

Schlussbericht

zu IGF-Vorhaben Nr. 197 EN/1

Thema

Metallisierung von Kunststoffen und Verbundmaterialien mit innovativen
Atmosphärendurckplasmatechnologien

Berichtszeitraum

01.07.2017 bis 31.12.2019

Forschungsvereinigung

Deutsche Forschungsgesellschaft für Oberflächenbehandlung e.V. – DFO

Forschungseinrichtung(en)

Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung – IFAM

Bremen, den 04.06.2020

Dr. Jörg Ihde, Dr. Kira Rozanova, Dr. Sergey
Stepanov

Ort, Datum

Name und Unterschrift aller Projektleiterinnen und Projektleiter der
Forschungseinrichtung(en)

Gefördert durch:

Danksagung

Das Forschungsvorhaben „METAPLAST“ (IGF-Vorhaben Nr. 197 EN) wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung „Otto von Guericke“ (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Dafür sei an dieser Stelle herzlich gedankt.



Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Darüber hinaus bedanken wir uns bei der Deutschen Forschungsgesellschaft für Oberflächenbehandlung e.V. (DFO) für die organisatorische Begleitung während der gesamten Projektlaufzeit.

Unser Dank gebührt daneben den Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses, die durch Ihre fachliche Kompetenz und Diskussionsbereitschaft zu einem erfolgreichen Abschluss des Vorhabens beigetragen haben.

Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung	4
2. Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung	5
3. Stand der Forschung und Entwicklung	5
4. Forschungsziel	7
5. Gesamtvorgehen	8
5.1 Arbeitspaket WP0 - Management.....	8
5.2 Arbeitspaket WP1 – Optimierung von Plasmageräten	8
5.3 Arbeitspaket WP2 – Entwicklung von Arc-PVD-Metallbeschichtung auf Polymeren 12	
5.4 Arbeitspaket WP3 – Entwicklung von Ion-Jet-Metallbeschichtung auf Polymeren ..	20
5.5 Arbeitspaket WP4 – Elektro- und stromlose Beschichtung und Charakterisierung .	20
5.6 Arbeitspaket WP5 – Validierung an 3D-Strukturen	25
5.7 Arbeitspaket WP6 – Technische und wirtschaftliche Betrachtung der Technologie	26
5.8 Arbeitspaket WP7 – Ergebnistransfer.....	29
6. Innovativer Beitrag, industrielle Anwendungsmöglichkeiten sowie wissenschaftlich- technischer und wirtschaftlicher Nutzen der Ergebnisse für KMU	30
7. Umsetzbarkeit des Transferkonzepts.....	30
8. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	30
8.1. Forschungseinrichtung 1 (IFAM)	30
9. Projektbegleitung – vorhabenbezogene Leistungen der Wirtschaft (vAWs)	31
9.1 Versuchsanlagen/Geräte.....	31
9.2 Sachleistungen.....	31
9.3 Dienstleistungen.....	31
10. Durchführende Forschungseinrichtungen	32
11. Literatur	33

1. Zusammenfassung

Zurzeit stellt die Metallisierung von Polymeroberflächen ein komplexes Fertigungsverfahren dar, welches aus mehreren nasschemischen Badprozessen zur entsprechenden Oberflächenvorbehandlung und darauffolgenden elektrolytischen oder stromlosen Galvanisierung besteht. Hierbei basiert die Oberflächenvorbehandlung meist auf toxischen, umweltbedenklichen Chemikalien, wie zum Beispiel CR(VI)-Verbindungen, deren Verwendung durch die Regularien der Europäischen Union stark eingeschränkt oder gar verboten sind. Vor diesem Hintergrund sind alternative, badfreie Vorbehandlungs- und Metallisierungsverfahren vom großen Interesse für die Industrie.

Im Rahmen des Projektes METAPLAST wurden zwei technologische Ansätze erforscht, die die konventionelle nasschemische Vorbehandlung von Polymeroberflächen vor der Metallisierung durch einen trockenen, umweltfreundlichen Atmosphärendruck-Plasmaprozess ersetzen sollen. Beide Ansätze basieren auf kompakten, kommerziell erhältlichen Atmosphärendruck-Plasmaquellen, die sich in ihrem Plasmaentladungstyp unterscheiden. Bei dem einen Verfahren wurde in eine bogenähnliche Plasmaentladung ein metallischer Draht (z. B. aus Palladium) eingespeist. Dieser Draht diente als eine Verlängerung der geerdeten Elektrode und zugleich als ein Metalltarget zur Erzeugung metallischer Nanopartikel im Plasma. Die Nanopartikel wurden dabei als katalytische Zentren für die anschließende stromlose Galvanisierung (z. B. mit Nickel) auf polymere Oberflächen abgeschieden. Beim zweiten Ansatz wurden metallische Pulver (z. B. aus Kupfer, Zinn oder Zink) direkt in einen atmosphärischen Mikrowellen-Plasma-Jet eingespeist. Die im Plasma geschmolzenen Pulver wurden anschließend auf die polymeren Substrate in Form einer möglichst geschlossenen Metallschicht flächig appliziert.

Die eingesetzten Plasmaquellen sowie die Prozessparameter wurden iterativ angepasst und entwickelt, um die Metallisierung verschiedener, auch temperaturempfindlicher Polymere und Verbundwerkstoffe zu ermöglichen. Dabei wurden die behandelten Polymeroberflächen sowie die resultierenden Metallbeschichtungen mit Hilfe von oberflächenanalytischen Verfahren umfassend charakterisiert, um eine gezielte, materialspezifische und anwendungsorientierte Anpassung der durchgeführten Prozesse zu erzielen. So konnten beispielsweise gut haftende, defektfreie Nickelbeschichtungen mit einem geringen spezifischen elektrischen Widerstand um $1 \Omega/\text{cm}$ auf verschiedenen, technisch relevanten Polymeren abgeschieden werden. Je nach Anwendungsfall können diese eine Endbeschichtung oder auch eine tragfähige Basischicht für eine weitere Metallisierung darstellen.

Neben der Behandlung von flachen Polymer substraten konnten die erforschten Atmosphärendruck-Plasmaprozesse auch anhand von verschiedenen 3D-Strukturen erfolgreich validiert werden. So wurde ein Polycarbonat-Rohr mit einem Außendurchmesser von ca. 20 mm mit Palladium-Nanopartikeln bekeimt und anschließend chemisch vernickelt. Ferner wurden auch deutlich kleiner dimensionierte 3D-Strukturen herangezogen, wie zum Beispiel ein Polymergewebe mit sehr feinen Fasern bzw. Bündeln in einer Größenskala unterhalb $100 \mu\text{m}$.

Aus wirtschaftlicher Perspektive stellen beide erforschten technischen Ansätze eine attraktive Alternative zu herkömmlichen, nasschemischen Verfahren dar. Dies gilt sowohl für die Vorbehandlung von Polymeren vor einer vollflächigen Metallisierung, als auch für spezielle Anwendungen, in denen polymere Komponente lokal metallisiert werden sollen.

Anhand der erzielten Projektergebnisse wurden die angestrebten Projektziele aus Sicht der Mitglieder des projektbegleitenden Ausschusses erfolgreich erreicht.

2. Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

Aufgrund eines hohen Leichtbaupotenzials, einer einfacheren und kostengünstigeren Herstellung und Verarbeitung sowie der vielfältigen Designmöglichkeiten zur Gestaltung der resultierenden Bauteile und Produkte stellen Polymersysteme eine attraktive Alternative zur Verwendung von Metallwerkstoffen für viele industrielle Anwendungen dar. Jedoch muss die Oberfläche der fertigen Polymerbauteile zur Erzielung einer ausreichenden elektrischen Leitfähigkeit oder aber aus Designgründen oft komplett oder teilweise metallisiert werden. So wurden in 2015 weltweit über 85,9 Mio. Quadratmeter Polymere metallisiert [1]. Das Marktsegment zeigt ein zunehmendes Wachstum und soll zum 2023 ein Volumen von über 649 Mio. USD p.a. erreichen [1]. In Deutschland werden Polymerbauteile von etwa 2100 Unternehmen für verschiedene Industriebranche metallisiert; etwa 550 davon sind KMUs [2].

Zurzeit stellt die Metallisierung von Polymeroberflächen ein komplexes Fertigungsverfahren dar, welches aus mehreren nasschemischen Badprozessen zur entsprechenden Oberflächenvorbehandlung und darauffolgenden elektrolytischen oder stromlosen Galvanisierung besteht (s. „Stand der Forschung und Entwicklung“). Hierbei basiert die Oberflächenvorbehandlung meist auf toxischen, umweltbedenklichen Chemikalien, wie zum Beispiel Cr(VI)-Verbindungen, deren Verwendung durch die Regularien der Europäischen Union stark eingeschränkt oder gar verboten sind. Vor diesem Hintergrund sind alternative, badfreie Vorbehandlungs- und Metallisierungsverfahren vom großen Interesse für die Industrie.

3. Stand der Forschung und Entwicklung

Aktuell beruht die Metallisierung von Polymeroberflächen auf elektrochemischen Beschichtungsverfahren, die in Elektrolytbädern durchgeführt werden [3]. Diese Verfahren setzen eine bestimmte Konditionierung der zu beschichtenden Oberfläche voraus, sodass eine entsprechende Vorbehandlung des Polymers notwendig ist (s. Abbildung 1, oben). Hierbei wird beim Stand der Technik die Polymeroberfläche zunächst unter Verwendung von Chromschwefelsäure geätzt (aufgeraut), mehrfach gespült und mit katalytisch wirksamen metallischen Nanopartikeln (z.B. Palladium) nasschemisch bekeimt (aktiviert) und wiederum mehrfach gespült. Anschließend kann die aktivierte Oberfläche in einer metallhaltigen Salzlösung (z.B. Nickel) mit einer geschlossenen, leitfähigen Metallschicht versehen werden, die je nach Anwendungsfall eine Endbeschichtung oder auch eine Basisschicht für eine weitere (galvanische) Metallisierung darstellen kann. Somit bestehen die etablierten Gesamtverfahren aus mehreren aufeinanderfolgenden nasschemischen Badprozessen, Spül- und Trocknungsphasen und sind mit einem hohen Zeit- und Kostenaufwand sowie der Verwendung und Entsorgung von toxischen, umweltbedenklichen Chemikalien verbunden.

Vor diesem Hintergrund stellen trockene (physikalische) Verfahren zur Vorbehandlung bzw. Metallisierung der Polymeroberflächen eine attraktive Alternative zu den nasschemischen Prozessschritten dar. In diesem Zusammenhang kommen insbesondere das Flammenspritzen, Vakuummetallisieren oder atmosphärendruck-plasmabasierte Prozesse in Frage.

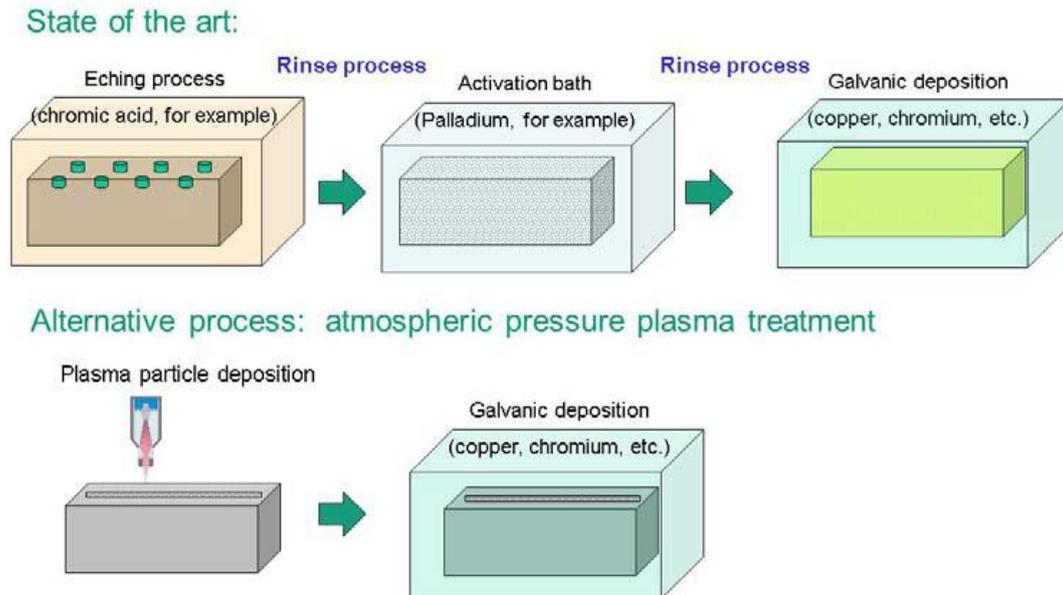


Abbildung 1. Schematische Darstellung von Stand der Technik (oben) und im Projekt angestrebter Vorbehandlung (unten) vor Durchführung der Metallisierung von Polymeren.

