



4/30/2024

Umweltschonende Metallpasten zur additiven Fertigung integrierter Leiterbahnen

Abschlussbericht

Az: 35421/01

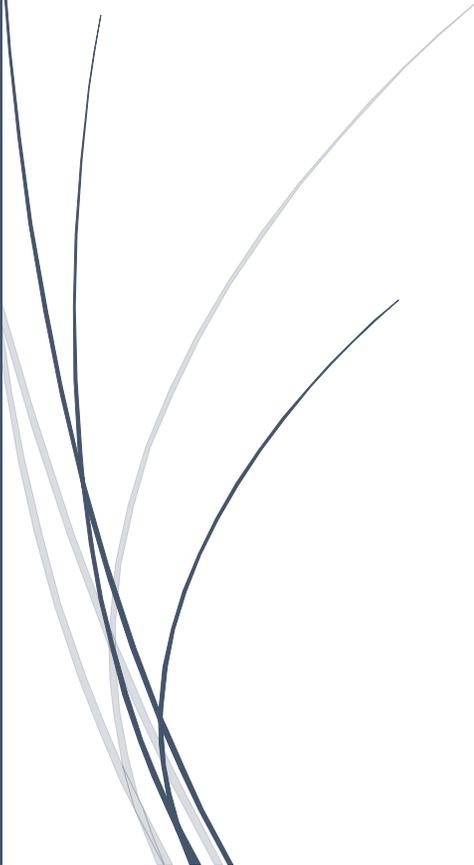
Deutsche Bundesstiftung Umwelt

INM – Leibniz-Institut für Neue Materialien gGmbH:

David van Impelen, Prof. Tobias Kraus

GSB Wahl GmbH:

Dipl.-Wirtschaftsing. Jochen Wahl



Inhalt

Verzeichnis von Bildern und Tabellen	2
1 Zusammenfassung	4
2 Einführung.....	5
3 Hauptteil	6
3.1 Ergebnisse aus Arbeitspaketen 1 bis 5	7
3.1.1 Pasten auf Silberbasis	7
3.1.1.1 Auswahl und Charakterisierung von Pulvern	7
3.1.1.2 Bei GSB Wahl hergestellte Pasten-Formulierungen	12
3.1.1.3 Herstellung von Pasten-Formulierungen am INM.....	17
3.1.1.4 Siebdruckverfahren am INM	18
3.1.1.5 Charakterisierung der Drucke am INM.....	19
3.1.1.6 Nachbehandlungen am INM	22
3.1.2 Pasten auf Kupferbasis.....	26
3.1.2.1 Auswahl und Charakterisierung von Pulvern	26
3.1.2.2 Herstellung von Pasten-Formulierungen am INM.....	27
3.1.2.3 Siebdruckverfahren am INM	27
3.1.2.4 Charakterisierung der Drucke am INM.....	27
3.1.2.5 Nachbehandlungen am INM	28
3.1.3 Silberbeschichtete Pasten auf Kupferbasis	30
3.1.3.1 Auswahl und Charakterisierung von Pulvern	30
3.1.3.2 Bei GSB Wahl hergestellte Pasten-Formulierungen	32
3.1.3.3 Herstellung von Pasten am INM.....	33
3.1.3.4 Siebdruckverfahren am INM	33
3.1.3.5 Charakterisierung von Drucken am INM	33
3.1.3.6 Postbehandlungen am INM.....	34
3.1.4 Versuche zum Recycling der Metallpulver aus Drucken	37
3.1.4.1 Recycling von Druckerzeugnissen am INM.....	37
3.1.4.2 Charakterisierung von Drucken am INM	38
3.1.4.3 Demonstrator von GSB Wahl und INM	40
3.2 Technologische, ökonomische und ökologische Implikationen	42
4 Fazit/Ausbeutung/Verbreitung	43
5 Quellen.....	45

Verzeichnis von Bildern und Tabellen

Abbildung 1: REM-Bilder von Ames Silberflocken	8
Abbildung 2: REM-Bilder von Ames Silberkugeln	9
Abbildung 3: REM-Bilder von Fukuda Silberflocken und -kugeln	10
Abbildung 4: Thermogravimetrische Analyse von Ames Goldsmith Silberflocken	10
Abbildung 5: Thermogravimetrische Analyse von von Ames Goldsmith Silberkugeln	11
Abbildung 6: Thermogravimetrische Analyse von Fukuda Silberflocken und -kugeln	11
Abbildung 7: Teflon Scheibe	14
Abbildung 8: Paste aus Silberplättchen von Ames Goldsmith.	17
Abbildung 9: Siebdruck am INM	18
Abbildung 10: Gedruckte Probe aus vereinfachter Silberpaste	18
Abbildung 11: Schichtdicke Bestimmung von verschiedene Silberpartikel	19
Abbildung 12: Gewicht der Drucke aus Silber Partikel von Ames Goldsmith	20
Abbildung 13: Dickebestimmung mit Profilometer von einer gedruckten Probe aus Silber Flocken von Ames Goldsmith	20
Abbildung 14: Gewicht der GSB Wahl Drucke mit Ames Goldsmith Flocken und Kugeln	21
Abbildung 15: Analyse der Drucke mit Licht Mikroskopie	22
Abbildung 16: Widerstände von Drucken aus Silber-Flocken und -Kugeln von Ames und Fukuda	23
Abbildung 17: GSB-Drucke aus Kugeln und Flocken von Ames Goldsmith	24
Abbildung 18: In-situ Leitfähigkeitsmessungen von Drucken aus Pulvern kugelförmiger Partikel von Ames und Fukuda.	25
Abbildung 19: In-situ Leitfähigkeitsmessungen von Drucken aus Ames Kugeln (Paste von GSB Wahl)	25
Abbildung 20: REM-Aufnahmen von Kupferkugeln mit Polymerschicht	26
Abbildung 21: Thermogravimetrische Analyse des organischen Gehaltes von Pulvern aus Kupfer-Kugeln	27
Abbildung 22: Beispiel für einen Druck auf Basis von Kupferpulver	27
Abbildung 23: Wärmebehandelte Drucke aus Kupfer-Partikeln an Luft (links) und im Vakuum	29
Abbildung 24: Leitfähigkeit von Drucken aus polymerbeschichteten Kupfer-Partikeln, wärmebehandelt im Vakuum	29
Abbildung 25: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von mit Silber beschichteten Kupfer-Partikeln	31
Abbildung 26: REM-Bilder von mit Silber beschichtete Kupferflocken	31
Abbildung 27: Thermogravimetrische Analyse von mit Silber beschichteten Kupfer-Flocken	32
Abbildung 28: Paste aus AgCu 0204C-12 (silberbeschichtete Kupferflocken)	33
Abbildung 29: einen Druck auf der Basis von Silber-Kupfer-Pulver	33
Abbildung 30: Leitfähigkeitsmessungen der Drucke aus Silber beschichtete Kupfer Partikel.	34
Abbildung 31: Röntgenbeugung und Energie dispersive Röntgenspektroskopie Messungen von Silber beschichtete Kupfer Kugeln	35
Abbildung 32: Entnetzung der Silberschicht auf Kupfer-Flocken	36
Abbildung 33: In-situ Leitfähigkeitsmessungen von Drucken aus Silber-beschichteten Kugeln	36
Abbildung 34: Recycling von Silber aus gedruckten Proben	38
Abbildung 35: Recycling von Drucken aus Silber-beschichteten Flocken	39
Abbildung 36: Recycling von Drucken aus Pasten der GSB Wahl.	41

Tabelle 1: Leitfähige Siebdruckpaste aus Silber Flocken von Ames Goldsmith	12
Tabelle 2: Leitfähige Siebdruckpaste aus Silber Flocken von Ames Goldsmith und Fukuda	12
Tabelle 3: Leitfähige Siebdruckpaste aus Silber Flocken und Kugel von Ames Goldsmith	13
Tabelle 4: Silber Kugel von Ames Goldsmith.....	13
Tabelle 5: Leitfähige Silberpasten mit verschiedene Silber Konzentrationen (Flocken)	14
Tabelle 6: Leitfähige Silberpasten mit verschiedene Silber Konzentrationen (Kugeln)	14
Tabelle 7: Leitfähige Silberpasten mit verschiedene Silber Konzentrationen (Kugeln)	15
Tabelle 8: Leitfähige Silberpasten mit verschiedene Silber Konzentrationen (S14020 und S27002 Kugeln)	16
Tabelle 9: Leitfähige Silberpasten mit Metalor Flocken.....	16
Tabelle 10: Leitfähige Silberpasten mit Ames Goldsmith und Fukuda Partikeln	17
Tabelle 11: Dickebestimmungen von Silber Flocken von Ames Goldsmith und Metalor	21
Tabelle 12: Unterschiedliche kupferummantelte Silberteilchen	32

1 Zusammenfassung

In diesem Projekt haben wir gedruckte Leiterbahnen auf der Grundlage von Silber- und Kupferpulver hergestellt. Wir untersuchten verschiedene Silber- und Kupferpulver als leitfähige Füllstoffe in druckbaren Pastenformulierungen mit dem Ziel, hochleitfähige und wiederverwertbare Drucke zu erhalten, die nur bei niedrigen Temperaturen gesintert werden müssen. Die Pastenformulierungen wurden sowohl am INM als auch bei GSB Wahl GmbH hergestellt. Die am INM hergestellten Pasten sind sehr einfach, um grundlegende Untersuchungen zu ermöglichen. Die bei GSB Wahl GmbH (im Bericht als GSB Wahl bezeichnet) hergestellten Pasten erfüllen die Industriestandards für Siebdruckpasten und enthalten Zusatzstoffe, die sowohl die Bedruckbarkeit als auch die Haftung auf dem Substrat verbessern. Wir haben zunächst die Drucke im Siebdruck auf der Grundlage von kugelförmigen und flockenartigen Partikeln unterschiedlicher Größe hergestellt. Interessanterweise wurde der größte Unterschied bei der Sintertemperatur durch das Herstellungsverfahren der Metallpulver und nicht durch deren Größe oder Form verursacht. Die Sintertemperatur von Partikel, die durch Ausfällung hergestellt wurden, war niedriger als die von Partikel, die durch Zerstäubung hergestellt wurden. Die Sintertemperatur konnte durch eine Kombination von in-situ- und ex-situ-Leitfähigkeitsmessungen ermittelt werden, mit denen wir den Anstieg der Leitfähigkeit als Folge des Sinterprozesses feststellten. Mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) konnte das Vorhandensein von Sinterhälsen zwischen den Silberpartikeln bestätigt werden. Neben dem Unterschied im Sinterverhalten zwischen ausgefällten und zerstäubten Partikeln fanden wir auch einen geringeren Unterschied im Sinterverhalten beim Vergleich zwischen Flocken und Kugeln.

Nach Trocknung und vor Beginn der Sinterung waren Drucke, die Flocken enthalten, leitfähiger als die mit Kugeln. Dies ist auf eine größere Kontaktfläche zwischen den Plättchen im Vergleich zu den Kugeln zurückzuführen. Nach dem Beginn der Sinterung (bei $\approx 140^\circ\text{C}$ oder höher) verschwand dieser Vorteil der größeren Kontaktfläche jedoch aufgrund der Bildung von Sinterhälsen zwischen den Partikeln. Mit den bei GSB Wahl hergestellten Pastenformulierungen konnten wir bestätigen, dass alle Trends erhalten blieben und nicht durch die Zusatzstoffe der Pastenformulierung beeinflusst wurden.

Wir untersuchten Strategien zum Ersatz von Silber durch Kupfer, um Kosten und Umweltbelastung zu reduzieren. Reine Kupferpartikel und mit Polymeren beschichtete Kupferpartikel oxidierten stark an der Luft, weshalb nur leitfähige Drucke aus reinem Kupfer hergestellt werden konnten, wenn die Drucke im Vakuum behandelt wurden. Da Vakuumverfahren in der Industrie aufgrund ihrer Komplexität und Kosten nicht erwünscht sind, versuchten wir es stattdessen mit silberbeschichteten Kupferpartikeln. Diese Partikel enthalten nur 10 Gew.-% Silber und waren stabiler gegen Oxidation. Außerdem wurde der Pastenformulierung L-Ascorbinsäure (Vitamin C) zugesetzt, um die Oxidation zu unterdrücken. Bei Niedrigtemperaturbehandlungen an der Luft ($110 - 160^\circ\text{C}$) konnte die Silberbeschichtung gesintert werden, so dass sich zwischen den Kupferkernen Sinterhälsen bildeten. Dieser Effekt erhöhte die Leitfähigkeit der Drucke auf bis zu 5 % der Leitfähigkeit von massivem Kupfer. Eine Erhöhung der Temperatur auf über 160°C führte zu einer Entnetzung des Silbers, gefolgt von einer raschen Oxidation des Kupfers, wodurch die Leitfähigkeit der Drucke wieder abnahm.

Schließlich untersuchten Methoden, um das Silber und Kupfer aus Drucken zu recyceln und in neuen Drucken wiederzuverwenden. Für Silber wurde erfreulicherweise festgestellt, dass das Silberpulver ohne Leitfähigkeitsverlust für die wiederverwendeten Drucke recycelt werden kann. Mit zunehmender

Leitfähigkeit der ursprünglichen Drucke (durch stärkere Sinterung) nahm jedoch der Anteil direkt wiederverwendbaren Silbers ab. Das gleiche Prinzip des Recyclings konnte auch auf die mit Silber beschichteten Kupferdrucke angewandt werden, allerdings nahm die Leitfähigkeit der recycelten Drucke aufgrund der Oxidation schnell ab.

Am Ende des Projektes wurden Silberflocken von GSB Wahl zur Herstellung einer industriekompatiblen, leicht sinternden und recyclingfähigen Pastenformulierung verwendet. Mit dieser Pastenformulierung haben wir eine Niedrigtemperaturbehandlung demonstriert, die zu hochleitfähigen Drucken führte. Die Silberplättchen wurden aus diesen Drucken recycelt und für die nächste Generation von Drucken wiederverwendet.

2 Einführung

Ziel dieses Projekts war es, umweltschonende neue Herstellungsprozesse zu realisieren. Dazu werden Metallpasten für den Siebdruck entwickelt, die möglichst wenig Kupfer und fast kein Silber enthalten, aber auf Grund von hybrider Kombination aus organischen Schichten, Metall- und Kohlenstoffpartikeln und deren Selbstanordnung in dichten Schichten dennoch sehr gut leitfähig sind.

Diese Pasten werden nach dem Drucken oder additiven Auftragen möglichst sanft gesintert. Bei der Wiederverwertung der Teile können sie deshalb leichter aus den Verbunden abgetrennt werden. Das ist besonders wichtig, wenn es sich um große Teile (z. Bspl. Innenverkleidung eines Fahrzeuges) handelt. In dem das Metall stark verdünnt vorkommt.

Seit etwa 10 Jahren wird (unter anderem unter den Stichworten "strukturelle Elektronik", "in mold electronics" und "plastronics") an Alternativen zur herkömmlichen PCB-Fertigung gearbeitet. Grund dafür ist weniger vermehrtes Umweltbewusstsein als die Hoffnung, Elektronik schneller und kostengünstiger in Produkte integrieren zu können. Statt bestückte PCB zu fertigen und diese dann mit Kabelverbindungen in Gehäuse zu schrauben, möchte die Industrie Elektronik direkt in Kunststoffteile integrieren. Ein typischer Prozess verläuft dabei wie folgt: Silber wird zu einem Pulver gemahlen oder versprüht. Das Pulver wird zu einer Siebdruck-Paste verarbeitet. Der Schaltkreis wird mittels Siebdruck der Paste auf eine Kunststoff-Platte aufgebracht. Bauteile werden montiert. Die Platte wird mit einer weiteren Platte heiß laminiert und falls erforderlich zum Produkt geformt.

Solche Verfahren sind effizienter, weil sie nur dort Metall auftragen, wo es tatsächlich zur elektrischen Leitung erforderlich ist. Außerdem wird das Metall nicht erst aufgelöst, sondern kann als Pulver zu Pasten verarbeitet werden. Leider wird dieses Potenzial aber nicht für eine geringere Umweltbelastung genutzt: die verfügbaren Siebdruck-Pasten enthalten Silber, dessen Gewinnung mehr als 20-mal so viel Energie und CO₂ erfordert wie Kupfer. Außerdem wird die Rückgewinnung erschwert und damit unwirtschaftlich, wenn Metalle stark verdünnt in Kunststoffteile eingebettet werden.

Dieses Projekt setzt sich das umweltrelevante Ziel, den Anteil von Silber in den Pasten um 70% zu verringern. Geht man von einem globalen Gesamtverbrauch von 5000 Tonnen Silber im Bereich des Siebdrucks von Elektronik pro Jahr aus, lassen sich auch etwa 3000 Tonnen pro Jahr einsparen. Von diesem Metall werden derzeit nur sehr geringe Mengen zurückgewonnen.

Ziel des Projekts war es, das Recycling deutlich zu vereinfachen, um den Verlust an Metall stark zu verringern - je nach zukünftiger Regulierung und Organisation der Rücknahme solcher Produkte bis unter 10% (wie in anderen Bereichen bereits erreicht).

Weitere umweltrelevante Ziele der Umweltschonung des Projektes ergeben sich aus dem Ersatz der bisherigen Prozesse: sollte sich der Druck von Kupfer-Leitern auch bei Leiterplatten durchsetzen und die oben beschriebene Herstellung durch galvanische Abscheidung und Ätzen ablösen, werden Abfälle löslicher Kupfersalze, die für Wasserorganismen stark toxisch sind, vermieden.

Ziel dieses Projektes war es deshalb auch, ressourcenschonende Materialien (Pasten) für den Siebdruck und die additive Fertigung von Leiterbahnen, die mit möglichst wenig Silber und Kupfer möglichst große Leitfähigkeiten erreichen, bei der Verarbeitung nur moderate Temperaturen erfordern, so dass die Partikel nicht vollständig versintern, bei der Wiederverwertung in Metallpartikel dispergiert werden können, ohne dass das Metall vollständig auflösen zu müssen, keine Bestandteile enthalten, die bei der Wiederverwertung Umweltrisiken verursachen.

3 Hauptteil

Im Folgenden sind die experimentelle Methoden und Ergebnisse dargestellt. Wir haben uns dabei auf jene Ergebnisse konzentriert, die für die oben beschriebenen Ziele wichtig sind; gleichzeitig stellen wir aber die verschiedenen Materialien, die wir erprobten, fast vollständig dar. Der Abschnitt umfasst sowohl die Arbeitspakete für die GSB Wahl als auch für das INM.

