

Tintenstrahldruck organisch/anorganischer Komposite

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
bei der KIT-Fakultät für Maschinenbau des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

Dissertation

von

M. Sc. Morten Mikolajek

Tag der mündlichen Prüfung: 9. August 2018

Hauptreferent: Prof. Dr. Michael J. Hoffmann

Korreferent: Prof. Dr. Klaus Krüger



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz (CC BY-SA 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.de>

Danksagung

Mein erster Dank gilt Herrn Prof. Dr. Michael J. Hoffmann für das Interesse an meiner Arbeit und die Übernahme des Referats. Herrn Prof. Dr. Klaus Krüger danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Mein großer Dank gilt Herrn Dr. Joachim Binder für die hervorragende Betreuung meiner Arbeit, seine wertschätzende Haltung und das entgegengebrachte Vertrauen. Die vielen hilfreichen Diskussionen, die stets offene Tür und die Unterstützung meiner Ideen waren maßgeblich für das Gelingen dieser Arbeit.

Bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) bedanke ich mich für die finanzielle Förderung im Rahmen des Projekts „Aufbau organisch-anorganischer Komposit-Dickschicht-Kondensatoren mittels Inkjet-Druck“ (BI 1636/1-1).

Herrn Dr. Andreas Friederich möchte ich für die hervorragenden Vorarbeiten und die intensive Einarbeitung danken, die mir einen erfolgreichen Start ermöglichten.

Den Kolleginnen und Kollegen des IAM-KWT möchte ich für die Unterstützung und Hilfe bei verschiedensten Laborarbeiten danken. Frau Nicole Bohn und Herrn Dr. Christian Kohler danke ich für die zahlreichen rasterelektronischen Aufnahmen und Frau Daniela Linder für die thermogravimetrische Analyse. Herrn Dr. Markus Müller danke ich für die Hilfestellungen bei der Anfertigung der ionengeätzten Schiffe. Herrn Dr. Wolfgang Rheinheimer möchte ich für die Unterstützung bei der Impedanz-Charakterisierung danken. Frau Margarete Offermann gilt ein herzliches Dankeschön für die Pulvercharakterisierung und besonders für die stetige Hilfe bei Problemen aller Art. Herrn Andres Höweling danke ich für die Aufnahme der XRD-Spektren, aber vor allem für die intensiven Diskussionen ebenso wie die benötigten Pausen und die permanente gegenseitige Unterstützung.

Meinen Studenten Markus Muth und Paul Hohwieler danke ich für die Übernahme verschiedener Labortätigkeiten und für ihre zuverlässige Arbeitsweise.

Meinen Freunden Dr. Ulrich Lampe und Max Weber danke ich für die moralische Unterstützung und das Korrekturlesen meiner Texte.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern für ihre langjährige und kontinuierliche Unterstützung, die mir sowohl mein Studium als auch diese Arbeit erst ermöglicht hat.

Mein letzter und größter Dank gilt meiner Freundin Liesa Fiegl für ihre unermesslich große Geduld, ihre fortwährende Motivation, ihre Ermutigung und ihren Zuspruch, durch die ich alle Steine aus dem Weg räumen, jede Hürde nehmen und meinen Weg gehen konnte.

Kurzfassung

In dieser Arbeit wird die Eignung des Tintenstrahldrucks für die Verarbeitung von organisch/anorganischen Kompositen zu homogenen, gedruckten Schichten vorgestellt. Hierfür wird als keramisches Material Barium-Strontium-Titanat (BST) verwendet und als Polymer Polymethylmethacrylat (PMMA). Solche Komposite werden im Bereich der gedruckten Elektronik und speziell im Tintenstrahldruck, aufgrund der höheren Komplexität des Systems, bisher kaum eingesetzt, obwohl diese Materialklasse sehr vielversprechende dielektrische sowie mechanische Eigenschaften aufweist.