Beim Flamm- und Lichtbogenspritzen werden metallische Pulver (z.B. aus Kupfer, Zinn oder Zink) durch die Verbrennungsflamme eines Gasbrenners geschmolzen, durch die Strömung des Prozessgasgemisches auf die Polymeroberfläche hinzubeschleunigt und in Form einer möglichst geschlossenen, jedoch strukturierten Metallschicht flächig appliziert. Ein ähnliches Prinzip hat das Lichtbogenspritzen, indem die durch eine hohe, zwischen zwei Metallelektroden angelegte Spannung erzeugten Lichtbögen die Elektrodenspitzen zum Schmelzen bringen und die Prozessgasströmung das abgetragene Elektrodenmaterial auf die zu beschichtende Polymeroberfläche hinzuführt. Das Flamm- und Lichtbogenspritzen zeichnen sich durch hohe Abscheideraten aus und lassen dadurch entsprechend hohe Metallschichtdicken (um einige mm) erzielen [4]. Jedoch weisen die resultierenden Metallbeschichtungen eine hohe Porosität und Rauigkeit auf [5]. Außerdem eignen sich diese Spritzverfahren aufgrund eines hohen Energieeintrags in die Substratoberfläche nicht zur Metallisierung von temperatursensitiven Polymeren wie PC, ABS, PMMA etc. Eine weitere Spritztechnik, das sog. „Jet-Metal“-Verfahren [6] beruht auf der Redoxreaktion zwischen zwei wässrigen Lösungen (Metallsalz und Reduktionsmittel), die zur Bildung einer Metallschicht als Reaktionsprodukt führt. Jedoch schränkt sich dieses Metallisierungsverfahren nur auf bestimmte Metalle ein und lässt ebenfalls eher poröse Metallbeschichtungen abscheiden.

Bei vakuumbasierten Verfahren [7, 8] werden Metalle von der Oberfläche eines Metalltargets in einer Vakuumkammer abgetragen (gesputtert oder verdampft) und schlagen sich anschließend auf der Oberfläche des Polymerbauteils nieder. Die resultierenden Metallbeschichtungen sind geschlossen und zeichnen sich durch eine niedrige Porosität und Rauigkeit aus. Jedoch sind die erzielbaren Schichtdicken durch in der Regel geringe Abscheideraten limitiert (nm bis μm). Ferner sind derartige Verfahren mit dem Einsatz von platz-, wartungs- und kostenintensiven Vakuumkomponenten (Vakuumreaktor, Pumpen, Messtechnik etc.) verbunden.

In diesem Zusammenhang bieten Atmosphärendruck-Plasmasysteme auf Basis von verschiedenen Plasmaentladungstypen eine deutlich kostengünstigere und platzsparende Alternative. Die in der Entladung zur Verfügung stehende Energie kann dabei zur Zersetzung bzw. Oxidation der in die Plasmaquelle eingespeisten organo-metallischen chemischen Verbindungen (Metallsalzlösungen) benutzt werden, um die Abscheidung von metallhaltigen Molekülfragmenten in Form einer Schicht zu erzielen (sog. CVD-Prozesse) [9, 10].

Alternativ können Metalle auch als Feststoff ins Plasma eingespreist werden. So hat die Fa. Reinhausen Plasma (aktuell Relyon Plasma) ein Atmosphärendruck-Plasmaverfahren entwickelt, indem injizierte metallische Partikel zur Abscheidung von Metallschichten auf verschiedenen Polymeren eingesetzt werden [11, 12]. Ferner wurde vom Projektpartner, Fa. Materia Nova (Mons, Belgien) ein technischer Ansatz erarbeitet, bei dem metallische Pulver in µm-Größe (z.B. aus Kupfer, Zinn oder Zink) in einen atmosphärischen Mikrowellen-Plasma-Jet mit einer Generatorfrequenz von 2,45 GHz eingespeist, in der Plasmaentladung geschmolzen und anschließend auf polymere Substrate in Form einer Metallschicht flächig appliziert werden können [13, 14]. Dieser Ansatz wurde im Rahmen des vorliegenden Projektes von dem Projektpartner verfolgt und hinsichtlich der angestrebten Projektziele erforscht und angepasst (s. Schlussbericht der Fa. Materia Nova).

Der im Rahmen des METAPLAST-Projektes vom Fraunhofer IFAM verfolgte technische Ansatz basiert auf einer kompakten, kommerziell erhältlichen Atmosphärendruck-Plasmaquelle OpenAir® der Fa. Plasmatrete GmbH (Steinhagen, Deutschland). Dabei wird ein metallischer Draht in eine bogenähnliche Plasmaentladung eingespeist. Dieser Draht dient als eine Verlängerung der geerdeten Elektrode und zugleich als ein Metalltarget zur Erzeugung metallischen Nanopartikel im Plasma, die durch den Prozessgasstrom aus der Plasmaquelle geblasen und auf verschiedene Werkstoffoberflächen abgeschieden werden [15, 16]. Dieser technische Ansatz (Arc-PVD) wurde bereits unter Verwendung eines Metalltargets aus Silber und Kupfer zur Erzeugung von antibakteriell wirksamen Glasoberflächen im Rahmen eines BMBF-Projektes erfolgreich erprobt [17]. Im vorliegenden Projekt wurde die Technik weiterverfolgt und unter Verwendung eines Palladiumdrahtes als Ausgangsmaterial hinsichtlich der angestrebten Projektziele umfassend erforscht und angepasst (vgl. Abbildung 1, unten).

4. Forschungsziel

Das übergeordnete Forschungsziel des Projektes METAPLAST liegt in der Erforschung von zwei neuartigen technologischen Ansätzen, die die herkömmliche, nasschemische Vorbehandlung von Polymeroberflächen vor der Metallisierung durch einen trockenen, umweltfreundlichen Atmosphärendruck-Plasmaprozess auf Basis von kompakten, kommerziell erhältlichen Atmosphärendruck-Plasmaquellen ersetzen sollen (vgl. Abbildung 1). Dabei sollen die plasmabehandelten Polymeroberflächen sowie die anschließend erzeugten Metallbeschichtungen mit Hilfe von verschiedenen oberflächenanalytischen Verfahren umfassend charakterisiert werden, um die zu untersuchenden Techniken hinsichtlich der angestrebten Anwendungsmöglichkeiten iterativ anzupassen. Anhand der gewonnenen Projektergebnisse soll die Wirtschaftlichkeit der untersuchten technologischen Ansätze im Hinblick auf konkrete Anwendungsfälle analysiert werden.

5. Gesamtvorgehen

5.1 Arbeitspaket WP0 - Management

Im Rahmen des Kick-Off-Treffens am 24.08.2017 in Neuss (Standort der DFO) wurden die zu untersuchenden Polymere, Plasmaquellen, Metalle für die Beschichtungen sowie die Prüfverfahren zu Bestimmung der angestrebten Metallschichteigenschaften in Rücksprache mit dem projektbegleitenden Ausschuss (PCC) festgelegt. Die Polymersubstrate (PBT, PA6, PA6.6, PC etc.) wurden den beteiligten Instituten durch die Projektpartner zur Verfügung gestellt.

Ein intensiver Austausch über die gewonnenen Erkenntnisse sowie die Abstimmung der weiteren Arbeitsschritte fand in Rahmen der regelmäßigen Telefongespräche und folgenden Projekttreffen statt: am 01.02.2018 in Mons (Standort von Materia Nova), am 04.09.2018 in Bremen (Standort vom IFAM), am 13.02.2019 in Niederzissen (Standort von AKRO-PLASTIC), am 19.09.2019 in Herstal (Standort von IONICS) und am 22.10.2019 in Traunreut (Standort von BSH).

5.2 Arbeitspaket WP1 – Optimierung von Plasmageräten

Im Rahmen des WP1 wurde die in WP0 festgelegte OpenAir[®]-Plasmaquelle von der Fa. Plasmatrete GmbH zur Erzeugung und Abscheidung metallischer Partikel für eine nachfolgende nasschemische und elektrochemische Metallisierung von Polymersubstraten umfassend erforscht und angepasst. Ein besonderes Augenmerk lag dabei auf der Untersuchung und gezielten Anpassung einer direkten Einspeisung und kontrollierten Nachführung des entsprechenden Metalldrahtes ins Plasma, welcher als Target im angestrebten Arc-PVD-Prozess gedient hat.

Task 1.1: Erarbeitung und Implementierung eines Steuerungssystems für die Arc-PVD-Technologie

Zur Durchführung der angestrebten Arc-PVD-Prozesse wurde das Metalltarget in Form eines Drahtes durch einen speziell konzipierten Plasmadüsenaufsatz mit Hilfe einer gesteuerten Drahtfördereinheit in die Plasmaentladung eingespeist (s. Abbildung 2). Aufgrund der Kontaktierung des Metalldrahtes mit dem geerdeten Plasmadüsengehäuse stellt die Drahtspitze eine Fortsetzung der geerdeten Elektrode dar und zieht die in der Plasmaentladung entstehenden Lichtbögen an, sodass das Metall in Form kleiner Partikel vom Target abgetragen (verdampft) und auf dem unterhalb der Plasmadüse geführten Polymersubstrat abgeschieden werden kann. Ferner wurde eine Rückkopplungsschleife mit einem optischen Überwachungssystem (photoelektrische Zelle) und photoelektrischen Schalter ausgearbeitet und eingebaut, die das Lichtsignal an der Spitze des in das Plasma eingeführten Drahtes erfasst hat. Beim Unterschreiten eines bestimmten Schwellwertes der Lichtsignalintensität wurde der Drahtförderer über die Rückkopplungsschleife exakt gesteuert, sodass der Abbrand des Metalltargets kompensiert werden konnte. Je nach Metall und Einspeiseort ins Plasma erfolgte der Abbrand der Drahtspitze unterschiedlich schnell, sodass die Zufuhrgeschwindigkeit des Targets im Bereich von ca. 0,1 bis 2,0 mm/min lag und zur Optimierung der Prozessraten durch die Variation des Schwellwertes der photoelektrischen Zelle angepasst werden konnte.

Das erarbeitete Steuersystem wurde erfolgreich erprobt, indem eine kontinuierliche Erzeugung und Abscheidung von Metallpartikeln mit verschiedenen Targetmaterialien wie Ag, Cu, Pt, Pd realisiert und oberflächenanalytisch nachgewiesen werden konnten (s. auch WP2).

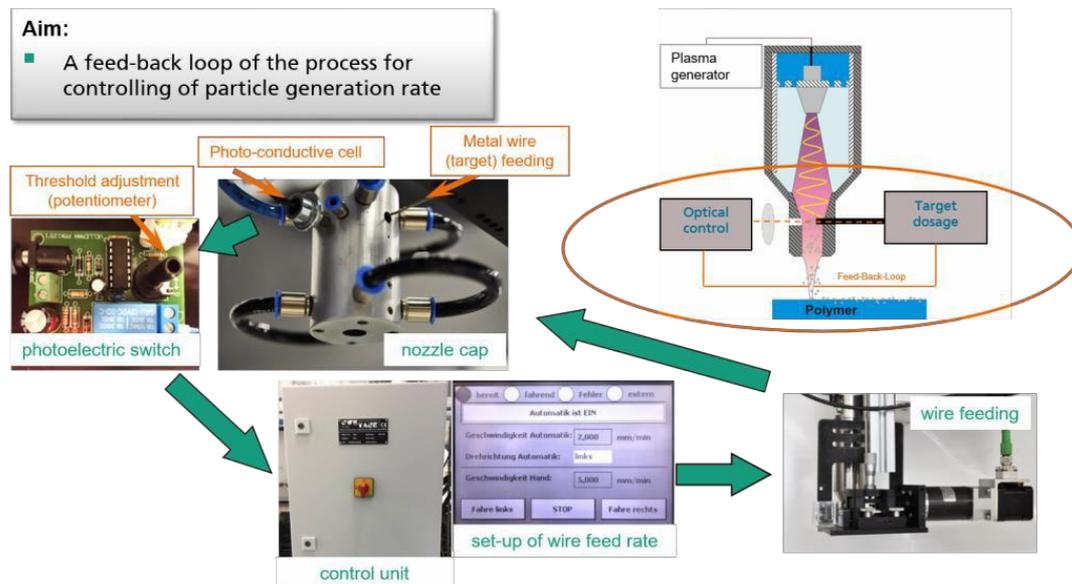


Abbildung 2. Steuerungssystem zur kontrollierten Einspeisung und Nachführung des Metalldrahtes ins Plasma für Arc-PVD-Prozesse.

Task 1.2 Prozessratenoptimierung für die Arc-PVD-Technologie

Zur Optimierung der Erzeugungs- und Abscheiderate der Metallpartikel wurden zahlreiche Prozessparameter im folgenden Parameterfenster systematisch variiert:

- Arbeitsgas: Druckluft, Stickstoff
- Arbeitsgasfluss: 30-50 slm
- Plasma Primärspannung: 300-400 V
- Plasma Eingangsfrequenz: 21-25 kHz
- Behandlungsgeschwindigkeit: 5-40 m/min
- Abstand zwischen Düse und Probe: 1-20 mm
- Material des Drahtes: Ag, Pt, Pd, Cu
- Zufuhrgeschwindigkeit des Drahtes: 0,1-2,0 mm/min
- Wiederholrate (Anzahl der Prozesszyklen): 1-20

Außerdem wurde eine externe BIAS-Spannung an den Metalldraht in den eingehenden Versuchen angelegt. Jedoch führte dieser Ansatz zu keiner nennenswerten Auswirkung auf die Menge der erzeugten Metallpartikel und wurde daher in weiteren Versuchen nicht mehr verfolgt.

Neben der Partikelerzeugung im Plasma beeinflusst die Kombination der oben genannten Prozessparameter auch die thermische Belastung der behandelten Polymeroberflächen. Um dies zu untersuchen und das Arc-PVD-Verfahren an wärmeempfindliche Polymere bei Bedarf anpassen zu können, wurde die Oberflächen-Substrattemperatur während des Prozesses mit einer IR-Kamera gemessen (Messgenauigkeit +/- 5°C). So zeigt Abbildung 3 als Beispiel den Einfluss der Prozessgeschwindigkeit und der Anzahl der Prozesszyklen auf die Oberflächentemperatur der untersuchten Polymersubstrate bei der Abscheidung von Pd-Partikeln mit einem konstanten Arbeitsgasfluss von 35slm (N₂).