Spezielle Abschnitte innerhalb des Hauptteils, die sich direkt auf ein Arbeitspaket beziehen, werden im Text hervorgehoben. Für dieses Projekt haben wir immer zwei Arten von Pasten untersucht: einfache Pastenformulierungen, die am INM hergestellt wurden, und Pastenformulierungen, die an der GSB Wahl hergestellt wurden. Ziel war es, mit der am INM hergestellten einfachen Paste Erkenntnisse zu gewinnen und diese dann auf die bei der GSB Wahl hergestellten kommerziell relevanten Pasten zu übertragen.

Der Hauptteil gliedert sich in folgende Abschnitte: Pasten auf Silberbasis, Pasten auf Kupferbasis, silberbeschichtete Pasten auf Kupferbasis und schließlich eine Demonstration von Recycling-Drucken auf Basis der besprochenen Partikel. In jedem Abschnitt werden sowohl die Ergebnisse auf der Grundlage der einfachen Pasten als auch die Ergebnisse auf der Grundlage der GSB Wahl-Pasten behandelt.

Das experimentelle Vorgehen zur Identifikation von Pasten mit geringerem Metallanteil, geringerer Sintertemperatur und verbesserter Recyclingfähigkeit basiert auf einem Vergleich unterschiedlicher Metallpulver aus Silber und/oder Kupfer, die wir kommerziell beschafft, in unterschiedliche druckbare Pasten formuliert und als Schichten gedruckt haben. Die Proben wurden charakterisiert, thermisch behandelt und die Änderungen in Struktur und Leitfähigkeit als Funktion der Partikeltypen und Pastenformulierung bestimmt. Auf diese Weise konnten wir feststellen, welche Partikelgeometrien schon bei geringen Temperaturen hohe elektrische Leitfähigkeiten besitzen und wie groß die für eine bestimmte Leitfähigkeit erforderliche Metall-Menge (pro Fläche) als Funktion des Partikeltyps ist. Beide Größen sind aufgrund des Material- und Energieaufwands direkt umweltrelevant. Zusätzlich untersuchten wir die Redispersierung der schwach gesinterten Metallpulver aus den gedruckten Schichten, um Recycling-Prozesse zur einfachen Rückgewinnung zu entwickeln.

Die Ergebnisse der verschiedenen experimentellen Schritte sind im Weiteren in folgender Reihenfolge dargestellt:

Auswahl von Pulvern

In diesem Abschnitt stellen wir die im Rahmen dieses Projekts verwendeten kommerziell gekauften Pulver vor und erläutern die Gründe für die Wahl dieser Pulver. Außerdem stellen wir die Charakterisierungen vor, die an den trockenen Pulvern durchgeführt wurden.

Herstellung von Pastenformulierungen

In diesem Abschnitt werden alle Pasten (sowohl am INM als auch an der GSB Wahl) behandelt, die hergestellt wurden.

Siebdruckverfahren

In diesem Abschnitt wird der Arbeitsablauf für die Herstellung von leitfähigen Drucken im Siebdruckverfahren erläutert.

Charakterisierung der Drucke

Im Folgenden wird auf die Charakterisierung der Drucke vor der Nachbehandlung eingegangen. Dazu gehören die Analyse der Partikeloberfläche, der Schichtdicken und der Schichtgewichte.

Nachbehandlungen

Dies ist der Hauptteil, in dem wir die elektrischen Charakterisierungen nach und während des Sinterverfahrens vorstellen. Wir erörtern die Unterschiede, die sowohl beim Partikeltyp, der Partikelform, als auch der Partikelgröße beobachtet wurden.

3.1 Ergebnisse aus Arbeitspaketen 1 bis 5

3.1.1 Pasten auf Silberbasis

3.1.1.1 Auswahl und Charakterisierung von Pulvern

Zu Beginn des Projekts wählten wir kommerziell verfügbare Silberpulver aus, die für die Herstellung von Leitpasten verwendet werden sollten. Ziel war es, Partikel zu finden, die bei niedrigen Temperaturen gesintert werden können. Dazu untersuchten wir Pulver aus zwei verschiedenen Produktionsmethoden, nämlich Zerstäubung („atomization“) und chemischer Fällung. Wir wählten aus den verschiedenen verfügbaren Größenverteilungen gezielt unterschiedliche Körnungen, um den Einfluss der Partikelgröße ermitteln zu können, und untersuchten zudem den Einfluss der Partikelform durch Wahl von Kugeln oder Flocken („Flakes“). Die abschließende Auswahl umfasste Pulver von den folgenden Unternehmen: Ames Goldsmith (USA), Fukuda (Japan), und Metalor Technologies (Schweiz).

Ames Goldsmith (gefällte Pulver):

Wir erprobten Flocken als auch Kugeln in drei verschiedenen Größen. Darüber hinaus verglichen wir Pulver aus zwei verschiedenen Pulverherstellungsmethoden: chemische Fällung und Zerstäubung.

Nachfolgend sind die verschiedenen von uns gewählten Pulver aufgeführt:

Flocken (mittlerer Durchmesser in Klammern):

SF65 (2,7 μm), SF70 (1,8 μm) und SF90 (2,8 μm) Ag-Flocken.

Kugeln (mittlerer Durchmesser in Klammern):

S14010-NM1 (1,5 μm), S14020-NM1 (1 μm), S14025-NM1 (0,8 μm), S14060-NM1 (0,2 μm), S27002-NM1 (1,5 μm , andere Tenside als bei der S14-Serie), S25000-35 (2,5 μm).

Fukuda (zerstäubte Pulver):

Flocken:

Ag-HWF-6 (6 μm)

Kugeln:

Ag-HWQ-1,5 (1,5 μm), Ag-HWQ-2,5 (2,5 μm), Ag-HWQ-5 (5 μm)

Metalor Technologies (gefällte Pulver):

Flocken:

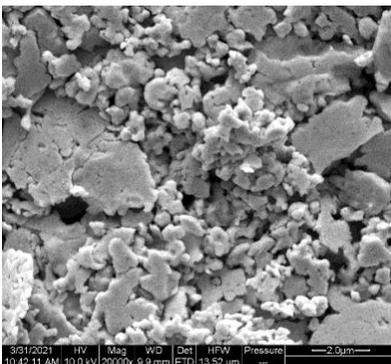
AA-43914

Die Charakterisierung dieser Pulver erfolgte mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) und thermogravimetrischer Analyse (TGA).

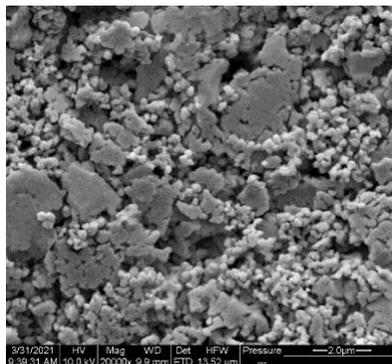
Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen der Pulver:

Die nachfolgenden REM-Aufnahmen zeigen alle Silberpulver, die in trockenem Zustand charakterisiert wurden, bevor sie zu Druckpasten verarbeitet wurden. Die Pulver von Ames und Fukuda ergaben vielversprechendere Ergebnisse und wurden daher für weitere Untersuchungen ausgewählt.

SF 65



SF 70



SF 91

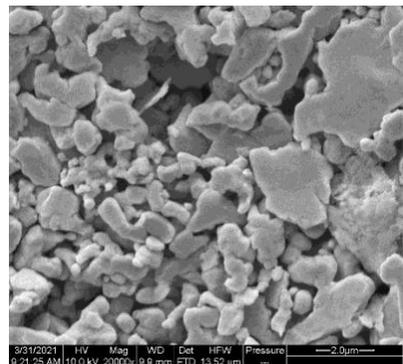
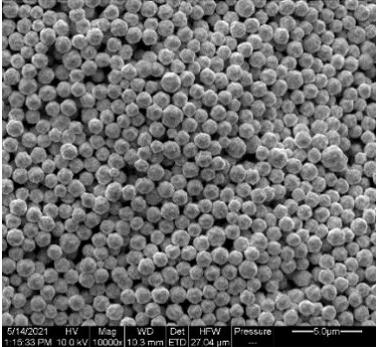
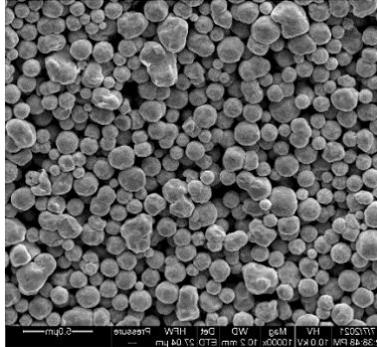


Abbildung 1: REM-Bilder von Ames Silberflocken

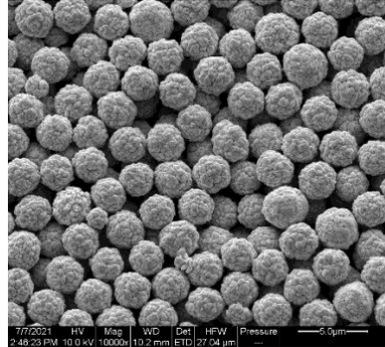
S14020-NM1



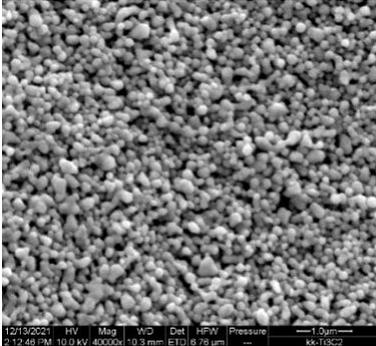
S27002-NM1



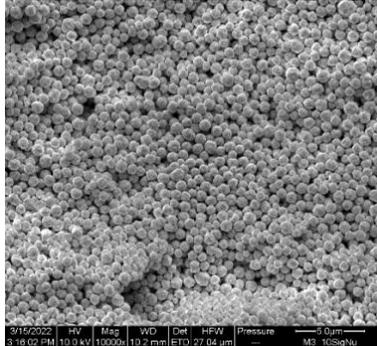
S25000-35



S14060-NM1



S14025-NM1



S14010-NM1

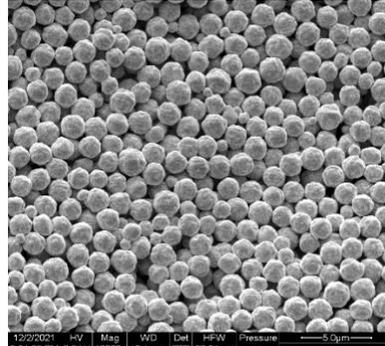
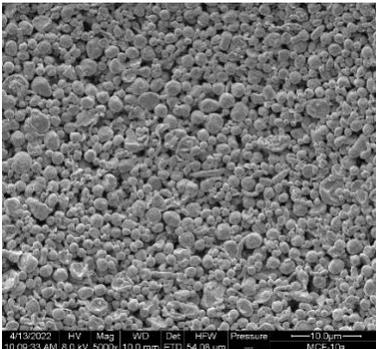
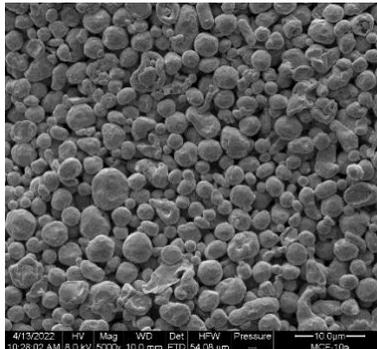


Abbildung 2: REM-Bilder von Ames Silberkugeln

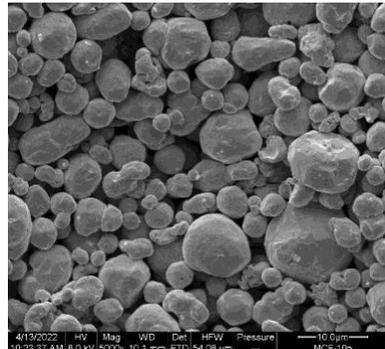
HWQ 1.5



HWQ 2.5



HWQ 5



Ag-HWF-6

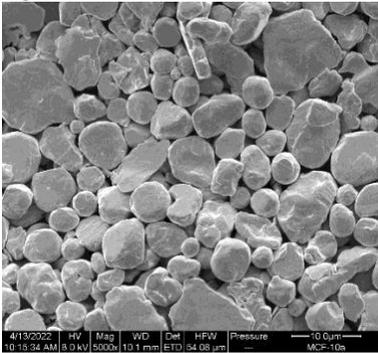


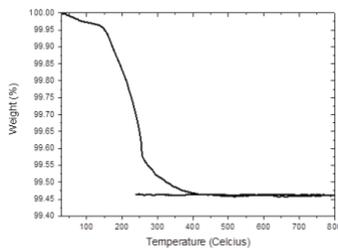
Abbildung 3: REM-Bilder von Fukuda Silberflocken und -kugeln

Die Abbildungen zeigen, dass alle Pulver gut dispergiert sind. Die Geometrien unterscheiden sich stark: zerstäubte Pulver haben breite Größenverteilungen und stark von Kugeln abweichende Formen; gefällte Pulver sind deutlich enger in den Größen verteilt, haben aber eine erkennbare Unterstruktur (Porosität). Flocken haben wie zu erwarten große Seitenverhältnisse, scheinen aber aus kleineren Partikeln zusammengesetzt zu sein, vermutlich weil sie in Mahlprozessen aus kleineren Kugeln hergestellt werden.

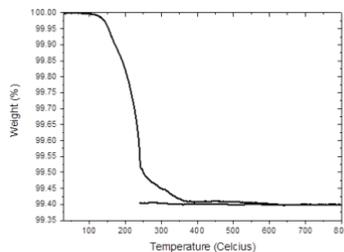
Thermogravimetrische Analyse von Pulvern:

Im Folgenden wird die Analyse der Partikeloberfläche mittels TGA dargestellt. Diese Methode ermöglichte es uns, die Menge an Tensiden zu bestimmen, die aufgrund ihrer Herstellungsmethode auf der Oberfläche der Partikel vorhanden waren. Hier werden nur die Pulver gezeigt, die wir in diesem Projekt am häufigsten verwendet haben (einschließlich Flocken und Kugeln verschiedener Größen und sowohl von Ames Goldsmith als auch von Fukuda).

SF65



SF70



SF91

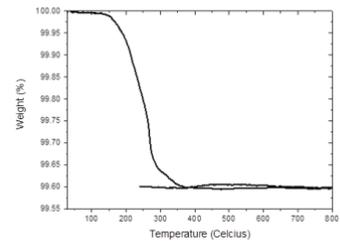
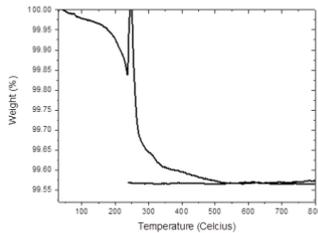


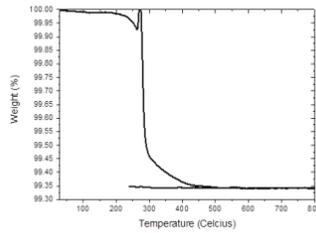
Abbildung 4: Thermogravimetrische Analyse von Ames Goldsmith Silberflocken

Aus den TGA-Diagrammen geht hervor, dass die Zersetzungstemperatur der Tenside auf den Silberplättchen von Ames Goldsmith bei etwa 200°C liegt (aufgrund der bei dieser Temperatur beginnenden Gewichtsabnahme) und die Gesamtmenge der Tenside 0,4 - 0,6 Gew.-% beträgt.

S14020-NM1 (1 µm)



S27002-NM1 (1,5 µm)



S25000-35 (2,5 µm)

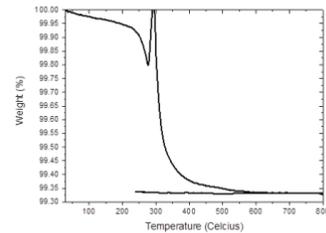
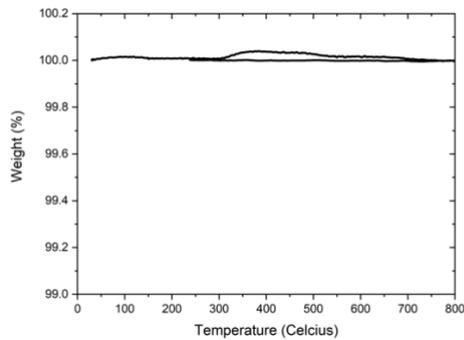


Abbildung 5: Thermogravimetrische Analyse von von Ames Goldsmith Silberkugeln

Die Zersetzungstemperatur der Tenside um die Ames-Goldsmith-Kugeln liegt bei etwa 250°C, bei einer Gesamtmenge von 0,5 - 0,7 Gew.-%.

HWQ 1.5



HWF 6

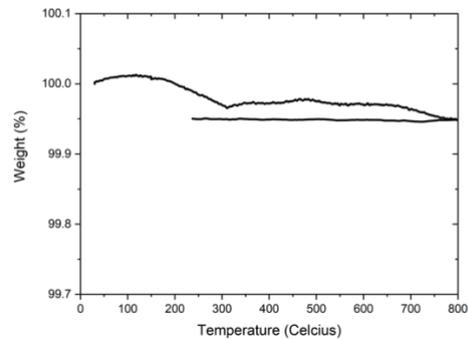


Abbildung 6: Thermogravimetrische Analyse von Fukuda Silberflocken und -kugeln

Die von Fukuda gekauften Pulver wurden durch Zerstäubung hergestellt. In diesem Zerstäubungsprozess werden keine Tenside verwendet, weshalb die Kugeln ein flaches Signal aufweisen. Die Flocken enthalten eine geringe Menge an Tensiden ($\approx 0,05$ Gew.-%), die aus dem Mahlprozess zur Herstellung der Flocken stammen. Im weiteren Verlauf dieses Dokuments werden wir die Auswirkungen des Vorhandenseins von Tensiden auf den Sinterungsprozess dieser Partikel näher untersuchen.

3.1.1.2 Bei GSB Wahl hergestellte Pasten-Formulierungen

Herstellung von Pasten aus Produkten von Ames

Leitfähige Siebdruckpasten wurden aus den Silberflakes von Ames hergestellt, verdruckt und charakterisiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst:

Tabelle 1: Leitfähige Siebdruckpaste aus Silberflocken von Ames Goldsmith

	Silberflakes (Fa. Ames)	Leitfähigkeit [Ω/cm] auf PE-Folie	Leitfähigkeit [Ω/cm] auf Glas
LAB2503	SF 70	ca. 1*	2,6-4,7*; 1,3-2**
LAB2503-1	SF 65	0,5*	0,8-1*; 0,4**

*ungesintert; **thermisch gesintert

Optimierung der leitfähigen Siebdruckpaste 2503

In der Siebdruckformulierung wurden 50% Massenanteil an Silberflakes eingesetzt.

