln mit geringem Durchmesser spielen die zuvor genannten Einflüsse eine nennenswerte Rolle. Die Nanopartikel bilden Agglomerate da die Reaktivität der Oberfläche höher ist als bei Partikeln mit größerem Durchmesser. Diese Agglomerate werden nur durch schwache Bindungskräfte aneinandergehalten, was jedoch ausreicht, um zusammenhängende Körper zu bilden. Innerhalb dieser Agglomerate befinden sich Poren, da die Nanopartikel nie ideal zueinander passen oder bei einer sphärischen Form immer freie Stellen bestehen bleiben. Die Agglomerate bilden daraufhin wieder Verbindungen zu weiteren Agglomeraten aus. Somit kommt es zu Poren, welche durch schon bestehende Agglomerate umschlossen werden. Diese Poren werden auch als interpartikuläre Poren bezeichnet und haben ein größeres Volumen als jene Poren, die sich innerhalb eines einzelnen Agglomerates befinden. Jene Poren werden auch als intrapartikuläre Poren bezeichnet. Um diese Porenarten beschreiben zu können wird das Bi-Poren-Modell angewendet. Bei dem Zusammenschluss mehrerer Agglomerate ist ein Anstieg der Sintertemperatur beobachtbar, was auf die Verringerung der größeren interpartikulären Poren zurückzuführen ist [12].

In weiteren Untersuchungen wurde experimentell gezeigt, dass Silberpartikel mit einem Durchmesser im einstelligen  $\mu\text{m}$  Bereich eine bedeutend höhere Sintertemperatur aufweisen, was auch der Theorie der zuvor genannten Untersuchungen entspricht [21].

Neben dem genannten Einfluss der Partikelgröße konnte nachgewiesen werden, dass auch die Form der Partikel anteilig an dem Ergebnis beteiligt sind. Polyedrische Partikel können laut Untersuchungen einen positiven Einfluss auf das Ergebnis haben [23], [25].

### **2.2.3 Nachbehandlungsverfahren**

Oftmals kann bei der additiven Fertigung von leitfähigen Strukturen noch nicht die gewünschte elektrische Leitfähigkeit erreicht werden. Daher ist es notwendig, in einem an die Fertigung anschließenden Prozessschritt eine Nachbehandlung durchzuführen. Dabei gibt es verschiedene Ansätze, welche bereits bei unterschiedlichen Aspekten untersucht wurden. In diesem Unterkapitel werden die bekanntesten Nachbehandlungsmethoden vorgestellt und auf deren Vor- und Nachteile eingegangen.



### **Thermische Nachbehandlung**

Die thermische Nachbehandlung wird als reproduzierbares Nachbehandlungsverfahren angesehen und zeichnet sich dadurch aus, dass die gesamte Struktur, also leitfähiges als auch dielektrisches Material, der hohen Temperatur direkt ausgesetzt werden. Durch die Zufuhr der thermischen Energie soll die Sinterung des leitfähigen Materials angeregt werden. Die Parameter Zeit und Temperatur spielen eine große Rolle. Auf sie kann ohne großen Aufwand direkter Einfluss genommen werden. Auch die Aufheizrate spielt eine Rolle, wobei es sich schwierig gestaltet diese zu kontrollieren und gegebenenfalls anzupassen. Des Weiteren können mit dieser Methode auch komplexe Strukturen nachbehandelt werden, welche technisch beispielsweise mit einem Laser nicht möglich wären, da die Bauform des gefertigten Stückes es im Nachhinein nicht zulässt. Zusätzlich kann die Ofenkammer, je nach Bauform, mit Inertgasen geflutet werden [14], [26].

Im Vergleich zu anderen Nachbehandlungsverfahren ist die Dauer bei diesem Nachbehandlungsverfahren sehr hoch. Durch die direkte Einwirkung der thermischen Energie auf das gesamte Bauteil kann es dazu kommen, dass das Substrat den Temperaturen teilweise nicht standhält und es daher zu einer Schädigung der Struktur kommt oder Eigenschaften wie Elastizität vermindert werden [27], [28], [29].

### **Induktive Nachbehandlung**

Bei diesem Verfahren handelt es sich um ein kontaktloses-, selektives Nachbehandlungsverfahren. Mittels eines elektromagnetischen Wechselfeldes heizt sich im inneren der gesamten Struktur nur die leitfähige Struktur auf, weshalb es auch als effizienter betitelt wird. Bei der nachträglichen Untersuchung mittels REM wurde festgestellt, dass eine thermisch nachbehandelte Struktur (bei 200 °C für 240 min) einen weitaus geringeren Kornwachstum aufwies als jene Struktur, die mittels Induktion nachbehandelt wurde. Wie bereits im Kapitel 2.2 erläutert wurde, spricht dies für einen geringeren Sinterungsgrad [30], [31].

### **Elektrische Nachbehandlung**

Für die elektrische Sinterung ist es notwendig, dass bereits vor der Nachbehandlung ein geschlossener Stromkreis vorliegt, sobald die Enden der leitfähigen Struktur kontaktiert werden. Dieser Stromkreis wird daraufhin mit Gleichspannung beaufschlagt wodurch sich eine intrinsische Erwärmung einstellt. Die Versinterung wird daraufhin durch die Erwärmung vorangetrieben. Gerade zu Beginn des Sinterprozesses sind die lokalen Leiterbahnquerschnitte klein, da sich zuerst Sinterhalse ausbilden müssen. Dies führt zu einer punktuellen Erhöhung der Temperatur. Auch dieses Nachbehandlungsverfahren ist als selektiv zu Betrachten. Mit sinkendem Widerstand erhöht sich der Stromfluss in der Struktur womit auch die Leistung steigt. Ab einer zu hohen Leistung kann es daher dazu kommen, dass sich die gesamte leitfähige Struktur derart erhitzt, dass es zu Schäden an dem Substrat kommt. In der Ausführung dieser Methode ist daher darauf zu achten, dass die maximale Stromstärke durch beispielsweise einen Vorwiderstand reguliert werden kann. Im Gegensatz zu der thermischen Nachbehandlung werden die minimalen Widerstandswerte bereits nach wenigen Sekunden erreicht. Es wurde außerdem bei in-situ Beobachtungen eine Verkohlung des Lösemittels detektiert, welche bereits vor der Sinterung stattfand. Dies führte zu einem Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit[14].

### **Lasernachbehandlung**

Auch mittels Laser ist eine Nachbehandlung der leitfähigen Strukturen möglich. Hierbei wird der Laserstrahl meist automatisiert über die leitfähige Struktur geführt, weshalb es sich auch hierbei um ein selektives Verfahren handelt. Aufgrund der geringen Aufheizung des Substrates können auch temperaturempfindlichere Polymersubstrate eingesetzt werden [14], [32].

Der Laserstrahl ist in seiner Energieverteilung nicht gleichmäßig, sondern entspricht der Gauss'schen Normalverteilung. Daher wird jene Struktur, welche vom Zentrum des Laserstrahles nachbehandelt wird, einer höheren Energie unterworfen als jene Teile der leitfähigen Struktur, die sich am Rand befindet. Für die Nachbehandlung ist es bei diesem Verfahren wichtig, dass das Lösemittel bereits vor der Lasersinterung verdampft wurde. Sollten sich noch Lösemittel oder organische Zusätze in der zu sinternden Struktur befinden, ist die Laserabsorption behindert. Darüber hinaus kann es dazu kommen, dass nur die oberste Schicht gesintert wird und sich darunter noch Lösemittel in der flüssigen Phase befindet. Dieser Effekt wird als Skinning bezeichnet und wurde bereits untersucht [22]. Bei dem Verdampfen dieses gegebenenfalls eingeschlossenen Lösemittels kann es zu Rissen in der Struktur kommen. Das Verdampfen des Lösemittels kann beispielsweise über eine höhere Temperatur des Druckbettes

erreicht werden. Auch die Verfahrensgeschwindigkeit des Lasers muss mit der Pulsfrequenz abgestimmt sein. Ein schlecht aufeinander abgestimmtes Verfahren kann bei der leitfähigen Struktur dazu führen, dass die Sinterung entlang der Struktur nicht kontinuierlich verläuft und somit einen negativen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit hat. Laut Literatur konnten schon Nachbehandlungsergebnisse erreicht werden, die bisher mit der thermischen Nachbehandlung erreicht wurden. Statt der bei der thermischen Nachbehandlung benötigten 60 Minuten konnte die Nachbehandlung mittels Laser mit einer Verfahrensgeschwindigkeit von 100 mm/s erreicht werden, was bei kleinen Werkstücken eine Zeiteinsparung bedeuten könnte [31], [33].

### **Nachbehandlung mittels Mikrowellen**

Die Nachbehandlung durch Mikrowellenstrahlung ist bereits mehrfach untersucht worden. Die Vorteile dieses Verfahrens liegen darin, dass es schnell und einfach in der Nachbehandlung ist. Wenn das Substrat für die Mikrowellen durchlässig ist und diese nicht absorbiert, ist das Verfahren zudem selektiv, da nur die leitfähige Struktur direkte Wärmeenergie durch die intrinsische Erwärmung erfährt. Wie der exakte Wirkmechanismus funktioniert wurde bisher noch nicht in Gänze verstanden. In einer Veröffentlichung wird jedoch davon ausgegangen, dass es sich überwiegend um die Maxwell-Wagner Polarisation handelt. Durch die Erhitzung der leitfähigen Struktur wird indirekt auch das Substrat erwärmt werden. Es ist daher notwendig Vorversuche durchzuführen, um die Grenzen dieser Nachbehandlungsmethode abzustecken. Wie in einer Untersuchung gezeigt wurde, bewirkt ein langes Auslagern in der Umgebung von Mikrowellen keine Verbesserung der Leitfähigkeit, wenn das Maximum bereits erreicht wurde. Die Eindringtiefe liegt bei einer Frequenz von 2,54 GHz in einem Bereich von 1,3-1,6  $\mu\text{m}$  [34]–[36].

### **Intense Pulsed Light**

Intense Pulsed Light (IPL) ist ein weiteres Verfahren, mit dem Silbernanopartikel nachträglich gesintert werden können. Der helle Lichtblitz wird dabei von einer Xenonlampe erzeugt und strahlt elektromagnetische Wellen im Bereich von UV bis IR ab. Das Wirkprinzip ist auf den photothermischen Effekt zurückzuführen. Dieses Verfahren ist, im Gegensatz zu der thermischen Nachbehandlung, auch weniger schädlich für das Substrat, da das Wirken auf den

Bereich der leitenden Strukturen gerichtet werden kann. Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass es sich um ein schnelles Nachbehandlungsverfahren handelt, da es binnen Millisekunden abläuft.

Einige Nanopartikel absorbieren das Licht, da sie eine dunkle Färbung aufweisen. Durch diese Absorption wird Wärme generiert. Die Absorption der elektromagnetischen Strahlung erfolgt dabei im sogenannten Bereich der Oberflächenplasmaresonanz, welche zu einer effektiven Umwandlung der Strahlung in thermische Energie führt [37], [38]. Der genaue Ablauf der Oberflächenplasmaresonanz kann in den angegebenen Quellen näher betrachtet werden. An dieser Stelle sei noch festzuhalten, dass dieses Verfahren aktuell untersucht wird und auch für die Massenproduktion von gedruckter Elektronik in Betracht gezogen wird. In der Literatur werden die Ergebnisse verschieden eingestellter Parameter aufgezeigt wobei auch bei diesem Verfahren mit zu hoher Energiedichte der Skinning-Effekt eintreten kann, was tendenziell zu schlechteren Ergebnissen sowohl in der Struktur als auch in der elektrischen Leitfähigkeit führt [31], [38].

### **3 METHODIK UND METHODEN**

In diesem Kapitel werden der Aufbau und die Durchführung der Untersuchungen dargelegt. Im ersten Schritt wurde die Suspension anhand verschiedener Analyseverfahren charakterisiert. Die verwendeten Analyseverfahren werden kurz in ihrer Funktionsweise erklärt.

Im zweiten Teil dieses Kapitels wird auf das Design der Teststrukturen eingegangen und der experimentelle Verlauf beschrieben, um die Unterschiede der beiden Versuchsreihen voneinander abzugrenzen.

#### **3.1 Charakterisierung der Suspension**

Im folgenden Kapitel werden die Eigenschaften der charakterisierten Suspension dargestellt. Zu Beginn der Charakterisierung der Suspension werden die frei verfügbaren Eigenschaften aus dem Datenblatt zusammengefasst, bevor darauffolgend in den einzelnen Unterkapiteln die jeweiligen Untersuchungsmethoden kurz beschrieben und deren Funktion erklärt werden. Die Untersuchungsmethoden lassen sich verschiedenen Kategorien zuordnen.

##### **3.1.1 Raster-Elektronenmikroskop – REM**

Mit dem Raster-Elektronenmikroskop können hochauflösende Bilder von Proben eines Werkstoffes aufgenommen werden. Das bilderzeugende Medium ist indirekt ein erzeugter Elektronenstrahl, welcher präzise auf einen Punkt auf der Probe fokussiert wird. Elektronenstrahl und Probe befinden sich während des Vorgangs in einem Hochvakuum, da die Elektronen sonst an den Gasteilchen zu sehr gestreut werden würden. Für die Erzeugung des Bildes wird beim REM der Elektronenstrahl Zeile für Zeile über den ausgewählten Bereich einer Probe geführt und nicht, wie bei der digitalen Fotografie, für kurze Zeit ganzheitlich belichtet. Aus den einzelnen Detektorsignalen werden Bildpunkte erzeugt, aus welchen daraufhin ein Bild zusammengesetzt wird. Das Auslenken und die Fokussierung des Elektronenstrahles erfolgen elektromagnetisch mit Ablenkspulen. Oftmals wird beim Auslenken auch vom Rastern der Probe gesprochen. Durch das Beschießen der Probe mit dem Elektronenstrahl werden Elektronen aus der Probe emittiert. Diese emittierten Elektronen werden daraufhin von einem Detektor erfasst und auf einem Bildschirm für den Benutzer

angezeigt. Bei dem Auftreffen der Elektronen des Strahls auf der Probe kommt es zu elastischen und unelastischen Stößen, welche eine Streuung verursachen. Dadurch kommt es aufgrund der Wechselwirkungen zu Sekundär-, und Rückstreuelektronen, welche nach der Detektion für die Bilderstellung genutzt werden. Darüber hinaus wird Röntgenstrahlung freigesetzt, welche für die Analyse der chemischen Zusammensetzung der Probe genutzt werden kann. In der folgenden Abbildung 2 ist dies durch den EDX-Detektor angedeutet. Die Röntgenstrahlung entsteht, da einzelne Elektronen beim Auftreffen des Elektronenstrahls aus einer Schalen eines Atoms herausgeschlagen werden. Aus einer Äußeren Schale wird der freigewordene Platz nachbesetzt, was mit der Emission von für das Atom charakteristischer Röntgenstrahlung einhergeht. Die freigewordene Strahlung kann auf ihre Wellenlänge und Energie hin untersucht werden, woraufhin auf die chemische Zusammensetzung der Probe geschlossen werden kann.

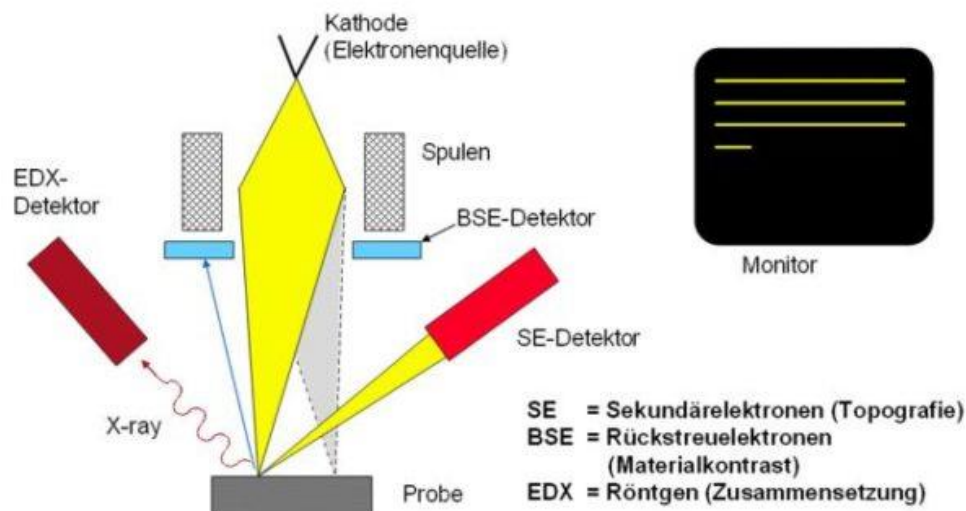


Abbildung 2: Schematischer Aufbau REM aus [39]

Sekundärelektronen werden vor allem genutzt, um die Oberflächenstruktur der Probe abzubilden. Der Kontrast der Oberflächenstruktur entsteht dabei durch die unterschiedlich starke Emission der Sekundärelektronen in Abhängigkeit zum Auftreffwinkel. Trifft der Elektronenstrahl mit einem kleineren Winkel als  $90^\circ$  zur Probe auf, werden weniger Elektronen emittiert als bei einem steileren Winkel. Daher haben Kanten und schräge Flächen eine höhere Intensität an Sekundärelektronen. Da diese sich frei im Raum verteilen und daher zum großen Teil nicht von dem Detektor erfasst würden, wird dieser mit einer sogenannten Saugspannung versehen. Die Rückstreuelektronen werden hingegen für die Visualisierung der gegebenenfalls unterschiedlichen chemischen Stoffe in einem Werkstoff genutzt. Die Intensität der

Rückstreuelektronen hängt von der Ordnungszahl des chemischen Stoffes ab. Mit höherer Ordnungszahl des Stoffes steigt die Anzahl der Rückstreuelektronen.

Damit eine Probe mit dem REM untersucht werden kann ist es notwendig, dass die Probe eine elektrische Leitfähigkeit aufweist und mit dem Probenträger verbunden ist. Da die für diese Arbeit untersuchten Strukturen für die Leitung elektrischer Signale konzipiert wurden, sind diese selbst in einem nicht versinterten Zustand ausreichend elektrisch leitend. Bei Bedarf kann eine Kontaktierung der Probe mit einer leitfähigen Suspension hilfreich sein, um einen elektrischen Kontakt zwischen Probenträger und Probe herzustellen. Bei sehr niedrigen Beschleunigungsspannungen können auch elektrisch nichtleitende Stoffe untersucht werden, da ein Gleichgewicht zwischen den eintreffenden- und den herausgeschlagenen Atomen besteht. Wird die Beschleunigungsspannung jedoch zu hoch eingestellt, so kann sich die Probe elektrisch aufladen und somit nicht mehr durch das REM untersucht werden [40], [41].

Für die vorliegende Arbeit wurde das GEMINI SEM der Firma Zeiss verwendet.

### **3.1.2 Dynamische Differenzkalorimetrie – DSC**

Das Funktionsprinzip der DSC entspricht grundlegend der einer Differenz-Thermoanalyse (DTA). Bei Letztgenannter werden in einer Probekammer, welche kontrolliert geheizt und gekühlt werden kann, zwei Tiegel positioniert. In einem der Tiegel befindet sich entweder ein bekanntes Referenzsubstrat, für welches das Verhalten bei dem zu untersuchenden Temperaturspektrum bekannt ist, oder es wird ein leerer Tiegel verwendet. In dem zweiten Tiegel befindet sich die zu untersuchende Substanz. Beide Tiegel sind mit je einem Thermoelement ausgestattet, um die Temperaturdifferenz der Tiegel präzise bestimmen zu können. Die gemessene Temperaturdifferenz wird gespeichert und später in der DTA-Kurve grafisch wiedergegeben.

Auch bei der DSC befinden sich zwei Tiegel in einem Ofen, welche symmetrisch auf einer sehr gut leitfähigen Unterlage abgestellt werden, wie es in Abbildung 3 ersichtlich ist. Unter den Tiegeln befinden sich sensible Temperatursensoren. Die Tiegel selbst bestehen meist aus Aluminium, um eine gute Wärmeleitfähigkeit zwischen Unterlage und Substrat zu erreichen. Je nach Bedarf kann der gesamte Ofenraum mit reaktionshemmenden oder -fördernden Gasen gespült werden. Im Gegensatz zur DTA werden hier jedoch die jeweiligen Energiebeträge detektiert, welche von der Substanz in einem Tiegel aufgenommen oder abgegeben werden.