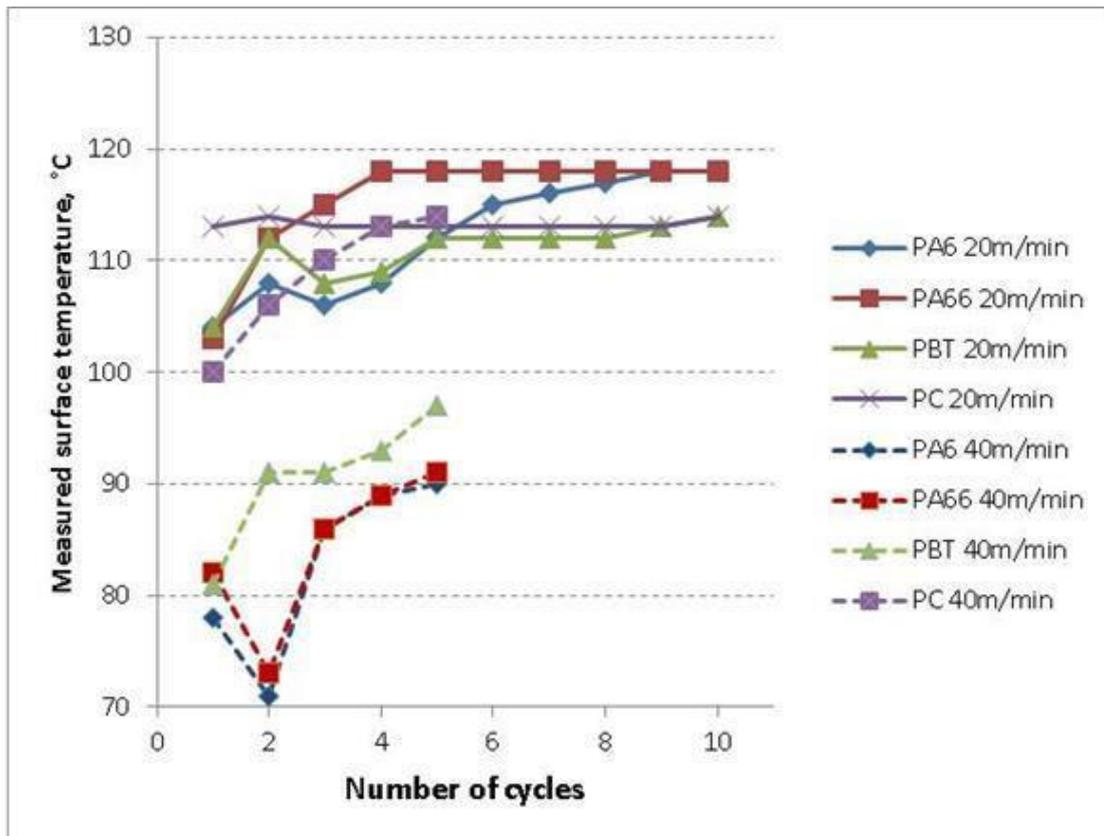


Abbildung 3. Während des Arc-PVD-Prozesses gemessene Oberflächentemperatur für untersuchte Polymersubstrate (Pd-Target, 35slm N₂ als Prozessgas).

Zusätzlich wurden die Polymersubstrate nach der Durchführung des Arc-PVD-Prozesses mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (REM) auf eventuelle Oberflächenveränderungen bzw. Beschädigungen untersucht (s. exemplarische REM-Aufnahmen in Abbildung 4).

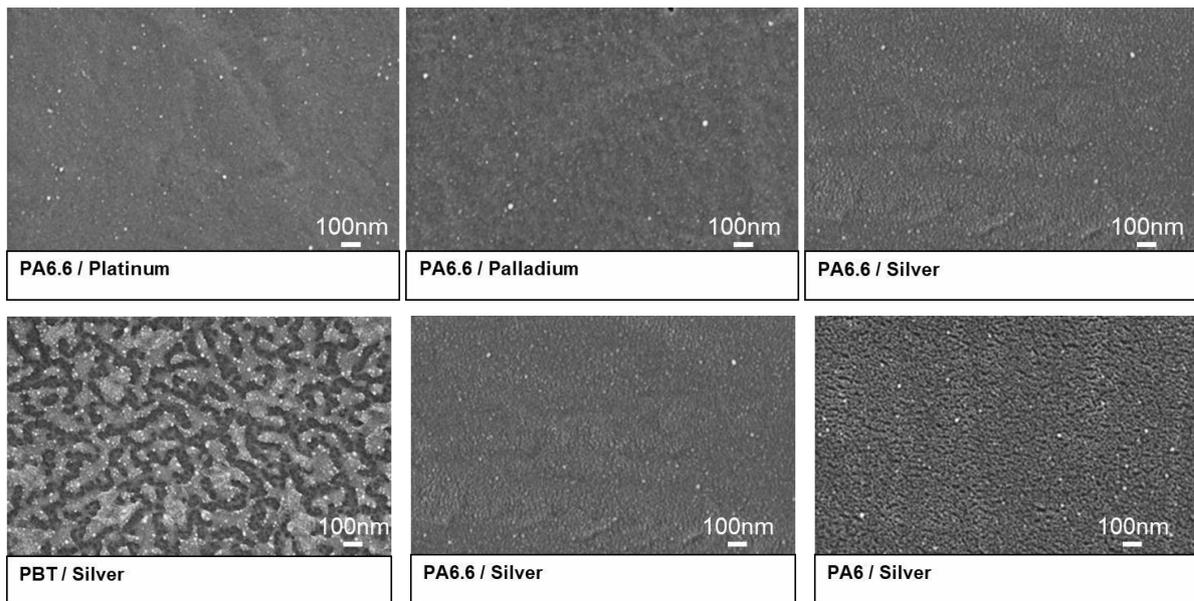


Abbildung 4. REM-Aufnahmen verschiedener Polymersubstrate nach Arc-PVD-Prozess mit Ag-, Pt- und Pd-Target.

Eine systematische Analyse der gewonnenen Messergebnisse zeigte, dass:

- Durch die Erhöhung der Prozessgeschwindigkeit von 20 auf 40 m/min wird die Oberflächentemperatur für PA- und PBT-Proben um 15-25°C und für PC-Proben bis zu 15°C verringert;
- Durch die Erhöhung des Arbeitsgasflusses von 35 auf 50slm wird die Oberflächentemperatur je nach Polymer nur geringfügig reduziert;
- Die Abscheidung von Ag anstelle von Pd die Oberflächentemperatur geringfügig erhöht;
- Die thermischen Schäden bzw. die Oberflächenstrukturierung an PBT-Oberflächen durch Silber-Partikel besonders stark ausfallen, während bei den anderen Substraten (PA6 und PA6.6) durch Platin- und Palladium-Partikel kaum Schädigungen beobachtet werden konnten.

Im Rahmen der weiteren Optimierung der Plasmageräte wurde eine neue Hochleistungselektrode installiert, die eine effizientere und reproduzierbarere Bildung von Metallpartikeln und hiermit einen homogenen Abscheidungsprozess mit ausreichenden Prozessraten selbst bei hohen Prozessgeschwindigkeiten (bis zu 40m/min) erzielen ließ. Außerdem zeigte die metallische Legierungszusammensetzung dieser Düse im Vergleich zu der "alten" Edelstahldüse eine geringere Erosion und höhere Standzeiten, sodass der Abtrag und die Ablagerung unerwünschter Verunreinigungselemente wie Fe, Cr, Ni, Mo in den angestrebten Metallpartikelschichten deutlich reduziert werden konnte (s. die Ergebnisse der XPS-Analyse in Abbildung 5).

		Atomic concentration, %											
Zycklenzahl:	N2 Fluß		C	O	N	Pd	Fe	Cr	Ni	Mo	Si	Na	Ag
2	30 L/min	M	64	23,7	7,8	0,6	0,8	1,8	0,4	0,015	0,6	0,2	0
		SD	1,4	1,1	0,2	0,01	0	0,08	0	0	0,3	0	0
10	30 L/min	M	48,1	34,2	7,1	2,9	1,3	4,4	0,9	0,1	0,4	0,5	0
		SD	5,9	3,1	0,9	0,6	0,2	0,9	0,1	0	0,1	0,1	0
10	50 L/min	M	51,4	32,5	8,4	3,8	1,1	2,3	0,2	0	0,2	0,1	0,1
		SD	3,9	1,8	1	0,4	0,2	0,4	0,1	0	0	0	0

		Atomic concentration, %											
			C	O	N	Pd	Fe	Cr	Ni	Mo	Si	Na	Cl
# 1 N2, 40ml/min, 6 cycles	Mean		54,7	30,4	8,3	5,6					0,4	0,1	0,5
	STD		0,9	1,0	0,4	0,5						0,1	0,2
# 4 N2, 20ml/min, 3 cycles	Mean		63,7	22,7	10,2	2,4					0,3	0,5	0,1
	STD		0,5	0,4	0,3	0,1					0,1	0,3	0,1
# 2 Air, 40ml/min, 6 cycles	Mean		69,1	20,2	7,8	1,7					0,9	0,2	0,1
	STD		0,4	0,5	0,2	0,2					0,1	0,2	0,0

Abbildung 5. XPS-Analyse von PA6.6 nach Arc-PVD-Prozessen mit Pd-Target und „alter“ Edelstahlhüse („Old“) bzw. neuer Hochleistungselektrode („New“).

Die Arbeiten zur Erfüllung von Task 1.3 „Optimization of the Ion Jet torch powder injection system“ und Task 1.4 „Optimization of the Ion Jet torch substrate holder“ wurden an der kooperierenden Forschungsstelle, Materia Nova erfolgreich durchgeführt und abgeschlossen.

Die im WP1 gewonnenen Erkenntnisse und durchgeführten Maßnahmen zur Anpassung der eingesetzten Plasmageräte stellten eine essentielle Grundlage für die Arbeitsinhalte in darauffolgenden Arbeitspaketen dar.

5.3 Arbeitspaket WP2 – Entwicklung von Arc-PVD-Metallbeschichtung auf Polymeren

Der Schwerpunkt des WP2 lag in der Weiterentwicklung und Anpassung des erprobten Arc-PVD-Prozesses mit Hilfe der in WP1 angepassten Plasmageräte auf die in WP0 festgelegten technisch relevanten Polymere mit unterschiedlicher thermischer Beständigkeit.

Task 2.1 Partikelabscheidung durch Arc-PVD auf technisch relevanten Substraten

Die ersten Versuche zur Abscheidung von Ag-, Pt-, Pd-, Cu-Nanopartikeln auf verschiedenen Polymer substraten wurden bereits im Rahmen des WP1 erfolgreich durchgeführt (s. oben). Es wurde jedoch festgestellt, dass die Metallisierung in chemischem Nickel nur für die mit Pd beschichteten Proben erfolgt (siehe auch Ergebnisse des WP4 unten). Vor diesem Hintergrund konzentrierten sich alle folgenden Arbeiten auf die Abscheidung von Pd auf PA6, PA66, PBT und PC-Substraten. Die Konzentrationen der abgeschiedenen Pd-Partikel in Abhängigkeit der Prozessparameter wurden mit Hilfe der laserinduzierten Plasmaspektroskopie (LIBS) und der Röntgen-Photo-Elektronen Spektroskopie (XPS) systematisch charakterisiert (siehe Details in Task 2.3). Insbesondere wurden dabei folgende Fragestellungen untersucht:

- Einfluss der Prozesstemperatur (Prozessgeschwindigkeit) auf die Pd-Oberflächenkonzentration
- Einfluss des Polymersubstrates auf die Pd-Oberflächenkonzentration
- Einfluss von Prozessparametern auf die Oberflächenmorphologie / Partikelverteilung
- Einfluss des Prozessgases (Druckluft oder Stickstoff) auf die Pd- Oberflächenkonzentration
- Einfluss des Prozessgases (Druckluft oder Stickstoff) auf die Oberflächenmorphologie
- Wirkung von verschiedener Prozessanlagen (Generator-Transformator-Elektroden)

Als Beispiel zeigt Abbildung 6 die gemessenen Pd-Partikelkonzentrationen auf vier verschiedenen Polymeren nach drei folgenden Arc-PVD-Prozessen mit identischer Depositionszeit:

- Prozessgas: N₂, Prozessgeschwindigkeit: 40 m/min, 6 Wiederholungszyklen
- Prozessgas: N₂, Prozessgeschwindigkeit: 20 m/min, 3 Wiederholungszyklen
- Prozessgas: Druckluft, Prozessgeschwindigkeit: 40m/min, 6 Wiederholungszyklen

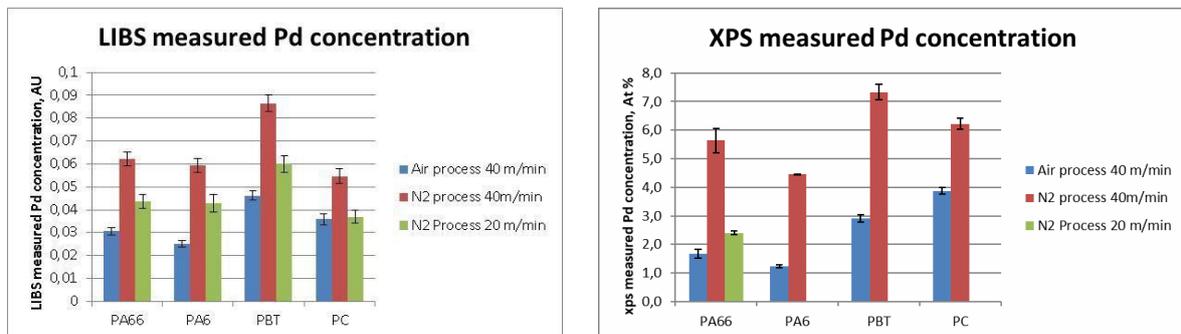


Abbildung 6. Mittels LIBS (links) und XPS (rechts) bestimmte Pd-Partikelkonzentration auf verschiedenen Polymersubstraten nach drei Arc-PVD-Prozessen mit identischer Depositionszeit.