Es wurde in der folgenden Formulierung LAB2537 die Menge an Verdicker reduziert und ein Additiv für bessere Fließfähigkeit hinzugegeben. Die Rezeptur wurde durch die Verwendung und leichte Änderung des Glykols für eine längere Trocknungszeit optimiert. Der Anteil des Bindemittels wurde wieder auf die ursprünglich verwendete Menge reduziert. Damit konnten minimal schärfere Konturen und eine glattere Oberfläche erzielt werden. Es erfolgte ein Andruck auf Glas. Die Leitfähigkeit wurde vor und nach dem Sintern (160°C, 30 Minuten) gemessen.

Tabelle 2: Leitfähige Siebdruckpaste aus Silberflocken von Ames Goldsmith und Fukuda

	Silberflakes	Leitfähigkeit auf Glas
LAB2537	SF65 (Ames)	1,7 Ω/cm^* ; 0,9 Ω/cm^{**}
LAB2537-a	SF91 (Ames)	0 Ω/cm^* ; 3.750k Ω/cm^{**}
LAB2537-b	Ag HWF-6 (Fukuta)	0 Ω/cm^* ; 0 Ω/cm^{**}

*ungesintert; **thermisch gesintert

Auf Basis der optimierten LAB2537 kam durch einen 1:1 Austausch der Silberflakes das Ames Goldsmith Produkt SF91 in LAB2537-a zum Einsatz. Die Leitfähigkeit war dabei geringer als bei LAB2537.

Auf Basis der optimierten LAB2537 kam durch einen 1:1 Austausch der Silberflakes das Fukuta Produkt Ag HWF-6 in LAB2537-b zum Einsatz. Die Viskosität war deutlich geringer als in LAB2537 und LAB2537-a und zeigte keine Leitfähigkeit auf Glas. Es erfolgten weitere Formulierungen mit sphärischen Partikeln von Ames:

Tabelle 3: Leitfähige Siebdruckpaste aus Silberflocken und -kugeln von Ames Goldsmith

	ungesintert	thermisch gesintert
LAB2548 (S14020 NM1)	0 Ω	135-170 k Ω
LAB2551 (Ag27002-NM1)	0 Ω/cm	0 Ω/cm
LAB2552 (S25000-35)	7,5 M Ω/cm -11,6k Ω/cm	200 k Ω/cm
LAB2554 (SF70)	1,3 Ω/cm	0,5 Ω/cm
LAB2555 (Ag HWQ)	0 Ω/cm	0 Ω/cm

(thermisch gesintert bei 150°C, 10 Min.)

Versuche auf Basis SLM/w für Glas mit den sphärischen Silberpartikeln Ames 14020-NM1

Es werden weitere Versuche auf Basis der leitfähigen Siebdruckfarbe SLM/w für Glas (LAB2537) unternommen, bei denen die sphärischen Silberpartikel 14020-NM1 von Ames miteingearbeitet werden. Der Durchmesserwert dieser Teilchen liegt bei $D_{50}=1,07 \mu m$ (s. Tabelle 4). Man möchte aus der Kombination von Flakes mit Kugeln eine höhere Packungsdichte und somit eine höhere Leitfähigkeit erzielen. Um eine gute Benetzung der zusätzlichen Menge an Silberteilchen zu bekommen wurde die Kieselsäure Aerosil 200 aus der Rezeptur entfernt. Aerosil 200 sorgt für eine höhere Viskosität, die bei Zugabe von Silberteilchen vermutlich auch sonst zu hoch ausfallen könnte. Eine zu hohe Viskosität führt dazu, dass ein Siebandruck nicht mehr möglich ist. Außerdem wirkt sich Aerosil 200 negativ auf die Leitfähigkeit aus.

Tabelle 4: Silberkugeln von Ames Goldsmith

Bezeichnung sphärische Silberteilchen	D50
14020-NM1	1,07
27002-NM1	1,96
S25000-35	2,50

Es werden dabei steigende Konzentrationen an Silberpartikel in der leitfähigen Siebdruckpaste verwendet. Aus Kostengründen und aufgrund der geringen Mengen an Material wurde ein Ansatz als Ausgangsprodukt mit 50% Silberflakes hergestellt und in 5-10% Schritten auf die Gesamtmenge bezogenen Silberteilchen hinzugefügt wurden.

Dabei werden die Silberflakes und -teilchen vorsichtig mit der Teflonscheibe (s.Abbildung) ohne starke Beanspruchung eingerührt. Zuerst werden die Silberflakes und -teilchen mit Glykol und gegebenenfalls PAA-Lösung benetzt, bevor die weiteren Komponenten eingerührt werden.



Abbildung 7: Teflon Scheibe

Teflonscheibe; wird im Disolver statt der Zahnscheibe eingesetzt.

Sphärische Partikel von AMES 14020 - NM1

Die sphärischen Partikel wurden in verschiedenen Konzentrationen zu den Flakes zugegeben. In der unten aufgeführten Tabelle sind die prozentualen Anteile an sphärischen Partikeln aufgeführt:

Tabelle 5: Leitfähige Silberpasten mit verschiedene Silber Konzentrationen (Kugeln)

	% Kugeln	PE-Folie [Ohm/cm]
INM001-1	5	0.9
INM001-2	10	1.0
INM001-3	23	1.1
INM001-4	30	1.1
INM001-5	40	1.1

Eine Verbesserung der Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Konzentrationen ist nicht erkennbar. Diese bleibt stabil.

Versuche auf Basis SLM/w mit den sphärischen Silberpartikeln Ames 27002-NM2

Als nächster Schritt werden die sphärischen Silberteilchen 27002-NM1 von Ames getestet. Der Durchmesserwert dieser Teilchen liegt bei $D_{50}=1,96 \mu\text{m}$ (s. Tabelle). Die Herstellung des Ausgangsproduktes *INM 002-1* basiert ebenfalls auf unserer leitfähigen Siebdruckpaste SLM/w (LAB 2377). Es folgen die Zugabe von 5, 10, und 20% von 27002-NM1. Dabei bleibt erneut die Konzentration an Silberflakes immer bei 50%, dafür wird die Menge an Glykol 2, PAA-Lösung und Bindemittel reduziert.

Tabelle 6: Leitfähige Silberpasten mit verschiedene Silber Konzentrationen (Kugeln)

	% Kugeln	PE-Folie [Ω /cm]
INM002-1	5	0,4
INM002-2	10	0,6
INM002-3	20	0,4

Die Leitfähigkeit in Kombination mit den sphärischen Partikeln 27002-NM2 ist deutlich verbessert.

Versuche auf Basis SLM/w mit den sphärischen Silberpartikeln Ames 25000-35

Tabelle 7: Leitfähige Silberpasten mit verschiedene Silber Konzentrationen (Kugeln)

	% Kugeln	PE-Folie [Ω /cm]	Nach dem Sintern (150°C, 10 Min.) [Ω /cm]
INM003-1 (LAB2740)	5	0,6	0,3 - 0,4
INM003-2 (LAB2741)	41	1,9-2,2	1,1
INM003-3 (LAB2742)	54,55	3,2	1,1 - 1,5

Um den Einfluss der sphärischen Silberpartikel 25000-35 zu erkennen, wurden die Silberflakes SF70 reduziert und die Menge an 25000-35 auf 30 Prozent und 50 Prozent erhöht. Der Widerstand der Beschichtungen mit INM003-2 und INM003-3 lag dabei trotz höherem Gesamtanteil an Silber auf PE-Folie höher. Da die Viskosität am INM020-2 und INM003-3 zu gering war, wurde der Anteil an sphärischen Silberpartikeln 25000-35 nachträglich noch erhöht und erneut auf PE-Folie appliziert. Durch die Zugabe von 25000-35 wurde folglich die Menge an Silberflakes und der restlichen Komponenten geringer.

Nach dem Sintern ist die Leitfähigkeit dieses Teilchens deutlich besser.

Versuche auf Basis SLM/w mit den sphärischen Silberpartikeln 14020-NM1 und 27002 von Ames in Kombination mit den Silberflakes SF70

Analog zu LAB2741 wurden LAB2746 (INM003-2) und LAB2748 und analog zu LAB2742 wurden LAB2747 (INM003-3) und LAB2749 mit den sphärischen Silberpartikeln 14020-NM1 und 27002 hergestellt. Dabei werden ebenfalls erst 25% Silberflakes im ersten Versuch eingesetzt, die dann im nächsten Versuch auf 18,18% reduziert werden. Die Menge der eingesetzten sphärischen Silberpartikeln steigt dabei von 41,7% im ersten Versuch auf 54,55% im zweiten Versuch. Von allen Pasten wurde ein Andruck sowohl auf PE-Folie als auch HGW erstellt und der Widerstand gemessen.

Tabelle 8: Leitfähige Silberpasten mit verschiedene Silber Konzentrationen (S14020 und S27002 Kugeln)

Labor-Nummer	Versuchsnummer	Menge an Silberkugeln [%]	Bezeichnung sphärische Silberpartikel von Ames	PE-Folie [Ω /cm]
LAB2746	INM001-2	41,7	14020-NM1	1,3
LAB2747	INM001-3	54,55	14020-NM1	4,8
LAB2748	INM002-2	41,7	27002-NM1	1,5
LAB2749	INM002-3	54,44	27002-NM1	2,2

In beiden Fällen steigt der Widerstand der Beschichtung im zweiten Versuch trotz erhöhter Gesamtmenge an Silberpartikel. Dies weist auf eine stärkere Leitfähigkeit der Silberflakes hin.

Alle Andrucke weisen eine kratzfeste Beschichtung auf.

Herstellung aus Produkten von Metalor

Eine leitfähige Paste aus den Silberflakes AA-43914 von Metalor wurde in der Formulierung LAB2520 mit 50% Massenanteil eingesetzt.

Tabelle 9: Leitfähige Silberpasten mit Metalor Flocken

	Silberflakes (Fa. Metalor)	Leitfähigkeit [Ω /cm] auf PE-Folie
LAB2520	AA-43914	0,8*

*ungesintert

Eine Leitfähigkeit von 0,8 Ohm/cm wurde erreicht.

Herstellung von Produkten von Fukuda

Auf Basis der optimierten LAB2537 kam durch einen 1:1 Austausch der Silberflakes das Fukuda Produkt Ag HWF-6 in LAB2537-b zum Einsatz. Die Viskosität war deutlich geringer als in LAB2537 und LAB2537-a und zeigte keine Leitfähigkeit auf Glas.

Tabelle 10: Leitfähige Silberpasten mit Ames Goldsmith und Fukuda Partikeln

	Silberflakes	Leitfähigkeit auf Glas
LAB2537	SF65 (Ames)	1,7 Ω /cm*; 0,9 Ω /cm**
LAB2537-a	SF91 (Ames)	0 Ω /cm*; 3.750k Ω /cm**
LAB2537-b	Ag HWF-6 (Fukuta)	0 Ω /cm*; 0 Ω /cm**

*ungesintert; **thermisch gesintert

3.1.1.3 Herstellung von Pasten-Formulierungen am INM

Vereinfachte Pastenformulierung am INM:

Eine einfache Pastenformulierung, bei der Ethylenglykol und trockene Pulver gemischt werden, wurde am INM hergestellt. Aus allen oben vorgestellten Pulvern wurden Pasten hergestellt. Trockenes Pulver wird mit Ethylenglykol in einem Verhältnis von 1:5 für alle Flocken und 1:10 für alle Kugeln gemischt. Das Mischen erfolgte mit einem Speedmixer, um eine hochviskose Pastenformulierung zu erhalten. Ein Beispiel dafür, wie eine solche Paste aussieht, ist unten abgebildet:



Abbildung 8: Paste aus Silberplättchen von Ames Goldsmith.

Drucke, die aus einer solchen einfachen Pastenformulierung hergestellt wurden, werden im Folgenden als „einfache Drucke“ bezeichnet.

3.1.1.4 Siebdruckverfahren am INM

Arbeitsablauf:

Die Pasten wurden am INM oder bei GSB Wahl hergestellt und auf Glasobjektträger gedruckt. Anschließend wurden die Drucke entweder im Ofen oder auf einer Heizplatte gesintert.

Siebdruckeinrichtung am INM:

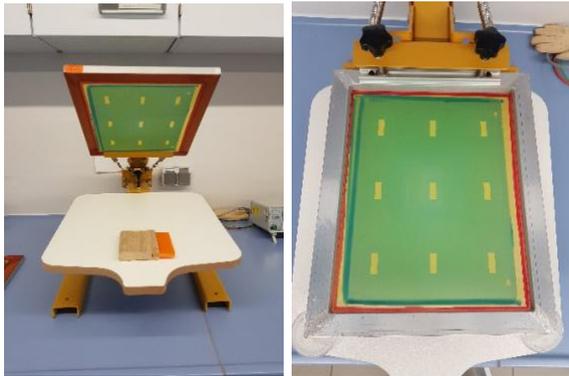


Abbildung 9: Siebdruck am INM

Maschenweite: 100T (Quelle der Siebe: Siebdruckversand, Magdeburg, Deutschland)

Druckgröße: 1 x 3 cm

Substrate

Die Pasten wurden am INM auf Glas-Substrate (Mikroskopieträger, VWR, ground edge frosted, Germany) gedruckt:



Abbildung 10: Gedruckte Probe aus vereinfachter Silberpaste

3.1.1.5 Charakterisierung der Drucke am INM

Bewertet wurden sowohl das Gewicht der Drucke als auch die Dicke der Drucke. Das Gewicht konnte durch Wiegen des Substrats vor und nach dem Druck bestimmt werden. Die Dicke wurde mit einem konfokalen Mikroskop bestimmt. Zur Bewertung der Druckqualität wurde ein optisches Mikroskop verwendet. Die wichtigste Charakterisierung des Drucks war das Wiegen der gedruckten Schichten, da dies dazu diente, die Widerstandswerte für jeden Druck nach Gewicht zu normieren. Daher wurden alle während des gesamten Projekts angefertigten Drucke (über 2000 Stück) gewogen. Die Dicke wurde nur in einigen Fällen gemessen, in denen wir über die Widerstandsfähigkeit der Drucke berichten wollten (anstelle eines gewichtsnormierten Schichtwiderstands).

Dicke der einfachen Drucke:

Für die einfachen Drucke haben wir ein Weisslichtinterferometer (WLI) verwendet, um die Dicke der Drucke zu bestimmen. Im Folgenden zeigen wir einige Beispiele für die Bestimmung der Dicke mit dem WLI.

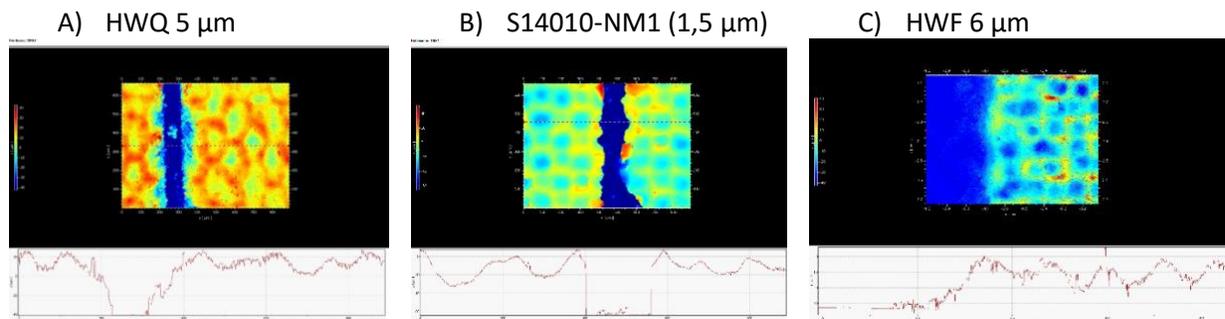


Abbildung 11: Schichtdicke Bestimmung von verschiedene Silberpartikel

Aus diesen Messungen konnte die Dicke bestimmt werden. Die Dicke betrug 45, 50 und 35 μm für A, B bzw. C.

Gewicht der einfachen Drucke (EG + Pulver):

Die Abdrücke wurden immer gewogen. Nachfolgend ist ein Diagramm mit Daten zum Gewicht von einfachen Drucken aller Silberpulver dargestellt.

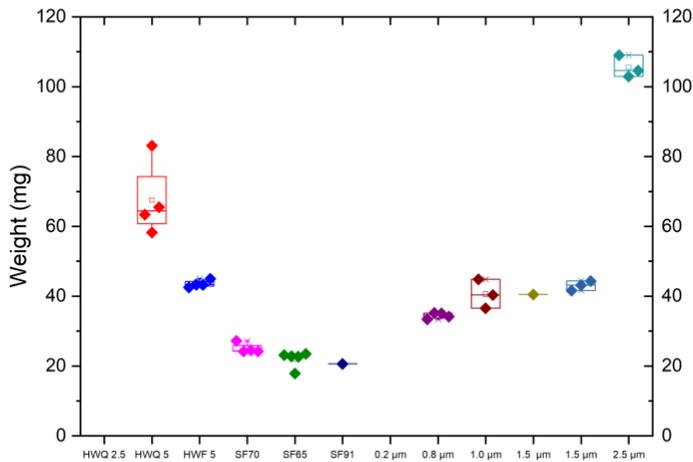


Abbildung 12: Gewicht der Drucke aus Silber Partikel von Ames Goldsmith

Dicke der Drucke von GSB Wahl:

Die Dicke von Drucken, die mit GSB Wahl-Formulierungen hergestellt wurden, wurde mit einem Profilometer gemessen. Das folgende Beispiel zeigt, wie ein solches Profil typischerweise aussieht, wenn es sowohl über die Länge als auch über die Breite einer gedruckten Probe gemessen wird (Beispiel eines GSB-Drucks mit SF65-Flocken):

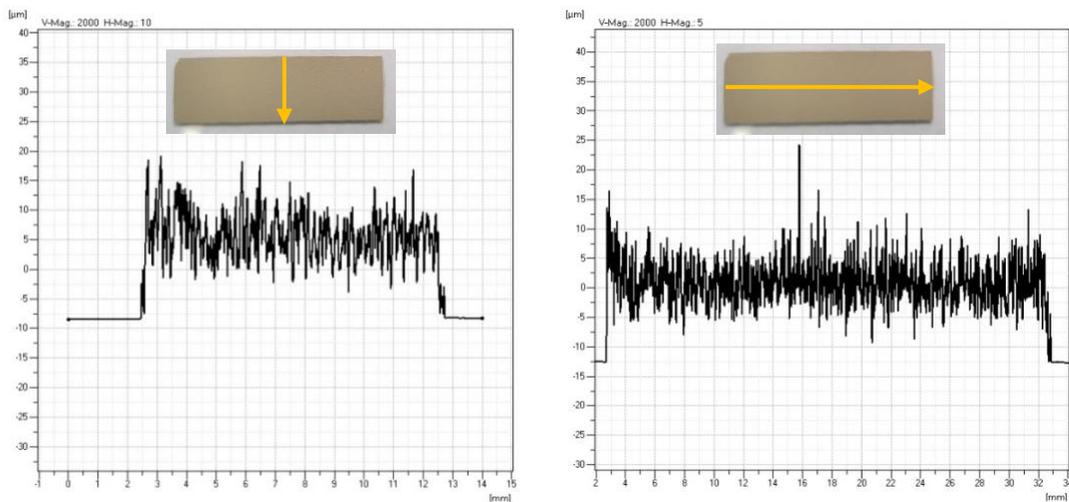


Abbildung 13: Dickebestimmung mit Profilometer von einer gedruckten Probe aus Silber Flocken von Ames Goldsmith

Aus diesen Diagrammen konnte die durchschnittliche Dicke der Drucke bestimmt werden. Nachfolgend sind Dickenmessungen von zwei Arten von Flocken dargestellt.