Im ersten Teil der Arbeit wird die Entwicklung einer BST/PMMA-Komposittinte bzw. eines Tintensystems für den Druck homogener Strukturen aufgezeigt. Neben den Anforderungen an eine stabile Druckbarkeit wird das Hauptaugenmerk auf dem Trocknungsverhalten der Tinten liegen. Hierbei werden erstmals die Zusammenhänge der unterschiedlichen Komponenten einer organisch/anorganischen Komposittinte im Tintenstrahldruck betrachtet und detailliert untersucht. Durch die geeignete Wahl der Tintenzusammensetzung können negative Trocknungseffekte (z. B. der *coffee stain effect*) erfolgreich vermieden und eine homogene Strukturmorphologie erzielt werden. Ausschlaggebend hierfür ist das Zusammenspiel der BST-Partikel und der PMMA-Moleküle. Letztere bilden hydrophobe Wechselwirkungen untereinander und gleichzeitig Wechselwirkungen mit der BST-Oberfläche aus. Diese sind bei entsprechender Stärke oder Anzahl geeignet, die Partikelmobilität während der Trocknung zu reduzieren bzw. vollständig zu unterbinden. Dies erlaubt eine hohe Flexibilität bei der Zusammensetzung der Tinten, sowohl in Bezug auf die verwendete Lösemittelzusammensetzung als auch auf die Zusammensetzung des Feststoffs.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird die Eignung des zuvor entwickelten Tintensystems für die Herstellung vollständig gedruckter Plattenkondensatoren demonstriert. Der Multilagenaufbau stellt dabei höchste Anforderungen an die Kompatibilität der einzelnen Tinten und an die Strukturqualität des Komposits. Durch die Wahl geeigneter Silbertinten wurde eine hinreichend gute Qualität sowie Leitfähigkeit der gedruckten Elektroden realisiert. Die BST/PMMA-Tinten erlauben eine schnelle und einfache Herstellung der dielektrischen Schichten in einem einzelnen Prozessschritt, mit Schichtdicken im Bereich von 5–10 μm und liefern dabei eine äußerst gleichmäßige Topographie sowie Mikrostruktur. Im Rahmen dieser Arbeit wird sowohl die Zusammensetzung des Komposits als auch die BST-Partikelgröße erfolgreich variiert und deren Einflüsse auf die dielektrischen Eigenschaften charakterisiert. Bei einer Frequenz von 1 kHz liefern die BST/PMMA-Schichten Werte für die Permittivität ϵ_r von 20–55. Dies stellt eine deutliche Verbesserung gegenüber reinen Polymeren dar und verdeutlicht das hohe Potential des Tintenstrahldrucks organisch/anorganischer Komposite für den Bereich der gedruckten Elektronik.

Abstract

This doctoral thesis presents the suitability of the inkjet printing technology for the processing of organic/inorganic composites to homogeneous printed films. For this purpose barium strontium titanate (BST) is used as the ceramic material and poly(methyl methacrylate) (PMMA) is used as the polymer. Such composites and their application via inkjet printing are currently receiving only minor attention in the field of printed electronics due to the higher complexity of the system, although this material class offers very promising dielectric and mechanical properties.

In the first part of the thesis the development of a BST/PMMA composite ink respectively a versatile ink system for printing of homogeneous structures is presented. In addition to the requirements to a stable printability, the main focus will be on the drying behavior of the inks. For the first time, the interrelations between the different components of an organic/inorganic composite ink are examined in detail with regard to inkjet printing. By selecting suitable ink compositions, negative drying effects, such as the coffee stain effect, are successfully avoided. A homogeneous structural morphology can be achieved. This is due to interaction between the BST particles and the PMMA molecules. The latter form interactions with the BST surface, as well as hydrophobic interactions between them. These are, with appropriate strength or number, suitable to reduce and even completely prevent the particle mobility during drying. This allows a high flexibility in the composition of the inks, both in respect of the solvent composition and the composition of the solids.