Die Analysen zeigen, dass die Verwendung von Stickstoff als Prozessgas deutlich höhere Pd- Konzentrationen im Vergleich zu Druckluft erzielen lässt. Die Erhöhung der Prozessgeschwindigkeit von 20 auf 40m/min mit Verdopplung der Zyklenzahl führt dabei ebenfalls zu einer höheren Pd-Partikelbelegung, was auf eine niedrigere Oberflächentemperatur zurückgeführt werden kann. Die niedrigere thermische Belastung bei den höheren Prozessgeschwindigkeiten ließ auch den Einfluss auf die Oberflächenmorphologie (Oberflächenstrukturierung) der behandelten Polymere deutlich reduzieren. Dies wurde mit Hilfe von REM- und AFM-Verfahren charakterisiert, siehe Abbildung 7 und Abbildung 8.

Das REM-Verfahren wurde auch zur Untersuchung von Größe, Form und Verteilung der abgeschiedenen Metallpartikel herangezogen. So konnte die Partikelbelegung in Abhängigkeit der Einspeisehöhe und Zufuhrgeschwindigkeit des Metalltargets in die Plasmadüse analysiert werden, um die Bekeimung der Polymeroberfläche für die anschließende Vernickelung zu verbessern (siehe Abbildung 9).

Neben der Menge der abgeschiedenen Metallpartikel wurde auch deren chemische Zusammensetzung (Oxidationszustand) mittels XPS untersucht. So weisen die mit Druckluft als Prozessgas abgeschiedenen Pd-Partikel einen deutlich höheren Oxidationsgrad (PdO₂-Peak) auf als die Partikel nach einem identischen Prozess mit Stickstoff (s. Abbildung 10, links). Dies lässt eine niedrigere katalytische Wirksamkeit dieser Partikel vermuten, was sich auch in darauffolgenden Metallisierungsversuchen (chemische Vernickelung) bestätigt hat (s. Abbildung 10, rechts). Vor diesem Hintergrund wurden Stickstoffplasmaentladungen für weitere Versuche favorisiert.

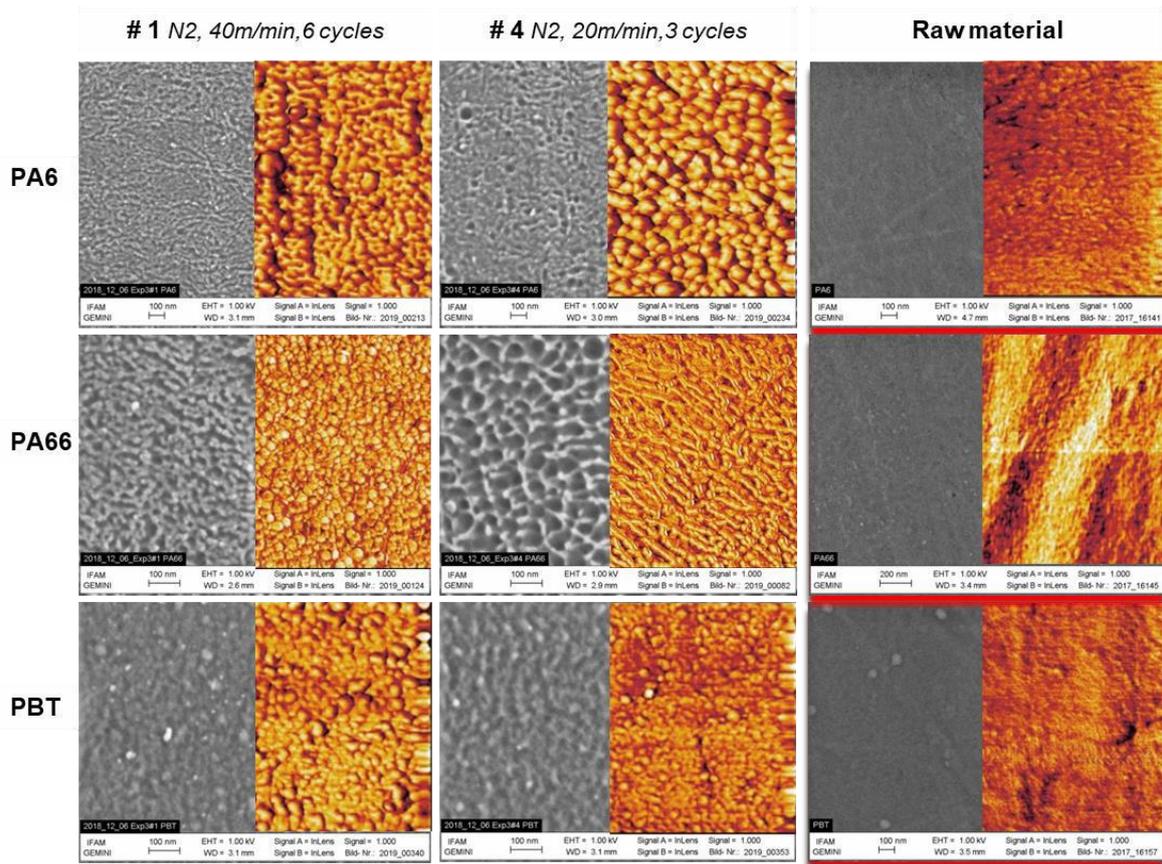


Abbildung 7. REM- und AFM-Aufnahmen der untersuchten Polymere nach zwei Arc-PVD-Prozessen mit unterschiedlicher thermischer Belastung und identischer Depositionszeit im Vergleich zum unbehandelten Zustand.

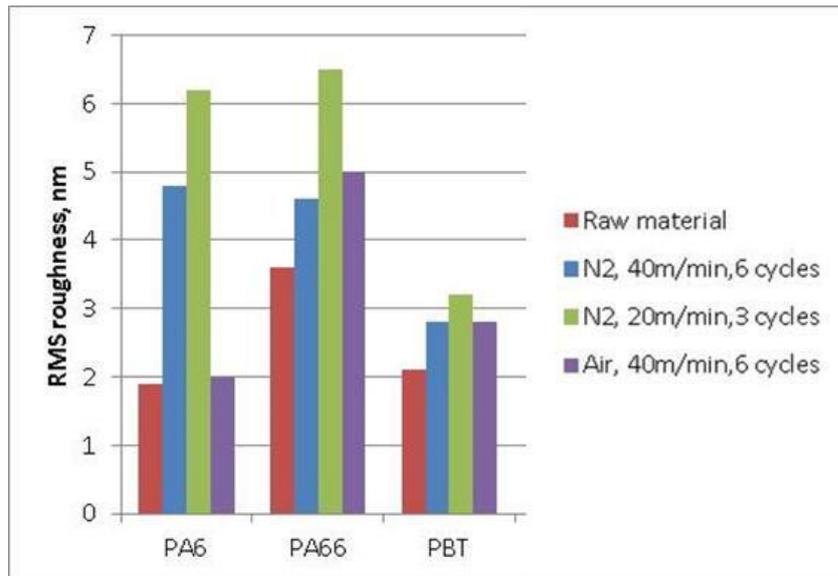


Abbildung 8. Mittels AFM-gemessene Oberflächenrauheit der untersuchten Polymere nach drei verschiedenen Arc-PVD-Prozessen mit identischer Depositionszeit im Vergleich zum unbehandelten Zustand.

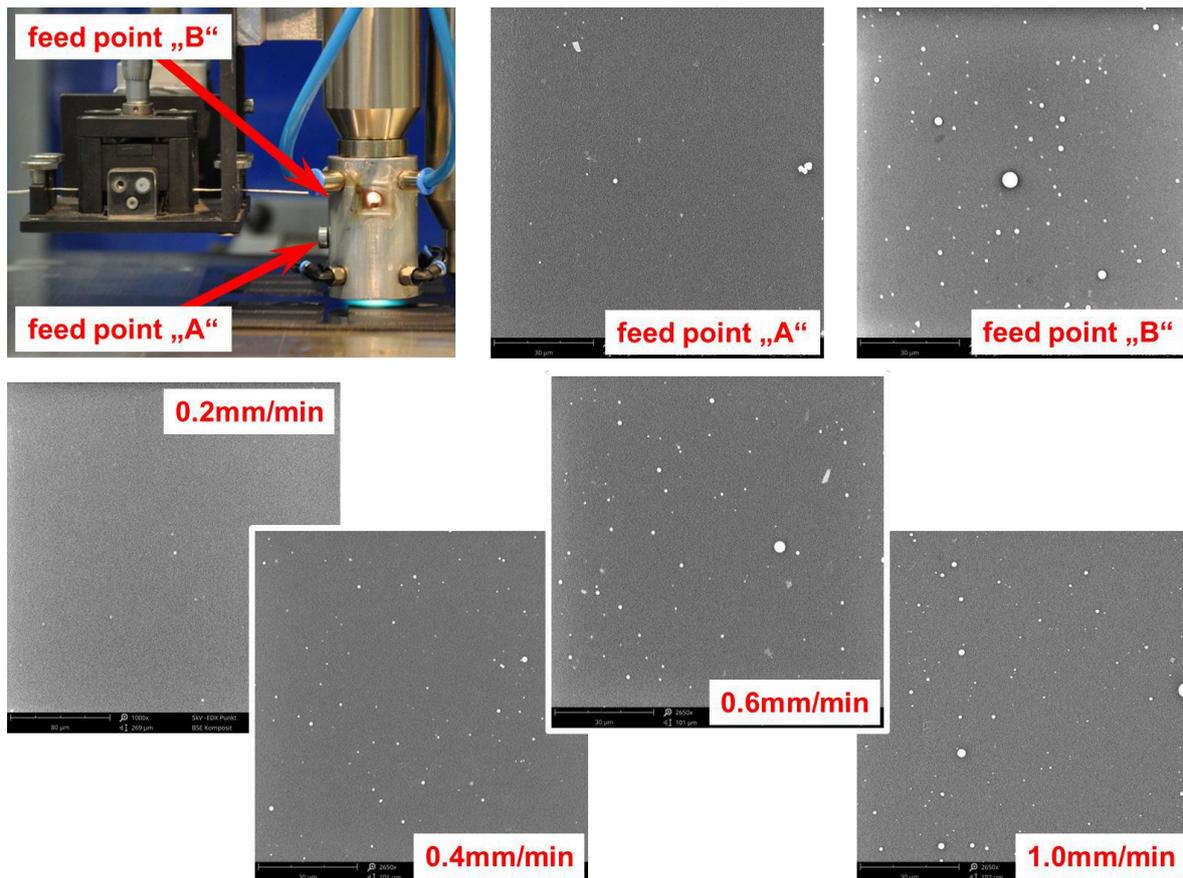


Abbildung 9. REM-Aufnahmen der mittels Arc-PVD abgeschiedenen Pd-Partikel auf PA6.6 bei unterschiedlichen Einspeisehöhen (oben) und Zufuhrgeschwindigkeiten (unten) des Metalltargets.

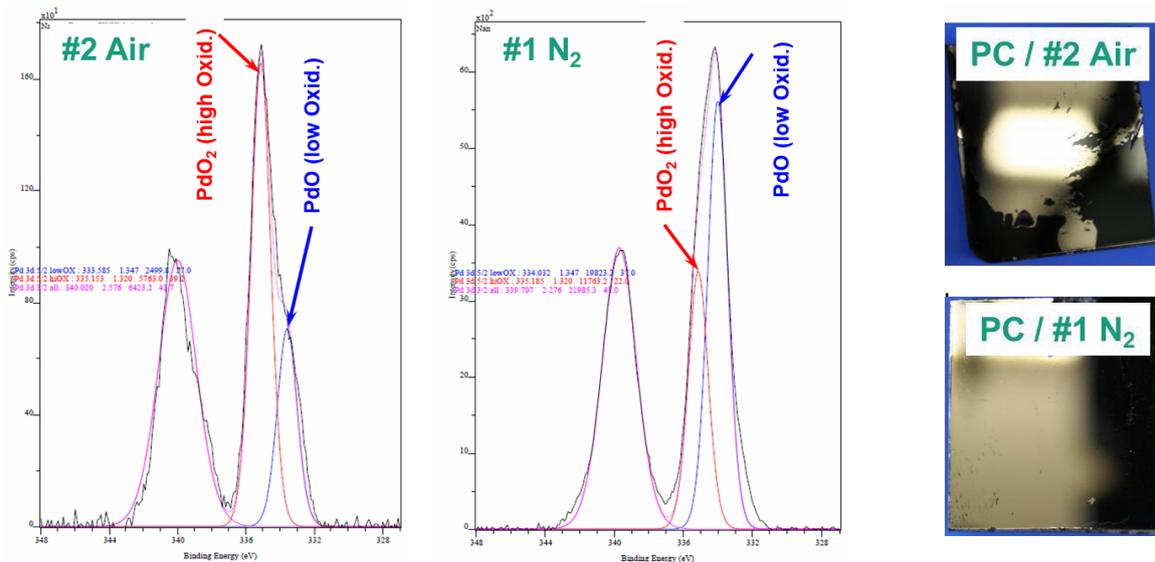


Abbildung 10. Mittels XPS-gemessene PdO- und PdO₂-Signale (links) und chemisch vernickelte PC- Substrate (rechts) nach Arc-PVD-Prozess mit Druckluft (#2) und Stickstoff (#1) als Prozessgas (sonstige Prozessparameter sind identisch).