Tabelle 11: Dickebestimmungen von Silber Flocken von Ames Goldsmith und Metalor

Muster	Dicke (μm)
SF65-Flocken	13.70
	12.11
	14.20
	Durchschnitt: 13.34
Metalor Flocken: AA-43914	10.80
	10.04
	10.68
	Durchschnitt: 10.51

Die Dicke der GSB-Drucke, die S14020-NM1 (1 μm) Ames-Goldsmith-Kugeln enthalten, wurde mit durchschnittlich 10 μm bestimmt (Durchschnitt von drei Messungen).

Gewicht der GSB Wahl Drucke:

Die GSB-Wahl-Drucke wurden ebenfalls gewogen. Nachfolgend sind die durchschnittlichen Gewichte der GSB Wahl Drucke aus Ames Goldsmith Kugeln und Flocken aufgeführt.

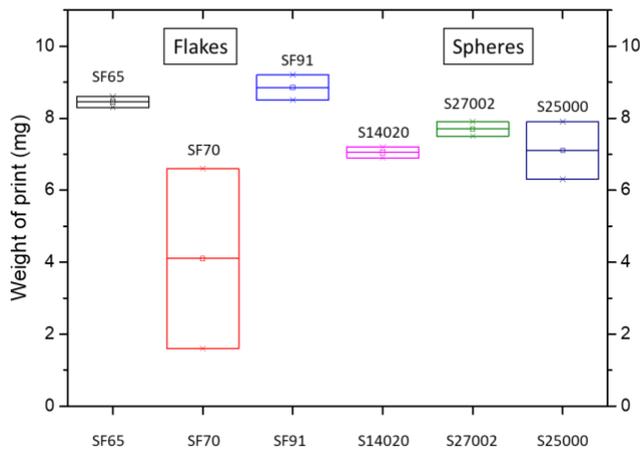


Abbildung 14: Gewicht der GSB Wahl Drucke mit Ames Goldsmith Flocken und Kugeln

Das durchschnittliche Gewicht der GSB Wahl Drucke liegt immer zwischen 6 und 10 mg. Nur die Drucke, die SF70 enthielten, waren leichter, was mit der schlechten Druckqualität zu tun hatte. Dies wurde später durch eine Optimierung der Formulierung mit diesen Flocken behoben.

Lichtmikroskopische Aufnahme von GBS Wahl Drucken

Mit Hilfe eines optischen Mikroskops wurde festgestellt, ob in der zu erkennenden Schicht Pinholes vorhanden waren. Nachfolgend ist ein Beispiel für einen guten Druck (oben) und einen schlechten Druck (unten) dargestellt.

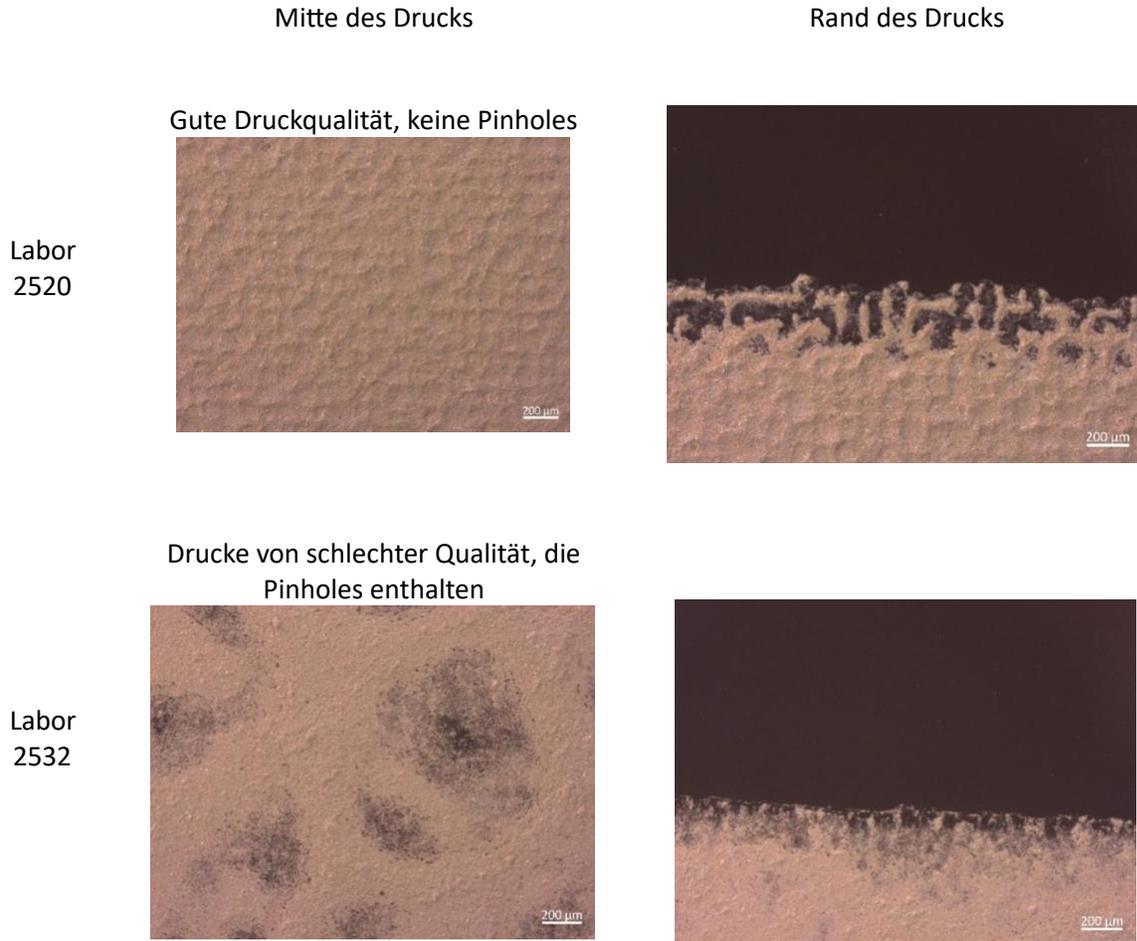


Abbildung 15: Analyse der Drucke mit Licht-Mikroskopie

Falls die Drucke Pinholes enthielten, wie in der Tabelle dargestellt, wurden die Formulierungen von GSB Wahl angepasst, um die Druckqualität der Pasten zu verbessern.

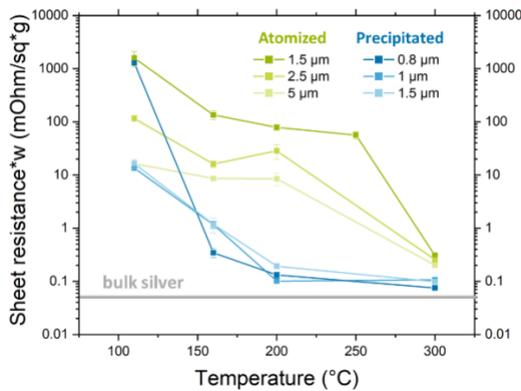
3.1.1.6 Nachbehandlungen am INM

Nach dem Druck und der Charakterisierung der Drucke wurden die Drucke bei erhöhten Temperaturen nachbehandelt. Nach der Nachbehandlung wurden die Proben mit einer 4-Punkt-Messeinrichtung elektrisch charakterisiert. Bestimmte ausgewählte Proben wurden auch während der Erwärmung in-situ mit einer Zweipunkt-Messung charakterisiert. Wir untersuchten, wie sich die Leitfähigkeit der Proben mit der Temperatur und der Behandlungszeit veränderte. Es wurden Vergleiche zwischen Kugeln unterschiedlicher Größe, zwischen Flocken und Kugeln sowie zwischen zerstäubten und gefällten Silberpulvern angestellt. Neben der elektrischen Charakterisierung wurde auch eine Strukturanalyse mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) durchgeführt.

Sintern bei unterschiedlichen Temperaturen

Einfache Drucke

Alle Ag-Kugeln: Ames Goldsmith (Blau) und Fukuda (Grün)



Alle Ag-Kugeln: Ames Goldsmith (Blau) und Fukuda (Grün)

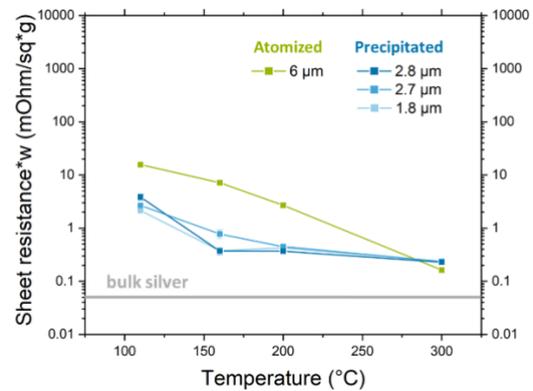


Abbildung 16: Widerstände von Drucken aus Silber-Flocken und -Kugeln von Ames und Fukuda

- Alle Linien konvergieren von links nach rechts zu einem Wert von $\approx 0,05 \text{ m}\Omega/(\text{sq g})$, dem niedrigsten erreichbaren gewichtsnormalisierten Schichtwiderstand (der sich aus dem spezifischen Widerstand und der Dichte von Silber ergibt).
- Die **Abnahme des Widerstands** von links nach rechts wird **durch Sinterung dominiert**.
 - Bei 110 Grad: Nur getrockneter, ungesinterter Zustand.
 - Bei 300 Grad: getrockneter + gesinterter Zustand
- **Zerstäubte Pulver haben** bei einer bestimmten Sinterbedingung **eine langsamere Sinterkinetik** als chemisch gefällte Pulver.
- Verhältnis zwischen **Partikelgröße** und **Widerstand von getrockneten**, ungesinterten Leiterbahnen für **atomisierte Kugeln (ohne Tenside)**:

Kleinere Partikelgröße \rightarrow höhere Widerstände im ungesinterten Zustand
 Hypothese: kleinere Partikelgröße \rightarrow größere Oberfläche \rightarrow höhere Gesamtgrenzflächenwiderstände
- Vergleich von Flocken und Kugeln: Die Flocken weisen bei 110°C einen geringeren Widerstand auf als die Kugeln. Dies lässt sich durch die größere Kontaktfläche zwischen den Plättchen im Vergleich zu den Kugeln erklären.

GSB-Drucke aus S14010 1,5 µm Kugeln (Ames Goldsmith) und 1,8 µm Flocken (SF70, Ames Goldsmith).

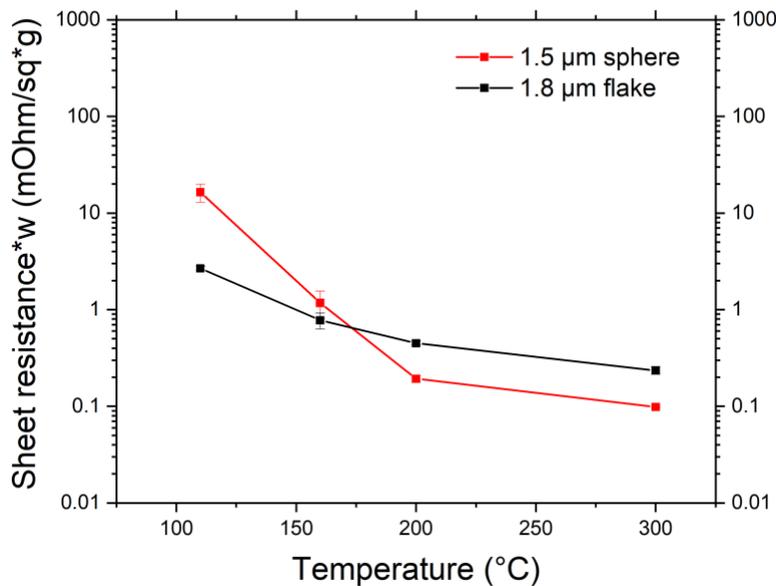


Abbildung 17: GSB-Drucke aus Kugeln und Flocken von Ames Goldsmith

Hier sollte geprüft werden, ob bei der Verwendung der Pasten-Formulierung von GSB Wahl dieselbe Sintertemperatur und dieselben Trends in Bezug auf die Leitfähigkeit beobachtet werden können. Zu diesem Zweck haben wir je ein Pulver mit kugelförmigen und eines mit flockigen Partikeln von Ames ausgewählt. Wir stellten fest, dass auch bei den GSB-Drucken der Widerstand zwischen 110°C und 200°C abfällt, was auf die Sinterung der Partikel zurückzuführen ist. Dies deutet darauf hin, dass das Sintern der Silberpartikel nicht von der Pasten-Formulierung, sondern von der Art des verwendeten Silberpulvers abhängig ist. Darüber hinaus weisen in diesem Fall auch die Flocken einen geringeren Widerstand bei niedrigeren Temperaturen auf, wie dies auch bei den einfachen Drucken beobachtet wurde.

Elektrische In-situ-Charakterisierungen

Der elektrische Widerstand wurde in-situ während des Sinterns der Partikel bei verschiedenen Temperaturen verfolgt. Dies wurde für S14010-NM1 (1,5 µm) von Ames Goldsmith (A) und HWQ 1,5 µm von Fukuda (B) durchgeführt. REM-Bild C zeigt S14010-NM1 (1,5 µm) nach 130°C und REM-Bild D nach 160°C. E und F von 250 und 275°C von HWQ 1,5 µm. Die gelben Pfeile zeigen die gebildeten Hälse.

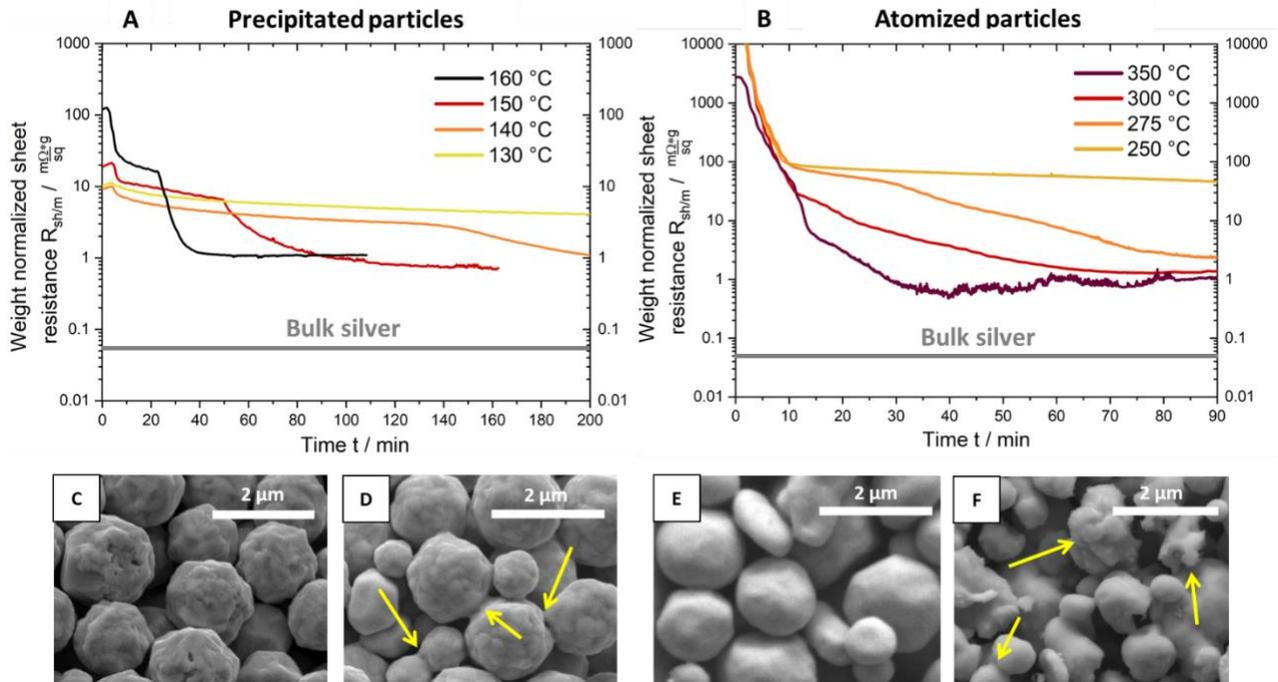


Abbildung 18: In-situ Leitfähigkeitsmessungen von Drucken aus Pulvern kugelförmiger Partikel von Ames und Fukuda. Die Drucke wurden auf mit einer Rate von 28°C/min auf die angegebenen Temperaturen erhitzt und mindestens 90 min gehalten. (A) Veränderung der elektrischen Widerstände für (A) gefällte Partikel (Ames) und (B) gesprühte Partikel (Fukuda). (C-F) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Drucken mit gefällten Partikeln, die bei (C) 130°C und (E) 160°C behandelt wurden- (E-F) Schichten aus gesprühten Partikeln, die bei (E) 250°C und (F) 275°C behandelt wurden. Gelbe Pfeile zeigen Sinterhalse an.

Es wurde festgestellt, dass für S14010-NM1 (1,5 μm) eine Temperatur von 140°C erforderlich war, um die Partikel innerhalb von 90 Minuten zu sintern. Für HWQ 1,5 μm war eine Temperatur von 275°C erforderlich.

Um zu überprüfen, ob die in-situ elektrische Veränderung von GSB-Drucken ein ähnliches Verhalten zeigt, führten wir auch eine in-situ Messung bei 160°C mit GSB-Drucken durch, die 1 μm große Ames-Partikel enthielten (S14020-NM1, Ames Goldsmith).

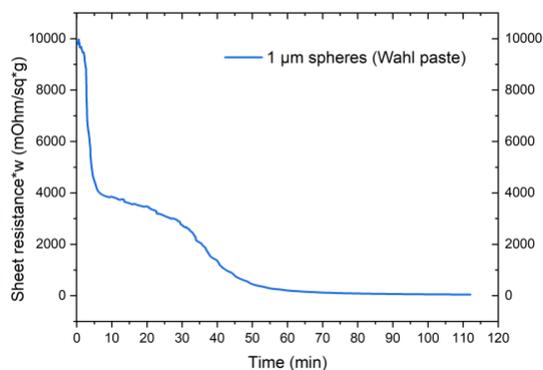


Abbildung 19: In-situ Leitfähigkeitsmessungen von Drucken aus Ames Kugeln (Paste von GSB Wahl)

Es konnte eine ähnliche Veränderung des Widerstands im Laufe der Zeit beobachtet werden, was darauf hindeutet, dass sich das Sinterverhalten beim Wechsel von einem einfachen Druck zu einem kommerziell anwendbaren GSB-Druck nicht ändert.