Diese Aufnahme oder Abgabe wird in Folge von chemischen oder physikalischen Prozessen gemessen. Die Energiebeträge werden als Funktion über die Zeit gemessen und gespeichert. Da die Wärmemenge nicht direkt gemessen werden kann, wird oftmals die elektrische Leistung, welche proportional zur Wärmemenge ist, gemessen.

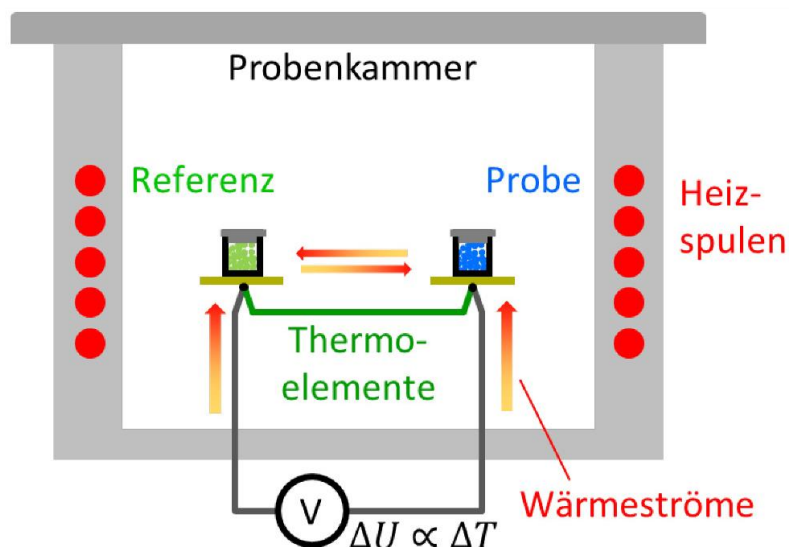


Abbildung 3: Schematischer Aufbau DSC aus [41]

Bei den durch die Aufheizung ablaufenden Prozessen kann es sich um reversible oder irreversible Prozesse handeln. Um eine Aussage darüber treffen zu können, ist es notwendig, nach der ersten Aufheizphase die Messwerte der Abkühlphase ebenso aufzuzeichnen. Nach der Abkühlphase sollte unmittelbar eine weitere Aufheizphase erfolgen, um diese mit der ersten Aufheizphase abgleichen zu können. Sollten in der zweiten Aufheizphase keine Prozesse detektierbar sein, so wird es sich bei den Prozessen der ersten Aufheizphase sehr wahrscheinlich um irreversible, also nicht umkehrbare, Prozesse handeln. Die Aufheizrate spielt bei langsam ablaufenden Prozessen eine Rolle, da sich durch zu schnelles Aufheizen verschiedene Prozesse ungewollt überlagern können, welche dann nicht einzeln ausgewertet werden können. Laut Herstellerangabe und Literatur wird eine Heizrate von 10 K/min empfohlen. Wenn keine langsam ablaufenden Prozesse im untersuchten Bereich stattfinden kann die Heizrate zur Zeiteinsparung erhöht werden [41], [42].

Bei der vorliegenden Arbeit wurde die DSC 204F1 Phoenix der Firma Netzsch verwendet.



### 3.1.3 Thermogravimetrische Messung – TGA

Bei der thermogravimetrischen Messung wird die Gewichtsänderung der gemessenen Probe bei sich verändernden Temperaturen bestimmt. Wie in Abbildung 4 gezeigt ist, besteht ein TGA Messgerät grundlegend aus einem wiegenden-, einem temperaturmessenden Element. Die sogenannte Thermowaage zeichnet bei einem zuvor eingestellten Temperaturprogramm die Änderung der Masse auf. Die Masse kann sich dabei beispielsweise durch eine Zersetzung verringern oder durch eine Oxidation erhöhen. Die Temperatur wird dabei bis zu der voreingestellten Temperatur mit der eingestellten Heizrate automatisch erhöht. In manchen Fällen ist eine stufenweise Erhöhung der Temperatur sinnvoll, um feststellen zu können, ob ein Massenverlust auch bei isothermen Abschnitten fortläuft. Ein TGA-Tiegel ist an der oberen Seite bei Bedarf gelocht geöffnet, damit der zu untersuchende Stoff Materie mit der Umgebung austauschen kann. Wie auch bei der DSC kann der Ofen mit einem Inertgas gespült werden, um ungewünschte Oxidation zu verhindern. Das umspülende Gas wird dabei so um den Tiegel geleitet, dass aus der Probe austretende Gase zügig abgeführt werden und somit keine Rückreaktion erfolgen kann. Neben einem Inertgas können auch anderen Gase verwendet werden. Die Auswahl des Gases hat jedoch einen unmittelbaren Einfluss auf den Versuch, da diese an der Wärmeübertragung zur Probe beteiligt sind [41], [43].

Für die Untersuchung der vorliegenden Arbeit wurde das Modell TG 209F1 der Firma Netzsch verwendet.

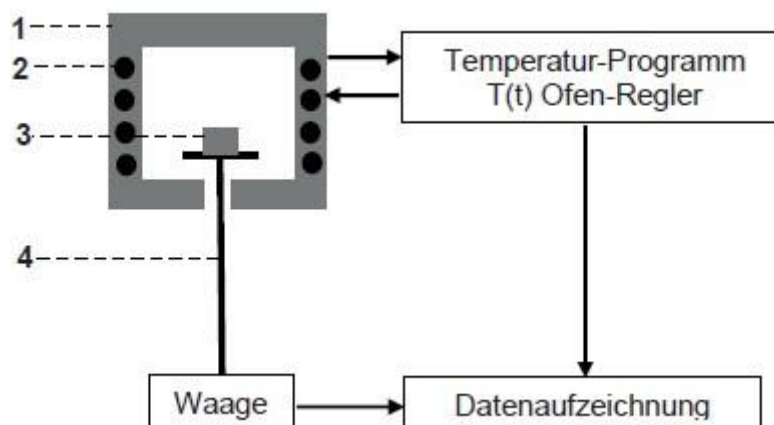


Abbildung 4: Schematischer Aufbau TGA aus [44]

### **3.1.4 Kristallstrukturanalyse – XRD**

Dem Messprinzip der Kristallstrukturanalyse liegt die Röntgenbeugung an den Elektronen der Atome zugrunde, die aufgrund der elastischen Streuung der Strahlen beim Durchgang durch Kristalle zustande kommt. Um die Beugung der Röntgenstrahlen messen zu können, wird mit einem monochromatischen Röntgenstrahl auf das zu untersuchende Medium gestrahlt. Aufgrund von charakteristischen Eigenschaften des Mediums im atomaren Aufbau befinden sich die Elektronen mit der entsprechenden Aufenthaltswahrscheinlichkeit an jenen Orten, dass sich ein für das Medium spezifisches Beugungsmuster ergibt. Der Detektor registriert daraufhin jene Strahlung, die entsprechend der Bragg'schen-Gleichung an den einzelnen Netzebenen des Mediums interferiert. Die entstehenden Überlagerungen werden mit der enthaltenen Intensität von dem Detektor aufgezeichnet und als Intensität über Beugungswinkel – Diagramm ausgegeben.

In einer bereits vorhandenen Datenbank sind charakteristische Elemente gespeichert. Jedes dieser Elemente besitzt dabei eine nahezu unverwechselbare Ausprägung der Peaks bei den entsprechenden Winkeln, sodass das untersuchte Medium mit der Datenbank abgeglichen werden kann [41], [45].

Für die vorliegende Arbeit wurde das Modell Discover D8 der Firma Bruker verwendet.

### **3.1.5 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie – FTIR**

Die Fourier-Transformations-IR-Spektroskopie wird verwendet, um eine Bestimmung von anorganischen sowie organischen Stoffen vorzunehmen. Das Verfahren beruht auf der Anregung von Molekülen, welche aufgrund von absorbiertem IR-Strahlung zur Schwingung angeregt werden und sich dadurch das sogenannte elektrische Dipolmoment ändert. Dazu wird ein IR-Strahl über den Kollimator kohärent ausgerichtet und über eine Spiegelvorrichtung sowohl auf die Probe als auch auf einen weiteren beweglichen Spiegel geleitet. Durch die Änderung der Entfernung des beweglichen Spiegels interferieren die sich später wieder treffenden Strahlen und werden von einem Detektor aufgenommen. Ein schematischer Aufbau ist in Abbildung 5 dargestellt, wo bei sich die Probe zwischen dem fokussierenden Spiegel und dem Detektor befinden würde. Die Intensität der Strahlen unterscheidet sich beim Auftreffen auf den Detektor, wenn durch die IR-Strahlung bei bestimmten Wellenlängen Moleküle in der Probe zu einer Schwingung oder Rotation angeregt werden. Die von einem Molekül oder einer

Atomgruppierung ausgeführte Schwingung kann in Valenz- und Deformationsschwingungen unterteilt werden. Bei der Deformationsschwingung handelt es sich um die Änderung des Bindungswinkels, wohingegen die Valenzschwingung einer Streckerschwingung entspricht. Die absorbierten Strahlenanteile können später im Spektrum auf einzelne Strukturelemente hinweisen.

Durch die aufgenommenen Signale des Detektors entsteht ein IR-Interferogramm, welches anhand eines Computers mittels Fouriertransformation in das FTIR-Spektrum überführt wird. Das entstandene Spektrum entspricht jedoch noch nicht dem Probentransmissionsspektrum, da es beispielsweise noch die Empfindlichkeit des Detektors und die Energieverteilung des Strahlers beinhaltet. Daher ist es notwendig eine Referenz zu dem Spektrum der Probe zu haben, um die benannten Inhalte herausrechnen zu können. Das berechnete Absorptionsspektrum wird daraufhin über die Wellenzahl angezeigt. Die Wellenzahl wird mit  $\lambda^{-1}$  angegeben, da sie aus dem Kehrwert der Wellenlänge gebildet wird. Die Transmittance, also der Durchlässigkeitsgrad, wird auf der y-Achse aufgetragen. Weist dieser einen hohen Wert auf, so wurde bei der Probe mit der entsprechenden Wellenlänge beziehungsweise Wellenzahl nur wenig bis keine Energie des IR-Strahls in Schwingung umgewandelt.

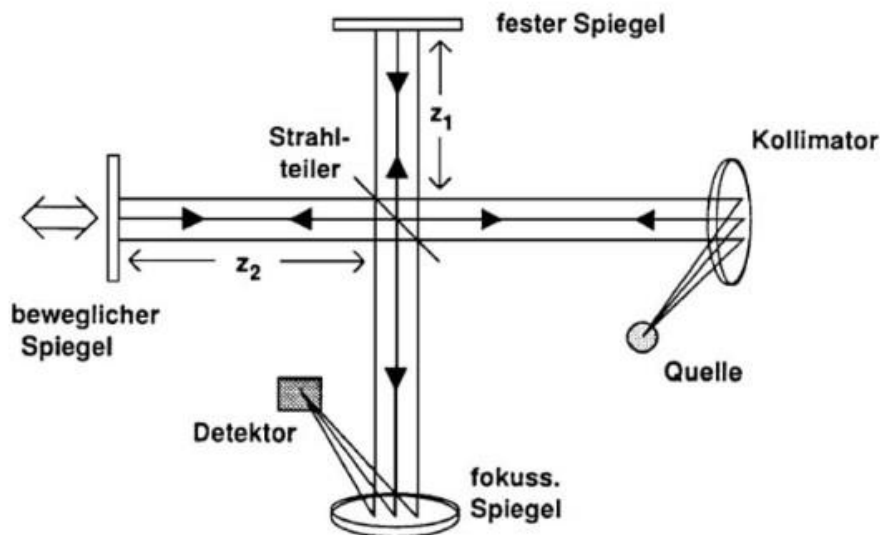


Abbildung 5: Schematischer Aufbau FTIR aus [46]

Abhängig von der Probenform gibt es spezielle Messeinheiten und -techniken, um die Probe mit diesem Verfahren untersuchen zu können. Für das Lösemittel wurde die Reflexions-Absorptions-Spektroskopie verwendet. Hierbei wird eine glatte, spiegelnde Fläche als

Untergrund für die Probe verwendet. Die IR-Strahlung durchdringt dabei zweimal die Probendicke, da sie an dem spiegelnden Untergrund reflektiert wird. Dieses Verfahren eignet sich vor allem für sehr dünne Proben und kann für qualitative als auch quantitative Untersuchungen eingesetzt werden.

Für das Substrat wurde die abgeschwächte Totalreflexion (engl. *attenuated total reflection-ATR*) gewählt. Dieses Verfahren eignet sich besonders für die Untersuchung von Oberflächen durchsichtiger oder undurchsichtiger Proben. Für die Durchführung wird ein sogenannter ATR-Kristall mit hohem Brechungsindex benötigt. Da die Strahlung in Totalreflexion geführt wird, bildet sich hinter der Grenzfläche ein evaneszentes Feld aus, welches eine Reichweite von etwa einer Wellenlänge besitzt. Bei dem Feld handelt es sich um einen quantenmechanischen Effekt, welcher hier nicht näher beschrieben wird. Sobald die Oberfläche des Kristalls mit der Probe bedeckt wird, kann das Feld mit der Probe wechselwirken. Für die Messung wird die Probe mit einem Anpressstempel zusätzlich auf den Kristall gedrückt, damit die Auflagefläche gleichmäßig verteilt auf dem Kristall liegt. Da nur wenige  $\mu\text{m}$  Tiefe der Probe erfasst werden, wird die leitfähige Struktur nicht von der Untersuchung erfasst. Der schematische Aufbau des FTIR-Spektrometers mit ATR-Einheit ist in der folgenden Abbildung 6 dargestellt [41], [46], [47].

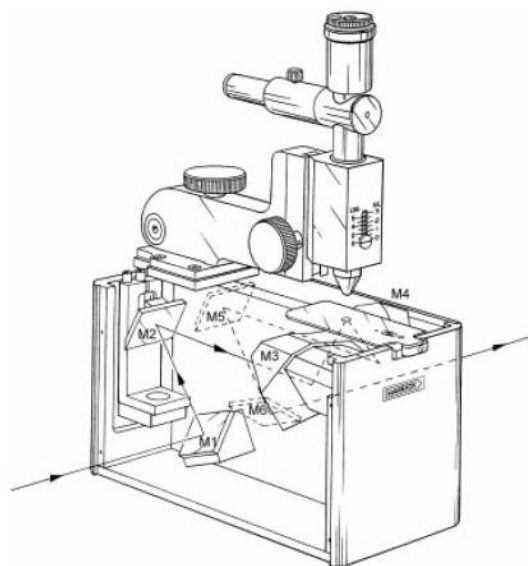


Abbildung 6: Beispielhafte technische Umsetzung aus [47]

Um die Dispersion untersuchen zu können, wurde sie mit Aceton vermischt und unter Zuhilfenahme einer Zentrifuge getrennt. Die Nanopartikel haben sich dabei am Boden des Gefäßes abgesetzt, sodass eine kleine Menge des Gemisches aus Lösemittel und Aceton entnommen werden konnte. Das Aceton wurde daraufhin verdampft, um das reine Lösemittel untersuchen zu können.

Auch die thermische Alterung des Substrates nach der Auslagerung im Ofen kann mit diesem Verfahren bestimmt werden. Daher wurden die Teststrukturen nach der elektrischen Charakterisierung anhand dieses Verfahrens in Bezug auf den Ausgangszustand untersucht.

Für die vorliegende Arbeit wurde das Modell TENSOR 27 der Firma Bruker verwendet.

### **3.1.6 Massenspektroskopie – MS**

Um das Ergebnis aus der FTIR-Spektroskopie bestätigen zu können wurde die Probe chromatographisch und massenspektrometrisch untersucht. Zur Probenvorbereitung wurde eine Probe mit Methanol und eine weitere Probe mit Aceton verdünnt. Beide Proben wurden zentrifugiert, um die Ag-Nanopartikel von dem Lösemittel abzutrennen. Das extrahierte Lösemittel wurde daraufhin chromatographisch und massenspektrometrisch untersucht. Als Ergebnis erhält man ein Chromatogramm mit den in der Probe enthaltenen Molekülen.

Die MS kann mit verschiedenen Trenntechniken gekoppelt werden. Man spricht dabei von der Gas- oder der Flüssigchromatographie-Kopplung. Durch diese Kopplung werden eine Separierung und Bestimmung einzelner Komponenten ermöglicht. Wichtig für die massenspektrometrische Bestimmung ist dabei, dass alle Teilchen als elektrisch geladene Teilchen, also als Ion vorliegen. Ist dies im Vakuum und in geringer Konzentration der Fall, so kann von isolierten Ionen gesprochen werden, welche sich in der Gasphase befinden. Sobald diese in der Gasphase vorliegen, können magnetische und elektrische Felder einzeln oder in einer Kombination, konstant oder variabel eingesetzt werden, um eine Bestimmung der Masse über deren massenabhängige Bewegung auszuführen. Da nicht die Masse selbst sondern das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis gemessen wird, werden diese auf einer  $m/z$ -Skala aufgetragen. Aus dem Spektrum kann mittels des Molekülionenpeaks bzw. dessen Fragmente die Verbindung identifiziert werden, und mittels der Intensitäten im Chromatogramm die vorliegenden Komponenten identifiziert werden [41], [48].

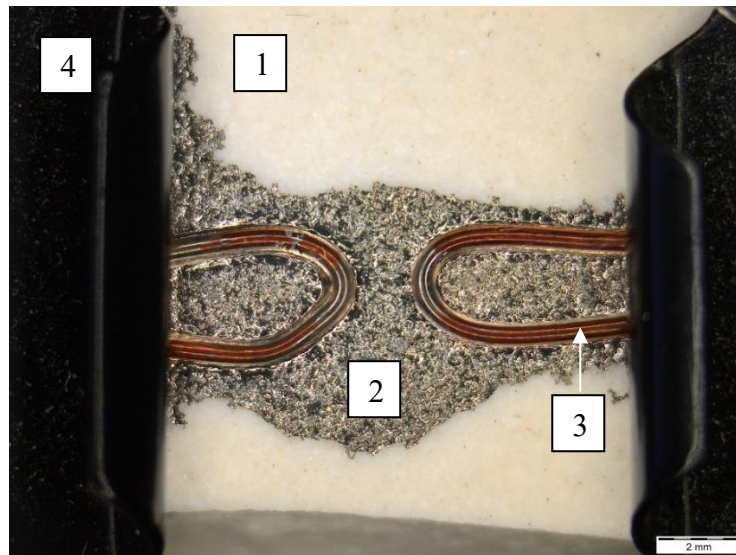
Bei der vorliegenden Arbeit wurden folgende Geräte verwendet:

- GS-MS, es handelt sich um ein GCMS-QP2010 SE der Firma Shimadzu mit der Software GCMSsolution v. 4. 11.
- HPLC-IT-TOF, hierbei handelt es sich um ein HPLC-IT-TOF der Firma Shimadzu mit der Software LCMSsolution v. 3.81.

### **3.1.7 Widerstandsänderung bei thermischer Behandlung**

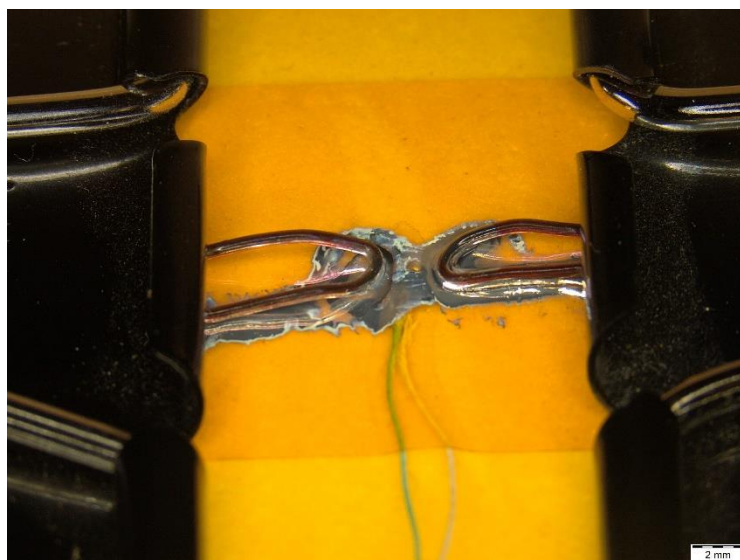
Für die Messung der Widerstandsänderung bei thermischer Behandlung wurde ein experimenteller Versuchsaufbau verwendet, wohingegen die bisherigen Untersuchungen der Suspension mittels etablierter Analyseverfahren durchgeführt wurden.