Anhand der durchgeführten Oberflächenanalyse sowie der Metallisierungsversuche in WP4 konnten Prozessparameterfenster zur Abscheidung von Metallpartikeln für die untersuchten technisch relevanten Polymere erarbeitet und auf die anschließende chemische Vernicklung am IFAM bzw. elektrochemische Metallisierung beim Projektpartner, Fa. Materia Nova entsprechend angepasst werden.

Task 2.2 Erhöhung der Partikeladhäsion auf Polymersubstraten

Die Adhäsion der abgeschiedenen Metallpartikeln auf den Polymeroberflächen wurde bewertet, indem die behandelten Substrate drei verschiedenen Reinigungsverfahren unterzogen wurden und die Abnahme der Partikeldichte nach der Reinigung bestimmt wurde (s. schematische Darstellung in Abbildung 11).

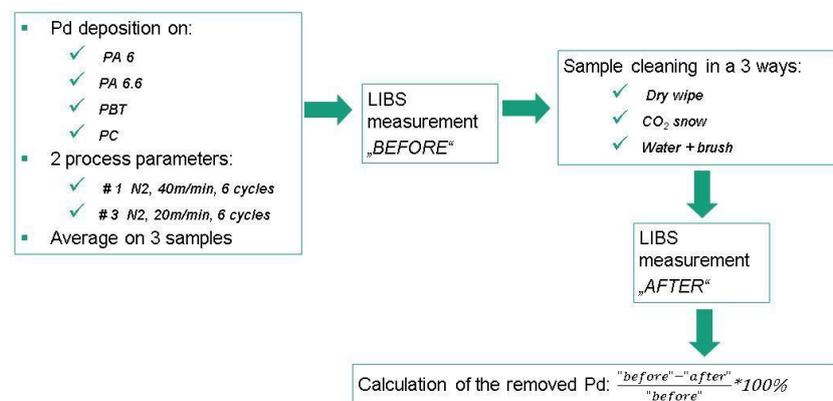


Abbildung 11. Vorgehensweise zur Bewertung der Partikeladhäsion auf Polymersubstraten.

Abbildung 12 zeigt die Abnahme der Pd-Partikeldichte auf den untersuchten Polymeren in Abhängigkeit der angewandten Nachreinigungsmethode und zwei Arc-PVD-Prozessparameter. Mit Ausnahme vom Trockenwischen von PC-Substraten wurde die Bekeimung nach der Reinigung um maximal 20 bis 30% reduziert, was auf eine ausreichend gute Partikeladhäsion hindeutet.

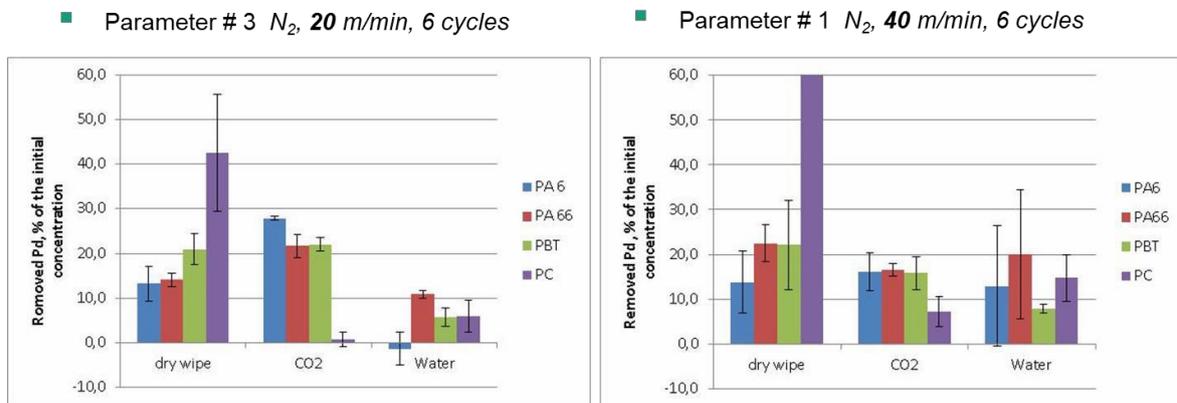


Abbildung 12. Abnahme der Konzentration von Pd-Partikeln auf verschiedenen Polymeroberflächen nach drei unterschiedlichen Nach-Reinigungsverfahren.

Task 2.3 Analyse und Charakterisierung

Um die Inhalte der Arbeitspakete zielführend zu bearbeiten, wurden die behandelten Polymersubstrate, abgeschiedenen Metallpartikel sowie anschließend applizierten geschlossenen Metallschichte mit Hilfe von verschiedenen analytischen Verfahren systematisch untersucht und umfassend charakterisiert.

Wie bereits erwähnt konnten die Morphologie der behandelten Substrate sowie die Belegung der abgeschiedenen Metallpartikel mittels REM und AFM erfolgreich bewertet werden (s. insbesondere Task 1.2 und Task 2.1). Während der REM-Untersuchungen wurde zunächst auch die EDX-Analyse zur Bestimmung der Partikelkonzentration durchgeführt. Jedoch ist die Informationstiefe und Eindringtiefe dieser Methode im Vergleich zur Partikelgröße bzw. für die vorliegende Partikelbelegung mit einigen Mikrometern zu hoch, sodass sich die Partikeldichten nach unterschiedlichen Arc-PVD-Prozessen aufgrund der fehlenden Oberflächensensitivität der EDX-Methode nicht voneinander unterscheiden lassen (s. Abbildung 13).

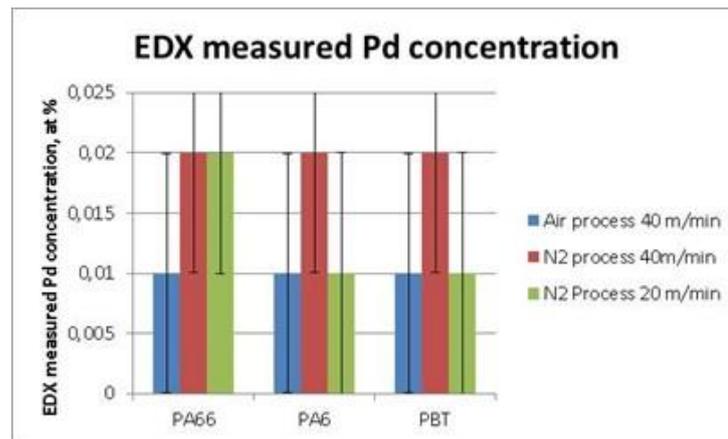


Abbildung 13. Mittels EDX ermittelte Konzentration der Pd-Partikel nach drei unterschiedlichen Arc- PVD-Prozessen für verschiedene Polymersubstrate.

Hingegen bietet das XPS-Verfahren eine sehr hohe Oberflächensensitivität für präzise Messungen der Partikelkonzentration und ermöglicht die Untersuchungen in Abhängigkeit der Prozessparameter (vgl. Abbildung 6). Zusätzlich kann auch der Bindungszustand gemessener Elemente und somit die katalytische Wirksamkeit abgeschiedener Metallpartikel bewertet werden (vgl. Abbildung 9). Jedoch sind die XPS-Messungen sehr zeit- und kostenintensiv, sodass die angestrebten umfassenden Untersuchungen allein mittels dieser Methode im Rahmen des Projektes nicht bewältigt werden konnten. Vor diesem Hintergrund wurde ein weiteres am Fraunhofer IFAM etabliertes Messverfahren, die laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIBS) zur Bestimmung der Partikeldichte angepasst und mittels XPS kalibriert.

Bei dieser Methode wird durch einen Nd:YAG-Laserstrahl ein Teil des Probenmaterials oberflächennah verdampft und oberhalb der Oberfläche angeregt bzw. ionisiert (s. Abbildung 14, links). Anschließend werden die Emissionslinien der angeregten Atome oder Ionen durch ein optisches Emissionsspektrometer detektiert, sodass die Rückschlüsse auf die relative Oberflächenkonzentration detektierter Elemente an der untersuchten Stelle gezogen werden können. Werden die LIBS-Werte mit den XPS-Messungen korreliert, können die absoluten Partikelkonzentrationen ermittelt werden (s. Abbildung 14, rechts).

Die Kalibrationsmessungen der abgeschiedenen Pd-Partikel zeigen klare Trends auf allen untersuchten Polymeroberflächen (vgl. Abbildung 14). Dabei haben die Kurvenverläufe für PA6, PA6.6 und PBT eine nahezu gleiche Steigung, die sich von der Steigung des Kurvenverlaufes für PC signifikant unterscheidet. Dies ist auf die unterschiedliche Wechselwirkung der eingesetzten Laserstrahlung mit den untersuchten Polymeren zurückzuführen, die die Größe des Messkraters und hiermit die Informationstiefe der LIBS-Messung bestimmt (vgl. Abbildung 15). Die im Projekt durchgeführten Konzentrationsmessungen wurden dadurch allerdings nicht beeinträchtigt.

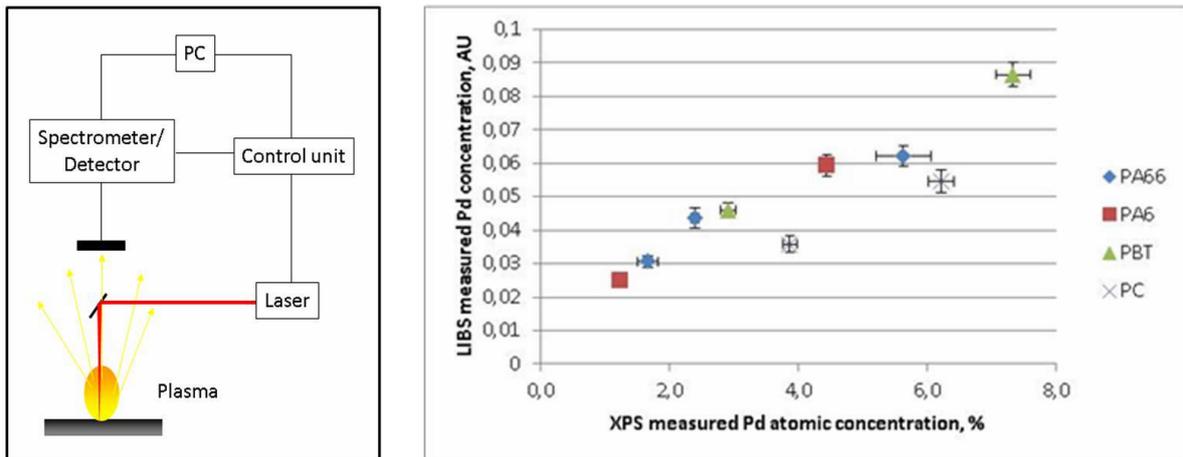


Abbildung 14. Messprinzip des LIBS-Verfahrens (links) und Korrelation der mittels LIBS gemessenen relativen Pd-Konzentrationen in a.u. mit den absoluten XPS-Messwerten in at% (rechts).

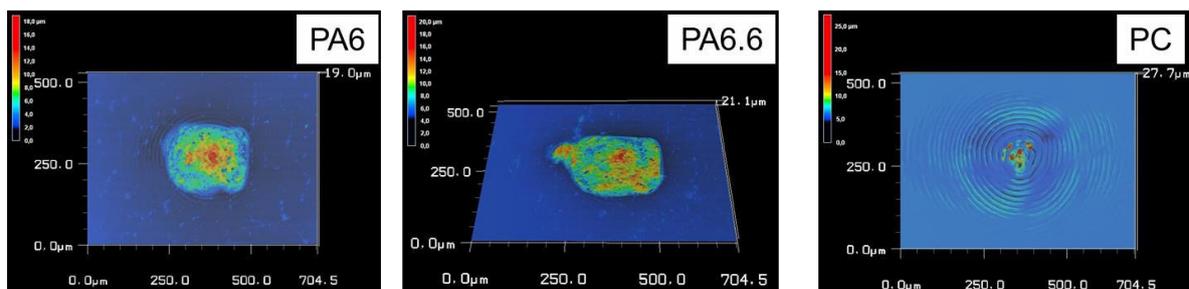


Abbildung 15. Messkrater auf mittels LIBS untersuchten Polymeroberflächen.

Task 2.4 Probenvorbereitung für WP4

In Rahmen des WP4 erfolgten Versuche zur Metallisierung der mit Arc-PVD bekeimten Polymersubstrate mittels galvanischer Prozesse beim Projektpartner, der Fa. Materia Nova. Neben den nur bekeimten Proben wurde hierfür ein Teil der behandelten Substrate bereits mit einer dünnen, geschlossenen Ni-Basissschicht am IFAM versehen. Dabei wurden die Metallpartikelbelegung sowie die Schichtdicke und elektrischer Widerstand der Ni-Schicht iterativ angepasst (s. chemische Vernickelung in Task 4.2).