3.1.2 Pasten auf Kupferbasis

3.1.2.1 Auswahl und Charakterisierung von Pulvern

Das Hauptziel in der zweiten Phase des Projekts bestand darin, Silber durch billigere und nachhaltigere Alternativen zu ersetzen. Die erste Idee war der Wechsel zu vollständig kupferbasierten Pastenformulierungen unter Verwendung von Kupfermikropartikeln. Wir wählten reine Kupferpartikel, die durch Zerstäubung hergestellt wurden (ohne Tensidhülle) und gefällte Kupferpartikel (mit Tensidhülle). Die verwendeten Pulver sind im Folgenden aufgeführt.

Unbeschichtete Kupferpulver:

HWQ 5 Cu (zerstäubte Kupferkugeln 5 μm , Fukuda)

Polymerbeschichtete Kupferpulver:

C1000 (1,5 μm , Ames Goldsmith)

C2000 (2,5 μm , Ames Goldsmith)

REM-Bilder von Pulvern:

Nachfolgend sind die REM-Bilder der Pulver im trockenen Zustand zu sehen. Wegen der starken Oxidation der unbeschichteten Partikel (siehe unten) werden hier nur REM-Bilder der polymerbeschichteten Pulver gezeigt.

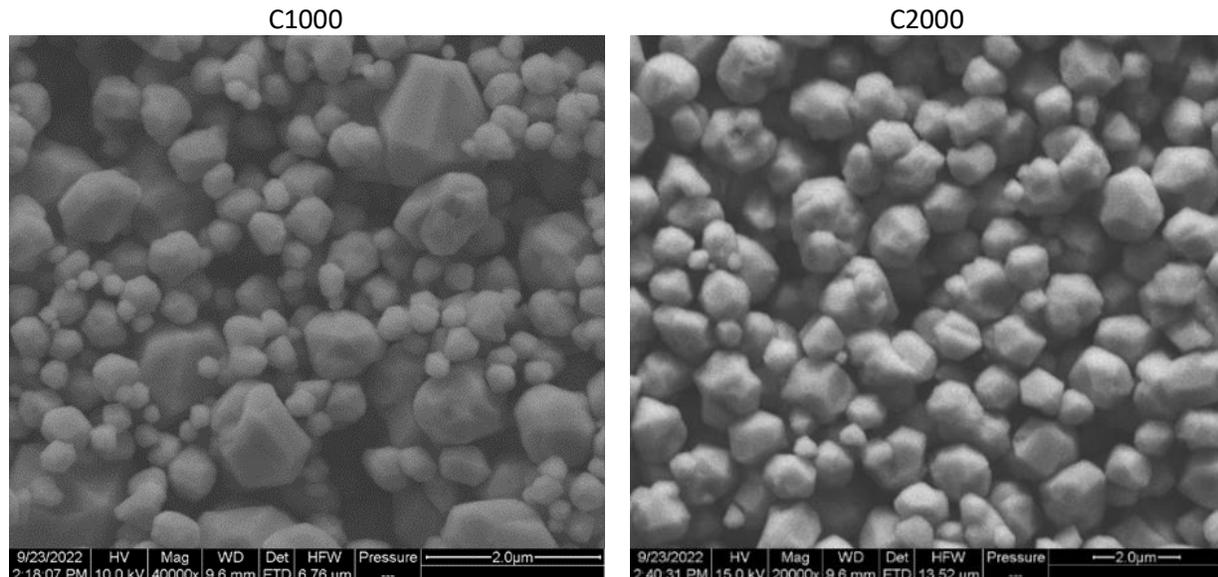


Abbildung 20: REM-Aufnahmen von Kupferkugeln mit Polymerschicht

Thermogravimetrische Analyse

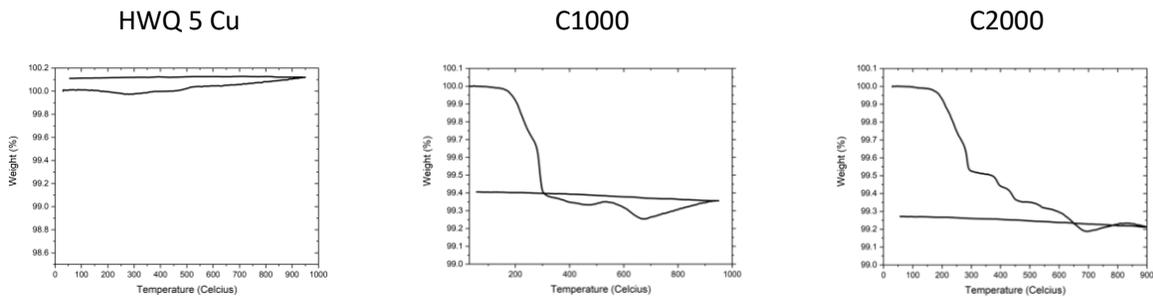


Abbildung 21: Thermogravimetrische Analyse des organischen Gehaltes von Pulvern aus Kupfer-Kugeln

Aus den TGA-Diagrammen geht hervor, dass das reine Kupferpulver (HWQ 5 Cu) über den gesamten Temperaturbereich keinen Gewichtsverlust aufweist, was bestätigt, dass sich keine Tenside auf der Oberfläche befinden. Bei den polymerbeschichteten Kupferpulvern (C1000 und C2000) liegt die Zersetzungstemperatur bei etwa 250°C, wo ein Gewichtsverlust von $\approx 0,6$ Gew.-% für C1000 und $\approx 0,7$ Gew.-% für C2000 zu beobachten ist.

3.1.2.2 Herstellung von Pasten-Formulierungen am INM

Vereinfachte Pastenformulierung am INM:

Eine einfache Pastenformulierung, bei der Ethylenglykol und trockenes Pulver gemischt werden, wurde am INM hergestellt. Aus allen oben vorgestellten Pulvern wurden Pasten hergestellt. Trockenes Pulver wird mit Ethylene Glycol im Verhältnis 1:10 gemischt. Zusätzlich wurden der Pastenformulierung 10 Gew.-% L-Ascorbinsäure zugesetzt, um die Oxidation der Kupferpartikel während der Wärmebehandlung zu unterdrücken. Das Mischen der Pasten erfolgte mit einem Speedmixer, um eine hochviskose Pastenformulierung zu erhalten.

3.1.2.3 Siebdruckverfahren am INM

Der Siebdruck wurde wie in Abschnitt 3.1.1.4 beschrieben durchgeführt. Hier ist ein Beispiel für einen Druck auf Basis von Kupferpulver:



Abbildung 22: Beispiel für einen Druck auf Basis von Kupferpulver

3.1.2.4 Charakterisierung der Drucke am INM

Dicke der einfachen Drucke

Die Dickenmessungen wurden mit einem konfokalen Mikroskop durchgeführt. Bei den angegebenen Werten handelt es sich um einen Durchschnitt von mindestens 3 Messungen. Für HWQ 5 wurde die Dicke nicht gemessen, da dieses reine Pulver bei allen Behandlungen stark oxidierte und daher nicht weiter charakterisiert wurde, wie es bei den Drucken aus polymerbeschichteten Partikeln der Fall war.

HWQ 5: Nicht gemessen

C1000: 25,3 μm

C2000: 30,4 μm

Gewicht der Drucke

Die angegebenen Werte sind Durchschnittswerte von mindestens 3 Proben, die mit dem jeweiligen Pulver bedruckt wurden.

HWQ 5: 103 mg

C1000: 39 mg

C2000: 32 mg

3.1.2.5 Nachbehandlungen am INM

Alle Drucke waren nach den folgenden Behandlungen nicht mehr leitfähig:

- 120°C im Ofen an der Luft
- 150°C im Ofen mit Vakuum
- 80°C im Ofen mit Vakuum
- 200°C im Ofen mit Vakuum
- 220°C im Ofen an der Luft
- 300°C auf der Heizplatte an der Luft

Wenn die Drucke nur getrocknet werden (die ersten drei Behandlungen), waren sie nicht leitfähig. Dies steht im Gegensatz zu Drucken auf Silberbasis, bei denen bereits das Trocknen zu leitfähigen Drucken führt. Der Grund dafür ist, dass die Polymerhülle wie eine isolierende Schicht wirkt, die die Leitfähigkeit verhindert. Daher sind höhere Temperaturen erforderlich, um die Schicht zu entfernen und Kupfer-Kupfer-Kontakte innerhalb der Drucke herzustellen. Doch auch eine Erhöhung der Temperatur führt nicht direkt zu leitfähigen Drucken. Der Grund dafür ist die Oxidation der Kupferpartikel. Die Behandlung von 300°C an der Luft beispielsweise führte nicht zu leitfähigen Drucken. Wenn die Partikel stark oxidieren, verhindert das nichtleitende Kupferoxid, dass die Schicht leitfähig wird. Die Oxidation der Drucke wird durch den Farbwechsel von braun zu schwarz sichtbar. Im folgenden Beispiel wird der Unterschied zwischen einem im Vakuum und einem an der Luft bei 200°C behandelten Druck gezeigt. Die im Vakuum behandelten Drucke oxidierten nicht (blieben braun), während die an der Luft behandelten Drucke oxidierten (schwarz wurden).

No vacuum, 200 °C



Vacuum, 200 °C

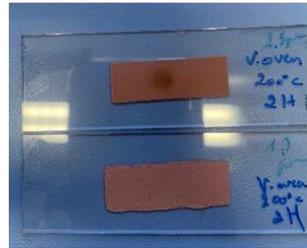


Abbildung 23: Wärmebehandelte Drucke aus Kupfer-Partikeln an Luft (links) und im Vakuum

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine Kombination aus hohen Temperaturen und einer kontrollierten Umgebung (Vakuum) erforderlich ist, um die mit Polymeren beschichteten Kupferdrucke leitfähig zu machen. In diesem Szenario können die Partikel aufgrund der hohen Temperatur sintern und die Oxidation kann durch die Abwesenheit von Sauerstoff unter Kontrolle gehalten werden.

Hochtemperaturbehandlung im Vakuum für längere Zeit

Anschließend haben wir die polymerbeschichteten Drucke im Hochvakuum bei unterschiedlichen Temperaturen behandelt. Die Ergebnisse sind unten dargestellt. Zu beobachten ist, dass trotz des Hochvakuums immer noch Spuren von Sauerstoff vorhanden sind und daher eine Oxidation möglich ist, wenn die Temperatur hoch genug ist.

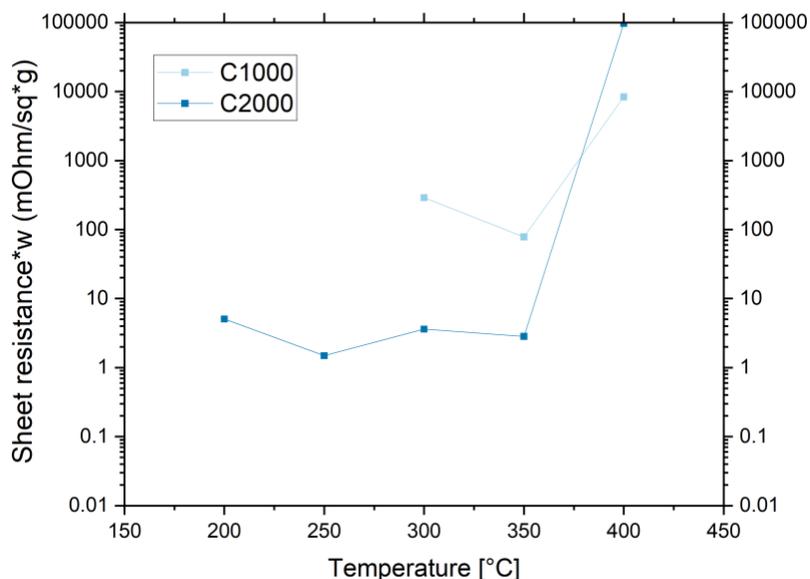


Abbildung 24: Leitfähigkeit von Drucken aus polymerbeschichteten Kupfer-Partikeln, wärmebehandelt im Vakuum

Im Bereich von 200 - 350°C änderte sich der Widerstand von polymerbeschichteten Kupferdrucken nicht wesentlich. Bei den polymerbeschichteten Kupferpartikeln gab es zwei Hauptfaktoren, die die Leitfähigkeit der Drucke beeinflussen:

- Die Sinterung der Kupferpartikel verringert den Widerstand der Drucke aufgrund der Verringerung der Widerstände zwischen den Partikeln.
- Die Oxidation des Kupfers erhöht den Widerstand durch die Bildung von nichtleitendem Kupferoxid.

Bei einer Temperatur von 400°C dominiert die Oxidation der Kupferpartikel, und der Widerstand nimmt stark zu.

Diese Ergebnisse zeigen, dass wir mit Kupferpartikeln hochleitfähige Drucke erzielen können. Da Kupfer jedoch dazu neigt, bei hohen Temperaturen zu oxidieren, ist ein Vakuum erforderlich. Hohe Temperaturen sind mit flexiblen Substraten nicht vereinbar und erhöhen die Kosten des Verfahrens. Außerdem sind diese Drucke aufgrund des erforderlichen Vakuums für den industriellen Einsatz weniger attraktiv. Daher werden wir im nächsten Abschnitt eine Alternative untersuchen, bei der wir die Oxidationsstabilität von Silber mit den niedrigen Kosten von Kupfer kombinieren: silberbeschichtete Kupferpartikel.

3.1.3 Silberbeschichtete Pasten auf Kupferbasis

3.1.3.1 Auswahl und Charakterisierung von Pulvern

Wir haben eine Reihe von silberbeschichteten Kupferpulvern in verschiedenen Größen und Formen (Flocken und Kugeln) ausgewählt. Die Funktion des Silbers besteht darin, die Kupferpartikel vor Oxidation zu schützen. Da außerdem nur eine geringe Menge Silber verwendet wird, liegen die Kosten deutlich unter dem Preis für reines Silberpulver. Die von uns ausgewählten Pulver wurden beim Hersteller durch sogenanntes „electroless plating“ beschichtet. Die von uns ausgewählten Pulver sind unten aufgeführt:

Ames Goldsmith:

Flocken (ausgefällt, 12 Gew.-% Ag)

AgCu 0204C-12

Flocken (zerstäubt, 10 Gew.-% Ag)

NZS-410

Fukuda:

Kugeln (zerstäubt, 10 Gew.-% Ag)

HWQ Ag/Cu 1,5 µm

HWQ Ag/Cu 3 µm

HWQ Ag/Cu 5 µm

REM-Bilder der Pulver:

Kugeln

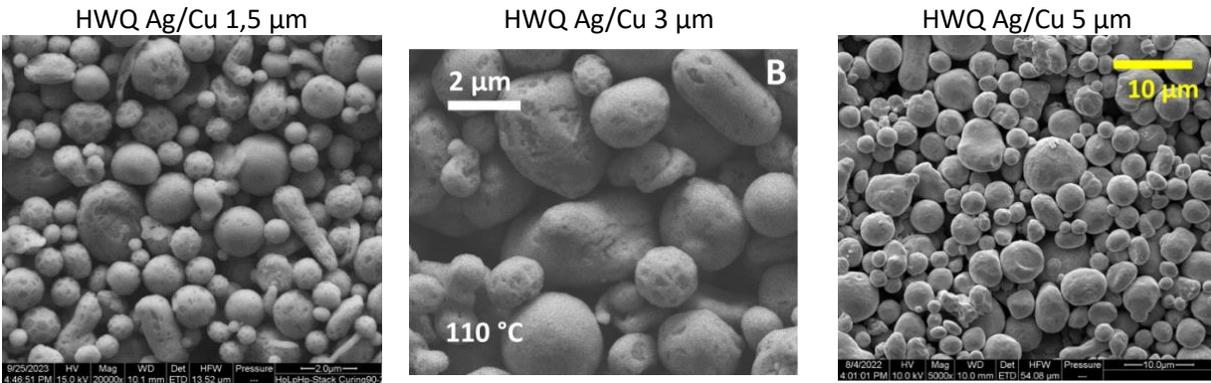


Abbildung 25: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von mit Silber beschichteten Kupfer-Partikeln

Flocken

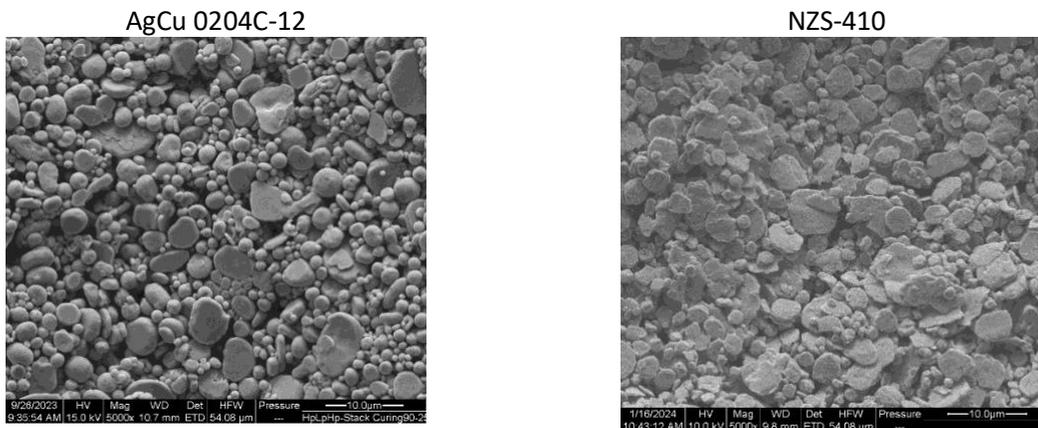


Abbildung 26: REM-Bilder von mit Silber beschichtete Kupferflocken

Thermogravimetrische Analyse von Pulvern

Die kugelförmigen silberbeschichteten Kupferpulver werden durch Zerstäubung hergestellt und enthalten keine Tenside. Die Flocken enthalten Tenside, da sie durch ein mechanisches Mahlverfahren hergestellt wurden. Nachfolgend zeigen wir die TGA-Kurve der silberbeschichteten NZS-410-Flocken von Ames Goldsmith.