Um die Änderung des Widerstandes in Bezug zur Temperatur bestimmen zu können, wurde eine temperaturbeständige Keramikplatte (ca. 5x5 cm) genutzt, um die Suspension in einem Ofen (Caroblite Gero, CFW1200) thermisch belasten zu können. Die auf der Keramik (1) befindliche Suspension (2) wurde mit zwei Kupferdrähten (3) kontaktiert, welche wiederum mit einem Multimeter der Firma GwInstek (GDM-8300 Series) verbunden wurden. Damit die Drähte auch bei geringer mechanischer Belastung den Kontakt zur Dispersion nicht verlieren, wurden diese mittels Klemmen (4) an der Keramik befestigt, wie die bezifferte *Abbildung 7* zeigt. Die Suspension wurde unmittelbar vor der Auslagerung im Ofen hinzugefügt, damit nur wenig Lösemittel bei Raumtemperatur verdampfen konnte. Damit die Menge der zu untersuchenden Suspension leicht kontrolliert werden konnte, wurde diese mit einer Spritze mit dünner Kanüle aufgetragen.



**Abbildung 7: Aufbau der Keramik ohne Temperaturmessung**

Bevor die Versuche im temperierten Ofen stattfanden, wurde ein Vorversuch ohne Temperatursensor durchgeführt. Um mit der gewählten Methode den Abfall des Widerstandes und den unmittelbar an dieser Stelle herrschenden Temperaturwert aufzeichnen zu können, wurde der Temperatursensor so nah wie möglich zwischen den Kupferdrähten platziert. Um zu verhindern, dass der Temperatursensor einen Einfluss auf die Widerstandsmessung nahm, wurde dieser mit temperaturbeständigem Klebeband auf der Keramik befestigt. Wie in Abbildung 8 zu sehen ist, wurden die Kupferdrähte daraufhin so angebracht, dass diese keinen direkten Kontakt zueinander hatten.



**Abbildung 8: Aufbau der Keramik mit Temperaturmessung**

Die orangene Farbe des Untergrunds ist dem Klebband für die Befestigung des Temperatursensors geschuldet. Die beiden sichtbaren Leitungen, von der Unterkante der Abbildung beginnend, sind mit dem Temperatursensor verbunden. Der Sensor selbst ist nicht erkennbar, da er sich unter der getrockneten Suspension befindet. Die Enden der Kupferdrähte wurden leicht zur Keramik hingebogen, damit an der Rundung durchgehend eine Kraft in Richtung der Keramik wirkt und auch bei der Wärmedehnung ein Kontakt zu den Nanopartikeln der getrockneten Suspension bestehen bleibt.

Das über die Kupferdrähte verbundene Multimeter wurde direkt mit einer Kabelverbindung an dem Computer angeschlossen. Die Temperatur der Keramik wurde mit einem Datenlogger der Firma Testo (175T3) kontinuierlich aufgezeichnet und zu einem späteren Zeitpunkt auf den Computer übertragen. Somit war es möglich, diejenige Temperatur der Keramikplatte zu erfassen, bei der ein erster Widerstand der Verbindung messbar wurde und auch jene Temperatur zu messen, bei der keine Änderung des Widerstands mehr messbar war. Sowohl der Grundwiderstand der gesamten Messanlage als auch die Widerstandsänderung aufgrund der Temperaturerhöhung wurde in einer Nullmessung ermittelt und aufgrund des konstanten Verlaufs als konstanter Wert eingerechnet.

## **3.2 Untersuchung der Teststrukturen**

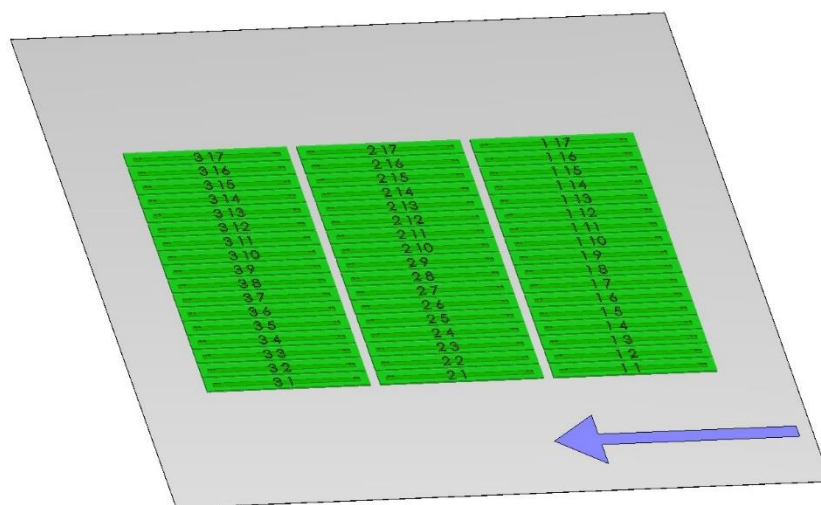
In diesem Unterkapitel wird das Design der verwendeten Teststrukturen beschrieben, die Unterschiede in der Herstellung dargelegt und das experimentelle Vorgehen erklärt.

### **3.2.1 Design der Teststruktur**

Das Design der Teststruktur wurde von bereits vorhandenen Proben, mit denen die Auswirkung der Druckrichtung in verschiedenen Lagen der Z-Achse untersucht wurden, abgeleitet. Gleichzeitig wurden an den zuvor gedruckten Proben erste Untersuchungen zur thermischen Nachbehandlung durch die Firma Hensoldt durchgeführt. Da anhand der vorhandenen Proben Aussagen über die Nachbehandlung getroffen werden konnten, wurde aus den zuvor um die Z-Achse gedrehten leitfähigen Bahnen eine einfache leitfähige Bahn entnommen und als Teststruktur verwendet. Da das Ziel der vorliegenden Arbeit darin besteht, die Auswirkungen der beiden Parameter Zeit und Temperatur auf die elektrische Leitfähigkeit und die



Strukturänderung hin zu untersuchen, wären mit dem Design komplizierterer Strukturen gegebenenfalls vermeidbare Fehlerquellen hinzugekommen. Zudem hätten komplexere Strukturen in der Fertigung mehr Aufwand benötigt und gleichzeitig auch bei der Nachbehandlung zu Schwierigkeiten führen können. Durch die einfache leitfähige Bahn und die für die Widerstandsmessung vorhandenen Kontaktpunkte war eine Bestimmung des elektrischen Widerstands effizient und unkompliziert durchführbar. Der elektrische Widerstand wurde mit einer LCR-Bridge (R&S HM8118) der Firma Rohde & Schwarz gemessen.



**Abbildung 9: Anordnung der gedruckten Teststrukturen**

Abbildung 9 zeigt die Anordnung der gedruckten Teststrukturen vor dem Druck als 3D-Datei. Der blaue Pfeil gibt dabei die Druckrichtung an. Die 51 Teststrukturen wurden vor der Nachbehandlung auf ihren elektrischen Widerstand hin untersucht, um bei einer später erneut durchgeführten Messung herausfinden zu können, ob der anfängliche Widerstand einen Einfluss auf das Ergebnis hat. Darüber hinaus wurde eine der Teststrukturen zufällig ausgewählt, um die Beschaffenheit der Struktur unmittelbar nach dem Druck zu untersuchen und mit den nachbehandelten Strukturen vergleichen zu können.

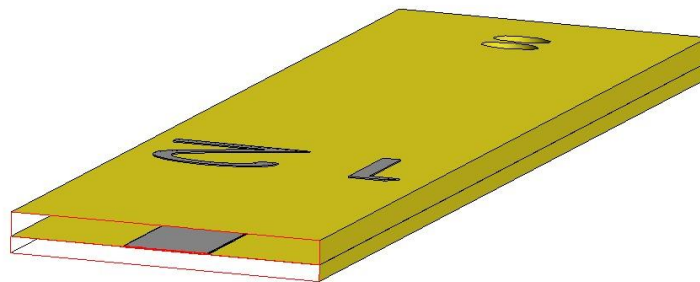


Abbildung 10: Querschnitt der Teststruktur

In Abbildung 10 ist der Querschnitt der Leiterbahn und des umgebenden Dielektrikums zu sehen. Die Sollmaße aus der Datei liegen bei 50 mm für die Länge, 5,495 mm für die Breite und 0,747 mm für die Höhe. Die gemessene Breite der gesamten Struktur beträgt  $5,48 \pm 0,03$  mm, die Höhe  $0,74 \pm 0,03$  mm und die Länge  $49,5 \pm 0,2$  mm. Diese Werte wurden mit einer Messschraube und einem Messschieber ermittelt. Die jeweiligen Maße für die Leiterbahn können in diesem Fall nur idealisiert angegeben werden, da durch den Druckvorgang Unebenheiten in der leitfähigen Struktur entstehen und die Enden der Leiterbahn nicht senkrecht verlaufen. Dies ist dem Druckverfahren zuzuschreiben, da hierbei die Grundmaterialien in flüssiger Form vorliegen. Erst durch die Behandlung mit einer UV-Lampe vernetzt sich das Substrat und geht in einen festen Werkstoff über. Eine gerade, senkrechte Kante kann daher nicht gedruckt werden. Die Breite der Leiterbahn beträgt demnach idealisiert  $1,5 \pm 0,5$  mm, die Höhe  $20 \pm 3$   $\mu\text{m}$  und die Länge  $45,0 \pm 0,5$  mm. In der Datei werden die Maße mit 1,596 mm für die Breite, 45,113 mm für die Länge und 0,02 mm für die Höhe angegeben. Die Abmaße der leitfähigen Struktur sind dahin gehend von Relevanz, als sie für die Berechnung des spezifischen elektrischen Widerstands benötigt werden. Der spezifische elektrische Widerstand ist wiederum deswegen relevant, da er für einen reinen Werkstoff bekannt ist; so kann neben dem Vergleich der Strukturen miteinander auch der Vergleich zu reinem Silber oder Kupfer erfolgen.

### 3.2.2 Herstellung der Teststrukturen

Die Teststrukturen wurden mit dem Multijet-Drucker *DragonFly 2020* der Firma *NanoDimension* gefertigt. Der Drucker selbst steht der Bundeswehr nicht direkt zur Verfügung, weshalb in einer Kooperation mit der Firma Hensoldt gearbeitet wurde. Das Team P<sup>2</sup>CB der

Firma beschäftigt sich intensiv mit dem Druckermodell, weshalb sie sehr hilfreiche Hinweise und Ideen für die Fertigung der Teststrukturen beitrug.

Der Drucker arbeitet nach dem Wirkprinzips des Polymerisierens, welches grundlegend bereits in Kapitel 2 beschrieben wurde. Da jedes Druckermodell über Besonderheiten und Eigenschaften verfügt, konnten die verschiedenen Wirkmechanismen in Kapitel 2 dieser Arbeit nur sehr allgemein beschrieben werden. Daher wird die Herstellung der Teststrukturen an dieser Stelle näher ausgeführt.

Der verwendete Multijet-Drucker arbeitet bei der Fertigung von leitfähigen Strukturen mit zwei verschiedenen Tinten: *Conductive Ink* (CI) ist die Bezeichnung für die leitfähige Suspension, während das dielektrische Material bzw. das Photopolymer als *Dielectric Ink* (DI) bezeichnet wird. Für jeden Druckjob wird die Bauplatzform mit einer Folie aus Polyester ausgelegt, welche verhindert, dass die beiden Tinten mit der beheizten Bauplatzform direkt in Verbindung kommen und gleichzeitig dazu genutzt wird, um ein gefertigtes Bauteil darauf zu entnehmen. Die Bauplatzform wird mit einem Unterdruck versehen was dazu führt, dass die Folie darauf haften bleibt. Die Folie hat eine quadratische Form mit den Abmaßen 19,8 x 19,8 cm.

Bei der Fertigung der Teststrukturen wurde zu Beginn des Druckjobs DI auf die Folie aufgetragen, da die leitfähige Struktur von der DI umgeben sein sollte. Die beiden flüssigen Tinten werden jeweils über einen separaten Druckkopf auf die Folie gedruckt. Die 51 einzelnen Körper wurden dabei Schicht für Schicht vom Druckkopf aufgetragen, wobei nach jeder DI-Schicht die UV-Lampe für eine Vernetzung, also die Polymerisierung, verwendet wurde. Die UV-Lampe ist im Gegensatz zu der IR-Lampe fest mit dem Aufbau für die Druckköpfe verbunden. Ab der Hälfte der Gesamthöhe des Körpers, in diesem Falle der Teststruktur, wurde über den für die CI vorgesehenen Druckkopf, das leitfähige Material aufgetragen. Wie bereits im Kapitel 2.2.2 zum Thema Sintern von Nanopartikeln erläutert, ist es notwendig, das Lösemittel abdampfen zu lassen. Für diesen Vorgang wird eine Infrarotlampe genutzt, welche im Bauraum des Druckers, also nicht an dem Aufbau für die Druckköpfe, installiert ist. Nach jeder gedruckten CI-Schicht, welche bei der CI 0,39  $\mu\text{m}$  und bei der DI 2,92  $\mu\text{m}$  stark ist, wird die gesamte Bauplatzform unter der IR-Lampe hindurchgefahren. Nachdem die 20  $\mu\text{m}$  hohe leitfähige Schicht gedruckt wurde, kann diese, nach der Behandlung der IR-Lampe, erneut mit DI bedruckt werden.

Der Druckvorgang als solcher war bei beiden Testreihen identisch. Sie unterscheiden sich lediglich in der Einstellung der Parameter. Der Unterschied zwischen den verwendeten Parametern wird in den nächsten beiden Abschnitten näher erläutert.

Bei der ersten Testreihe wurde die Temperatur der Bauplattform auf 140 °C eingestellt. Mit dieser Temperatur wurden die Teststrukturen durchgehend von der Unterseite mit thermischer Energie beaufschlagt. Außerdem wurde bei dieser Testreihe eine in-situ-Nachbehandlung im Bauraum des Druckers durchgeführt, was bedeutet, dass die Teststrukturen für eine gewisse Zeit verschiedenen Tray-Temperaturen ausgesetzt waren. Darüber hinaus wurde die gesamte Struktur unter der IR-Lampe hindurchgeführt, was zu einer ersten Versinterung führen sollte. Der gesamte Ablauf der in-situ-Behandlung wird in der nachfolgenden Abbildung 11 dargestellt.

1. Set temperature to 170°C
2. Wait for 1h
3. Set temperature to 140°C
4. Wait for 20 minutes
5. Go underneath IR with 40% intensity, tray speed: 5mm/s
6. Wait for 60 s
7. Go underneath IR with 40% intensity, tray speed: 5mm/s
8. Wait for 60 s
9. Go underneath IR with 50% intensity, tray speed: 5mm/s
10. Wait for 60 s
11. Go underneath IR with 50% intensity, tray speed: 5mm/s
12. Wait for 60 s
13. Set temperature to 80°C
14. Wait for 1h

**Abbildung 11: Abfolge der in-situ-Behandlung**

Die gesetzten Temperaturen bei Punkt eins, drei und 13 betreffen dabei die Bauplattform, auch Tray genannt. Der Grund für die Auswahl der Parameterwerte war, dass mit diesen bereits zuvor durch die Fa. Hensoldt gute Ergebnisse bei der Leitfähigkeit erreicht werden konnten.

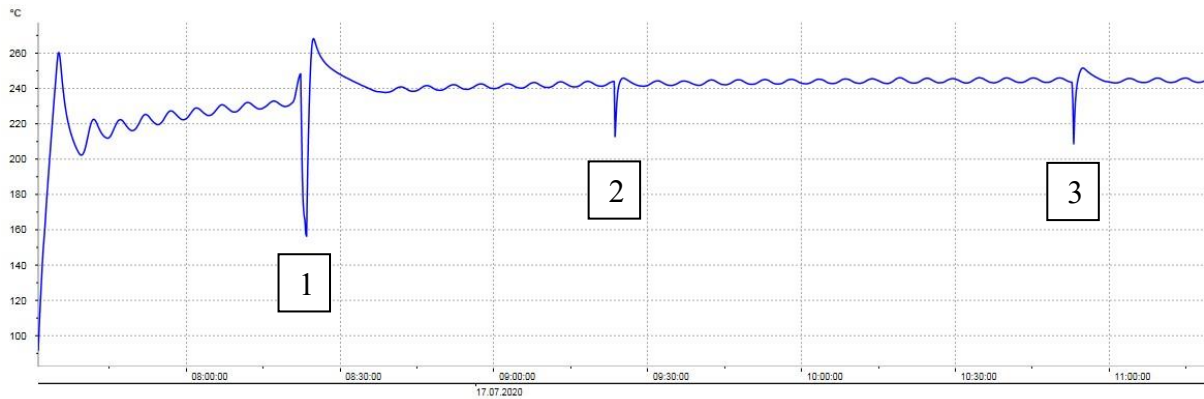
Für die zweite Testreihe wurde die Temperatur der Bauplattform auf 100 °C eingestellt. Eine in-situ-Behandlung wie bei Testreihe I wurde nicht durchgeführt. Das Ziel der zweiten Testreihe war es, durch die gezielt negativ beeinflussten Parameterwerte eine schlechtere Ausgangslage für die leitfähige Struktur zu erzielen, wodurch nach der thermischen

Behandlung der Einfluss der Parameter auf das Gesamtergebnis des Drucks analysiert und diskutiert werden kann.

### **3.2.3 Sinterung der Teststrukturen**

Die Sintermatrix erstreckt sich in 20 °C-Schritten von 180 °C bis 240 °C. Den genannten Temperaturen wurden die Teststrukturen für eine Dauer von jeweils 60 min, 150 min und 240 min ausgesetzt. Pro Testpunkt wurde eine dreifache Bestimmung durchgeführt, um Ausreißer feststellen und die Streuung beurteilen zu können. Für eine Sintermatrix wurden somit 36 Teststrukturen benötigt. Um Unregelmäßigkeiten im Druckprozess bereits im Vorhinein zu begegnen und auch um Untersuchungen an unbehandelten Teststrukturen durchführen zu können, wurden 51 der Teststrukturen mit einem Druckauftrag gefertigt. Die einzelnen Teststrukturen konnten durch das Aufdrucken von fortlaufenden Zahlen zu jeder Zeit zugeordnet werden. Die Auswahl der Teststrukturen für die jeweiligen Testpunkte der Matrix wurde zufällig zugewiesen.

Zur thermischen Nachbehandlung wurde der verwendete Ofen für eine Stunde vorgeheizt. Dies war notwendig, da es durch die eingebaute Regelung zu einem starken Überschwingen der eingestellten Temperatur kam und der Ofen erst nach etwa einer Stunde konstant um den eingestellten Wert schwankte. Der Einschwingvorgang und die eingestellte Temperatur am Ofen wurden über ein Temperaturmessgerät ständig aufgezeichnet und kontrolliert. Der Sensor des Messgerätes wurde dazu an dem Probenträger so befestigt, dass der Sensor sich auf der Höhe der Proben befand, den Probenträger jedoch nicht berührte. Dies war wichtig, da sich im verwendeten Ofen keine Lüftereinheit befand und die Temperaturdifferenz im Inneren des Ofens hoch war.



**Abbildung 12: Temperaturverlauf bei der Auslagerung im Ofen**

Wie in der Abbildung 12 zu sehen ist, sinkt die Temperatur mit Öffnen des Ofens (1), um die Teststrukturen darin zu platzieren, im Inneren stark ab. Die darauffolgenden beiden Temperaturverluste (2,3) sind auf die Probenentnahme bei 60 min und 150 min zurückzuführen.

Der eigens für den Zweck der Auslagerung konzipierte Probenträger wurde so entworfen, dass nur wenige Verbindungen zwischen den Teststrukturen und dem Träger selbst vorhanden waren. Dazu wurden zwei metallische Gewindestangen auf der Oberseite eines Profils angebracht. Durch die kleinen Auflagepunkte zwischen Probe und Probenträger sollte eine thermische Entkopplung erreicht werden, sodass die thermische Energie überwiegend durch freie Konvektion und Wärmestrahlung in die Strukturen eingebracht wurde. Nachdem die jeweilige Auslagerungszeit eines Testpunktes verstrichen war, wurden die Strukturen unkontrolliert bei Raumtemperatur auf diese abgekühlt.