The second part of this work demonstrates the suitability of the previously developed ink system for the fabrication of fully printed plate capacitors. The multilayer structure places the highest demands concerning the compatibility of the individual inks and the structural quality of the composite films. By selecting suitable silver inks, a sufficiently good quality as well as conductivity of the printed electrodes was realized. The BST/PMMA inks allow a fast and easy fabrication of the dielectric layers in a single process step with a thickness in the range of 5–10 μm . The inks result in an extremely uniform topography and homogeneous microstructure. Within the framework of this work, the compositions of the composites as well as the BST particle size are successfully varied and their influence on the dielectric properties is characterized. At a frequency of 1 kHz, the BST/PMMA layers provide values for the permittivity ϵ_r of 20–55. This represents a significant improvement over pure polymers and illustrates the high potential of inkjet printed ceramic/polymer composites for printed electronics.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Kondensatoren	5
2.2	Dielektrische Werkstoffe	7
2.2.1	Keramiken.....	9
2.2.2	Polymere	10
2.2.3	Organisch/Anorganische Komposite	10
2.2.4	Modelle zur Beschreibung der Permittivität von Kompositen.....	13
2.3	Tintenstrahldruck.....	15
2.3.1	Verfahren und Funktionsprinzip	15
2.3.2	Tintenanforderungen.....	16
3	Experimentelles Vorgehen	25
3.1	Pulverherstellung	25
3.2	Tintenherstellung	26
3.3	Tintenstrahldruck.....	29
3.4	Charakterisierungsmethoden	30
3.4.1	Pulvercharakterisierung	30
3.4.2	Tinteneigenschaften	30
3.4.3	Mikrostruktur, Porosität und Topographie.....	32
3.4.4	Physikalische Charakterisierung	32
4	Tintenentwicklung	35
4.1	Pulversynthese	35
4.2	Keramische Dispersionen und Polymerlösungen	37
4.2.1	Keramische Dispersionen	37
4.2.2	Polymerlösungen.....	40
4.3	Komposittinten	41
4.3.1	Partikelgröße und Stabilität.....	41
4.3.2	Fluidmechanische Eigenschaften.....	43
4.3.3	Druckbarkeit	44
4.4	Trocknungsverhalten	46
4.4.1	Einfluss der Lösemittelzusammensetzung auf das Trocknungsverhalten.....	47

4.4.2	Einfluss des Feststoffgehalts der Komposittinten	56
4.4.3	Einfluss des Molekulargewichts des Polymers	60
4.4.4	Entwicklung eines Trocknungsmodells	63
4.4.5	Einfluss der Trocknungstemperatur	67
5	Vollständig gedruckte Kondensatoren	73
5.1	Der Weg von fester Keramik zu flexiblen Kompositen.....	74
5.2	Elektrodendruck.....	75
5.3	BST/PMMA-Kompositschichten.....	80
5.3.1	BST/PMMA-Komposittinten	80
5.3.2	Linien- und Flächendruck	82
5.4	Vollständig gedruckte MIM-Kondensatoren	85
5.5	Charakterisierung der dielektrischen Eigenschaften.....	87
5.6	Erhöhung der Kapazität	90
5.6.1	Reduzierung der Schichtdicke.....	90
5.6.2	Variation der BST-Partikelgröße	93
5.7	Interpretation der experimentellen Permittivitäten anhand theoretischer Modelle	98
6	Zusammenfassung und Ausblick	103
	Literaturverzeichnis	107
	Abbildungsverzeichnis	119
	Tabellenverzeichnis	127
	Anhang	129
A1	Formelzeichen und Abkürzungen	131
A2	Experimentelle Daten.....	135
A 2.1	Tabellarische Übersichtsdaten	135
A 2.2	Experimentelle Ergänzungen	138
A 2.3	Mathematische Betrachtung der Teilchen in BST/PMMA-Tinten	155
A 2.4	Berechnung der Linienbreite.....	158
A 2.5	Berechnung der Tropfenanzahl pro Kondensatorfläche.....	160
	Eigene Publikationen	161
	Lebenslauf	163

1 Einleitung

Im Zuge des technischen Fortschritts und der Optimierung von Prozessketten wird stets nach neuen verfahrenstechnischen Verbesserungen gestrebt. Seit der Jahrtausendwende und mit dem Voranschreiten der Digitalisierung wächst das Interesse an digitalen Herstellungsverfahren, die vor allem eine höhere Flexibilität gegenüber konventionellen Verfahren bieten und gleichzeitig auch eine ressourceneffizientere Produktion ermöglichen, rasant. Als treibende Kräfte dieser Entwicklung haben sich besonders die Themengebiete der Additiven Fertigung und der druckbaren Elektronik herauskristallisiert. Sie stehen für ein sehr hohes Maß an Innovation und sind für die zukünftige, moderne Industrie von großer Bedeutung. Bei der Additiven Fertigung steht primär die Herstellung dreidimensionaler Bauteile im Vordergrund, während das Ziel der gedruckten Elektronik die Herstellung funktioneller elektronischer Komponenten ist.^[1,2]