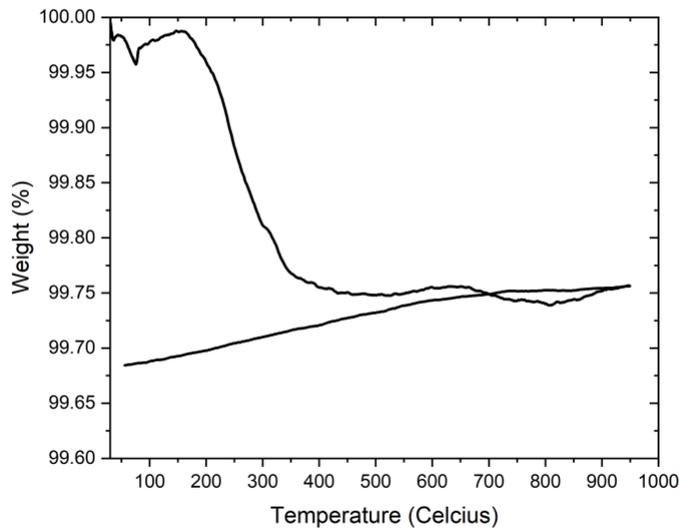


Abbildung 27: Thermogravimetrische Analyse von mit Silber beschichteten Kupfer-Flocken

3.1.3.2 Bei GSB Wahl hergestellte Pasten-Formulierungen

Herstellung von Pasten mit oberflächenmodifizierten Kupfer-Partikeln

Für die weiteren Untersuchungen sollen silberummantelte Kupferpartikel in unsere leitfähige Siebdruckpaste eingearbeitet werden.

Tabelle 12: Unterschiedliche kupferummantelte Silberteilchen

AgCu300-20	Ag-Schicht Cu 3µm
AgCu500-20	Ag-Schicht Cu 5µm
AgCu204C-12	Cu-Flocken, Ag-Beschichtung

Es wurden Versuche auf Basis der leitfähigen Siebdruckpaste SLM/w für Folie LAB2377 durchgeführt. Dabei wurden die Silberflakes SF70 1:1 mit den silberummantelten Kupferpartikeln ausgetauscht. Da allerdings die Viskosität der Paste bei der Zugabe der silberummantelten Kupferpartikel AgCu500-20 viel zu gering war, wurde die Menge von AgCu500-20 von 50 auf 59,75% erhöht. Der Andruck der Paste erfolgte mit dem Sieb auf Folie. Die Beschichtung war nach dem Trocknen kratzfest und hatte einen Widerstand von 4,9 Ohm/cm.

Auf die Gesamtmenge wurden 10% Silberflakes hinzugefügt. Auch hier erfolgen keine Neuansätze, da immer nur eine geringe Menge an silberummanteltes Kupfer vorlag und ungewiss war, wie viele Versuche noch erfolgen sollten. Darüber hinaus ist das Material teuer. Die Beschichtung wies sich ebenfalls als kratzbeständig aus und zeigte eine höhere Leitfähigkeit durch die Silberflakes SF70. Gemessener Widerstand 0,9-1,1 Ohm/cm. Am nächsten Tag hatte sich auf der Paste allerdings eine harte

Schicht an der Oberfläche gebildet, die nicht mehr klumpenfrei eingerührt werden konnte. Zusätzlich konnte man eine blaue Phase in der Paste erkennen. Somit scheinen die silberummantelten Kupferteilchen AgCu500-20 nicht verträglich mit unserer Rezeptur zu sein.

Mit den anderen silberummantelten Kupferteilchen AgCu300-20 und AgCu204C-12 aus der Tabelle wird ebenso wie in INM030-1 verfahren. Auch hier zeigte sich am nächsten Tag die Unverträglichkeit mit der Rezeptur. Es bildet sich erneut eine verhärtete Schicht an der Oberfläche, die sich nicht ganz wieder lösen lässt. Auch die Flüssigkeit verfärbt sich in allen Fällen blau. Durch die Unverträglichkeit werden die Untersuchungen vorerst nicht mehr weitergeführt.

3.1.3.3 Herstellung von Pasten am INM

Einfache Pasten-Formulierung aus dem INM:

Die einfachen Pasten wurden nach demselben Rezept hergestellt wie im Abschnitt 3.1.1.3.

Beispiel für eine Paste aus AgCu 0204C-12 (silberbeschichtete Kupferflocken):



Abbildung 28: Paste aus AgCu 0204C-12 (silberbeschichtete Kupferflocken)

3.1.3.4 Siebdruckverfahren am INM

Der Siebdruck wurde wie in Abschnitt 3.1.1.4 beschrieben durchgeführt. Hier ist ein Beispiel für einen Druck auf der Basis von Silber-Kupfer-Pulver:



Abbildung 29: einen Druck auf der Basis von Silber-Kupfer-Pulver

3.1.3.5 Charakterisierung von Drucken am INM

Dicke der Drucke

Die Dickenmessungen wurden mit einem konfokalen Mikroskop durchgeführt. Bei den angegebenen Werten handelt es sich um den Durchschnitt von mindestens 3 Messungen.

Flocken:

AgCu 0204C-12:	24,9 μm
NZS-410:	27,1 μm

Kugeln:

HWQ Ag/Cu 1,5 μm :	24,5 μm
HWQ Ag/Cu 3 μm :	38,6 μm
HWQ Ag/Cu 5 μm :	74,9 μm

Gewicht der Drucke

Flocken:

AgCu 0204C-12:	48,5 mg
NZS-410:	31,5 mg

Kugeln:

HWQ Ag/Cu 1,5 μm :	42 mg
HWQ Ag/Cu 3 μm :	65 mg
HWQ Ag/Cu 5 μm :	117 mg

3.1.3.6 Postbehandlungen am INM

Sintern bei unterschiedlichen Temperaturen

Pasten, die silberbeschichtete Kupferkugel oder silberbeschichtete Kupferflocken, Ethylenglykol (EG) und AA enthalten, wurden im Siebdruckverfahren auf Glasobjektträger in Linien gedruckt und 30 Minuten lang bei 110, 160, 200, 250 und 300°C an Luft behandelt (siehe Abbildung 30). Der Grad der Sinterung wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und elektrischer Charakterisierung beurteilt.

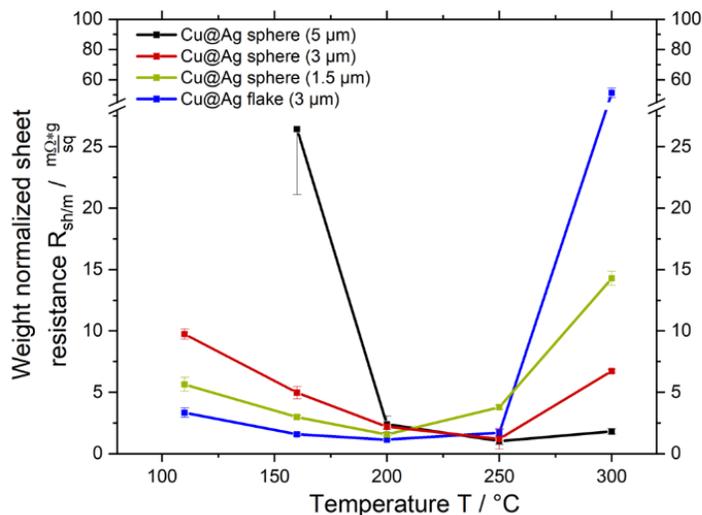


Abbildung 30: Leitfähigkeitsmessungen der Drucke aus Silber beschichtete Kupfer Partikel.

Alle Schichtwiderstände $R_{m/sh}$ erreichten Minima bei $T_{R,min}$, die vom Partikeldurchmesser und -typ abhingen: $T_{R,min} \approx 200^\circ\text{C}$ für silberbeschichtete Kupferkugeln mit einem Durchmesser von 1,5 μm und für silberbeschichtete Kupferplättchen mit einem Durchmesser von 3 μm , und $T_{R,min} \approx 250^\circ\text{C}$ für silberbeschichtete Kupferkugeln mit einem Durchmesser von 3 und 5 μm .

Die Existenz einer optimalen Sintertemperatur steht in deutlichem Gegensatz zu reinen Silberpartikeln, bei denen eine Erhöhung der Temperatur bei konstanter Behandlungszeit den Widerstand zumindest bis 300°C verringerte und bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur kein Widerstandsanstieg zu beobachten war. Der Rückgang von $R_{m/sh}$ bei 110 bis 200°C unterhalb von $T_{R,min}$ ist wahrscheinlich auf mobiles Silber zurückzuführen, das bereits bei niedrigen Temperaturen migriert. Dies steht im Einklang mit vielen Berichten über die Sinterung von Mikropartikeln aus reinem Silber bei 150°C oder darunter. Wir vermuten, dass ein ähnlicher Sinterungsmechanismus zwischen den Hüllen silberbeschichteter Kupferpartikel auftritt [1-3] mit der erwarteten Verringerung des elektrischen Widerstands.

Der Anstieg von $R_{m/sh}$ bei $T > T_{R,min}$ ist höchstwahrscheinlich auf die Oxidation von Kupfer zurückzuführen. In der Literatur wird berichtet, dass die Silberschichten auf Kupfer oberhalb von 200°C und exponierter Kupferoberfläche zu entfeuchten beginnen [4-6]. Ungeschütztes Kupfer reagiert sofort mit dem Umgebungssauerstoff und bildet selbst bei Raumtemperatur eine native Oxidschicht. Oberhalb von 150°C kann Sauerstoff auch durch dieses native Oxid diffundieren, wodurch die Oxidschicht dicker wird. Die gebildeten Oxide an exponierten Stellen sind isolierend und erhöhen wahrscheinlich $R_{m/sh}$. Wir untersuchten diese Hypothese und untersuchten die Bildung von Kupferoxiden bei $T > T_{R,min}$ mithilfe von Röntgenbeugung (XRD) und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) im Folgenden.

Oxidation und Entnetzung

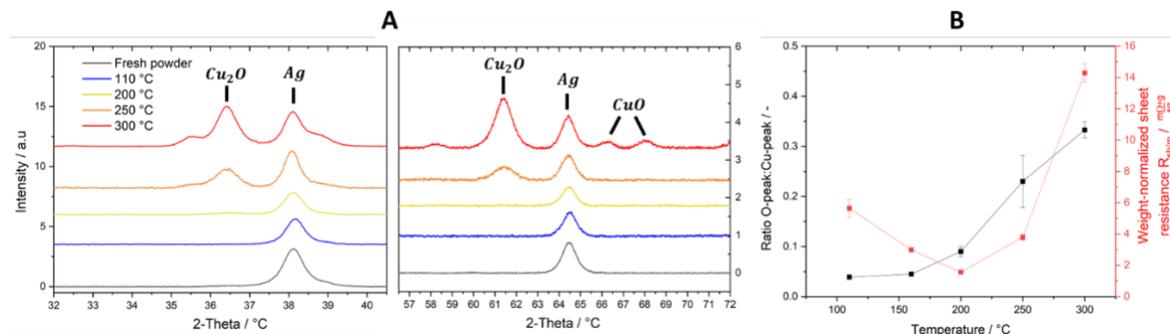


Abbildung 31: Röntgenbeugung und Energie dispersive Röntgenspektroskopie Messungen von Silber beschichtete Kupfer Kugeln

Wir nahmen Röntgenbeugungsmuster (XRD) von frischen Pulvern und Drucken mit 1,5 µm silberbeschichtete Kupferkugel auf, die bei 110, 200, 250 und 300°C behandelt wurden. Abbildung 31 zeigt die erwarteten charakteristischen Beugungspeaks von Ag bei 38 und 64,5° [5] von der Silberbeschichtung. Kupferoxid-Peaks bildeten sich erst bei 250°C, wo sich Cu₂O mit Reflexen bei 2θ = 36,4° und 61,5° bildete [7]. Bei 300°C nahmen sie an Intensität zu, und neue Peaks zeigten die Bildung einer CuO-Phase an (2 θ = 66,2° und 68°). Diese Oxidationssequenz steht im Einklang mit der Literatur über die Oxidation von Kupferpartikeln an der Luft [8, 9].

Die energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) wurde zum Nachweis amorpher Oxide verwendet. Das Verhältnis der Kα-Emission von Sauerstoff und der Lα-Emission von Kupfer ist in Abbildung 31B dargestellt. Der Oxidanteil korrelierte bei höheren Temperaturen eindeutig mit dem entsprechenden $R_{m/sh}$. Er stieg bei 200°C an, noch bevor das XRD eine kristalline Kupferphase anzeigte, was auf die Bildung amorpher Oxidschichten hindeutet und mit der Literatur übereinstimmt [10]. Der starke Anstieg des EDX-Verhältnisses bei 250°C stimmt mit dem im XRD festgestellten Oxid überein.

Die Stabilität silberbeschichteter Kupferpartikel gegenüber Oxidation bei erhöhter Temperatur ist durch die Entnetzung der Silberschicht begrenzt. Wir beobachteten die Entfeuchtung in der Elektronenmikroskopie, indem wir den Kontrast der rückgestreuten Elektronen (BSE) ausnutzten, der durch den Atomzahlunterschied zwischen Ag und Cu entsteht. Abbildung 32 zeigt BSE-Bilder von Abdrücken mit silberbeschichtete Kupferflocken, die 30 Minuten lang bei 200, 250 und 300°C behandelt wurden, in der Draufsicht.

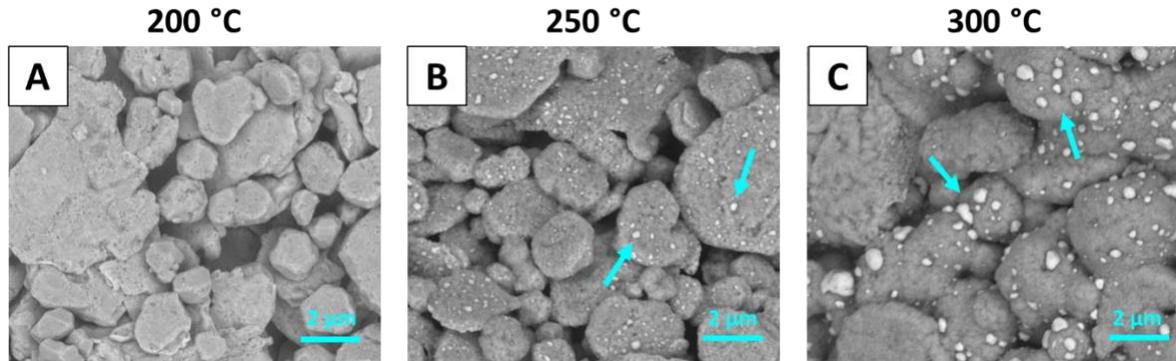


Abbildung 32: Entnetzung der Silberschicht auf Kupfer-Flocken

Elektrische In-situ-Charakterisierungen

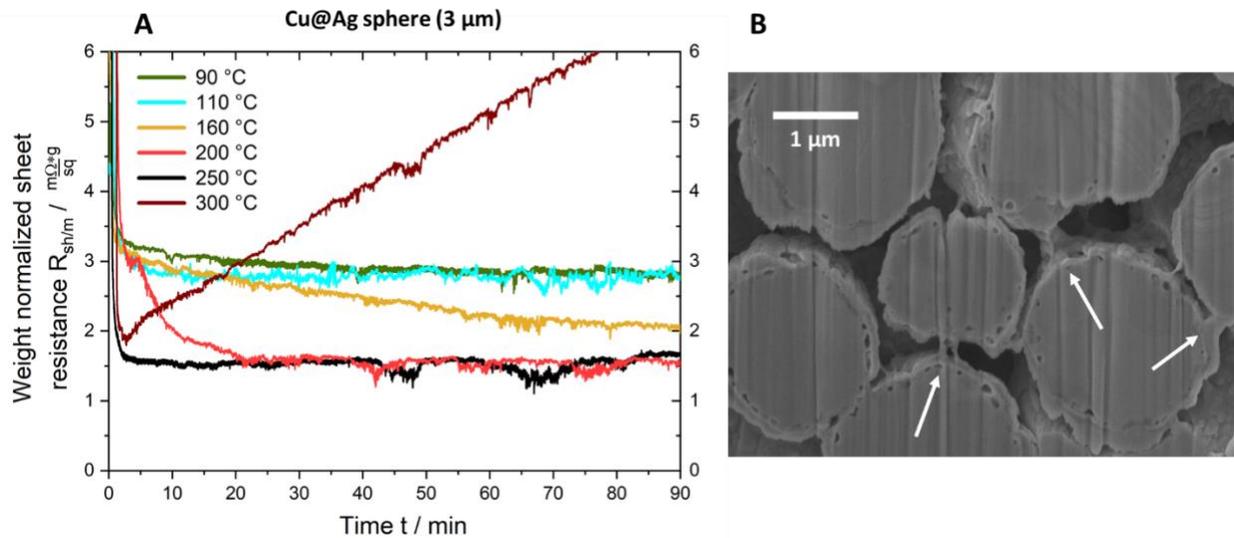


Abbildung 33: In-situ Leitfähigkeitsmessungen von Drucken aus Silber-beschichteten Kugeln

Die zeitabhängigen Leitfähigkeiten der Drucken aus Partikeln mit 3 µm Durchmesser während Wärmebehandlungen wurden in situ verfolgt, um die Sinter- und Degradationsprozesse analysieren zu können.

Die Widerstände fielen zunächst ab und blieben dann bei 90 und 110°C für die restliche Zeit um 3 mΩ/(sq g). Höhere Temperaturen unter $T_{R,min} = 250^\circ\text{C}$ führten zu niedrigeren Plateauwerten, die von der Temperatur abhängig waren. Sie sanken von 2 mΩ/(sq g) bei 160°C auf 1,5 mΩ/(sq g) bei 200 und 250°C. Bei 300°C, oberhalb von $T_{R,min}$, erreichte $R_{m/sh}$ nach 3 min ein Minimum und stieg dann während

der gesamten Temperaturbehandlung linear an. Die dauerhafte Verringerung von $R_{m/sh}$ im Bereich von 110°C bis 250°C deutet auf die Bildung von Silberhalsen hin, die die Partikel verbinden.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM) eines Querschnitts, der nach 90 Minuten bei 200°C aufgenommen wurde (Abbildung 33B), bestätigen das Vorhandensein solcher Häse. Man beachte, dass die Silberhülle durchgängig blieb: Bei Temperaturen unter 250°C war keine Entnetzung sichtbar (siehe Abbildung 3A).

Der bei $T > 300^\circ\text{C}$ beobachtete lineare Anstieg von $R_{m/sh}$ hängt mit der Entnetzung und Kupferoxidation zusammen. Das Einsetzen der Entnetzung bei 250°C führt zur Bildung von Cu_2O , aber nicht unbedingt zu einem Anstieg von $R_{m/sh}$, wie die Kurve für 250°C in Abbildung 33A zeigt. Der konstante $R_{m/sh} = 1,5 \text{ m}\Omega/(\text{sq g})$ wird wahrscheinlich durch Silberhalse verursacht, die die Kupferkerne in elektrischem Kontakt halten und von der Oxidbildung an anderen exponierten Stellen nicht betroffen sind. Dieser Mechanismus versagt bei 300°C, wo sowohl die Kupferoxidation als auch die Entnetzung schneller ablaufen.