Der elektrische Widerstand wurde daraufhin bei allen Teststrukturen ein weiteres Mal ermittelt, um die Differenz zwischen unbehandelten- und nachbehandelten Teststrukturen feststellen zu können.

### **3.2.4 Mechanische Belastbarkeit**

Um die mechanische Belastbarkeit der thermisch nachbehandelten Teststrukturen zu ermitteln, wurde mittels FTIR die thermische Alterung untersucht und anschließend Zugversuche durchgeführt. Für die Zugversuche wurde eine Zwick/Roell universal Prüfmaschine (Z020) verwendet.

Ziel der Durchführung auf die Zugfestigkeit der Strukturen war es, eventuelle Schädigungen oder thermische Alterung an den Strukturen festzustellen. Dabei ging es nicht alleine um die elektrisch leitfähige Struktur, die aufgrund der thermischen Nachbehandlung bessere Festigkeiten erreichen sollte. Viel mehr stand die Schädigung des Substrates, welches aus einem amidmodifiziertes Photopolymer auf Acrylbasis besteht und aufgrund der thermischen Energie Schaden nehmen könnte, im Zentrum. Die Vermutung, dass eine Schädigung durch das Auslagern im Ofen stattgefunden hat, liegt darin begründet, dass sich die Teststrukturen mit aufsteigender Zeit und höheren Temperaturen in ihrer Farbe veränderten.

Da das Substrat im Verbund mit der leitfähigen Struktur untersucht werden sollte, wurden die Zugversuche an die DIN EN ISO 527-2 angelehnt durchgeführt. Einige Vorgaben der DIN konnten dabei jedoch nicht eingehalten werden, da beispielsweise die Teststruktur nicht der vorgegebenen Form entspricht. Des Weiteren besteht die Teststruktur nicht aus einem homogenen Werkstoff, da die leitfähige Struktur aus Silber, also einem Metall besteht. Aufgrund der begrenzten Anzahl der Probekörper pro Druck und der durchgeführten Sintermatrix, konnte die Mindestanzahl der Probekörper pro Auslagerungszeitpunkt und Temperatur ebenso nicht eingehalten werden. Es wurde je Prüfpunkt eine drei- oder vierfache Bestimmung durchgeführt. Die Einspannung wurde so gewählt, dass sowohl Substrat als auch leitfähige Struktur geprüft wurden. Bei der Gesamtlänge der Struktur von knapp 50 mm betrug die Einspannlänge 20 mm was bedeutet, dass jeweils circa 15 mm der Struktur in die Maschine geklemmt wurden. Da die leitfähige Struktur nur wenige Millimeter von der äußeren Kante der gesamten Struktur beginnt, war somit eine ganzheitliche Belastung sichergestellt.





## 4 ERGEBNISSE UND AUSWERTUNG

In diesem Kapitel werden die durch die empirischen Untersuchungen gewonnenen Ergebnisse zur Charakterisierung der Suspension und der Nachbehandlung der Teststrukturen dokumentiert und ausgewertet. Die beiden durchgeführten Testreihen werden in Bezug auf ihre Struktur und die elektrische Leitfähigkeit getrennt voneinander dargestellt, da die Probekörper mit unterschiedlichen Druckparametern hergestellt wurden und bereits vor der Nachbehandlung einen deutlichen Unterschied aufwiesen. Um dennoch eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse herstellen zu können, wurde die Nachbehandlung beider Testreihen auf Grundlage der in Kapitel 3.2.3 beschriebenen Sintermatrix durchgeführt.

### 4.1 Charakterisierung der Suspension

Die untersuchte Ag-Dispersion CI 20031 besteht laut Datenblatt aus 45 % Silbernanopartikeln und zu 55 % aus einem Lösemittelgemisch aus Glykol und Glykolether. Der Siedebereich wird mit 190 °C bis 250 °C, die relative Dichte ist mit 1,9 g/cm<sup>3</sup> angegeben. Der durchschnittliche Partikeldurchmesser beträgt laut Hersteller 70 nm.

#### REM

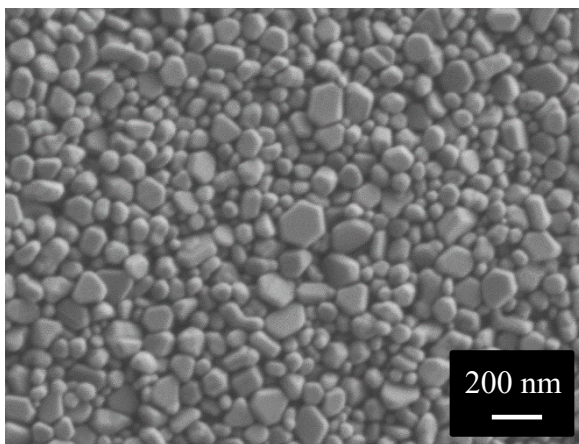


Abbildung 13: Oberfläche der getrockneten Suspension

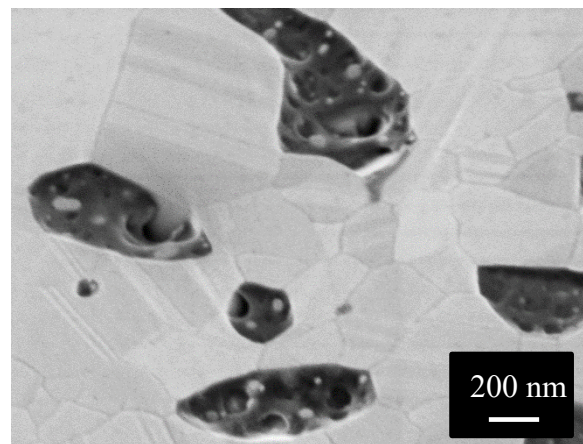


Abbildung 14: Ionenschnitt einer gesinterten Probe

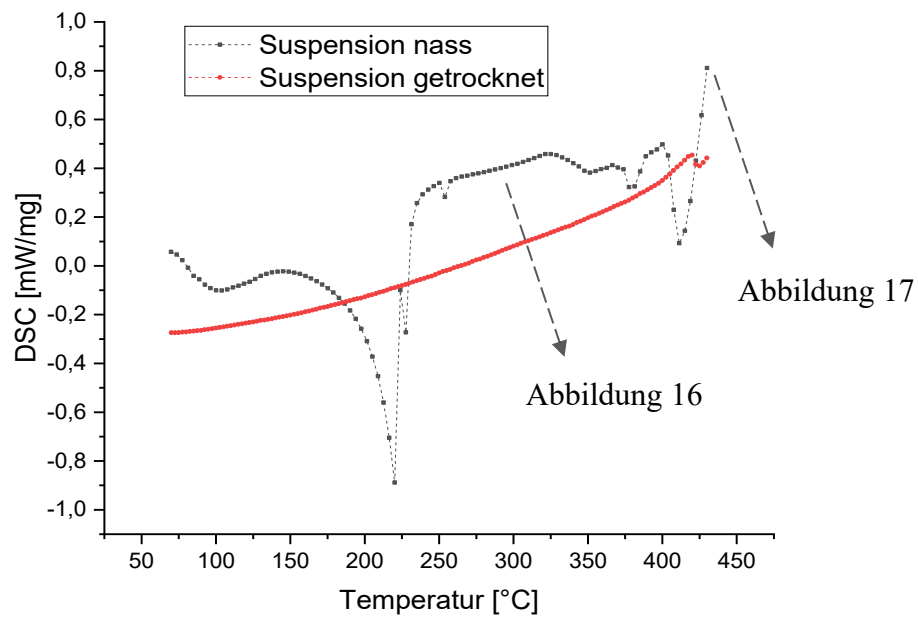
Bei Abbildung 13 handelt es sich um ein mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) aufgenommenes Bild der Dispersion nach Verdampfen des Lösemittels. Die Partikel liegen

vermutlich in ihrer ursprünglichen Form vor und weisen überwiegend polyedrische Formen auf. Die Beschichtung der Nanopartikel ist nicht sichtbar, da diese nur wenige Nanometer dick ist und aufgrund der Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls des REM von diesem durchdrungen wird. Auf der daneben liegenden Abbildung 14 ist die schräg betrachtete Oberfläche einer thermisch nachbehandelten Struktur zu sehen. Die Poren sind dabei teilweise mit einem Stoff gefüllt und weisen einzelne, noch nicht versinterte Nanopartikel im Inneren auf. Das REM wurde bei den folgenden Untersuchungsmethoden bei Bedarf eingesetzt, um die Beschaffenheit Nanopartikel nach der jeweiligen Untersuchung kontrollieren zu können. Falls nicht anders angegeben, wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 1,0 kV gearbeitet.

## DSC

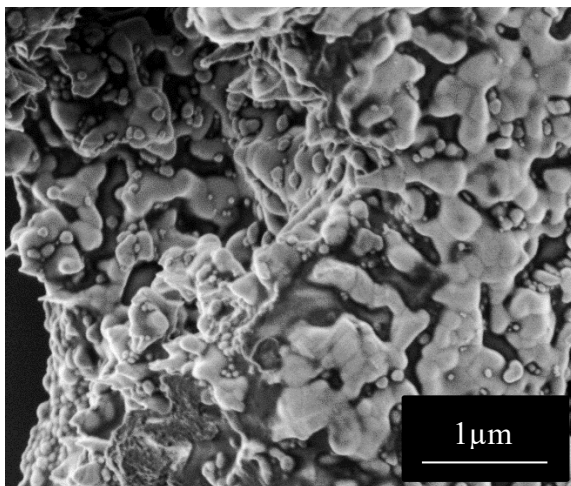
Die folgende Abbildung 15 zeigt zwei Graphen, welche die Messungen mit der DSC abbilden. Die dunkle Kurve zeigt die Messung von 6,45 mg nasser Suspension bei einer Heizrate von 10 K/min in einem Temperaturbereich von 75 °C bis 450 °C. Die rote Kurve bildet im gleichen Temperaturbereich und mit gleicher Heizrate die Messung von 3,64 mg getrockneter Tinte ab. Bei der dunklen Kurve (nasse Suspension) ist zu erkennen, dass im Bereich von 80 °C bis 125 °C endotherme Prozesse ablaufen. Ein deutlich ausgeprägter Peak ist bei einer Temperatur von 222 °C zu erkennen. Im weiteren Verlauf sind ab einer Temperatur von circa 330 °C weitere endotherme Prozesse sichtbar, die bis etwas über 400 °C unterschiedlich stark ausgeprägt sind, aber dennoch kontinuierlich anhalten.

Die rote Kurve lässt hingegen eine anhaltende exotherme Reaktion vermuten. Lediglich bei einer Temperatur von circa 425 °C ist ein minimaler, nach unten gerichteter, Peak erkennbar. Es handelt sich dabei jedoch nicht um einen exothermen Prozess. Vergleicht man die Kurve mit der sogenannten Nulllinie des Messgerätes, so sind diese nahezu identisch. Es konnte somit bis zu einer Temperatur von 425 °C keine Reaktion gemessen werden. Auch das Abkühlen und erneute Aufheizen des Tiegels lässt keine anderen Messwerte zu, weshalb diese hier nicht aufgeführt sind. Nach den Messungen wurde der Tiegel mit der getrockneten Suspension wiederholt gewogen. Es ergab sich eine Gewichtsänderung von 0,1 mg, was 2,7 % der gesamten Probenmasse entspricht.

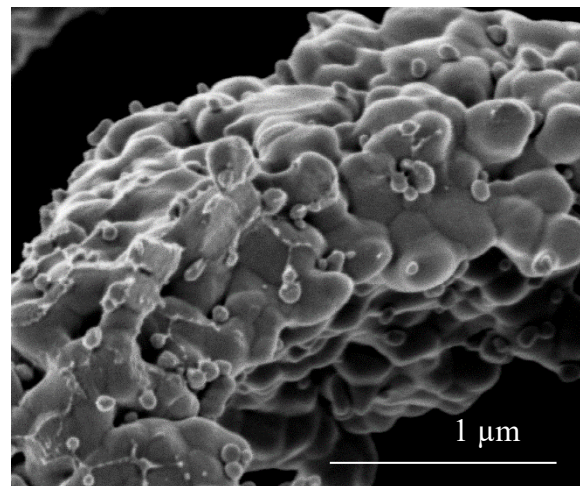


**Abbildung 15: DSC Messung**

Um mehr über die Abläufe und die Struktur der Suspension bei thermischer Einwirkung zu erfahren, wurden nach dem Erreichen der Temperatur von 300 °C und 450 °C jeweils Aufnahmen mit dem REM erstellt.



**Abbildung 16: Leitfähige Struktur nach 300 °C**



**Abbildung 17: Leitfähige Struktur nach 450 °C**

Wie in Abbildung 16 zu erkennen ist, befindet sich neben dem Silber ein weiterer dunkler Stoff in der Struktur, wohingegen sich in Abbildung 17 kein weiterer Stoff mehr in den Zwischenräumen befindet.

## TGA

Die schwarze Kurve in Abbildung 18 zeigt den Massenverlust der Suspension bei einer Erhöhung der Temperatur von Raumtemperatur auf circa 500 °C mit einer Heizrate von 10 K/min. Ab diesem Wert ändert sich die Masse nicht mehr signifikant. Bis zu einer Temperatur von rund 200 °C ist eine stetige Massenabnahme bis zu 52 % detektierbar. Bis zu einer Temperatur von 370 °C bleibt die Masse nahezu unverändert. Zwischen 380 °C und 410 °C ist erneut eine Massenabnahme von rund einem Prozent feststellbar. Nach der Erhöhung der Temperatur auf 800 °C liegen noch ca. 51 % der anfänglichen Masse vor.

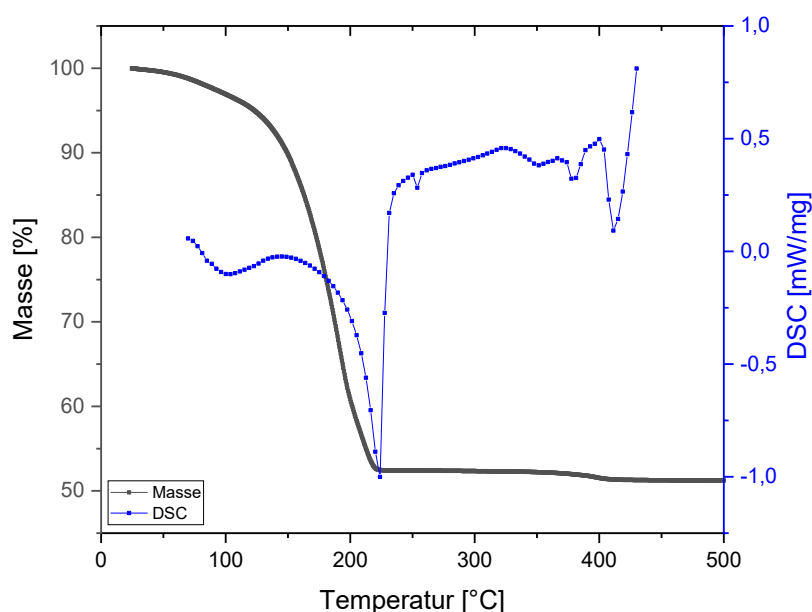


Abbildung 18: Vergleich der TGA- und DSC Messung

Die blaue Kurve in Abbildung 18 zeigt die DSC-Kurve im entsprechend angegebenen Temperaturbereich. Die endothermen Reaktionen und die Abnahme der Masse finden in ähnlichen Temperaturbereichen statt.

Nach der TGA-Untersuchung wurde ebenfalls eine Untersuchung der Struktur mittels REM durchgeführt. Die folgende Abbildung 19 zeigt eine Bruchfläche der trockenen Suspension. Auch bei dieser Struktur sind nach einer thermischen Behandlung mit 800 °C neben dem Silber keine weiteren Stoffe mehr erkennbar. Im Gegensatz zu der Struktur nach der DSC-Untersuchung hat sich die Form jedoch weiterhin verändert. Bei der Struktur in Abbildung DSC sind noch deutliche Rundungen an den Enden der Oberfläche zu erkennen.

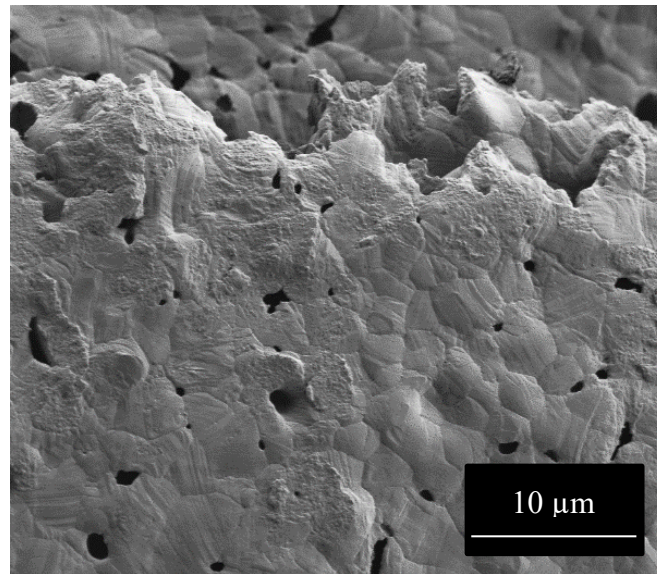


Abbildung 19: Leitfähige Struktur nach 800 °C

## XRD

Das in Abbildung 20 dargestellte Ergebnis der XRD-Messung bestätigt, dass es sich bei den Nanopartikeln in der Suspension um das Edelmetall Silber handelt. Die Peaks der Messung sind breiter als solche, die bei Vollmaterial gemessen werden. Dies liegt an der Größe der Partikel und den damit einhergehenden Kanten, die das Ergebnis gering streuen lassen. Dennoch stimmen die gemessenen Werte mit allen Peaks überein, die in der gespeicherten Datenbank hinterlegt sind. Der sichtbare Abstand zwischen der Nulllinie und den gemessenen Werten hängt mit dem Substrat der Probe zusammen. Der Verlauf des Abschnitts bis zum ersten erkennbaren Peak spricht für ein amorphes Material. Die Werte aus der Datenbank sind in der Abbildung rot gekennzeichnet, während die Messung als schwarze Linie dargestellt ist.

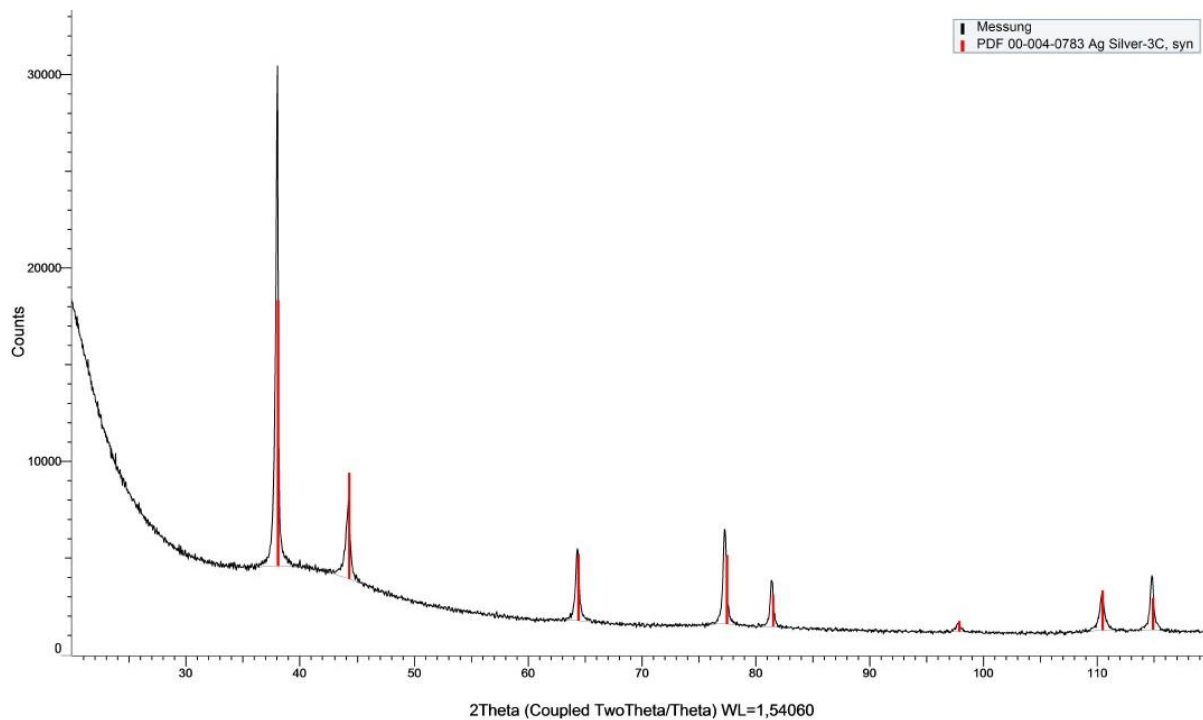


Abbildung 20: Ergebnis der XRD Messung

## FTIR

Das vorliegende Spektrum des Lösemittels in Abbildung 21 entspricht zu hoher Wahrscheinlichkeit dem Stoff Polyethylenglykol. Da mit der FTIR-Untersuchungsmethode keine genauere Stoffbestimmung möglich war, wurden die Bestandteile des Lösemittels zur Verifizierung anhand einer Massenspektroskopie bestimmt. Diese Ergebnisse werden an entsprechender Stelle vorgestellt.