Zusätzlich wurden die Polymersubstrate teilweise noch vor der Durchführung des Arc-PVD- Prozesses korundgestrahlt, um die potenzielle Verbesserung der Ni-Schichthaftung im Vergleich zu den nicht aufgerauten Polymeroberflächen zu untersuchen.

5.4 Arbeitspaket WP3 – Entwicklung von Ion-Jet-Metallbeschichtung auf Polymeren

Die geplanten Projektarbeiten in WP3 wurden vom Projektpartner, der Fa. Materia Nova erfolgreich durchgeführt und abgeschlossen. Die Ergebnisse finden sich in einem separaten Bericht von Materia Nova.

5.5 Arbeitspaket WP4 – Elektro- und stromlose Beschichtung und Charakterisierung

Die Arbeiten zur Erfüllung des Task 4.1 „Electroless or electroplating of premetalized surface“ wurden vom Projektpartner, der Fa. Materia Nova erfolgreich durchgeführt und abgeschlossen. Die Ergebnisse finden sich in dem separaten Bericht von Materia Nova.

Task 4.1: Metallisierung von bekeimten Oberflächen

Die Arbeiten zur Metallisierung der am Fraunhofer IFAM mittels Arc-PVD bekeimten Polymersubstrate wurden in einer engen Zusammenarbeit mit Materia Nova durchgeführt. Die eingehenden Versuche zur stromlosen Beschichtung in chemischer Nickellösung (pH~5, Ni- Badtemperatur ca. 80°C) fanden zunächst anhand der mit Ag-, Pt- und Pd-Nanopartikeln bekeimten Polymerproben am IFAM statt. Diese zeigten eine erfolgreiche Vernickelung der mit Pd beschichteten Substrate und keine Bildung der Ni-Dünnschicht auf den Ag- und Pt- beschichteten Proben. Vor diesem Hintergrund wurde die Arc-PVD-Bekeimung mit Pd-Partikeln für weitere Untersuchungen festgelegt.

Die zunächst erzielten Nickelschichten zeigten jedoch teilweise makroskopisch erkennbare Fehlstellen bzw. Ablösungen (s. Abbildung 16, links) oder Spannungsrisse, die sich erst mit Hilfe von REM in Rahmen des Task 4.3 feststellen ließen (s. Abbildung 19, links). In diesem Zusammenhang wurden die Parameter des durchgeführten Badprozesses wie die chemische Zusammensetzung, Temperatur und Acidität der Nickellösung systematisch variiert und hinsichtlich der Badstabilität, Abscheiderate und Qualität resultierender Nickelbeschichtung iterativ angepasst, sodass die Bildung der Schichtdefekte erfolgreich behoben werden konnte (vgl. Abbildung 16, rechts und Abbildung 19, rechts).

Die vollflächig vormetallisierten Polymersubstrate ohne sichtbaren Fehlstellen konnten in der angepassten Nickellösung (Silken Metal 709) mit einem pH-Wert von 8,5-9,0 bei 50°C vernickelt werden und wurden dem Projektpartner (Materia Nova) für die Hauptversuche zur Galvanisierung zur Verfügung gestellt. Die Nickel-Abscheiderate wurde dabei gravimetrisch ermittelt und lag je nach Polymerart zwischen 70 und 110 nm/min, sodass die gewünschte Schichtdicke und hiermit der spezifische elektrische Widerstand resultierender Ni-Schichten über die Vernickelungsdauer reproduzierbar eingestellt werden konnte (s. auch Task 4.3).

Neben einer vollflächigen chemischen Vernickelung konnte auch eine lokale Metallisierung durch eine entsprechend maskierte Pd-Bekeimung erfolgreich erzielt werden (s. Abbildung 17).

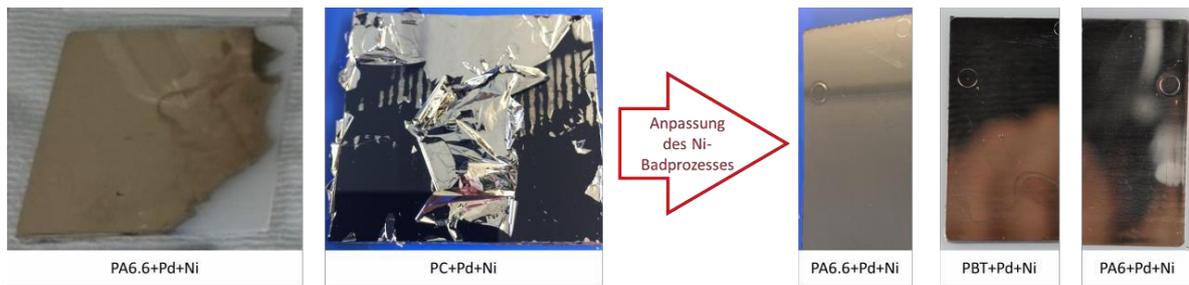


Abbildung 16. Vernickelte Polymersubstrate nach Pd-Bekeimung mittels Arc-PVD vor (links) und nach (rechts) iterativer Anpassung des Ni-Badprozesses.



Abbildung 17. Lokal vernickelte Polymersubstrate nach lokaler Pd-Bekeimung mittels Arc-PVD.

Task 4.2 Bestimmung der Eigenschaften von vollständig behandelten Proben

Die im Rahmen von Task 4.2 chemisch vernickelten Polymersubstrate wurden zunächst mittels Gitterschitttest in Anlehnung an DIN EN ISO 2409 erfolgreich geprüft. Es konnte das Prüfergebnis GT0 (keine Ablösungen im Prüffeld / an den Schnittkanten) erzielt werden (s. Abbildung 18).

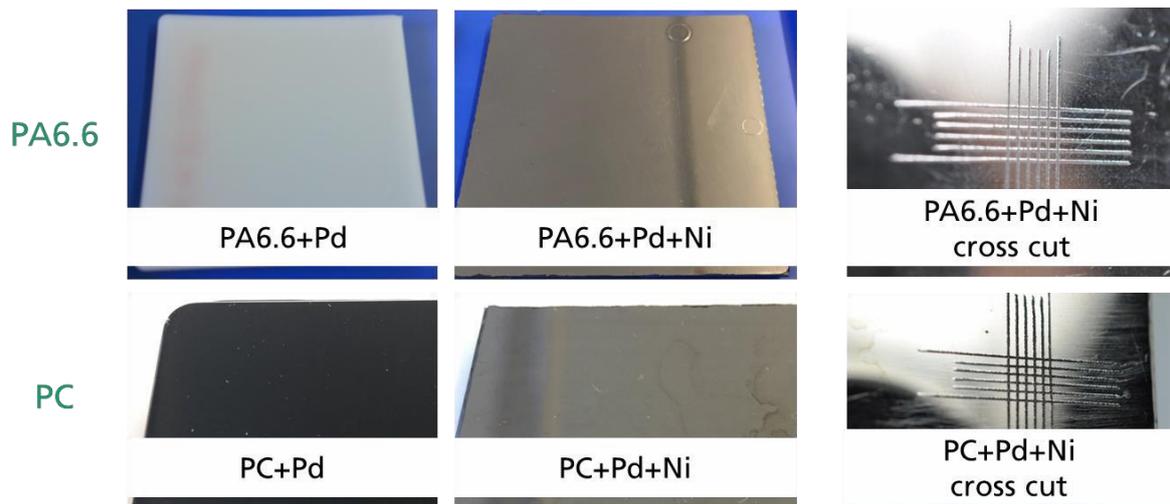


Abbildung 18. Mittels Arc-PVD mit Pd bekeimte (links), chemisch vernickelte (mittig) und mit Gitterschnitttest geprüfte (rechts) Polymersubstrate.

Ferner wurden die Ni-Beschichtungen mittels REM genauer untersucht, wobei teilweise Spannungsrisse im Nickel festgestellt wurden (vgl. Abbildung 19, links). Diese Risse verringern die elektrische Leitfähigkeit der Ni-Schicht und können dadurch den darauffolgenden Galvanisierungsprozess beeinträchtigen. Außerdem erhöhen die Spannungsrisse das Risiko, dass sich der galvanisch aufgebraute Gesamtschichtaufbau vom Polymersubstrat ablöst. Durch die iterative Anpassung des Vernicklungsprozesses in Task 4.2 konnte die Rissbildung erfolgreich reduziert werden (vgl. Abbildung 19, rechts).

Die Schichtdicke resultierender Nickelbeschichtungen wurde gravimetrisch ermittelt und konnte über die Prozessdauer reproduzierbar eingestellt werden. Zunächst wurden die mit Pd bekeimten Proben innerhalb ca. 1min vernickelt, sodass je nach Polymerart eine Ni-Schichtdicke von ca. 70 bis 110nm erzielt wurde. Zur Charakterisierung der elektrischen Leitfähigkeit der Metallschichten wurde der elektrische Widerstand bestimmt. Dieser betrug zwischen 24 und 35 Ω/cm und erwies sich bei den ersten Galvanisierungsversuchen bei Materia Nova teilweise als zu hoch.

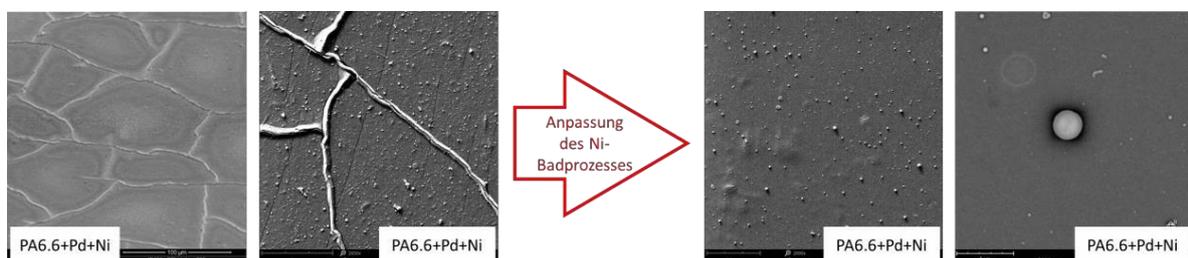


Abbildung 19. REM-Aufnahmen vernickelter Polymersubstrate nach Pd-Bekeimung mittels Arc-PVD vor (links) und nach (rechts) iterativer Anpassung des Ni-Badprozesses.

Um die Leitfähigkeit der Ni-Schichten zu verbessern, wurde die ursprüngliche Vernickelungsdauer von 1min stufenweise erhöht. Aufgrund der konstanten Abscheiderate konnten die Ni-Schichtdicke um entsprechenden Faktor erhöht und der elektrische Widerstand dadurch verringert werden. So lag der spezifische elektrische Widerstand der Ni-Beschichtung nach 20min im Bereich von 1,0 bis 1,5 Ω/cm . Jedoch kam es aufgrund der hohen Schichtdicke nach 20min Prozessdauer zu partiellen Ablösungen der Ni-Schicht (vgl. Abbildung 20), so dass kein tragfähiger Untergrund für die darauffolgende Galvanisierung vorlag.

In diesem Zusammenhang wurden die Polymersubstrate noch vor der Durchführung des Arc- PVD-Bekeimung durch einen Korundstrahlprozess mechanisch aufgeraut. Die Aufrauung der Polymeroberfläche ermöglichte die Abscheidung von gut haftenden, defektfreien Ni- Basisschichten mit einem spezifischen elektrischen Widerstand um 1 Ω/cm selbst nach 20min Vernickelungsdauer (vgl. Abbildung 20).

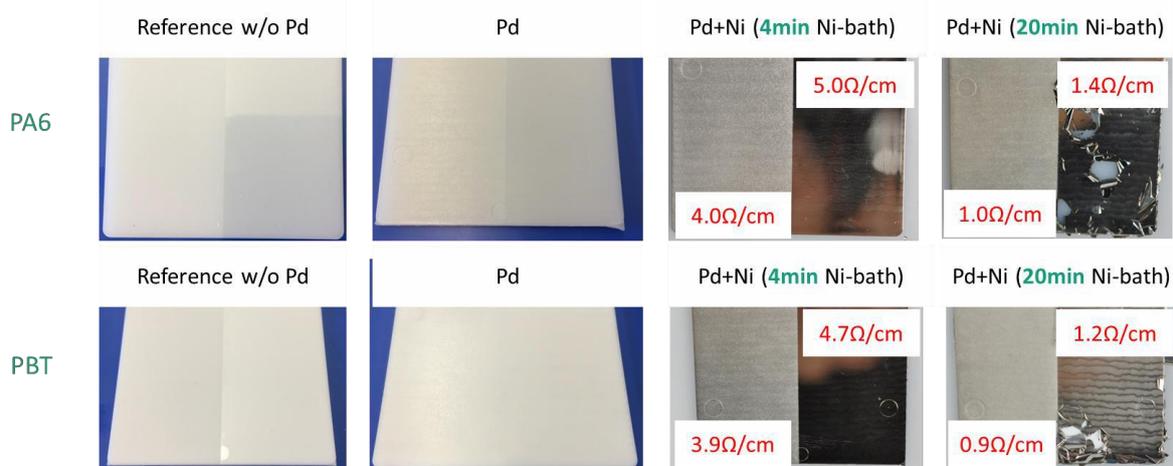


Abbildung 20. Zur linken Hälfte korundgestrahlte Polymersubstrate im Referenzzustand (ohne Pd- Partikel), nach Pd-Bekeimung mittels Arc-PVD und nach 4min bzw. 20min in Ni-Bad.