Wir vermuten, dass sich Kupferoxide bilden, bevor sich Silberhalse bilden. Die Oxidschichten behindern den Silbertransport und die Sinterung. Sie bilden isolierende Zwischenschichten, die eine Leitung verhindern, selbst wenn sich ein Hals bildet. Das Kupferoxid bildete sich kontinuierlich bei 300°C, und die zunehmende Schichtdicke führte zu steigenden Teilchen-Teilchen-Kontaktwiderständen, die $R_{m/sh}$ erhöhten.

3.1.4 Versuche zum Recycling der Metallpulver aus Drucken

In diesem Abschnitt behandeln wir den Aspekt des Recyclings von Silberpulver aus gesinterten Drucken. In den ersten Abschnitten „Recycling von Drucken“ und „Charakterisierung von Drucken“ wird die Strategie des Recyclings des Pulvers aus einfachen Abdrücken diskutiert. Im letzten Abschnitt „Demonstrator“ wenden wir das gleiche Prinzip auf die GSB-Drucke an.

3.1.4.1 Recycling von Druckerzeugnissen am INM

Recycling einfacher silberhaltiger Drucke

Einfache Drucke wurden bei unterschiedlichen Temperaturen und Zeiten behandelt und die Beständigkeit wurde bestimmt („initial“ oder „Generation 1“). Die Drucke wurden mechanisch von ihren Glassubstraten entfernt, in IPA getaucht, mit Ultraschall behandelt und durch Scherung wieder dispergiert, um Partikelsuspensionen zu erzeugen. Die Partikel wurden dann durch Zentrifugation vom Lösungsmittel getrennt und getrocknet.

Die Silberfraktion, die nicht redispergiert werden konnte, blieb am Boden des Zentrifugationsröhrchens und wurde durch Dekantieren abgetrennt, getrocknet, gewogen und als Verlust verbucht. Das zurückgewonnene Pulver wurde für die Formulierung einer neuen Paste verwendet, und der Zyklus wurde wiederholt. Die aus dem recycelten Pulver hergestellten Drucke wurden als „Generation 2“ oder „recycelte“ Drucke bezeichnet.

Recycling einfacher Drucke, die silberbeschichtetes Kupfer enthalten

Für das Recycling von silberbeschichteten, kupferbasierten Einfachdrucken wurden die Drucke ebenfalls mechanisch von ihren Glassubstraten entfernt. In diesem Fall wurde das gesammelte Pulver jedoch direkt zur Herstellung einer neuen Paste verwendet, um neue Drucke der „Generation 2“ herzustellen.

3.1.4.2 Charakterisierung von Drucken am INM

Einfache Drucke auf Basis von Silberkugeln

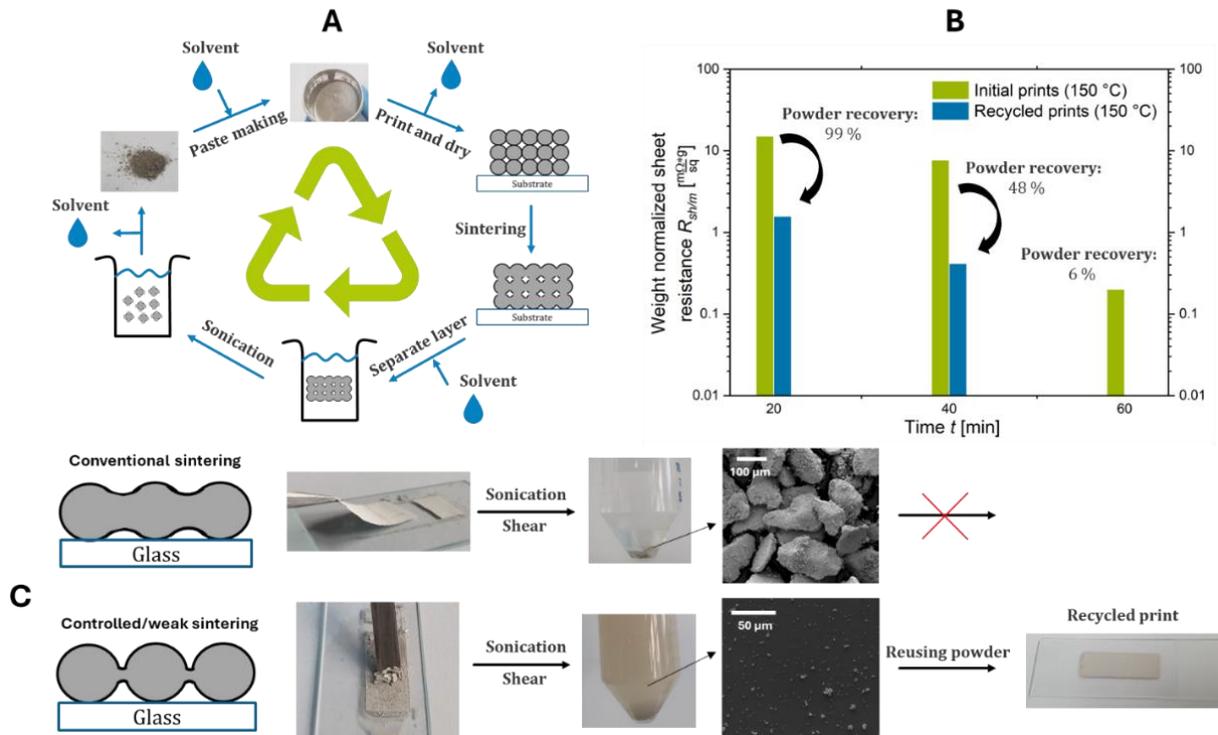


Abbildung 34: Recycling von Silber aus gedruckten Proben

Durch schwaches Sintern bei niedriger Temperatur konnten wir bereits bei 150°C für ausgefällte Partikel Widerstände von $R_{m/sh} = 7.5 \text{ m}\Omega/(\text{sq g})$ erreichen. Dies führte zu Sinterhalsen mit Durchmessern unter 0,8 μm . Wir zeigen im Folgenden, dass sie ein direktes Recycling des Silbers als Pulver ermöglichen, wie in Abbildung 34A dargestellt.

Drucke aus gefällten Partikeln wurden 20, 40 und 60 Minuten lang bei einer Temperatur von 150°C behandelt und $R_{m/sh}$ bestimmt („initial“ in Abbildung 34B). Die Drucke wurden mechanisch von ihren Glassubstraten entfernt, in Isopropanol getaucht, mit Ultraschall behandelt und durch Scherung redispergiert, um Partikelsuspensionen zu erzeugen. Die Partikel wurden dann durch Zentrifugation vom Lösungsmittel getrennt und getrocknet. Die Silberfraktion, die nicht redispergiert werden konnte, blieb am Boden des Zentrifugationsröhrchens und wurde durch Dekantieren abgetrennt, getrocknet, gewogen und als Verlust verbucht. Das zurückgewonnene Pulver wurde zur Herstellung einer neuen Paste verwendet, und der Zyklus wurde wiederholt.

Das Pulver konnte aus allen Drucken zurückgewonnen werden, aber der Verlustanteil nahm mit der Sinterzeit zu. Bei einer 20-minütigen Sinterung bei 150°C konnten 99 % des Pulvers zurückgewonnen werden, während es nach 40 Minuten nur noch 48 % und nach 60 Minuten 6 % waren. Die Elektronenmikroskopie zeigte, dass Sinterhalse, die nicht gebrochen werden konnten, die Bildung großer Aggregate in der verlorenen Fraktion verursachten. Das zurückgewonnene Pulver wurde erfolgreich zur Formulierung von Pasten verwendet und erneut gedruckt. Wärmebehandlungen bei 150°C für 20, 40 oder 60 Minuten führten zu den in Abbildung 34B als „recycelte Drucke“ bezeichneten Schichten.

Interessanterweise wiesen die recycelten Drucke bei gleichen Wärmebehandlungen niedrigere $R_{m/sh}$ -Werte auf als die frischen Drucke. Recycelte Pulver enthielten gesinterte Agglomerate, die offensichtlich $R_{m/sh}$ verringerten, indem sie die Anzahl der Grenzflächen in der gesamten Druckstruktur reduzierten. Wir beobachteten die Entwicklung von $R_{m/sh}$ während einer 150°C-Behandlung eines recycelten Drucks, der ausgefällte Partikel enthielt, das bereits 20 Minuten lang bei 150°C gesintert wurde. Die Entwicklung von $R_{m/sh}$ verlief genau wie bei den oben beschriebenen frischen Partikeln, mit der gleichen Sinterungszeit von 50 Minuten, nur zu niedrigeren Ausgangswerten hin verschoben. Abdrücke, die aus stärker gesinterten Pulvern hergestellt wurden, wiesen unterschiedliche Formen auf.

Zusammenfassend haben wir gezeigt, dass eine schwache Sinterung von Silbermikropartikeln für 20 Minuten bei 150°C $R_{m/sh}$ auf $R_{m/sh} = 15 \text{ m}\Omega/(\text{sq g})$ reduziert und gleichzeitig die Rückgewinnung und Wiederverwendung von 99 % des Metallpulvers aus den Abdrücken ermöglicht. Eine Erhöhung der Sinterzeit auf 40 Minuten verringerte $R_{m/sh}$ um den Faktor 2, reduzierte aber die Recyclingausbeute auf 48 % des Metallpulvers. Dieser "Recycling-by-Design"-Ansatz ermöglicht industriell relevante Leitfähigkeiten, wobei die Möglichkeit des Recyclings der verwendeten Silberpulver erhalten bleibt.

Einfache Drucke auf Basis von versilberten Kupferdrucken

Drucke, die silberbeschichtete Kupferflocken enthalten, erreichten $1,6 \text{ m}\Omega/(\text{sq g})$ bei 160°C, eine Leitfähigkeit, die für relevante Anwendungen ausreicht [11]. Die Möglichkeit, die Partikel aus solchen Drucken zu recyceln, ist sowohl aus ökologischer als auch aus ökonomischer Sicht wichtig. In diesem letzten Abschnitt untersuchen wir, ob die kürzlich für reine Silberpartikel vorgestellte Recyclingfähigkeit durch Design auch für Kern-Schicht-Partikel realisiert werden kann (siehe Abbildung 35).

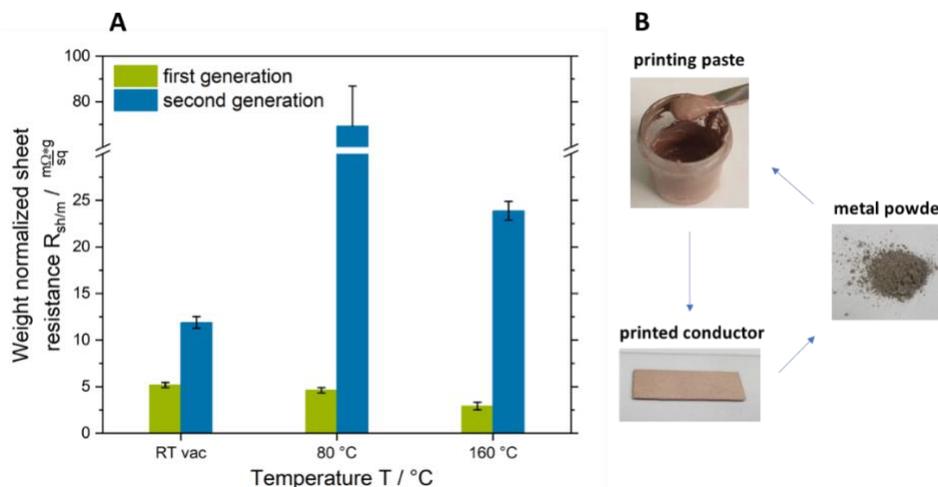


Abbildung 35: Recycling von Drucken aus Silber-beschichteten Flocken

Der Zyklus von der Herstellung der Paste über den Druck bis zum Recycling des Metallpulvers ist in Abbildung 35B dargestellt. Wir haben Drucke mit silberbeschichtete Kupferflocken untersucht, die bei drei verschiedenen Temperaturen behandelt wurden. Die Pasten wurden auf Glasobjektträger gedruckt, im Vakuum bei Raumtemperatur für 2 Tage, 80°C für 30 Minuten oder 160°C für 30 Minuten. Die $R_{m/sh}$ -Werte dieser Drucke sind als „erste Generation“ in den grünen Balken in Abbildung 35A dargestellt.

Die Drucke wurden dann mechanisch entfernt, das Pulver wurde gesammelt und daraus neue Pasten hergestellt. Die Linien wurden auf Glasobjektträger gedruckt und genauso behandelt wie die Drucke der ersten Generation, von denen sie stammten. Die $R_{m/sh}$ für diese Abdrücke der zweiten Generation sind in Abbildung 35A als blaue Balken dargestellt. Der $R_{m/sh}$ -Wert der Drucke der ersten Generation nahm mit steigender Temperatur ab, wie in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben. Die $R_{m/sh}$ aller Drucke der zweiten Generation waren größer als die der ersten Generation. Man beachte, dass im Gegensatz dazu $R_{m/sh}$ von reinen Silberpartikelschichten in der zweiten Generation abnahm.

Wir vermuten, dass diese Verschlechterung auf eine Kupferexposition oder eine Ausdünnung der Silberbeschichtung aufgrund von zerbrechenden Partikel-Partikel-Kontakten zurückzuführen ist. Freiliegende und dünne Silberbeschichtungsregionen können selbst bei Raumtemperatur an der Luftgrenzfläche natives Oxid bilden [9, 12, 13]. Neue Kontakte, die sich im recycelten Pulver bilden, enthalten mehr Kontakte mit einer Oxidschicht, wodurch sich der Gesamtkontaktwiderstand zwischen Partikeln und somit auch $R_{m/sh}$ von Drucken der zweiten Generation erhöht. Dies steht im Einklang mit dem geringen Anstieg von $R_{m/sh}$ für Drucke der zweiten Generation, die im Vakuum bei Raumtemperatur behandelt wurden. Die Mobilität von Silber bei Raumtemperatur ist zu gering, als dass es viel wandern könnte, was dazu führt, dass die Silberbeschichtung auch nach dem Recycling der Partikel intakt bleibt. Infolgedessen oxidiert das Kupfer nicht, und der $R_{m/sh}$ -Wert der Drucke der Generation 2 ist nach dem Recycling mit dem der Generation 1 vergleichbar.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es möglich war, schwach gesintertes silberbeschichtete Kupferflocken aus Drucken zu recyceln, aber die Leistung des Materials nahm ab. Die Sinterung bei $T_{R,min}$ verringerte $R_{m/sh}$ der ersten Generation auf $2,9 \text{ m}\Omega/(\text{sq g})$, erhöhte aber $R_{m/sh}$ der zweiten Generation von Drucken um den Faktor 8. Die Begrenzung der Behandlung der ersten Generation auf Raumtemperatur erhöhte $R_{m/sh}$ auf $5,2 \text{ m}\Omega/(\text{sq g})$ für die erste Generation, begrenzte aber den Anstieg in der zweiten Generation auf einen Faktor 2.

3.1.4.3 Demonstrator von GSB Wahl und INM

Das Recycling durch die Wiedergewinnung von Metall-Pulvern aus gedruckten Leiterbahnen ist ein im Projekt entwickeltes neuartiges Verfahren. Um es im Anschluss an das Projekt auf Messen und anderen Veranstaltungen besser vorstellen zu können, haben wir einen Demonstrator entwickelt, anhand dessen das Vorgehen illustriert werden kann.

Für den Demonstrator haben wir Pasten von GSB Wahl verwendet, die Silberflocken von Ames Goldsmith enthalten. Es wurden zwei Arten von Mustern gedruckt: vollflächige Drucke (siehe Abbildung 36) und gemusterte Drucke (siehe Abbildung 36). Die vollflächigen Drucke wurden hergestellt, um genügend Pulver für die Herstellung neuer Drucke zu recyceln. Die strukturierten Drucke zeigen die Möglichkeit, feine Strukturen zu drucken, was ein wichtiges Merkmal ist, wenn diese Pasten für gedruckte Elektronikanwendungen eingesetzt werden sollen.

Arbeitsablauf:

- Die Pasten-Formulierungen wurden bei GSB Wahl hergestellt.
- 5 vollflächige Drucke und 3 strukturierte Drucke wurden bei GSB Wahl auf flexible Kunststoffsubstrate gedruckt und 30 Minuten lang bei einer Temperatur von 110°C behandelt.
- Die Drucke wurden am INM elektrisch charakterisiert.
- Die Drucke wurden mechanisch von den Substraten entfernt und das Pulver wurde gesammelt.

Abschlussbericht „Umweltschonende Metallpasten zur additiven Fertigung integrierter Leiterbahnen“

- Aus dem gesammelten Pulver wurden neue Pasten hergestellt, auf dieselben Substrate gedruckt und 30 Minuten lang bei 110°C behandelt.
- Schließlich wurden die Drucke elektrisch charakterisiert, um den spezifischen Widerstand der recycelten Drucke mit dem der ursprünglichen Drucke zu vergleichen.

In der nachstehenden Abbildung ist der Prozess des Recyclings der GSB-Drucke dargestellt.

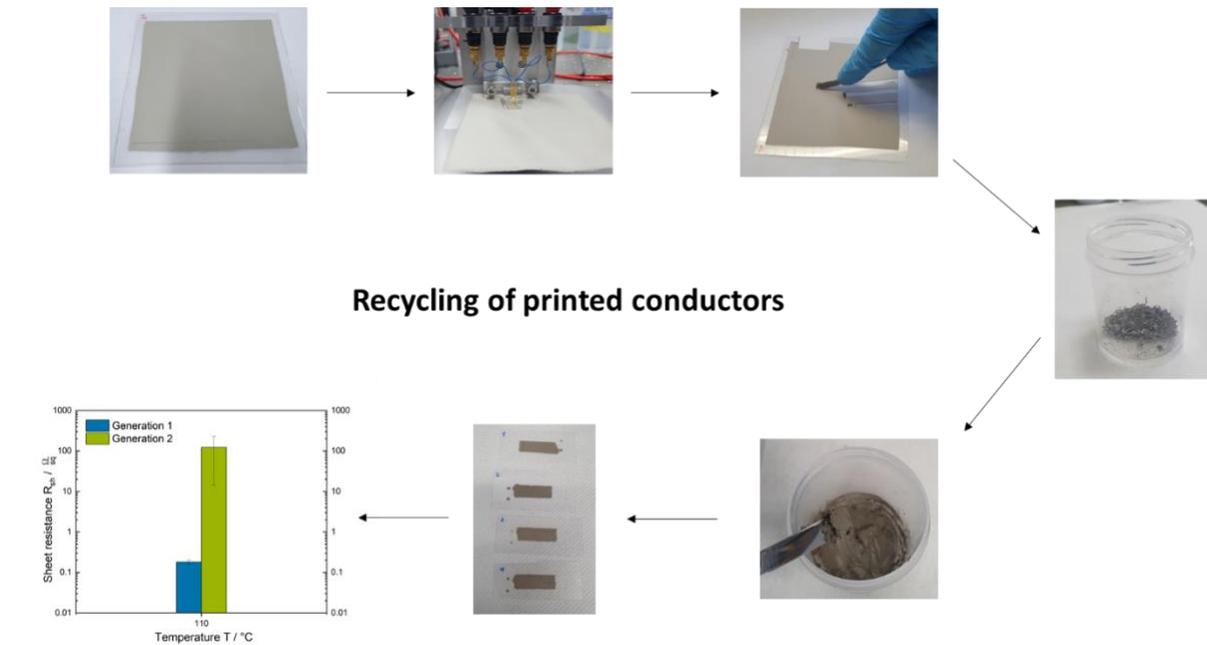


Abbildung 36: Recycling von Drucken aus Pasten der GSB Wahl.