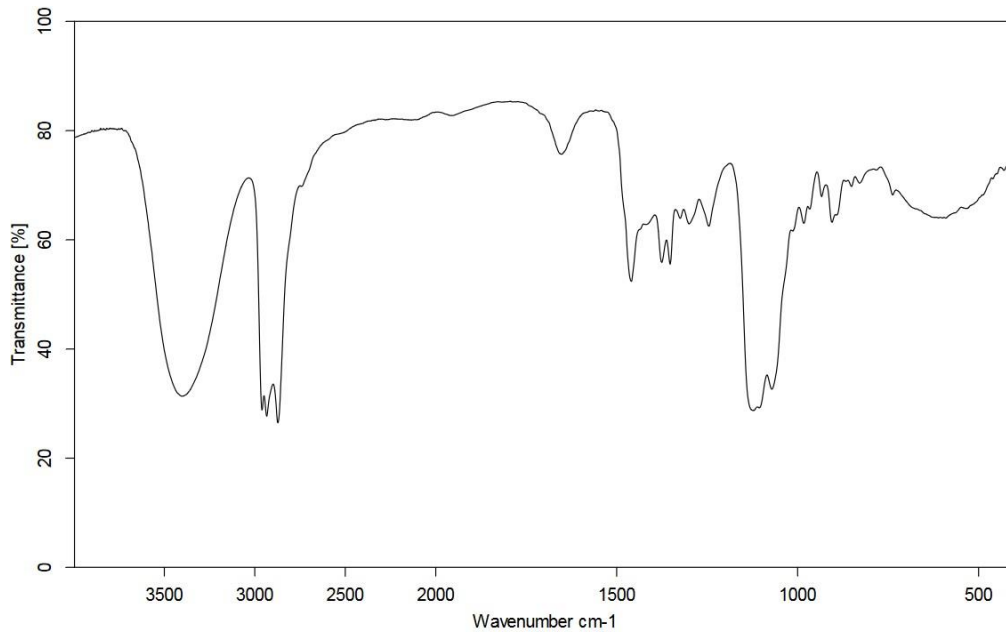


Abbildung 21: FTIR-Spektrum des Lösemittels

Mit der FTIR-Untersuchung wurden neben der Bestimmung des Lösemittels auch die Spektren des Substrates der Teststrukturen für die unterschiedlichen Auslagerungstemperaturen aufgenommen. Aufgrund des hohen Aufwandes für die Untersuchung, wurden lediglich vier Teststrukturen mit einer maximalen Auslagerungsdauer von 240 Minuten gewählt. Als Ausgangswert wurde eine Teststruktur ohne thermische Nachbehandlung verwendet.

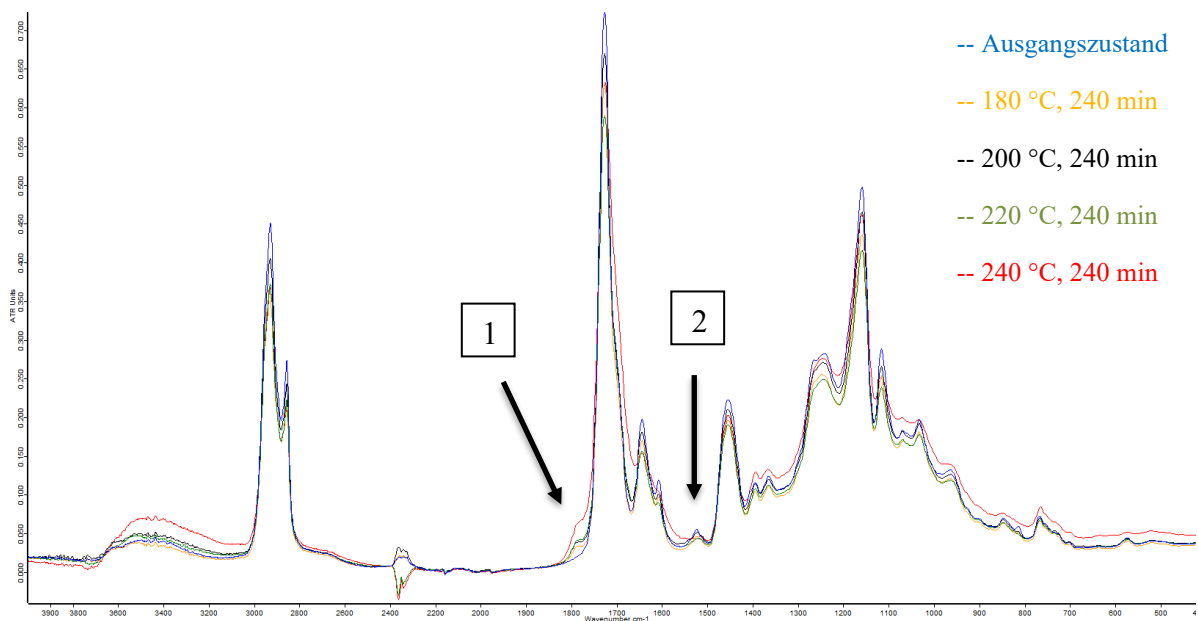


Abbildung 22: FTIR-Spektrum des Substrates

Da für die thermische Alterung die Oxidation und der Abbau der Amidbande von Bedeutung sind, werden diese beiden Teilspektren genauer abgebildet und mit Messwerten dargestellt. In Abbildung 22 sind die relevanten Bereiche für Oxidation (1) bei einer Wellenzahl von  $1760\text{ cm}^{-1}$  und Abbau der Amidbande (2) bei einer Wellenzahl von  $1525\text{ cm}^{-1}$  für die spätere Einordnung gekennzeichnet.

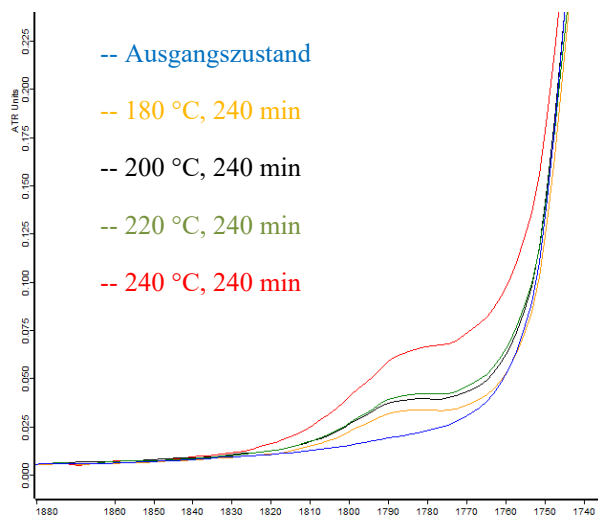


Abbildung 23: Detektierte Oxidation

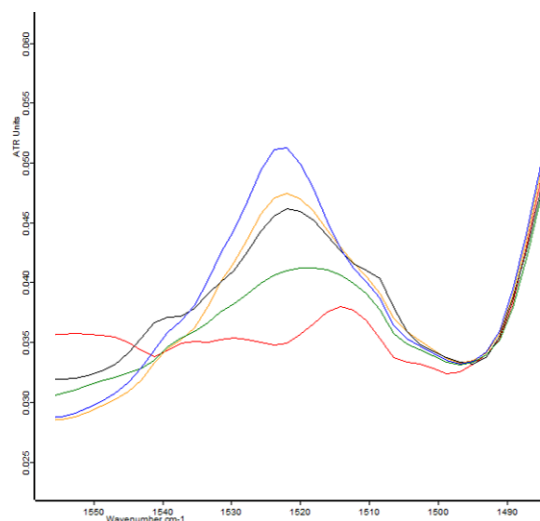


Abbildung 24: Abbau der Amidbanden

Abbildung 23 zeigt die Oxidation, Abbildung 24 den Abbau der Amidbanden. Wie daraus entnommen werden kann, steigt die Oxidation mit der Temperatur an. Lediglich die Kurven der Temperaturen  $200\text{ °C}$  und  $220\text{ °C}$  sind nicht deutlich voneinander entfernt. Der Ausgangszustand ist eindeutig von der Kurve bei einer Auslagerungstemperatur von  $240\text{ °C}$  entfernt.

In Abbildung 24 ist der Abbau der genannten Banden dargestellt. Bei dem Ausgangszustand ist noch ein deutlicher Peak zu erkennen, wohingegen dieser mit zunehmender Temperatur abflacht. Bei dem Substrat handelt es sich um ein amidmodifiziertes Photopolymer auf Acrylbasis, was bedeutet, dass sich in dem Substrat unter anderem Acrylate und Amidbanden befinden. Die Amidbanden haben einen Einfluss auf die Elastizität des Werkstoffs, weshalb deren Abbau gleichzeitig eine thermische Alterung und somit eine Abnahme der Elastizität bedeutet. Der Abbau entspricht dabei der Zerstörung chemischer Verbindungen in der Amidgruppe, deren Struktur Abbildung 25 entnommen werden kann.



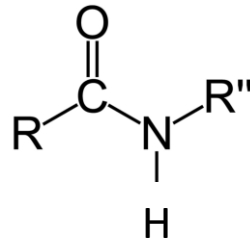


Abbildung 25: Chemische Zusammensetzung Amidgruppe

Die chemischen Verbindungen C-N und N-H werden mit steigender Temperatur zunehmend zerstört. Da nach der Zerstörung der Verbindung keine Schwingung mehr angeregt werden kann, wird in dem Bereich der Wellenzahl  $1525 \text{ cm}^{-1}$  mit steigender Temperatur weniger IR-Strahlung absorbiert, was entsprechend im Spektrum sichtbar wird.

Die aufgezeigten Veränderungen können aufgrund des verwendeten Verfahrens nur für eine sehr geringe Eindringtiefe bestimmt werden. Somit lässt sich vermuten, dass sich die Oberseite der Struktur von jener der Unterseite unterscheidet, wie Abbildung 26 und Abbildung 27 bestätigen. Dies ist fertigungsbedingt, da die erste gedruckte Schicht des Polymers der aushärtenden UV-Bestrahlung öfter ausgesetzt wurde als die zuletzt gedruckte Schicht.

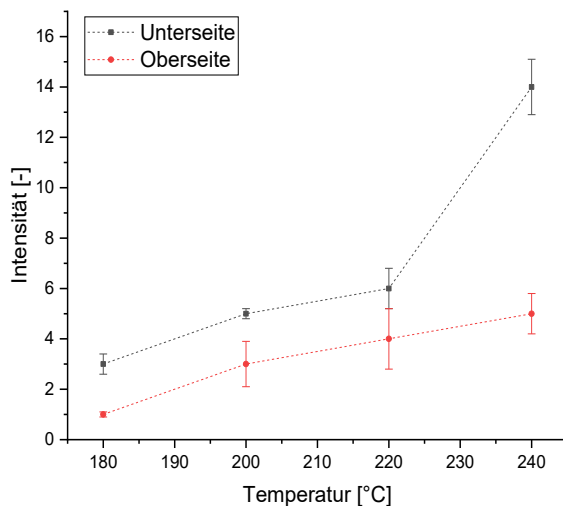


Abbildung 26: Messwerte der Oxidation

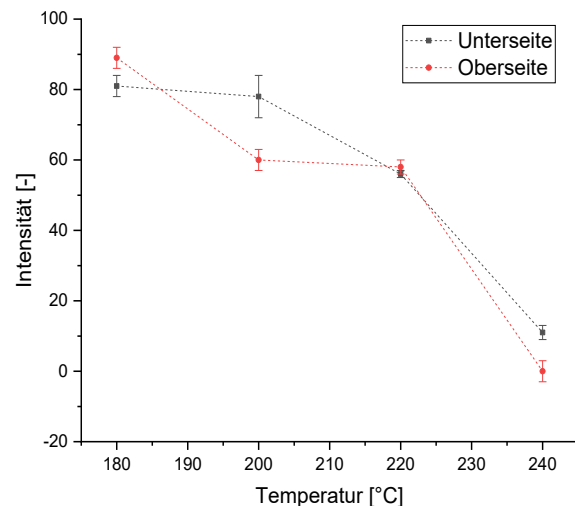


Abbildung 27: Messwerte des Amidbanden-Abbaus

Auf der Y-Achse der beiden obigen Abbildungen wird die Intensität des gemessenen Signals dimensionslos aufgetragen. Bei der Oxidation wurde der Ausgangszustand für beide Oberflächen auf den Wert null, bei dem Abbau der Amidbanden auf den Wert 100 gesetzt. Die Unterseite, welche der UV-Lampe häufiger ausgesetzt war, zeigt von Beginn an eine höhere Intensität der Oxidation, wohingegen der Abbau der Amidbanden nahezu identisch zu der Oberseite der Teststruktur ist. Aufgrund dieser Ergebnisse der FTIR für das Substrat kann von einer geringeren mechanischen Belastbarkeit der Teststrukturen ausgegangen werden, welche mit den daraufhin erfolgten Zugversuchen untersucht wurde.

## MS

Das bei der Massenspektroskopie entstandene Spektrum des Lösemittelgemisches und die daraus identifizierten Stoffe können in dieser Arbeit nicht veröffentlicht werden, da die Zusammensetzung des Lösemittels im Datenblatt als geheim eingestuft wird. Das Ergebnis aus der FTIR kann jedoch bestätigt werden und auch die Siedepunkte aus der DSC stimmen mit denen der gefundenen Komponenten überein. Auch die im Datenblatt angegebenen Stoffklassen Glykol und Glykolether stimmen mit den gefundenen Stoffen überein.

## Widerstandsänderung bei thermischer Behandlung

Um die Funktion des Versuchsaufbaus zu kontrollieren, wurde die Widerstandsänderung bei der thermischen Behandlung gemessen. Der Grundwiderstand des Widerstandmessgerätes und der Kupferdrähte liegt bei  $0,25 \pm 0,02 \Omega$  und wurde, wie bereits in Kapitel 3.1.7 beschrieben, von den erfassten Messwerten abgezogen. Daraus ergab sich grafisch aufbereitet eine Kurve, wie sie in der folgenden Abbildung 28 zu sehen ist. Wie in der Grafik kenntlich gemacht, dauerte es knapp vier Minuten, bis sich ein messbarer Widerstandswert einstellte. Von Beginn der Messung an bis zu Minute 3:42 war der Widerstand zu hoch, um überhaupt gemessen werden zu können. Der Abfall des Widerstandes von dort auf einen einstelligen Wert stellte sich in unter einer halben Minute ein. Die Vermutung, dass sich die Kupferdrähte aufgrund der Ausdehnung berühren würden, konnte nach einer Sichtprüfung nicht bestätigt werden. Da sich die Keramik auf dem Boden des Ofens befand, wurde sie nicht mit dem eingestellten Temperaturwert von  $220 \text{ }^\circ\text{C}$ , sondern lediglich mit circa  $185 \text{ }^\circ\text{C}$  belastet. Diese hohe Differenz

wurde bei einer Kontrollmessung im Ofen detektiert und für die folgenden Versuche, mittels eines höher eingestellten Sollwertes des Ofens, kompensiert.

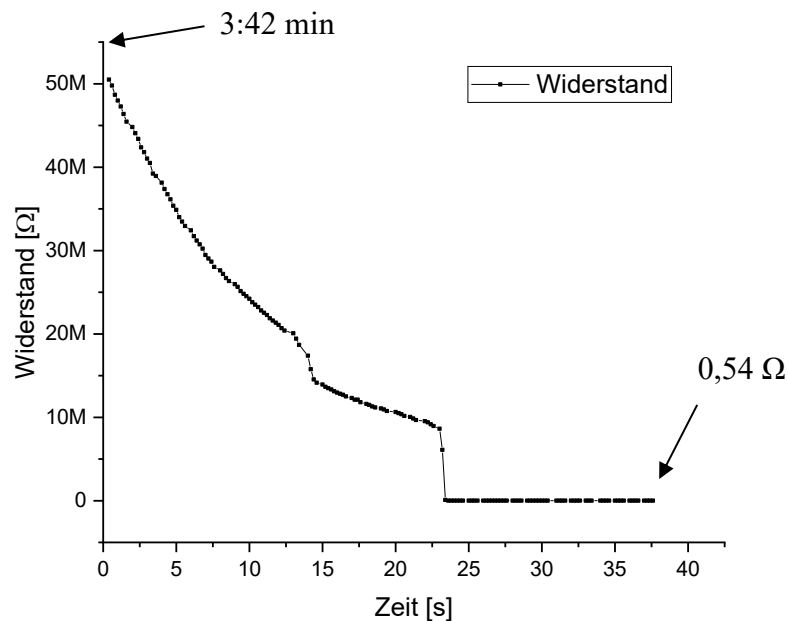


Abbildung 28: Widerstandsmesswerte ohne Temperaturmessung I

Die Keramik wurde nach einer Auslagerungsdauer von 8 Minuten und 16 Sekunden aus dem Ofen entnommen, da nach dem Erreichen von  $0,54 \Omega$  keine Änderung des Widerstandswertes mehr festgestellt werden konnte. Eine darauffolgende Untersuchung im REM ergab, dass kein ersichtlicher Sinterungsgrad erkennbar war. Die folgende Abbildung 29 zeigt die Oberfläche der trockenen Suspension. Die Keramik wurde daraufhin ein zweites Mal kontaktiert und bei einer höheren Temperatur im Ofen nachbehandelt, da die Differenz der eingestellten Temperatur und der tatsächlich auf die Keramik einwirkenden Temperatur rund 30 K betrug. Die Oberfläche nach der zweiten thermischen Behandlung ist in Abbildung 30 zu erkennen. Ein Vergleich von Abbildung 29 und Abbildung 30 zeigt: nach der zweiten Nachbehandlung sind deutlich größere Partikel vorhanden, welche keine polyedrischen Formen aufweisen. Zudem sind an der Oberfläche Poren zu erkennen.

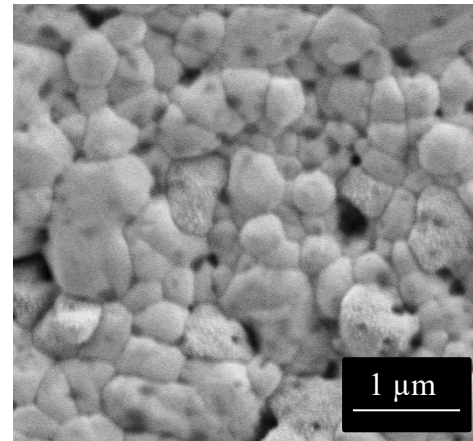
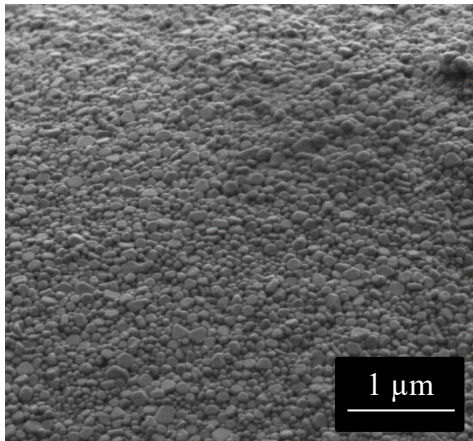


Abbildung 29: Oberfläche nach Auslagerung im Ofen I    Abbildung 30: Oberfläche nach Auslagerung im Ofen II

Der Widerstand wurde ein weiteres Mal gemessen. Bei der zweiten thermischen Behandlung wurden jedoch zu Beginn andere Widerstandswerte festgestellt als am Ende der ersten Nachbehandlung. Dies kann an einem veränderten Übergangswiderstand von Kupferkabel zu getrockneter Suspension oder an unterschiedlichen Entfernungen der Kabel zueinander liegen. Da das Lösemittel bereits verdampft war, konnte nach einer kürzeren Zeit eine Widerstandsänderung detektiert werden. Bei der zweiten Nachbehandlung, welche in Abbildung 31 dargestellt ist, wurde ein minimaler elektrischer Widerstand von  $0,33 \Omega$  gemessen.