Gedruckte Elektronik unterscheidet sich in Aufbau und Funktionalität in der Regel von der konventionellen Elektronik und bietet im direkten Vergleich eine geringere Leistungsfähigkeit. Sie ist daher nicht geeignet die konventionelle Elektronik zu verdrängen oder zu ersetzen. Vielmehr ermöglicht die druckbare Elektronik neue Einsatzgebiete und Funktionalitäten, die zuvor nicht oder kaum umsetzbar waren. Gedruckte Elektronik bietet den großen Vorteil, dass deren Herstellung durch den Einsatz von Druckverfahren wesentlich kostengünstiger sein kann als die Herstellung von Halbleiterelektronik, bei der aufwendige Dünnschichtverfahren, wie z. B. PVD (*physical vapour deposition*) und Fotolithografie, benötigt werden. Des Weiteren bieten Druckverfahren hinsichtlich Form, Struktur und Material eine sehr hohe Flexibilität.^[3] Die Möglichkeit kostengünstiger elektronische Bauteile zu fertigen erhöht deren Verbreitung stark und ermöglicht völlig neue Anwendungsgebiete. Durch den Druck auf Folien oder Textilien können beispielsweise tragbare, flexible Komponenten in Kleidung integriert werden.^[4] Aber auch in Bereichen wie der Photovoltaik, OLEDs und in unterschiedlichsten Sensorsystemen spielt der Einsatz von Drucktechniken eine immer wichtigere Rolle.^[1]

Neben konventionellen Druckverfahren, wie den Rolle-zu-Rolle-Verfahren oder dem Siebdruck, stehen inzwischen vor allem digitale Drucktechniken, wie der Tintenstrahldruck, im Fokus der Entwicklung. Dieser arbeitet berührungs- und maskenlos, ist ressourceneffizient und bietet eine gute Skalierbarkeit. Die Verarbeitung erfolgt aus der flüssigen Phase, als Lösung oder Dispersion, weshalb alle für elektronische Anwendungen interessanten Materialklassen, wie Keramiken, Polymere und Metalle, im Tintenstrahldruck verarbeitet werden können. Der Tintenstrahldruck kann so für die Herstellung verschiedenster elektronischer Komponenten, wie

Leiterbahnen, Solarzellen oder passive Bauelemente, eingesetzt werden. Allerdings stellt der Druckprozess sehr hohe Anforderungen an die verwendeten Tinten. Speziell das komplexe Trocknungsverhalten der Tinten stellt die größte Herausforderung dar, da für die Herstellung vollständig gedruckter Bauteile der Einsatz mehrerer Materialien in Multilagenaufbauten zusammen mit einer hohen Strukturauflösung und Schichtqualität erforderlich ist. Dies macht in den meisten Fällen eine detaillierte und aufwendige Tintenentwicklung notwendig. Um die Komplexität nicht weiter zu erhöhen, werden deshalb heutzutage in der Regel Tinten mit nur einem Feststoff, sprich metallische, polymere oder keramische Tinten, betrachtet. Für viele Anwendungen stellt dies keinen Nachteil dar. Es gibt allerdings auch Anwendungen, beispielsweise Kondensatoren, in denen Mehrkomponenten-Systeme, wie Keramik/Polymer-Komposite, erhebliche Leistungssteigerungen im Vergleich zu reinen Polymeren ermöglichen. Solche Komposite werden kommerziell vielfältig eingesetzt, haben im Tintenstrahldruck bisher jedoch nahezu keine Relevanz. Lediglich Lim et al. berichten die Herstellung von Bariumtitanat (BT)-Epoxidharz-Schichten mittels Tintenstrahldruck, verarbeiten jedoch zuerst eine BT-Dispersion und infiltrieren diese anschließend, sodass die Vorteile des Tintenstrahldrucks nicht genutzt werden.^[5] Kang et al. beschreiben den Druck einer Polymertinte zu der 20 Gew.-% BT beigemischt wurden.^[6] Beide Autoren machen allerdings keine Angaben zur genauen Kompositzusammensetzung, zum Druck- und Trocknungsverhalten sowie zur Strukturqualität.

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung einer Keramik/Polymer-Komposittinte, die eine Herstellung gedruckter Komposite, beispielsweise als Dielektrika, in nur einem Prozessschritt ermöglicht. Hierfür wird als keramisches Material Barium-Strontium-Titanat (BST) verwendet und als Polymer Polymethylmethacrylat (PMMA). Die Verwendung solcher Komposite soll zum einen den Einsatz flexibler Substrate erlauben und zum anderen eine Verbesserung der dielektrischen Eigenschaften im Vergleich zu reinen Polymertinten, wie sie aktuell im Tintenstrahldruck eingesetzt werden, bewirken. Der Einsatz des Tintenstrahldrucks zur Verarbeitung solcher Keramik/Polymer-Komposite stellt einen innovativen Ansatz dar, der bisher kaum Beachtung gefunden hat. Allerdings besitzt der Druckprozess sehr hohe Anforderungen an die Druckbarkeit der eingesetzten Tinten und an deren Trocknungsverhalten. Eine kontrollierte, homogene Trocknung ist essentiell für das Erzielen einer hohen Strukturqualität.