Für die weiteren Galvanisierungsversuche bei Materia Nova wurden verschiedene, sowohl korundgestrahlte als auch nicht aufgeraute Polymersubstrate am Fraunhofer IFAM mit Pd- Partikeln bekeimt und chemisch vernickelt. Die Vernickelungsdauer wurde dabei in Abstimmung mit dem Projektpartner auf 10min festgelegt, sodass die elektrischen Widerstandswerte der Ni- Basisschichten zwischen 2 und 5 Ω/cm lagen. Die vernickelten Substrate, die den Gitterschnitttest erfolgreich bestanden haben, wurden der Materia Nova übermittelt.

Anschließend wurde folgende Schichtaufbau auf die Proben elektrochemisch abgeschieden: 5 μm Cu / 5 μm Ni / 0,1 μm Cr. Die Adhäsion der kompletten Metallschichtsysteme wurde mit Hilfe eines Thermoschockschnelltests (10min bei 90°C und 10min bei 20°C) sowie des Gitterschnitttests bewertet. Abbildung 21 zeigt die Proben, die die beiden Adhäsionstests erfolgreich bestanden haben. Dabei erwies sich die Aufrauung der untersuchten Polymeroberflächen als vorteilhaft für eine ausreichende Adhäsion der Galvanoschichten. Lediglich die ABS-Substrate ließen sich auch ohne das Korundstrahlen erfolgreich galvanisieren.

Der im Rahmen des Projektes erprobte Arc-PVD-Prozess zur Bekeimung von Polymeren vor der Durchführung der elektrochemischen Metallisierung stellt somit einen alternativen, badfreien und umweltfreundlichen Lösungsansatz zu den herkömmlichen chromhaltigen Ätz- und Bekeimungsprozessschritten dar.

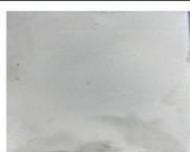
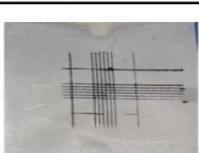
Polymer	Electroless Ni (IFAM)		Electroplating + thermal shock test (Materia Nova)	Electroplating + thermal shock test + cross cut test
	Substrate foto	Ω/cm		
PA6.6 + corundum		2.4		
PA6 + corundum		2.9		
PC1 + corundum		5.4		
PC2 + corundum		4.4		
PC3 + corundum		4.1		
PTFE + corundum		3.5		
PBT+ corundum		4.5		
ABS + corundum		4.5		
ABS without corundum		4.7		

Abbildung 21. Mit Pd-Partikeln bekeimte, chemisch vernickelte und elektrochemisch metallisierte Polymersubstrate, die den Thermoschockschnelltests und Gitterschnitttest bestanden.

5.6 Arbeitspaket WP5 – Validierung an 3D-Strukturen

Zur Validierung der in WP4 erarbeiteten Beschichtungsprozesse an 3D-Strukturen wurde zunächst ein PC-Rohr mit einem Außendurchmesser von ca. 20mm als Testgeometrie gewählt. Die (ggf. korundgestrahlten) Probenkörper wurden mit Hilfe einer rotierenden Vorrichtung analog zu den flachen Substraten mit Pd-Partikeln bekeimt und anschließend vernickelt. Bei der Verwendung der in den bisherigen Versuchen angepassten Prozessparameter konnten die 3D- geformten Proben vollflächig und fehlerfrei metallisiert werden (s. Abbildung 22).

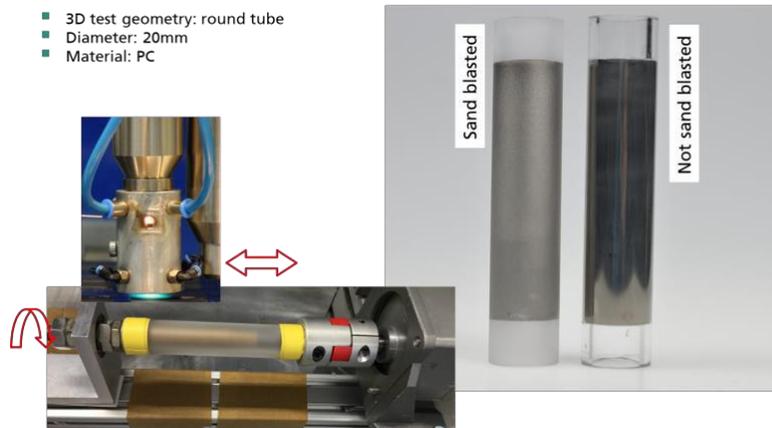


Abbildung 22. Mit Pd-Partikeln bekeimte und chemisch vernickelte 3D-Strukturen (PC-Rohr).

Es wurden auch deutlich kleiner dimensionierte 3D-Strukturen herangezogen. So konnte zum Beispiel ein Polymergewebe mit sehr feinen Fasern bzw. Bündeln beidseitig bekeimt und chemisch vernickelt werden. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 23 zeigten eine geschlossene, defektfreie Nickelbeschichtung auf den 3D-Strukturen in einer Größenskala unterhalb 100µm.

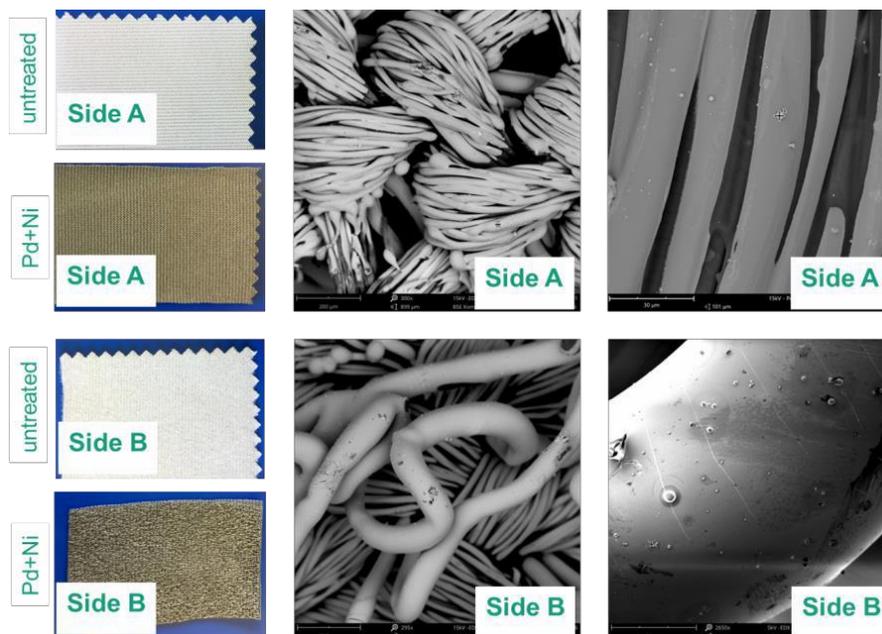


Abbildung 23. Mit Pd-Partikeln bekeimte und beidseitig vernickelte 3D-Strukturen (Polymergewebe).

5.7 Arbeitspaket WP6 – Technische und wirtschaftliche Betrachtung der Technologie

Die im Rahmen des Projektes am Fraunhofer IFAM gewonnenen Erfahrungen und Erkenntnisse hinsichtlich des erprobten Arc-PVD-Prozesses zur Bekeimung von Polymeroberflächen wurden in WP6 systematisch analysiert. Anhand der durchgeführten Analyse wurden die notwendigen Kosten zur Durchführung der Bekeimung, insbesondere Investitions-, Material- und Prozesskosten geschätzt und dem Projektpartner, der DFO e.V. zur technischen und wirtschaftlichen Betrachtung der untersuchten Technologie übermittelt.

Task 6.1: Bewertung hinsichtlich der Gesundheit, Sicherheit und Ressourcenschonung

Das im Rahmen des Projektes erforschte neuartige Arc-PVD-Verfahren ermöglicht die Bekeimung von Polymeroberflächen mit Pd-Partikeln vor der Durchführung der stromlosen bzw. galvanischen Metallisierungsprozesse. Dieser innovative, auf der Atmosphärendruck-Plasmatechnik beruhende einstufige Prozess ist trocken, inline-fähig und bietet somit eine attraktive Alternative zu den herkömmlichen mehrstufigen nasschemischen Vorbehandlungen, die beispielsweise das Beizen in oxidativen Metallsalzlösungen (z.B. Chromschwefelsäure) mit darauffolgender Aktivierung in palladiumhaltigen Lösungen beinhalten. Außerdem ermöglicht der erprobte technische Ansatz eine bedarfsgerechte, lokale Metallisierung verschiedener Polymerarten, während die etablierten Badprozesse weitgehend auf eine vollflächige Bekeimung der Polymere eingeschränkt sind, die sich zur Bildung notwendiger Kavitäten anisotrop ätzen lassen (z.B. ABS).

Der Verzicht auf die gesundheits- und umweltbedenkliche Chemikalien, den damit verbundenen Entsorgungsaufwand, sowie die Spül- und Trocknungsphasen zwischen den einzelnen Bädern, lässt den Zeit- und Kostenaufwand sowie den Platzbedarf zur Bekeimung der Polymere deutlich reduzieren. Insbesondere vor dem Hintergrund der bereits eingeführten Einschränkungen bzw. des Verbotes zur Verwendung von Chrom(VI)-haltigen Verbindungen zeigt das untersuchte umweltfreundliche Plasmaverfahren ein hohes Potenzial für zahlreiche dekorative und technische Anwendungen im Bereich von Automotive, Luft- und Raumfahrt, Schienenfahrzeugbau, sowie Elektronik und Herstellung von Haushaltsgeräten haben. Dies ist von einer besonderen wirtschaftlichen Bedeutung für die Zulieferer dieser Branchen, welche häufig KMU sind.

Ferner erweitert der erfolgreich erprobte Arc-PVD-Prozess die Anwendungsmöglichkeiten von Atmosphärendruck-Plasmaquellen und Drahtförderern und ermöglicht hiermit den Anlagenherstellern, die ebenfalls stark von KMU geprägt sind, die Erschließung neuer Geschäftsfelder und Kundengruppen. Auch die beratend tätigen KMU wie Ingenieurbüros FuE-Einrichtungen können die erzielten Projektergebnisse in ihre Netzwerke einfließen lassen und ihre Wettbewerbsfähigkeit dadurch steigern.

Die im Projekt durchgeführten Versuche und gewonnenen Erkenntnisse tragen zu einem besseren Verständnis der eingesetzten Plasmaprozesse bei und haben somit einen wesentlichen wissenschaftlichen Nutzen. Darauf basierend können auch Ideen für weitere FuE-Projekte unter Beteiligung von KMU-Projektpartnern abgeleitet werden.

Task 6.3: Wirtschaftliche und Marktbewertung beider Technologien

Zur wirtschaftlichen Bewertung wurden praxisbezogene Vergleichswerte aus herkömmlichen Metallisierungsprozessen herangezogen. Die im Folgenden angenommenen Vergleichswerte mögen im Einzelnen variieren. Angesichts der ohnehin im Vergleich deutlich höheren Prozesskosten für die in diesem Projekt entwickelten Verfahren, seien diese aber zu vernachlässigen. Der höchste Kostenfaktor bei der Metallisierung von Kunststoffen ist die Aktivierung mit Palladium, weshalb im Folgenden auch immer der Palladiumpreis mit angegeben ist.

- Der herkömmliche Metallisierungsprozess führt inkl. der Aktivierung mit Palladium (vgl. hierzu ARC-PVD-Prozess) zu folgenden Kosten:
1,22 € pro qm^2 , bei einem Palladiumpreis (kolloidgebunden) von 20 €/g
- Der herkömmliche Metallisierungsprozess führt inkl. der Kupferabscheidung (vgl. hierzu Plasma-IonJet-Verfahren) zu folgenden Kosten:
1,69 € pro qm^2 , bei einem Palladiumpreis (kolloidgebunden) von 20 €/g
- Typische Prozesszeiten liegen hier bei 8-16 Minuten. Die Flächenleistung ist dabei abhängig vom Badvolumen und der Bestückung der Warenträger.
-

Der am Fraunhofer IFAM entwickelte Arc-PVD-Prozess führt nach Abschluss dieses Projektes zu folgenden Prozessparametern:

- Fördergeschwindigkeit des Pd-Drahtes: 0,4 mm/Min.
- Vorschubgeschwindigkeit der Plasmadüse: 40 m/ Min.
- Abstand zwischen den Behandlungsspuren: 4 mm
- Zahl der Zyklen: 3
- Prozessgasfluss (Stickstoff): 28slm

Daraus ergeben sich folgende Prozesszeiten und -kosten:

- Prozessdauer pro zu bekeimenden Quadratmeter Polymeroberfläche (mit einer Plasmadüse): ca. 18,75 Min.
- Verbrauch des Pd-Drahts: ca. 7,5 mm/ m^2
 - ca. 0,07 g/ m^2 (bei 1 mm Durchmesser und 12 g/ cm^3 Dichte)
 - ca. 2,10 €/ m^2 (bei einem Pd-Preis von ca. 30 €/g)
- Die Prozessgas- und Stromkosten können im Vergleich zu den Pd-Kosten vernachlässigt werden

Investitionskosten für die Anlagentechnik:

- Atmosphärendruck-Plasmaanlage mit Drahtförderer: 20.000 - 50.000 €
- Absaugung und Gaswäscher: 10.000 – 25.000 €

Das bei Materia Nova entwickelte Plasma-IonJet-Verfahren führt nach Abschluss dieses Projektes zu folgenden Prozessparametern:

- Prozessgeschwindigkeit der Plasmaquelle: 3m/Min.
- Abstand zwischen den Behandlungsspuren: 5mm
- Zahl der Zyklen: 1
- Prozessgasfluss (Argon): 2slm

Daraus ergeben sich folgende Prozesszeiten und -kosten:

- Prozessdauer pro Quadratmeter Oberfläche (mit einer Plasmaquelle): ca. 66 Min.
- Verbrauch an Cu-Pulver: ca. 30 g/m²
 - ca. 6 €/m² (bei einem Cu-Pulver-Preis von ca. 0,2 €/g)
- Die Prozessgas- und Stromkosten sind vernachlässigbar

Investitionskosten für die Anlagentechnik:

- Atmosphärendruck-Plasmaanlage (mit drei Plasmaquellen): ca. 40.000 €
- Beweglicher Tisch: ca. 10.000 €
- Absaugung und Gaswäscher: 10.000 – 25.000 €

In beiden Fällen nicht berücksichtigt sind die Prozess- und Investitionskosten für eine Strahl-anlage zur benötigten Aufrauung der Polymeroberfläche sowie mögliche Auswirkungen auf Verschleppungen von Polymerrückständen bzw. Der Reinigungsaufwand der Bauteile nach dem Strahlen.