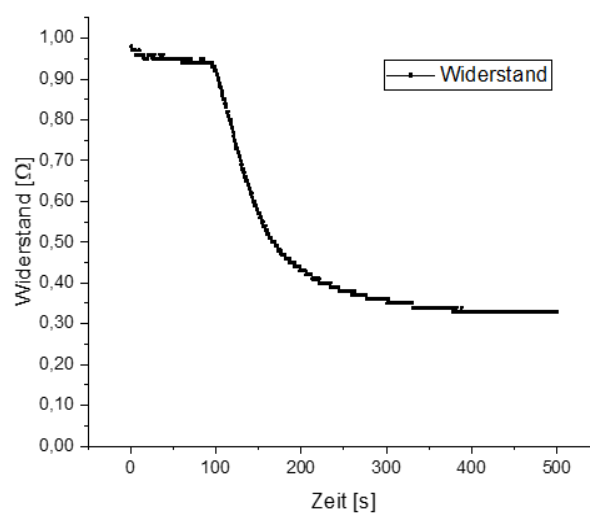


Abbildung 31: Widerstandsmesswerte ohne Temperaturmessung II

In der folgenden Abbildung 32 ist der Temperaturverlauf als dunkle Kurve und der Verlauf des elektrischen Widerstandes als rote Kurve eingezeichnet. Die Skalierung des Temperaturverlaufes ist dabei linear, wohingegen der Verlauf des Widerstandes logarithmisch aufgetragen ist. Dies war nötig, da es einen sehr starken Abfall des Widerstandswertes innerhalb weniger Minuten gab. Im Gegensatz zu der ersten Widerstandsmessung ohne Temperaturmessung war der Abfall aber weniger stark, sodass ein linearer Auftrag nicht die gesamte Messwertreihe hätte anzeigen können.

Der erste messbare Widerstandswert beträgt  $50,1 \text{ M}\Omega$  bei einer Temperatur von  $142,2 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Widerstandswerte nehmen nicht mit einem konstanten Wert ab. Es gibt sowohl fallende als auch steigende Werte, wie Abbildung 32 entnommen werden kann. Am wohl signifikantesten ist der annähernd senkrechte Abschnitt: Hier fällt der Widerstandswert innerhalb von 10 Sekunden von über  $80,4 \text{ k}\Omega$  auf  $952 \text{ }\Omega$ . Der Endwert von  $4,7 \text{ }\Omega$  ändert sich gegen Ende der Aufzeichnung nur noch geringfügig.

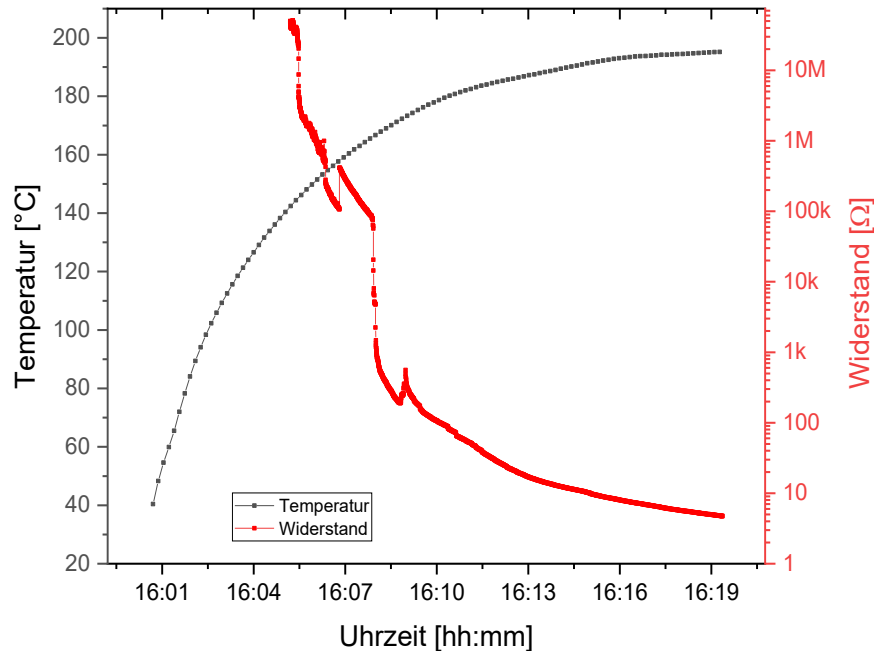


Abbildung 32: Widerstandsmesswerte mit Temperaturmessung

## 4.2 Testreihe I

### Struktur

In Abbildung 33 ist der Querschnitt der leitfähigen Struktur und des umgebenden dielektrischen Substrat vor (a) und nach (b) der thermischen Behandlung zu sehen. Nach der thermischen Behandlung weist die leitfähige Struktur keine Risse oder unproportional große Poren auf, die sich durch die gesamte Struktur ziehen. Bei beiden Querschnitten ist erkennbar, dass sich zwischen dem dielektrischem und dem leitfähigen Material Partikel angesammelt haben. Aufgrund der Porosität der nachbehandelten Struktur kann bei der unteren Abbildung davon ausgegangen werden, dass es sich um abgetragenes Material vom Schleifvorgang der Probenpräparation handelt.

Bei der thermisch unbehandelten Probe sind neben Partikeln des leitfähigen Materials auch größere Partikel zu erkennen, welche aus SiC bestehen. Die Stoffbestimmung wurde im REM mittels EDX-Detektors durchgeführt. Der Eintrag kann somit ebenso während der Probenpräparation verursacht worden sein.

Da die Kontur der Oberkante des leitfähigen Materials mit der Kontur der Unterkante des Dielektrikums übereinstimmt, kann davon ausgegangen werden, dass sich die Delamination, welche in Abbildung 33 erkennbar ist, erst nach dem Druckvorgang ausgebildet hat. Ob sie sich unmittelbar nach dem Druck oder erst bei der Präparation für das REM ausbildete, ist nicht feststellbar.

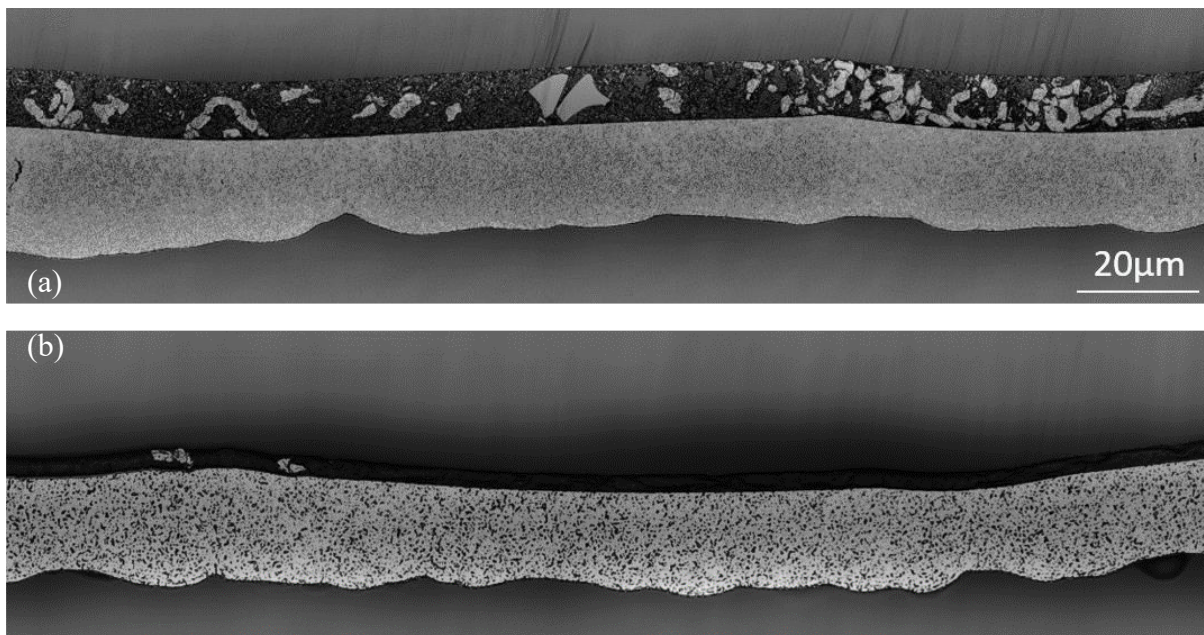


Abbildung 33: Teilausschnitt – Querschnitt der Leitfähigen Struktur, Testreihe I. a) vor der thermischen Nachbehandlung, b) nach der thermischen Nachbehandlung

### Leitfähigkeit

Unmittelbar nach dem Druckprozess wurde ein mittlerer Widerstand von  $132,28 \pm 5,47 \text{ m}\Omega$  an den Teststrukturen gemessen. Bis auf einen Ausreißer, welcher in der folgenden Abbildung mit einem \* markiert und nicht in der Berechnung berücksichtigt wurde, gibt es nur eine geringe Streuung. Der berechnete mittlere spezifische Widerstand liegt mit den gemessenen Abmaßen der gedruckten Leiterbahn aus Kapitel 3.2.1 bei  $\delta = 0,117 \frac{\Omega \cdot \text{mm}^2}{\text{m}}$ . Im Vergleich zu Bulk-Material liegt der Wert damit 7,8-mal höher.

Dem Druckprozess geschuldet, haben sich verschiedene Widerstandswerte unmittelbar nach dem Druck ergeben. Die Visualisierung der Widerstandswerte zeigt entsprechend ein druckprozessbedingtes Muster, welches in Abbildung 34 abgebildet ist. Die Teststruktur, welche sich bei dem Druck in der oberen rechten Ecke befand, wurde beim Entnehmen aus dem Drucker zerstört, weswegen hierfür kein Messwert vorliegt.

132	137	---
136	140	144
133	136	140
131	134	140
125	128	137
126	130	138
127	133	140
132	131	144
124	127	135
123	126	132
122	129	134
130	132	138
127	133	134
126	131	198,79*
124	127	135
126	130	136
131	135	140

Abbildung 34: Widerstandswerte nach dem Druck in mΩ, Testreihe I

In Abbildung 35 sind die Widerstandswerte nach der thermischen Behandlung über die veränderte Temperatur dargestellt. Wie die Messwerte aus der Abbildung bestätigen, sinkt der elektrische Widerstand bei steigenden Temperaturen. Auch der Unterschied zwischen den Auslagerungszeiten ist zu erkennen. So ist bei allen Temperaturen eine längere Auslagerungsdauer mit einem geringeren Widerstandswert verbunden. Lediglich bei 240 °C kann kein signifikanter Unterschied der Widerstände mehr erkannt werden. Wie den Fehlerbalken zu entnehmen ist, streuen die Ergebnisse nur geringfügig. Die größte Abweichung des Mittelwerts ist bei 60 Minuten und 220 °C zu erkennen. Er beträgt dort 3,22 mΩ. Bei 240 °C ist die Differenz der drei Mittelwerte sehr gering, sie beträgt an diesem Punkt lediglich 1 mΩ. Der beste gemessene Widerstandswert liegt bei 40,09 mΩ was einem spezifischen Widerstand von  $\delta = 0,035 \frac{\Omega \cdot \text{mm}^2}{\text{m}}$  und damit dem 2,4-fachem Wert von reinem Bulk-Material entspricht.



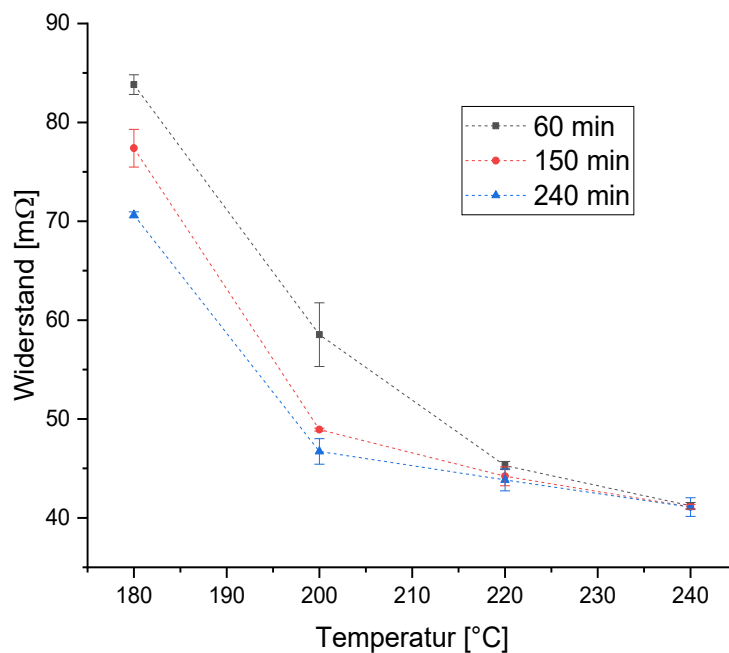


Abbildung 35: Widerstandswerte nach thermischer Behandlung, Testreihe I

### 4.3 Testreihe II

#### Struktur

In Abbildung 36 ist die unbehandelte (a) und die nachbehandelte (b) leitfähigen Struktur dargestellt. Bereits bei der unbehandelten Struktur ziehen sich nahezu senkrechte Risse durch den gesamten Querschnitt. Mit der thermischen Nachbehandlung der Strukturen nimmt die Breite der Risse erkennbar zu. Wie auch bei den Teststrukturen der Testreihe I ist bei diesen eine Delamination erkennbar. Ebenso sind bei der nachbehandelten Struktur größere Poren in der leitfähigen Struktur erkennbar.

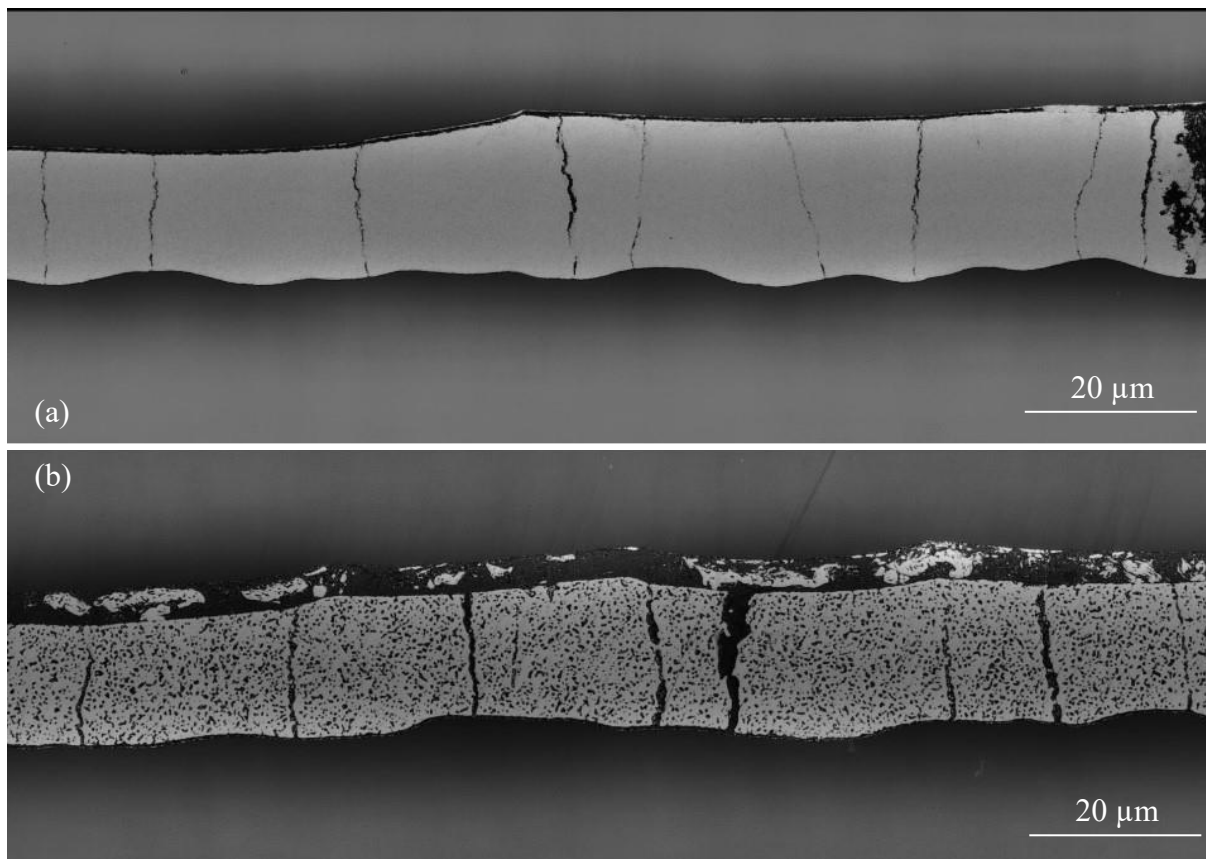


Abbildung 36: Teilausschnitt – Querschnitt der Leitfähigen Struktur, Testreihe II. a) vor der thermischen Nachbehandlung, b) nach der thermischen Nachbehandlung

### Leitfähigkeit

Die gemessenen Leitfähigkeiten liegen vor der Nachbehandlung im Bereich von 717 bis 1270 mΩ. Der Mittelwert beträgt  $880 \pm 157,11$  mΩ. Auch bei diesen Teststrukturen waren Bereiche mit niedrigeren und höheren Widerständen unmittelbar nach dem Druck messbar, wie in Abbildung 37 erkennbar. Zusätzlich hat sich ein Bereich mit vergleichbar hohen Widerständen ausgebildet. Diese liegen im Mittel um 380 mΩ höher als die übrigen Widerstandswerte.

1230	1220	1190
1270	1260	1240
1130	1140	1090
812	813	810
804	807	798
826	824	808
835	856	841
911	924	906
886	865	866
723	733	734
734	728	717
768	787	801
799	797	820
861	883	901
849	858	876
739	739	737
788	768	797

Abbildung 37: Widerstandswerte nach dem Druck in mΩ, Testreihe II

Bei der Nachbehandlung sinken die Widerstandswerte bis 200 °C. Bei 200 °C kann der geringste absolute Wert mit 83 mΩ gemessen werden, was einem spezifischen Widerstand von  $\delta = 0,074 \frac{\Omega \cdot \text{mm}^2}{\text{m}}$  entspricht. Bei 180 °C sinkt der Widerstand mit zunehmender Auslagerungsdauer. Bei den anderen drei Temperaturen der Sintermatrix steigt der jeweilige Widerstandswert mit der Auslagerungsdauer an. So sind bei einer Auslagerungsdauer von 240 Minuten bei 240 °C höhere Widerstände messbar, als sie bei der Auslagerungszeit von 60 oder 150 Minuten detektiert werden können. Die Streuung der Messwerte liegt bei durchschnittlich 4,26 mΩ. In Abbildung 38 sind die Messwerte und die dazugehörigen Abweichungen grafisch dargestellt.