Es zeigt sich, dass das Pulver der Drucke recycelt und für eine neue Generation von Drucken wiederverwendet werden kann. Dennoch ist eine Erhöhung der Widerstandsfähigkeit der recycelten Drucke im Vergleich zu den ursprünglichen Drucken zu beobachten. Ein solcher Anstieg wurde beim Recycling einfacher Drucke, die Silberpulver enthalten, nicht beobachtet, und es kann daher der Schluss gezogen werden, dass der Anstieg auf die Zusatzstoffe zurückzuführen ist, die in der bei GSB Wahl hergestellten industriell relevanten Paste enthalten sind.

3.2 Technologische, ökonomische und ökologische Implikationen

Pasten auf Metallbasis sind der derzeitige Industriestandard für leitfähige Klebstoffe, leitfähige Farben und siebdruckfähige leitfähige Pasten. Die hohe intrinsische Leitfähigkeit von Silber ($\rho_{Ag} = 1,59 \mu\Omega\text{cm}$) [14], sein leitfähiges Oxid [15] und seine Stabilität bei hohen Temperaturen [16, 17] machen Silber trotz seines hohen Preises und seiner beträchtlichen ökologischen Auswirkungen [18, 19] zum Standardmetall in leitfähigen Metallpasten. Der Abbau, die Raffination und die Verarbeitung von Silber sind ressourcenintensive Prozesse. Silber hat eine Energie von 15 MJ kg^{-1} [20] und eine CO_2 -Äquivalent-Emission von $25\,000 \text{ kg}$ [20]. Der Silberpreis liegt seit dem Jahr 2005 über 10 USD pro Unze (353 USD pro Kilogramm). Es gibt also beträchtliche wirtschaftliche und ökologische Anreize, die Menge des verwendeten Silbers zu reduzieren und Silber aus gedruckter Elektronik zurückzugewinnen. Die Verringerung der in elektronischen Anwendungen verwendeten Silbermenge kann durch die Optimierung der Leitfähigkeit von Drucken auf Silberbasis erreicht werden. Ein zusätzlicher Anreiz zur Senkung der Prozesskosten und zur Auswahl einer breiten Palette flexibler Substrate ist die Verwendung einer niedrigen Sintertemperatur. In dieser Arbeit untersuchten wir den Mechanismus der Sinterung von Silbermikropartikeln und nutzten dieses Wissen, um Silbermikropartikel auszuwählen, die hohe Leitfähigkeiten bei niedrigen Sintertemperaturen erreichen können. Wir fanden heraus, dass gefällte Silbermikropartikel (zerstäubte Silbermikropartikel) bei niedrigeren Temperaturen zu sintern besser geeignet sind, eine hohe Leitfähigkeit zu erreichen.

Um sowohl die Materialkosten als auch die ökologischen Auswirkungen der Verwendung von Silber zu reduzieren, haben wir eine Strategie entwickelt, um das in den gedruckten Strukturen verwendete Silberpulver wiederzuverwenden und es für die Herstellung neuer gedruckter Strukturen erneut einzusetzen. Um eine einfache Wiederverwertung des verbrauchten Silberpulvers zu ermöglichen, mussten wir vom Standard-Sinterverfahren abweichen, das für gedruckte Leiterbahnen auf Silberbasis verwendet wird. Konventionell werden die gedruckten Leiter für kurze Zeit bei hohen Temperaturen behandelt, um einen hochleitfähigen Druck aus stark gesinterten Partikeln zu erzeugen. Wir schlagen hier einen alternativen Ansatz vor: eine kontrollierte Niedrigtemperatur-Sintermethode, die eine „leichte Sinterung“ bewirkt. Unter leichter Sinterung verstehen wir, dass die Partikel nur schwache und dünne Sinterhalse bilden. Diese Sinterhalse bieten eine hohe Leitfähigkeit, sind aber mechanisch so schwach, dass sie wieder aufgebrochen werden können. Dadurch können wir die Hälse aufbrechen und das Pulver aus den gedruckten Strukturen zurückgewinnen und wiederverwenden. Es gibt einen Kompromiss zwischen dem Sinterungsgrad und dem Prozentsatz des Silberpulvers, der zurückgewonnen werden kann. Je höher der Sinterungsgrad, desto höher die Leitfähigkeit, aber desto geringer die Rückgewinnung des Pulvers.

Eine zusätzliche und ergänzende Strategie, die wir untersucht haben, ist der Ersatz von Silber durch kupferbasierte Alternativen in der gedruckten Elektronik. Kupfer hat eine hohe Leitfähigkeit [21], ist billiger als Silber [22, 23] und in größeren Mengen vorhanden [24, 25]. Aufgrund der Probleme mit der Oxidation von Kupferpartikeln gibt es nicht viele kommerzielle Pasten auf Kupferbasis auf dem Markt. In diesem Projekt haben wir festgestellt, dass silberbeschichtete Kupferpartikel ein interessanter Kandidat für den Ersatz von Silber sein können. Die für die Herstellung solcher Pulver verwendete Silbermenge beträgt 10 % des reinen Silbers, was sowohl die Kosten als auch den Silberverbrauch erheblich reduziert. Wir haben festgestellt, dass die Silberbeschichtung um die Kupferpartikel herum die negativen Auswirkungen der Kupferoxidation auf die elektrische Leistung der gedruckten Struktur erheblich

reduzieren kann. Außerdem fügten wir der Pasten-Formulierung Vitamin C, eine umweltfreundliche Verbindung, hinzu, was die negativen Auswirkungen der Kupferoxidation während des Sinterns weiter unterdrückte. Mit silberbeschichteten Leiterbahnen auf Kupferbasis konnten industriell relevante Leitfähigkeiten bei niedrigen Temperaturen erreicht werden.

4 Fazit/Ausbeutung/Verbreitung

Die umfangreichen Untersuchungen verschiedener Silber- und Kupferpartikel beim INM und die Formulierungen der einzelnen Partikel und Kombinationen der Partikel für Siebdruckpasten bei GSB zeigten, dass das Sinterverhalten stark von Metall, der Pulvergeometrie und der Größe der Pulverpartikel abhängt.

Erreicht wurde das Ziel, praktisch relevante Leitfähigkeiten bei ungewöhnlich geringen Sinter-Temperaturen zu erreichen. Dabei nutzten wir die bei bestimmten Partikelgeometrien stark vorhandene Neigung von Silber aus, früh dünne Sinterhälse zu bilden, die Partikel elektrisch gut leitend verbinden. Interessanterweise lassen sich selbst größere Silber-Partikel auf diese Weise bei Temperaturen unter 200°C zu leitfähigen Schichten versintern. Schichten bestimmter Partikeltypen (z.B. die von Ames durch Fällung hergestellten Silber-Kugeln) erreichten dabei fast unabhängig von ihrem Durchmesser Leitfähigkeiten > 20% des theoretisch erreichbaren Wertes. Die Leitfähigkeiten nahmen bei längeren Behandlungen bzw. höheren Temperaturen weiter zu, bis sich die bekannten durchgehenden Silber-Schichten gebildet hatten. Die Kombination von in der Struktur und Größe unterschiedlichen Silberpartikeln führte nicht zu verbesserten Leitfähigkeiten.

Der Einsatz von Kupfer-Partikeln führte zu Oxidations-Problemen, die zwar durch die Kombination mit Reduktionsmitteln und der Verarbeitung unter Luftabschluss verringert werden können, einen industriellen Einsatz (der praktisch immer an Luft geschieht) aber praktisch ausschließt. Vielversprechend waren dagegen die Ergebnisse für mit Silber beschichteten Kupfer-Partikeln. Auch hier konnten dank des besonderen Sinter-Verhaltens von Silber die Hüllen bei geringen Temperaturen bei moderaten Temperaturen mit Hälsen verbunden werden, was die Leitfähigkeit deutlich erhöhte. Die maximal erreichbaren Leitfähigkeiten sind für solche Partikel allerdings durch die Entnetzung des Silbers begrenzt.

Eine Reduzierung des Silberanteils bei mit kommerziell verfügbaren Pasten vergleichbaren Leitfähigkeiten nach Behandlungen bei hohen Temperaturen konnten wir nicht erreichen, trotz Einsatz verschiedener Rohwaren in den Formulierungen. Stattdessen stellten wir umweltfreundliche Pasten auf Grundbasis wasserbasierender Rohwaren auf. Das heißt, es wurden leitfähige Siebdruckpasten, die eine gute Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Sintertemperaturen aufweist, entwickelt. Dies ist vor allem in Bezug beim Einsatz in der Praxis wichtig, da keine umweltschädlichen Lösungsmittel und Rohwaren im Einsatz sind, die eventuell auch ein Gesundheitsrisiko für den Verarbeiter darstellen. Die Formulierung ist laut GHS und Gefahrstoffverordnung nicht kennzeichnungspflichtig.

In Zukunft werden wir erproben, ob spezielle Formulierungen von mit Silber beschichteten Kupfer-Kernen den Silber-Anteil verringern können und ob sich das oben erwähnte Problem der Entnetzung durch die Formulierung oder die Wahl der Partikelgeometrie verringern lässt. Wir werden außerdem neuartige Sintermethoden erproben, die energieeffizienter und schneller als die in diesem Projekt eingesetzte Wärmebehandlung im Ofen sind. Neue Ansätze auf dem Markt sind Sintermethoden zum Beispiel mit einem Laser, der schneller und effektiver, mit deutlich weniger Energie, arbeitet. Die Sinterung erfolgt innerhalb von Millisekunden. Dabei können unterschiedliche Wärme/Hitzeempfindliche

Materialien (zum Beispiel Folien und Textilien) eingesetzt werden, die mit der jetzigen Methode (150 - 200°C, bei 15 - 20 Minuten) zerstört werden. Für die angewandte Methode im jetzigen Projekt können nur hitzestabile Folien, die sehr teuer sind, für die gedruckte Elektronik eingesetzt werden. Eine Kombination der oben dargestellten Erkenntnisse zum Sinterverhalten mit den Möglichkeiten des Lasersinterns könnte daher wirtschaftlich und ökologisch interessant sein.

Zur Untersuchung des Recyclings der gedruckten Schichten und der direkten Wiederverwendungen des so gewonnenen Metallpulvers wurde zuerst eine einfache Methode angewandt, die Silberpartikel mechanisch von Glas/Folie zu entfernen. Zur Skalierung auf technische Maßstäbe muss dieser Prozess an typische Recycling-Verfahren angepasst werden, was im Rahmen dieses Projekts weder geplant noch möglich war. Allerdings konnte aufgezeigt werden, dass die abgelösten Silberteile weiter leitfähig sind und in einer erneuten Formulierung wieder eingesetzt werden könnten.

Die Verwendbarkeit der recycelten Silberpartikel wurde zunächst über die Partikelgrößenverteilung analysiert. Einfache Pasten wurden dann aus den zurückgewonnenen Partikeln hergestellt. Die daraus hergestellten Drucke hatten nach leichtem Sintern Leitfähigkeiten, die im Fall von Silber sogar die Leitfähigkeiten der ursprünglichen Schichten übertrafen. Inwieweit die recycelten Silberpartikel auch in kommerziellen Siebdruck-Formulierungen eingesetzt werden können, muss in einem weiteren Forschungsvorhaben untersucht werden. Die aufgezeigte Recyclingmethode zeigte, dass in diesem Bereich sehr viel Potential steckt, da bei der gedruckten Elektronik, Formulierungen im Einsatz sind, die bis zu 60% Festkörperanteil enthalten.

Zusammengefasst konnte in diesem Projekt gezeigt werden, dass leitfähige Siebdruckpasten aus bestimmten Silber-Pulvern bei geringen Temperaturen zu gut leitfähigen Schichten versintert werden können. Diese Schichten sind Recyclingfähig: das Metall kann als Pulver zurückgewonnen und direkt wieder in Pasten formuliert werden. Für bestimmte Anwendungen und Märkte ist dieser Ansatz vielversprechend. Modernere Sinter-Verfahren wie Laser-Sintern könnten die Leitfähigkeiten dieser Schichten in kurzer Zeit weiter erhöhen und weitere Anwendungsbereiche erschließen.

Die Ergebnisse zum Recycling sind von der technischen Anwendung noch weiter entfernt, zeigen aber einen interessanten Weg zu zirkulärer Elektronik auf. Wir wollen Sie in zukünftigen Projekten für bestimmte Anwendungsfälle so weiterentwickeln, dass sie zu technischen Maßstäben skaliert werden können.

5 Quellen

- [1] Kim, M. I.; Lee, J.-H. Die sinter bonding in air using Cu@Ag particulate preform and rapid formation of near-full density bondline. *Journal of Materials Research and Technology* 2021, 14, 1724–1738.
- [2] Yu, X.; Li, J.; Shi, T.; Cheng, C.; Liao, G.; Fan, J.; Li, T.; Tang, Z. A green approach of synthesizing of Cu-Ag core-shell nanoparticles and their sintering behavior for printed electronics. *Journal of Alloys and Compounds* 2017, 724, 365–372.
- [3] Kim, Y.; Choi, E. B.; Lee, J.-H. Surface modification of Ag-coated Cu particles using dicarboxylic acids to enhance the electrical conductivity of sintered films by suppressing dewetting in Ag shells. *Applied Surface Science* 2023, 640, 158326.
- [4] Grouchko, M.; Kamyshny, A.; Magdassi, S. Formation of Air-Stratified Copper-Silver Core-Shell Nanoparticles for Inkjet Printing. *Journal of Materials Chemistry - J MATER CHEM* 2009, 19 .
- [5] Kim, J. H.; Lee, J.-H. Microstructural investigation of the oxidation behavior of Cu in Ag-coated Cu films using a focused ion beam transmission electron microscopy technique. *Japanese Journal of Applied Physics* 2016, 55, 06JG01.
- [6] Hai, H. T.; Takamura, H.; Koike, J. Oxidation behavior of Cu–Ag core–shell particles for solar cell applications. *Journal of Alloys and Compounds* 2013, 564, 71–77.
- [7] Zhakypov, A.; Nemkayeva, R.; Yerlanuly, Y.; Tulegenova, M.; Kurbanov, B.; Aitzhanov, M.; Markhabayeva, A.; Gabdullin, M. Synthesis and in situ oxidation of copper micro- and nanoparticles by arc discharge plasma in liquid. *Scientific Reports* 2023, 13 .
- [8] Choudhary, S.; Sarma, J. V. N.; Pande, S.; Ababou-Girard, S.; Turban, P.; Lepine, B.; Gangopadhyay, S. Oxidation mechanism of thin Cu films: A gateway towards the formation of single oxide phase. *AIP Advances* 2018, 8, 055114.
- [9] Gattinoni, C.; Michaelides, A. Atomistic details of oxide surfaces and surface oxidation: the example of copper and its oxides. *Surface Science Reports* 2015, 70, 424–447.
- [10] Choudhary, S.; Sarma, J. V. N.; Pande, S.; Ababou-Girard, S.; Turban, P.; Lepine, B.; Gangopadhyay, S. Oxidation mechanism of thin Cu films: A gateway towards the

formation of single oxide phase. *AIP Advances* 2018, 8, 055114.

[11] Shim, J.-S.; Rogers, J. A.; Kang, S.-K. Physically transient electronic materials and devices. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 2021, 145, 100624.

[12] Keil, P.; Luetzenkirchen-Hecht, D.; Frahm, R. Investigation of Room Temperature Oxidation of Cu in Air by Yoneda-XAFS. *AIP Conference Proceedings* 2007, 882, 490 – 492.

[13] Le´on, J. J. D.; Fryauf, D. M.; Cormia, R. D.; Kobayashi, N. P. Study of the formation of native oxide on copper at room temperature. *Low-Dimensional Materials and Devices* 2016. 2016; p 992400.

[14] Lazar, M. *Let’s Review: Physics, the Physical Setting; Barron’s Educational Series; Fifth edition, 2007.*

[15] Talukdar, M.; Baker, E. Conductivity studies on silver oxide. *Solid State Communications* 1969, 7, 309–310.

[16] Rajan, K.; Roppolo, I.; Chiappone, A.; Bocchini, S.; Perrone, D.; A., C. Silver nanoparticle ink technology: state of the art. *Nanotechnol Sci Appl.* 2016, 9, 1–13.

[17] Paknejad, S. A.; Mannan, S. H. Review of silver nanoparticle based die attach materials for high power/temperature applications. *Microelectronics Reliability* 2017, 70, 1–11.

[18] Eckelman, M. J.; Graedel, T. E. Silver Emissions and their Environmental Impacts: A Multilevel Assessment. *Environmental Science & Technology* 2007, 41, 6283–6289, PMID: 17937316.

[19] Purcell, T. W.; Peters, J. J. Sources of silver in the environment. *Environmental Toxicology and Chemistry* 1998, 17, 539–546.

[20] United Nations Environment Programme, I. R. P. Environmental Risks and Challenges of Anthropogenic Metals Flows and Cycles. 2013; <https://wedocs.unep.org/20.500.11822/8451>.

[21] Haynes, W. M. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; 2016; p 2670.

[22] Daily Metal Price Daily Metal Price. 2022; <https://www.dailymetalprice.com/metalprices.php?c=cu&u=oz&d=10>.

[23] USGS [United States Geological Survey] Silver in June 2021. 2022,

[24] International Copper Study Group [ICSG] Long Term Availability of Copper. 2022;
<https://icsg.org/long-term-availability-of-copper/>.

[25] Silver Institute Silver Market Interim Report 2023. 2023; https://www.silverinstitute.org/wp-content/uploads/2023/11/SilverMarket2023_interim-report.pdf.