Die technische Limitierung durch die eingeschränkten Bewegungsmöglichkeiten der Plasmaquelle bzw. Plasmadüse schließen eine vollumfängliche Vorbehandlung geometrisch komplexer Bauteile für beide Verfahren aus. Der Verbrauch an Palladium ist beim Arc-PVD-Prozess im Vergleich zum herkömmlichen Prozess deutlich erhöht, was zum Kostennachteil führt. Eine zukünftige Optimierung der abgeschiedenen Menge an Palladium durch eine Reduzierung der Partikelgröße kann potentiell die Prozesskosten deutlich reduzieren. Gleiches gilt für das Plasma-IonJet-Verfahren in Bezug auf den Verbrauch von Kupfer.

Die reinen Kosten für Abwasser und Chemikalien beim herkömmlichen Prozess sind aufgrund der hohen Kosten für Palladium bislang vernachlässigbar. Sollte im Prozess ein Umsteckvorgang der Bauteile nötig sein (zum Beispiel vom Plasmagestell auf das Galvanikgestell) so kann dieses eine weitere erhebliche Kostensteigerung bedeuten.

Beide Verfahren stellen daher aufgrund der im Vergleich zum herkömmlichen Vorbehandlungsprozess hohen Prozesskosten aus ökonomischer Sicht insbesondere für Spezialanwendungen Alternativen dar, bei denen Bauteile lokal begrenzt metallisiert werden sollen und die Prozess- und/ oder Rohstoffkosten relativ hoch sind. Hier ist z.B. die Laser-Direkt-Strukturierung (LDS) zu nennen, bei der relativ hochpreisige mit Metall-Verbindungen additivierte Kunststoffe eingesetzt werden. Diese könnten durch Standard-Kunststoffe ersetzt werden.

5.8 Arbeitspaket WP7 – Ergebnistransfer

Zeitpunkt	Maßnahme	Ziel/Bemerkung	
Maßnahmen im Berichtszeitraum	24.08.2017 01.02.2018 04.09.2018 13.02.2019 19.09.2019 22.10.2019	Regelmäßige Sitzungen des projektbegleitenden Ausschusses: 1.pbA-Sitzung in Neuss (DFO) 2.pbA-Sitzung in Mons (Materia Nova) 3.pbA-Sitzung in Bremen (IFAM) 4.pbA-Sitzung in Niederzissen (AKROPLASTIC) 5.pbA-Sitzung in Herstal (IONICS) 6.pbA-Sitzung in Traunreut (BSH)	Ergebnisvorstellung und –transfer, Fortschrittsbericht, Diskussionen und Abstimmungen
	07.12.2017	Projektvorstellung und Vorführung der Arc-PVD-Prozesse bei Workshop "Inline surface treatment" (Fraunhofer IFAM, Bremen)	Vorstellung der Arc-PVD- Technologie, Ergebnisvorstellung und –transfer
	20.12.2017	Projektvorstellung bei Sales Meeting von Plasmatreat GmbH (Bielefeld, Deutschland)	Vorstellung der Arc-PVD- Technologie, Ergebnisvorstellung und –transfer
	05.06.2018	Bereitstellung der Musterproben an BSH	Ergebnisvorstellung und –transfer, Abstimmung der weiteren Projektarbeiten
	17.-21.09.2018	16 th International Conference on Plasma Surface Engineering PSE-2018 (Garmisch-Partenkirchen, Germany): Poster	Ergebnisvorstellung und –transfer an internationales Fachpublikum
	12.-13-12.2018	Conference on Automotive Surfaces (Berlin, Germany): oral presentation	Ergebnisvorstellung und –transfer an internationales Fachpublikum
	06.02.2019	Projektvorstellung bei Coventya Beteiligungs GmbH (Gütersloh, Deutschland)	Ergebnisvorstellung und –transfer, Netzwerkbildung
Geplante Maßnahmen nach Abschluss des Vorhabens	Ab 2020	Veröffentlichung in Fachzeitschriften wie JOT, Veröffentlichung IFAM in wissenschaftlichem Journal in Vorbereitung	Wissenschaftliche Publikation der Ergebnisse und Darstellung der Anwendung
	ab 2020	Beratungs- und Gutachtertätigkeit des IFAM	Verbesserung des Wissenstands am IFAM zur Abscheidung metallischer Nanopartikel auf Polymersubstraten
	ab 2020	Akademische Ausbildung	Einbeziehung aktueller Forschungsergebnisse in Lehrveranstaltungen, z.B. die Lehrveranstaltung Oberflächentechnik an der Hochschule Bremerhaven und Uni-Bremen
	ab 2020	Bilaterale Projekte	Einbeziehung der Projektergebnisse in zukünftige F&E Projekte
	ab 2020	Vorträge bei Fachtagungen und Workshops der DFO und EFDS	Präsentation der Forschungsergebnisse

6. Innovativer Beitrag, industrielle Anwendungsmöglichkeiten sowie wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen der Ergebnisse für KMU

Die im Rahmen des Arbeitspaketes WP6 durchgeführte technische und wirtschaftliche Betrachtung der im Projekt erforschten atmosphärendruck-plasmabasierten Technologien zeigt einen hohen innovativen Beitrag und breite industrielle Anwendungsmöglichkeiten der erzielten Projektergebnisse. So lässt der ermöglichte Verzicht auf die gesundheits- und umweltbedenkliche Chemikalien, den damit verbundenen Entsorgungsaufwand, sowie die Spül- und Trocknungsphasen zwischen den einzelnen Bädern, den Zeit- und Kostenaufwand sowie den Platzbedarf zur Bekeimung der Polymere deutlich reduzieren. Insbesondere vor dem Hintergrund der bereits eingeführten Einschränkungen bzw. des Verbotes zur Verwendung von Chrom(VI)-haltigen Verbindungen zeigt das untersuchte umweltfreundliche Arc-PVC-Plasmaverfahren ein hohes Potenzial für zahlreiche dekorative und technische Anwendungen im Bereich von Automotive, Luft- und Raumfahrt, Schienenfahrzeugbau, sowie Elektronik und Herstellung von Haushaltsgeräten haben. In diesem Zusammenhang sind die erzielten Forschungsergebnisse von einer besonderen wirtschaftlichen Bedeutung für die zahlreichen Zulieferer dieser Industriebranchen, welche häufig KMU sind und ihre Wettbewerbsfähigkeit durch Anwendung des erforschten technischen Ansatzes deutlich steigern können.

Ferner erweitert der erfolgreich erprobte Arc-PVD-Prozess die Anwendungsmöglichkeiten von Atmosphärendruck-Plasmaquellen und Drahtförderern, steigert hiermit die Nachfrage an den produzierten Anlagen und ermöglicht den Anlagenherstellern, die ebenfalls stark von KMU geprägt sind, die Erschließung neuer Geschäftsfelder und Kundengruppen. Auch die beratend tätigen KMU wie Ingenieurbüros und FuE-Einrichtungen können die erzielten Projektergebnisse in ihre Netzwerke einfließen lassen und ihre Wettbewerbsfähigkeit dadurch steigern.

Die im Projekt durchgeführten Versuche und gewonnenen Erkenntnisse tragen zu einem besseren Verständnis der eingesetzten Plasmaprozesse bei und haben somit einen wesentlichen wissenschaftlichen Nutzen. Darauf basierend können auch Ideen für weitere FuE-Projekte unter Beteiligung von KMU-Projektpartnern abgeleitet werden.

7. Umsetzbarkeit des Transferkonzepts

Vor dem Hintergrund des hohen Interesses der Industriepartner an den erforschten technischen Ansätzen während der Projektlaufzeit sowie des hohen Anwendungspotenzials und Nutzens der erzielten Forschungsergebnisse kann die Umsetzbarkeit der im Transferplan aufgezählten Maßnahmen (s. Arbeitspaket WP7, Abschnitt 5.8) als hoch eingeschätzt werden. Lediglich der Wissenstransfer in Rahmen von Präsenzveranstaltungen wie Tagungen, Workshops etc. kann durch die zur Eindämmung der COVID-19-Pandemie eingeführten Einschränkungen beeinträchtigt werden.

8. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

8.1. Forschungseinrichtung 1 (IFAM)

Zur Bearbeitung des Projektes wurden von der Forschungseinrichtung 1 (Fraunhofer IFAM) insgesamt 23,53 Personenmonate wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1

des Finanzierungsplans) eingesetzt. Die Arbeiten wurden gemäß dem Forschungsantrag durchgeführt. Die für das Forschungsprojekt geleisteten Arbeiten waren angemessen und zur Erreichung des Forschungszieles notwendig.

Es wurden keine Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans) beschafft und keine Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans) herangezogen.

9. Projektbegleitung – vorhabenbezogene Leistungen der Wirtschaft (vAWs)

9.1 Versuchsanlagen/Geräte

Entfällt

9.2 Sachleistungen

Was	Wann	Kosten
Kunststoffplatten (PMMA, PA6.6, PC, PBT, PPS, LCP)	2017-2018	395 €
Musterplatten (AKROMID B3, AKROMID A3, PRE-CITE P3)	2017-2018	4.320 €

9.3 Dienstleistungen

Was	Wann	Kosten
Beratung AD-Plasmaquellen, -generatoren und Parameterauswahl; Anpassung der Düsengeometrien, Auswahl PCU; Inbetriebnahme und Integration von PCU, Parameterauswahl	2017-2019	2.790 €
Beratung Materialauswahl	2017	900 €
Beratung Inbetriebnahme, Integration und Steuerung des Drahtförderers; Erfassung des Elektrodenabbrandes und automatisierte Drahtnachführung	2018-2019	2.880 €

11. Literatur

- [1] Research report by Global Market insights, Inc (March 2016, Report ID: GMI366), <https://www.gminsights.com/industry-analysis/plating-on-plastics-POP-market>
- [2] Branchenanalyse der deutschen Galvano- und Oberflächentechnik (Institut für Ökologie und Politik GmbH), <http://www.reach-helpdesk.info/fileadmin/reach/dokumente/Anhang01Branchenanalyse.pdf>
- [3] L. Maria Irudaya Raj, J. Sathishkumar, B. Kumaragurubaran, P. Gopal, Analysis of hard chromium coating defects and its prevention methods, Int. J. Eng. Adv. Technol. 2 (5) (2013) 427.
- [4] D.G. Puerta, Advanced Materials&Processes, 171-2 (2013), 15-19
- [5] PAWLOWSKI L. The science and engineering of thermal spray coatings [M]. 2nd ed. Tokyo: John Wiley and Sons (2008)
- [6] <http://jetmetal-tech.com/en/>
- [7] R. Bandorf et al. Surface & Coatings Technology 290 (2016) 77–81
- [8] R. Bandorf, S. Waschke, M. Vergöhl, G. Grundmeier, G. Bräuer: Haftfeste Direktmetallisierung von Kunststoffen durch Beschichtung mit Ionen. Vak. Forsch. Prax., Vol. 27, 4, p. 18–23
- [9] H. Zhang et al. Thin Solid Films 615 (2016) 63–68
- [10] D. Merche et al. Thin Solid Films 520 (2012) 4219–4236
- [11] <http://www.surfacefinishing.com/doc/reinhausen-plasma-presents-its-plasmadust-0001>
- [12] M. Bisges et al, patent WO2012123530 (A1)
- [13] J. Gartzen, H. Heuermann, patent DE 10 2012 004 034 (A1)
- [14] H. Heuermann, A. Sadehfam, WO 2013/076174 (A1)
- [15] J.Ihde, R.Wilken. J.Degenhardt, A.Knospe, C.Buske, WO2015055716 (A1)
- [16] J.Ihde, R.Wilken. J.Degenhardt, S.Stepanov, WO2015055711 (A1)
- [17] Schlussbericht zum BMBF-Vorhaben „Erforschung der Atmosphärendruck-Plasmatechnik zur Abscheidung funktioneller Nano-Komposit-Schichten (APASI)“, Förderkennzeichen 03X0119B, <https://www.tib.eu/de/suchen/id/TIBKAT:80250938X>