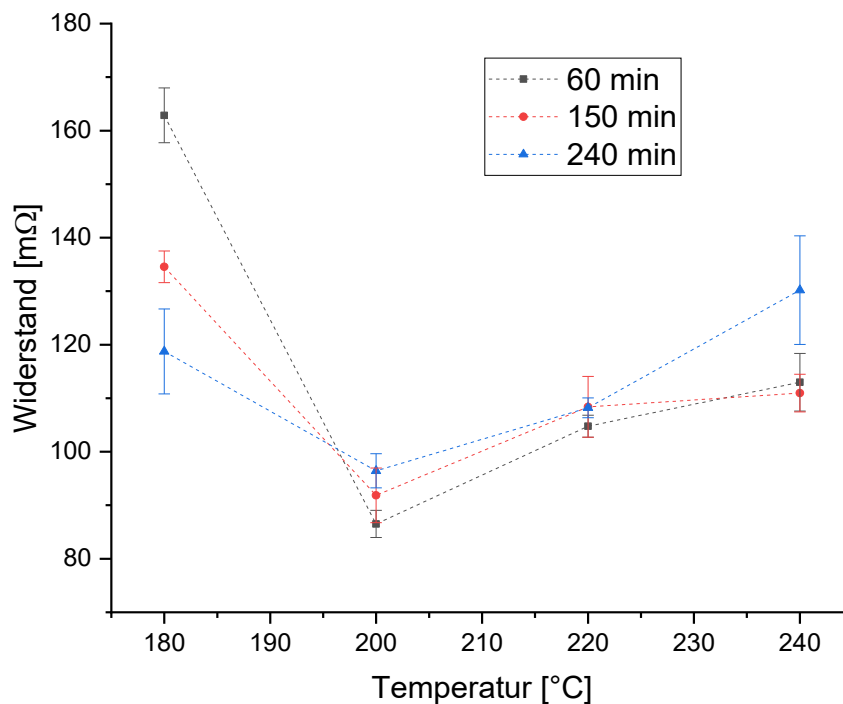


Abbildung 38: Widerstandswerte nach thermischer Behandlung, Testreihe II

Um den Einfluss der Widerstände unmittelbar nach dem Druck auf das Endergebnis ermitteln zu können, wurden die Teststrukturen mit erhöhten Widerstandswerten im Verhältnis zu den restlichen Messwerten betrachtet. In der folgenden Abbildung sind die regulären Messwerte als graue Rechtecke, die Mittelwerte mit roten Kreisen und die zusätzlichen Messwerte mit höherem Anfangswiderstand mit blauen Dreiecken markiert. Exemplarisch wurde hier die Temperatur 220 °C gewählt. Wie aus der Abbildung 39 entnommen werden kann liegen die Proben mit den höheren Anfangswiderständen jeweils unterhalb der errechneten Mittelwerte aber meist innerhalb der Streuung. Auch bei den weiteren untersuchten Temperaturen kann keine Korrelation zwischen einem hohen Widerstandswert zu Beginn der Auslagerung und einem hohen Widerstandswert am Ende hergestellt werden. Es kann jedoch aufgrund der geringen Anzahl der Teststrukturen mit hohen Anfangswiderständen nur eine einfache Bestimmung pro Testpunkt durchgeführt werden.

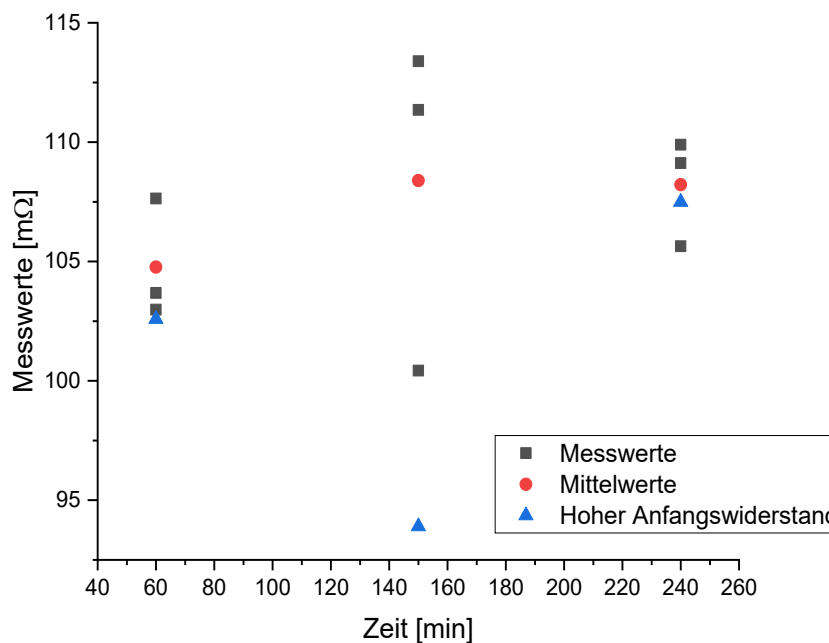


Abbildung 39: Einfluss des Anfangswiderstandes

#### 4.4 Mechanische Belastbarkeit

Die farbliche Veränderung des Substrates war sowohl bei Testreihe I als auch bei Testreihe II gleichermaßen ausgeprägt. In der oberen linken Ecke der Abbildung 40 ist die Teststruktur unmittelbar nach dem Druck als Vergleich eingefügt. Die vier Strukturen darunter entsprechen den Nachbehandlungstemperaturen von 180 °C bis 240 °C. Die drei Spalten entsprechen wiederum den unterschiedlichen Auslagerungszeiten von 60, 150 und 240 Minuten. Aufgrund dieser Verfärbung wurde eine thermische Alterung der Strukturen vermutet, woraufhin diese mit einer FTIR-Analyse und Zugversuchen untersucht wurden.

Die Ergebnisse der Zugversuche sind in Abbildung 41 dargestellt, wobei die maximale Zugfestigkeit über die Temperaturen der Sintermatrix abgebildet wird. Da die verwendeten Teststrukturen nicht der Form eines Prüfkörpers wie er in der entsprechenden DIN beschrieben ist entsprachen, versagte die Struktur bei fast allen Zugversuchen direkt an der Einspannung. Die Streuung der Ergebnisse wurde als Mittelwert aus den gemessenen Zugfestigkeiten errechnet. Die durchschnittliche Streuung ist als farblich markierter Bereich dargestellt. Weiterhin ist zu erkennen, dass nahezu alle experimentell ermittelten Werte innerhalb dieser

Streuung liegen. Trotz der deutlichen farblichen Veränderung der Proben konnten keine wesentlichen Veränderungen der mechanischen Eigenschaften, also der Zugfestigkeit, gemessen werden.



Abbildung 40: Farbliche Veränderung der Teststrukturen

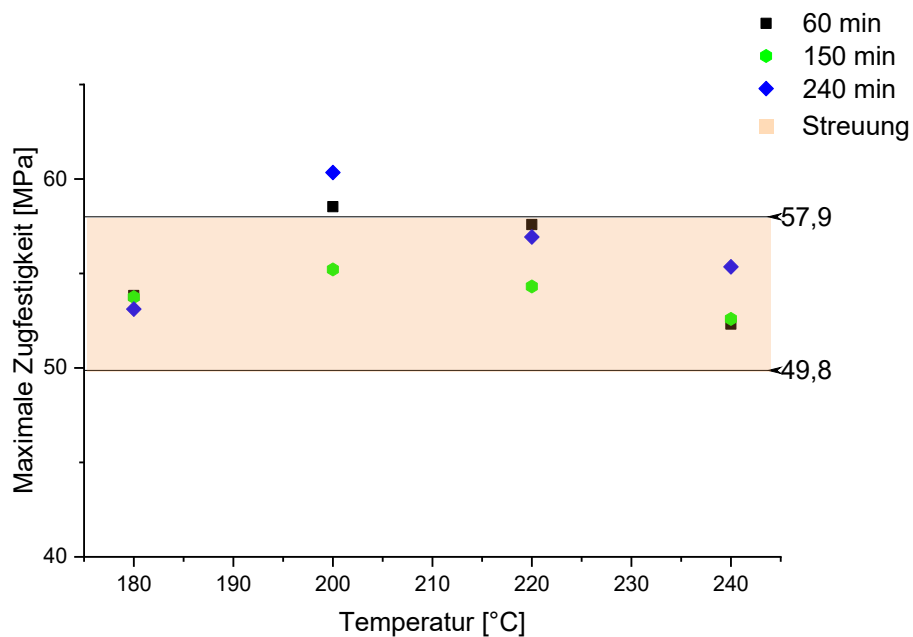


Abbildung 41: Messwerte der Zugversuche

## 5 DISKUSSION

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aus Kapitel 4 mit den in der Literatur gefundenen Ergebnissen in einen Kontext gebracht und die Aussagekraft der Ergebnisse diskutiert. In dem ersten nun folgenden Unterkapitel werden nicht alle Ergebnisse diskutiert, da die Ergebnisse mancher Analyseverfahren keiner Diskussion bedürfen.

### 5.1 Charakterisierung der Suspension

Da die einzelnen Peaks einer DSC-Messung von der verwendeten Suspension abhängig sind, ist ein Vergleich mit Suspensionen, die in anderen Untersuchungen verwendet wurden, nicht aussagekräftig. Bei der hier verwendeten Suspension besteht das Lösemittel aus einem Gemisch zweier Lösemittel. Die im Datenblatt angegebenen Lösemittel lassen jedoch keinen direkten Rückschluss auf die Siedetemperatur zu, da in diesem mit Glycolether nicht der explizite chemische Stoff angegeben wurde. Die über die Massenspektroskopie ermittelten Bestandteile des Lösemittels stimmen allerdings mit den gemessenen Peaks der DSC-Messung überein. Die bei der DSC ablaufenden Prozesse ab 350 °C sind vermutlich dem Zersetzen und Abdampfen der Beschichtung der Nanopartikel zuzuschreiben. Wie bereits in den Ergebnissen abgebildet und erläutert, sind in der Struktur nach einer thermischen Behandlung von 450 °C keine anderen Stoffe außer Silber zu erkennen.

Bei der getrockneten Suspension konnten, im Gegensatz zu jener in flüssiger Form, weder ausgeprägte endotherme noch exotherme Prozesse gemessen werden, was auch dem Ergebnis von [49] entspricht. Lediglich das Abdampfen der Beschichtung konnte in einem geringen Ausmaß gemessen werden. *Zhu et al.* zeigen hingegen einen mit der DSC-Methode gemessenen Sintervorgang, welcher bereits bei 132 °C beginnt [22]. Es gibt verschiedene Gründe, weshalb die Versinterung bei den eigenen Untersuchungen nicht gemessen werden konnte. Beispielsweise könnte die Heizrate zu hoch, die Abtastrate des Thermoelements zu gering oder auch der Kontakt zwischen den Nanopartikeln und dem Tiegel zu schwach gewesen sein.

Die Messwerte der TGA und der DSC korrelieren miteinander. Ein Gewichtsverlust der Suspension bei der TGA geht dabei mit den gemessenen endothermen Reaktionen in der DSC einher. Die Korrelation zwischen den beiden Messverfahren wird beispielsweise auch von *Zhu et al.* und *Halonen et al.* beschrieben [22], [50].

Sowohl die XRD-Messung als auch die Kombination aus FTIR-Untersuchung und Massenspektroskopie erbrachten aussagekräftige Ergebnisse. Die XRD-Messung weist eindeutig auf Silber hin. Anhand der Massenspektroskopie konnte auch die FTIR-Untersuchung des Lösemittels verifiziert werden.

Die Widerstandsänderung bei thermischer Behandlung wird in vielen Veröffentlichungen präsentiert [22], [28], [51]–[53]. Dabei variieren die Form und Höhe der gedruckten Bahnen, die verwendete Suspension und somit deren Bestandteile, die Messmethode und weitere Faktoren, welche einen direkten Vergleich mit den vorliegenden Ergebnissen nicht zulassen. Neben den genannten Unterschieden werden teilweise der Flächenwiderstand, der absolute oder der errechnete spezifische Widerstand angegeben, was einen unmittelbaren Vergleich nicht ermöglicht, ohne den genauen Versuchsaufbau und die Beschaffenheit der Probenkörper zu kennen. Allen veröffentlichten Diagrammen zur Widerstandsänderung ist jedoch zu entnehmen, dass dieser mit steigender Temperatur und Auslagerungsdauer fällt. Dies ist auch bei der thermischen Behandlung der verwendeten Suspension zu beobachten, wie es in den Ergebnissen dargelegt wurde. Bei der thermischen Behandlung ohne Temperaturmessung wurde gezeigt, dass alleine die Kontaktierung für die Widerstandsmessung einen großen Einfluss auf das Ergebnis hat. Bei dem zweiten Kontaktieren der Probe nach der Untersuchung im REM konnte nur ein Widerstand von knapp  $1 \Omega$  gemessen werden, wohingegen nach der ersten Behandlung ein geringster Widerstandswert von  $0,54 \Omega$  gemessen wurde.

Bei der Messung der Widerstandswerte sowohl mit und ohne Temperaturmessung ist auffällig, dass die Abnahme des Widerstands nicht linear verläuft. *Halonen et al* macht für diesen Verlauf die verschiedenen Vorgänge in der leitfähigen Struktur verantwortlich [54]. Der Veröffentlichung zu folge hängt die Geschwindigkeit der Abnahme mit dem Kornwachstum zusammen. Zu Beginn kommt es zu ersten Sinterprozessen an der Oberfläche der leitfähigen Struktur, die den Widerstand sinken lässt. Die thermische Energie wird an untere Schichten abgegeben, weswegen die Abnahme nicht linear verläuft. Da sich die gesamte Struktur weiter erwärmt, werden erneut Sintervorgänge aktiviert, was für eine weitere Reduktion des Widerstandes sorgt. Sobald die leitfähige Struktur sich durch die von außen zugeführte thermische Energie nicht weiter erwärmen kann, verringert sich die Abnahme deutlich. Der kurzzeitige Anstieg des Widerstands kann beispielsweise durch minimale Bewegungen der Kontaktierung aufgrund der Ausdehnung bei Wärme erklärt werden.



## 5.2 Diskussion der Ergebnisse aus Testreihe I

In Testreihe I verhalten sich die elektrischen Widerstände und die Änderung der Struktur wie angenommen: Mit steigender Temperatur und längerer Auslagerungszeit im Ofen sinkt der Widerstand und die Poren werden mit der Zeit größer [19], [54]. Auch wenn die einzelnen Punkte in der Sintermatrix jeweils nur mit einer dreifachen Bestimmung untersucht wurden, fällt auf, dass die Streuung geringer war als bei der zweiten Testreihe. Aufgrund der geringen Streuung der Messwerte ist von einem reproduzierbaren Prozess auszugehen [14], [54].

Das Design der Teststrukturen aus Testreihe I und II unterscheidet sich von den untersuchten Teststrukturen aus anderen Veröffentlichungen, da der Fokus der jeweiligen Untersuchungen unterschiedlich gelegt wurde [22], [54], [55]. Bei den für diese Arbeit verwendeten Teststrukturen handelt es sich um leitfähige Strukturen, welche, bis auf die Messpunkte für die Widerstandsmessung, gänzlich von dielektrischem Material umhüllt sind. Dadurch musste für jede Untersuchung der leitfähigen Struktur mittels REM eine zerstörende Probenpräparation angewendet werden, da eine CT aufgrund ihrer Auflösung nicht genug Informationen geliefert hätte. Die Untersuchung der leitfähigen Struktur nach der thermischen Behandlung ergab, dass die einzelnen Partikel gewachsen waren und einige der Poren eine größere Fläche aufwiesen.

## 5.3 Diskussion der Ergebnisse aus Testreihe II

Die Struktur der zweiten Testreihe zeigt deutliche Unterschiede im Vergleich zur ersten Testreihe. So sind bereits vor der thermischen Nachbehandlung vertikale Risse in der Struktur zu erkennen. Diese Risse können verschiedene Ursachen haben. *Kwak et al* haben in ihrer Untersuchung zu Back-irradiation photonic sintering festgestellt, dass ein Unterschied darin besteht, ob die Energie für den Photonic-Sinterprozess von der Ober- oder Unterseite hinzugeführt wird [56]. Bei zu schneller beziehungsweise starker Erwärmung der Oberseite kann es dazu kommen, dass sich noch minimale Restbestandteile des Lösemittels in der Struktur befinden, welche andernfalls mit der Zeit oder durch Zufuhr von Wärme verdampfen würden. Da die Oberseite durch die schnelle Erwärmung jedoch bereits mit dem Sinterprozess beginnt, kann das noch vorhandene Lösemittel nicht mehr aus der Struktur entweichen und dehnt sich zunehmend aus. Dies kann zu Rissen in der Struktur führen, welche nach der thermischen Nachbehandlung durch die Schwindung noch breiter wirken. Bei dem verwendeten Druckersystem wird statt eines hellen Lichtblitzes durch eine Xenon-Lampe IR-Strahlung

verwendet. Auch diese koppelt die Energie über die Strahlung absorbierende Oberseite in die Struktur ein.

Bei der zweiten Teststruktur wurde die Temperatur der Bauplattform gezielt um 40 K verringert. Betrachtet man das Ergebnis aus der TGA-Messung so wird ersichtlich, dass bei einer Temperatur von 100 °C deutlich weniger Masse dissipiert, als es bei 140 °C messbar war. Dies ist ein Hinweis darauf, dass ein größerer Anteil des Lösemittels noch in der Struktur verbleibt. Da bei der ersten Testreihe jedoch keine Risse im REM sichtbar waren, kann davon ausgegangen werden, dass das Lösemittel aufgrund der Einwirkung der IR-Lampe völlig verdampfte.

Die gemessenen Widerstandswerte wiesen nach der Fertigung signifikant höhere Werte als bei der ersten Testreihe auf. Diese erhöhten Werte lassen sich auf die Risse in der Struktur zurückführen. Bei der Betrachtung der Widerstandswerte nach der thermischen Behandlung fällt auf, dass diese bis zu einer Temperatur von 200 °C sinken und daraufhin wieder ansteigen. Da mit der höheren Temperatur auch eine erhöhte Schwindung und damit eine Verbreiterung der Risse einhergeht, würde dies erklären, weshalb die Widerstandswerte wieder ansteigen. Gleichzeitig ist die Streuung der Messwerte höher, weswegen dabei eher von einem nicht-reproduzierbaren Prozess auszugehen ist.

## **5.4 Mechanische Belastbarkeit**

Die mechanische Belastbarkeit wurde mit Zugversuchen und einer FTIR-Untersuchung des Substrates ermittelt. Bei der FTIR-Untersuchung konnte eine Oxidation und ein Abbau der Amidbanden gemessen werden. Durch die Oxidation wird Sauerstoff in dem Substrat eingelagert, was dazu führt, dass der Kunststoff härter wird. Durch den Abbau der Amidbanden werden Bindungen zerstört, welche zu einer Brüchigkeit des Substrates führen kann [57]. Auf der Ober- und Unterseite der Teststruktur wurden bei der Oxidation unterschiedliche Werte gemessen, wohingegen die Werte bei dem Amidbandenabbau näher beieinander lagen. Der Unterschied kann durch die unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit hervorgerufen werden. Da die Unterseite der Teststruktur bei dem Druckprozess auf der Polyester-Folie der Bauplattform lag, ist diese viel glatter als die Oberfläche der zuletzt gedruckten Schicht und damit der Oberseite der Teststruktur. Alleine anhand der Ergebnisse der FTIR könnte auf eine thermische Alterung des Substrates geschlossen werden. Da die Eindringtiefe des

Untersuchungsverfahrens mit circa 1  $\mu\text{m}$  sehr gering ist und überwiegend die Oberfläche der Teststrukturen untersucht, kann jedoch keine Aussage über die weiter innen liegenden Schichten getroffen werden.

Bei den Zugversuchen hat nicht nur die Oberfläche, sondern die gesamte Teststruktur einen Einfluss auf das Ergebnis, weshalb die Ergebnisse der FTIR-Untersuchung nicht unbedingt mit jenen der Zugversuche übereinstimmen müssen. Wie in Abbildung 41 ersichtlich und in Kapitel 4.4 bereits beschrieben, ließ sich kein Trend aus den Messwerten ermitteln, da diese eine sehr hohe Streuung aufwiesen. Die Probekörper waren nicht auf die Durchführung von Zugversuchen hin designt worden, weshalb diese, bis auf eine Ausnahme, immer im Bereich der Einspannung versagten.



## 6 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Abschließend werden der wesentliche Kern der vorliegenden Arbeit und die Ergebnisse zusammengefasst. Auf Grundlage der gewonnenen Erkenntnisse wird an die Zusammenfassung anschließend ein Ausblick gegeben, welche weiteren Untersuchungen unternommen werden können, um ein weiteres Verständnis für die Prozesse in der Fertigung und der Nachbehandlung leitfähiger Strukturen zu erlangen.

### 6.1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die thermische Nachbehandlung von additiv gefertigten Strukturen sowie die Verbesserung ihrer elektrischen Leitfähigkeit untersucht. Das Ziel der Arbeit war es, den Einfluss der Parameter Zeit und Temperatur auf den elektrischen Widerstand zu ermitteln. Dazu wurde ein Überblick über gängige additive Fertigungsverfahren sowie über mögliche Nachbehandlungsverfahren für leitfähige Strukturen gegeben. Anschließend wurden die im Fertigungsprozess verwendete Suspension anhand verschiedener Analyseverfahren charakterisiert sowie zwei Testreihen mit unterschiedlichen Druckparametern in Kooperation mit der Firma Hensoldt gefertigt und untersucht. Für die Untersuchungen wurden die gefertigten Testreihen in einem Bereich von 180 °C bis 240 °C und einer Dauer von 60 Minuten bis 240 Minuten in einem Ofen thermisch nachbehandelt.

Die vorgestellten Ergebnisse lassen darauf schließen, dass die Veränderung der beiden Parameter einen direkten Einfluss auf den elektrischen Widerstand hat. Es zeigten sich eindeutige Unterschiede der Beschaffenheit der beiden Testreihen. Testreihe I wies bei der Untersuchung eine unbeschädigte und damit rissfreie Struktur auf. Bei Testreihe II konnte mittels REM eine rissbehaftete Struktur festgestellt werden. Die Beschaffenheit der Struktur hat ebenso einen Einfluss auf den elektrischen Widerstand. Demzufolge unterscheiden sich die Resultate der Einwirkung der Parameter Zeit und Temperatur für die Nachbehandlung je nach Beschaffenheit der leitfähigen Struktur.

Es konnte gezeigt werden, dass bei einer rissfreien Struktur eine längere Auslagerungsdauer einen positiven Effekt auf den elektrischen Widerstand hat. Die maximale Auslagerungsdauer von 240 Minuten erreichte bei allen untersuchten Messpunkten jeweils den niedrigsten Widerstandswert. Der geringste Widerstandswert von 40,09 mΩ wurde bei einer

Auslagerungstemperatur von 240 °C gemessen. Der daraus errechnete spezifische Widerstand ist in etwa um den Faktor zwei höher als bei reinem Silber.

Dieses Ergebnis kann jedoch nicht unmittelbar auf eine rissbehaftete Struktur übertragen werden. Es hat sich gezeigt, dass sich eine längere Auslagerungszeit ab einer Temperatur von 200 °C negativ auf die leitfähige Struktur und somit auf den elektrischen Widerstand einer rissbehafteten Struktur auswirkt.

Für den Parameter Temperatur konnte bei der rissfreien Struktur gezeigt werden, dass sich auch die Erhöhung der Auslagerungstemperatur positiv auf den Widerstand auswirkt. Bis zu einer Temperatur von 200 °C sinkt der Widerstand deutlich, wohingegen er ab dieser Temperatur zwar kontinuierlich aber messbar geringer sinkt. Wie auch bei dem Parameter Zeit kann das Ergebnis nicht auf die rissbehafteten Strukturen übertragen werden. Bis zu einer Temperatur von 200 °C wurde ein sinkender Widerstand verzeichnet. Für die Auslagerungstemperaturen von 220 °C und 240 °C wurden hingegen steigende elektrische Widerstände gemessen.

Neben der leitfähigen Struktur wurde auch das Substrat auf den Einfluss der Auslagerungstemperatur hin untersucht. Anhand einer FTIR-Untersuchung konnte gezeigt werden, dass sich eine thermische Alterung bei höheren Temperaturen einstellt. Gleichzeitig wurden Bindungen der in dem Substrat vorhandenen Amidbanden zerstört, welche für eine Elastizität des Substrates sorgen. Ein zur Überprüfung der Zugfestigkeit durchgeführter Zugversuch lief aufgrund der hohen Streuung der Messwerte in diesem Fall keine Aussage über die thermische Alterung der Teststrukturen zu.

## 6.2 Ausblick

Im Rahmen dieser Ausarbeitung war es aufgrund der gewählten Fragestellung nicht möglich, alle Varianten der thermischen Nachbehandlung und die dabei veränderbaren Parameter zu untersuchen. In folgenden Untersuchungen könnte daher geprüft werden, welchen Einfluss die Heizrate auf die elektrische Leitfähigkeit hat. In der vorliegenden Ausarbeitung wurden die Probekörper jeweils in einem vorgeheizten, temperaturgeregelten Ofen ausgelagert. Die Aufheizrate der Probekörper war daher nicht kontrollier- oder veränderbar. Mit einem anderen Ofen könnte die Aufheizrate variiert werden und deren Einfluss auf die Leitfähigkeit nach der Nachbehandlung gemessen werden. Nicht allein die Aufheizrate könnte in weiteren

Untersuchungen variiert werden, auch verschieden definierte Heizkurven mit unterschiedlichen Aufheizraten und Haltedauern bei ausgewählten Temperaturen wären für eine thermische Nachbehandlung denkbar.

Neben der vorgestellten thermischen Nachbehandlung gibt es weitere Möglichkeiten, die Strukturen nach der Fertigung nachweislich positiv zu behandeln. Diese Methoden wurden in Kapitel 2.2.3 vorgestellt, wobei in verschiedenen Veröffentlichungen nur der direkte Einfluss auf die leitfähige Struktur ohne zwischenliegendes Substrat untersucht wurde. Daher wären weiterführende Untersuchungen hinsichtlich des jeweils verwendeten Substrates für die praktische Anwendung zielführend.

Nicht nur die Nachbehandlung als solche könnte mit den derzeitigen Erkenntnissen näher untersucht werden. Auch der Druckprozess könnte weiteren Untersuchungen unterzogen werden, um weitere Verbesserungen zu erzielen. Wie in Abbildung 34 dargestellt wurde, haben sich verschiedene Widerstandswerte nach der Fertigung eingestellt. Kenntnisse darüber, weshalb sich diese unterschiedlichen Widerstandswerte einstellen und durch welche Maßnahmen dies verhindert werden kann, brächte Vorteile für die technische Anwendung und für weitere Untersuchungen.

Um bei weiterführenden Versuchen bessere Aussagen über die mechanischen Eigenschaften der Testkörper treffen zu können, sollten die Teststrukturen in einer Form gedruckt werden, die der Norm für jene Versuche entspricht. Dies würde möglicherweise zu aussagekräftigeren Ergebnissen führen, da die Strukturen dann beispielsweise nicht an der Einspannung reißen würden.





## 7 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. Gebhardt and J.-S. Hötter, *Merkmale der Additiven Fertigungsverfahren*, 5th ed. Hanser, 2016.
- [2] R. Lachmayer, R. B. Lippert, and S. Kaielerle, *Konstruktion für die Additive Fertigung 2018*. Hannover: Springer Vieweg, 2020.
- [3] H. A. Richard, B. Schramm, and T. Zipsner, *Additive Fertigung von Bauteilen und Strukturen - Neue Erkenntnisse und Praxisbeispiele*. Berlin, Paderbron, Wiesbaden: Springer Vieweg, 2019.
- [4] M. Kumke, *Methodisches Konstruieren von additiv gefertigten Bauteilen*. Wolfsburg: Springer, 2018.
- [5] Erasmus3D+, “IO1 – Methodik zur Definition von Übungen mit Einsatz des 3D- Drucks in Bildungseinrichtungen,” pp. 1–31, [Online]. Available: <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>.
- [6] “Voxel8 - Multi Material Footwear Manufacturing.” <https://www.voxel8.com/#products> (accessed Sep. 02, 2020).
- [7] “Top Multi-Layer 3D PCB Printer Manufacturing Company | Nano Dimension.” <https://www.nano-di.com/> (accessed Sep. 02, 2020).
- [8] W. Schatt, B. Kieback, and K. Wieters, *Pulvermetallurgie - Technologien und Werkstoffe*, 2nd ed. Springer, 2006.
- [9] S. Nazare and G. Ondracek, “Zum Zusammenhang zwischen Eigenschaften und Gefügestruktur mehrphasiger Werkstoffe. Teil IV: Gefügestruktur und thermischer Ausdehnungskoeffizient,” *Materwiss. Werksttech.*, vol. 9, no. 4, pp. 140–147, 1978, doi: 10.1002/mawe.19780090408.
- [10] B. Boettge, F. Naumann, R. Klengel, S. Klengel, and M. Petzold, “Packaging material issues in high temperature power electronics,” *EMPC 2013 - Eur. Microelectron. Packag. Conf. Wind. Roads Electron. Packag.*, 2013.
- [11] T. Herboth, “Gesinterte Silber-Verbindungsschichten unter thermomechanischer Beanspruchung,” Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, 2015.
- [12] T. Wang, M. Zhao, X. Chen, G. Q. Lu, K. Ngo, and S. Luo, “Shrinkage and sintering behavior of a low-temperature sinterable nanosilver die-attach paste,” *J. Electron. Mater.*, vol. 41, no. 9, pp. 2543–2552, 2012, doi: 10.1007/s11664-012-2134-2.
- [13] E. Hornbogen and H. Warlimont, *Metalle - Aufbau und Eigenschaften von Metallen und Legierungen*, 6. Auflage. Springer Vieweg, 1996.
- [14] C. Werner, “Untersuchungen zur Sinterung Aerosol Jet und Ink Jet gedruckter Ag- und CuNiMn-Mikrostrukturen,” Universität Bremen, 2014.
- [15] P. Beiss, *Pulvermetallurgische Fertigungstechnik*. Aachen: Springer Vieweg, 2013.

- [16] W. Weißbach, *Werkstoffkunde, Strukturen, Eigenschaften, Prüfung*, 16th ed. Viewegs Fachbücher der Technik, 2007.
- [17] E. Macherauch and H.-W. Zoch, *Praktikum in Werkstoffkunde*, 13th ed. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2019.
- [18] R. Bonadiman, M. Marques, G. Freitas, and T. Reinikainen, “Evaluation of printing parameters and substrate treatment over the quality of printed silver traces,” *Proc. - 2008 2nd Electron. Syst. Technol. Conf. ESTC*, pp. 1343–1347, 2008, doi: 10.1109/ESTC.2008.4684550.
- [19] J. R. Greer and R. A. Street, “Thermal cure effects on electrical performance of nanoparticle silver inks,” *Acta Mater.*, vol. 55, no. 18, pp. 6345–6349, 2007, doi: 10.1016/j.actamat.2007.07.040.
- [20] A. L. Dearden, P. J. Smith, D. Y. Shin, N. Reis, B. Derby, and P. O’Brien, “A low curing temperature silver ink for use in ink-jet printing and subsequent production of conductive tracks,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 26, no. 4, pp. 315–318, 2005, doi: 10.1002/marc.200400445.
- [21] W. H. Qi M. P. Wang, “Size Effect on the Cohesive Energy and the Lattice Parameter of Nanoparticle,” *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 21, no. 22, pp. 1743–1745, 2002, [Online]. Available: <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1020904317133>.
- [22] D. Zhu and M. Wu, “Highly Conductive Nano-Silver Circuits by Inkjet Printing,” *J. Electron. Mater.*, vol. 47, no. 9, pp. 5133–5147, 2018, doi: 10.1007/s11664-018-6418-z.
- [23] A. Mościcki, J. Felba, and W. Dudziński, “Conductive microstructures and connections for microelectronics made by ink-jet technology,” *ESTC 2006 - 1st Electron. Syst. Technol. Conf.*, vol. 1, pp. 511–517, 2006, doi: 10.1109/ESTC.2006.280051.
- [24] A. D. Albert, M. F. Becker, J. W. Keto, and D. Kovar, “Low temperature, pressure-assisted sintering of nanoparticulate silver films,” *Acta Mater.*, vol. 56, no. 8, pp. 1820–1829, 2008, doi: 10.1016/j.actamat.2007.12.034.
- [25] W. Luo, W. Hu, and S. Xiao, “Size effect on the thermodynamic properties of silver nanoparticles,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 7, pp. 2359–2369, 2008, doi: 10.1021/jp0770155.
- [26] I. Ivanišević, P. Kassal, A. Milinković, A. Rogina, and S. Milardović, “Combined chemical and thermal sintering for high conductivity inkjet-printed silver nanoink on flexible substrates,” *Chem. Biochem. Eng. Q.*, vol. 33, no. 3, pp. 377–384, 2019, doi: 10.15255/CABEQ.2019.1585.
- [27] S. Magdassi, M. Grouchko, O. Berezin, and A. Kamyshny, “Triggering the sintering of silver nanoparticles at room temperature,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 4, pp. 1943–1948, 2010, doi: 10.1021/nn901868t.
- [28] D. Reenaers, W. Marchal, I. Biesmans, P. Nivellet, J. D’haen, and W. Deferme, “Layer morphology and ink compatibility of silver nanoparticle inkjet inks for near-infrared sintering,” *Nanomaterials*, vol. 10, no. 5, 2020, doi: 10.3390/nano10050892.
- [29] D. Zhu and M. Wu, “Highly Conductive Nano-Silver Circuits by Inkjet Printing,” *Journal of Electronic Materials*, vol. 47, no. 9, pp. 5133–5147, 2018, doi:

10.1007/s11664-018-6418-z.

- [30] H. W. Tan, N. Saengchairat, G. L. Goh, J. An, C. K. Chua, and T. Tran, “Induction Sintering of Silver Nanoparticle Inks on Polyimide Substrates,” *Adv. Mater. Technol.*, vol. 5, no. 1, pp. 1–7, 2020, doi: 10.1002/admt.201900897.
- [31] J. Niittynen, R. Abbel, M. Mäntysalo, J. Perelaer, U. S. Schubert, and D. Lupo, “Alternative sintering methods compared to conventional thermal sintering for inkjet printed silver nanoparticle ink,” *Thin Solid Films*, vol. 556, pp. 452–459, 2014, doi: 10.1016/j.tsf.2014.02.001.
- [32] E. Balliu, H. Andersson, M. Engholm, T. Öhlund, H. E. Nilsson, and H. Olin, “Selective laser sintering of inkjet-printed silver nanoparticle inks on paper substrates to achieve highly conductive patterns,” *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, pp. 2–10, 2018, doi: 10.1038/s41598-018-28684-4.
- [33] J. Noh and D. Kim, “Femtosecond laser sintering of silver nanoparticles for conductive thin-film fabrication,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 126, no. 2, pp. 1–7, 2020, doi: 10.1007/s00339-019-3238-9.
- [34] J. Perelaer, M. Klokkenburg, C. E. Hendriks, and U. S. Schubert, “Microwave flash sintering of inkjet-printed silver tracks on polymer substrates,” *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 47, pp. 4830–4834, 2009, doi: 10.1002/adma.200901081.
- [35] J. Perelaer, B. J. De Gans, and U. S. Schubert, “Ink-jet printing and microwave sintering of conductive silver tracks,” *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 16, pp. 2101–2104, 2006, doi: 10.1002/adma.200502422.
- [36] C. El Hajjaji *et al.*, “Optimizing the Conductivity of Ink-Jet Printed Microwave Components on Polymer Substrates by Laser Sintering,” *2019 49th Eur. Microw. Conf. EuMC 2019*, pp. 778–781, 2019, doi: 10.23919/EuMC.2019.8910768.
- [37] J. Y. Bigot, V. Halté, J. C. Merle, and A. Daunois, “Electron dynamics in metallic nanoparticles,” *Chem. Phys.*, vol. 251, no. 1–3, pp. 181–203, 2000, doi: 10.1016/S0301-0104(99)00298-0.
- [38] Y. R. Jang *et al.*, *A Review on Intense Pulsed Light Sintering Technologies for Conductive Electrodes in Printed Electronics*, no. 0123456789. Korean Society for Precision Engineering, 2020.
- [39] “Was ist ein Rasterelektronenmikroskop? – Mikroskop-Technik.de.” <https://www.mikroskop-technik.de/rasterelektronenmikroskop/> (accessed Aug. 31, 2020).
- [40] G. H. Michler, *Kompakte Einführung in die Elektronenmikroskopie: Techniken, Stand, Anwendungen, Perspektiven*. Halle-Wittenberg: Springer Spektrum, 2019.
- [41] J. Bauch and R. Rosenkranz, *Physikalische Werkstoffdiagnostik*. Berlin: Springer Vieweg, 2017.
- [42] A. Frick and C. Stern, “Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC),” *DSC-Prüfung der Anwendung*, pp. 21–68, 2013, doi: 10.3139/9783446436923.002.
- [43] R. Taubmann, *Untersuchungen zur Erweiterung der thermogravimetrischen Messung*

*mit Magnetschwebewaage für die Differenzthermoanalyse durch Einführung einer stabilen rotationsfreien magnetischen Lagerung.* .

- [44] E. Koch, “Methoden der Thermischen Analyse. Von W. F. Hemminger und H. K. Cammenga. Springer, Berlin 1989. XVI, 299 S., geb. DM 198.00. — ISBN 3–540–15049–8,” *Angew. Chemie*, vol. 102, no. 9, pp. 1105–1105, Sep. 1990, doi: 10.1002/ange.19901020939.
- [45] T. Oeser, *Kristallstrukturanalyse durch Röntgenbeugung*. Heidelberg: Springer Spektrum, 2019.
- [46] P. Setz, “Infrarot Spektroskopie mit modernen FT-IR Spektrometern,” *Skript ETH*, pp. 1–23, 2005, [Online]. Available: [http://analytik.ethz.ch/praktika/phys\\_anal/IR/IR\\_skript.pdf](http://analytik.ethz.ch/praktika/phys_anal/IR/IR_skript.pdf).
- [47] A. Ebert, I. Leo-Roßberg, and H. Hopp, “5. Spezielle Untersuchungstechniken,” *Gynäkologischer Untersuchungskurs für Stud. Klin. und Prax.*, 2015, doi: 10.1515/9783110806250.141.
- [48] J. H. Gross, *Massenspektrometrie - Spektroskopiekurs kompakt*. Heidelberg: Springer Spektrum, 2019.
- [49] H. Zhang *et al.*, “Synthesis of silver nanoparticles using large-area arc discharge and its application in electronic packaging,” *J. Mater. Sci.*, vol. 52, no. 6, pp. 3375–3387, 2017, doi: 10.1007/s10853-016-0626-9.
- [50] E. Halonen, T. Viiru, K. Östman, A. L. Cabezas, and M. Mantysalo, “Oven sintering process optimization for inkjet-printed Ag Nanoparticle ink,” *IEEE Trans. Components, Packag. Manuf. Technol.*, vol. 3, no. 2, pp. 350–356, 2013, doi: 10.1109/TCPMT.2012.2226458.
- [51] “Preparation and Characterization of Organic Silver Based Conductive Inks for Flexible Electronics Wendong Yang Submitted for the degree of Doctor of Philosophy School of Engineering and Physical Sciences March 2019 The copyright in this thesis is owned by,” no. March, 2019.
- [52] J. Ding *et al.*, “Preparing of Highly Conductive Patterns on Flexible Substrates by Screen Printing of Silver Nanoparticles with Different Size Distribution,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–8, 2016, doi: 10.1186/s11671-016-1640-1.
- [53] W. Shen, X. Zhang, Q. Huang, Q. Xu, and W. Song, “Preparation of solid silver nanoparticles for inkjet printed flexible electronics with high conductivity,” *Nanoscale*, vol. 6, no. 3, pp. 1622–1628, 2014, doi: 10.1039/c3nr05479a.
- [54] E. Halonen, T. Viiru, K. Östman, A. L. Cabezas, and M. Mantysalo, “Oven sintering process optimization for inkjet-printed Ag Nanoparticle ink,” *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology*, vol. 3, no. 2. pp. 350–356, 2013, doi: 10.1109/TCPMT.2012.2226458.
- [55] W. Shen, X. Zhang, Q. Huang, Q. Xu, and W. Song, “Preparation of solid silver nanoparticles for inkjet.” 2014.
- [56] J. H. Kwak, S. J. Chun, C. H. Shon, and S. Jung, “Back-irradiation photonic sintering for defect-free high-conductivity metal patterns on transparent plastic,” *Appl. Phys. Lett.*,

vol. 112, no. 15, 2018, doi: 10.1063/1.5022847.

- [57] Susanne Brunner, "Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) in Abgeschwächter Totalreflexion (ATR) und Externer Reflexion (ER) an Kunststoffen," 2015, [Online]. Available: [https://www.rkk.ar.tum.de/fileadmin/w00ble/www/media\\_rkk/downloads/Seminararbeiten/Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie\\_FTIR\\_in\\_Abschwaechter\\_Totalreflexion\\_ATR\\_und\\_Externer\\_Reflexion\\_ER\\_an\\_Kunststoffen.pdf](https://www.rkk.ar.tum.de/fileadmin/w00ble/www/media_rkk/downloads/Seminararbeiten/Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie_FTIR_in_Abschwaechter_Totalreflexion_ATR_und_Externer_Reflexion_ER_an_Kunststoffen.pdf).