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit befasst sich mit der Entwicklung geeigneter Komposittinten, die für den Druck von Schichten mit homogener Topographie geeignet sind. Hierbei liegt das Augenmerk vor allem auf dem Trocknungsverhalten in Abhängigkeit von der Tintenzusammensetzung. Niederviskose Dispersionen ebenso wie Polymerlösungen zeigen in der Regel nach ihrer Trocknung eine inhomogene Struktur in Folge auftretender Trocknungseffekte. Der mit Abstand am häufigsten beobachtete Effekt ist der sogenannte *coffee stain effect*.^[7] Hierbei bildet sich eine ausgeprägte Ringstruktur. Sie wird in Folge der stärkeren Lösemittelverdampfung am

Randbereich und dem daraus resultierenden Lösemittelstrom von der Mitte zum Rand, der den Feststoffanteil transportiert, hervorgerufen. Im Bereich des Tintenstrahlendrucks wurden daher in den vergangenen Jahren eine Vielzahl unterschiedlicher Ansätze entwickelt, mit dem Ziel den *coffee stain effect* zu verhindern und so eine homogene Struktur zu erzielen.^[8] Allerdings beziehen sich diese Ansätze in der Regel auf Tinten aus organischen Lösungen oder keramischen Dispersionen. Für ein explizites Keramik/Polymer-Kompositsystem und dessen Trocknungsverhalten existieren bisher jedoch noch keine Erfahrungen. Zwar könnten Erkenntnisse verschiedener Ansätze für keramische Tinten, wie die Zugabe organischer Bestandteile zur Viskositätserhöhung oder Gelbildung,^[9–11] auch für Komposittinten hilfreich sein, allerdings wird bei diesen stets versucht die Menge an Organik möglichst gering zu halten. Die Übertragbarkeit auf die Entwicklung einer Komposittinte ist daher ungewiss. Aufgrund dessen wird im Rahmen dieser Arbeit ein Keramik/Polymer-Tintensystem detailliert hinsichtlich des Trocknungsverhaltens untersucht, mit dem Ziel, mögliche Einflussfaktoren, wie beispielsweise den Feststoffgehalt oder die Kompositzusammensetzung, auf die Strukturqualität zu identifizieren. Die systematischen Untersuchungen zur Tintenentwicklung werden in Kapitel 4 vorgestellt.

Im zweiten Teil der Arbeit wird das Konzept der gedruckten Elektronik mit den zuvor entwickelten Komposittinten realisiert. Keramik/Polymer-Komposite stellen eine vielversprechende Materialklasse dar, in der die herausragenden dielektrischen Eigenschaften ferroelektrischer Keramiken mit der guten Prozessierbarkeit des Polymers kombiniert werden können. Zudem ermöglicht der Wegfall eines Sinterschritts die Verwendung flexibler Kunststoffsubstrate, die für eine Anwendung im Bereich der flexiblen, organischen Elektronik unabdingbar sind.^[4,12,13] Als elektronische Bauteile werden in dieser Arbeit vollständig gedruckte Plattenkondensatoren untersucht. Der hierfür notwendige Multilagenaufbau bzw. -druck stellt höchste Ansprüche an die Strukturqualität der einzelnen Schichten.

Die Herstellung vollständig gedruckter Kondensatoren, beginnend mit dem Druck der Elektroden, wird in Kapitel 5 der Arbeit gezeigt. Für den Druck der Elektroden werden kommerziell erhältliche, partikuläre Silbertinten verwendet. Anschließend werden die verwendeten Komposittinten besprochen und ihre Eignung für die Herstellung homogener Schichten gezeigt. Anhand der gedruckten Plattenkondensatoren wird der Einfluss der Zusammensetzung des Komposits auf die Permittivität der Schicht untersucht, ebenso wie der Einfluss der keramischen Partikelgröße. Zum Ende des Kapitels werden die experimentellen Daten mit theoretischen Modellen zur Permittivität von Kompositen verglichen und darauf basierend die Anwendbarkeit dieser Modelle für das gedruckte Komposit diskutiert.

Abschließend werden die wichtigsten Ergebnisse zusammengefasst und ein Ausblick auf aktuelle Projekte und Weiterentwicklungen, basierend auf den entwickelten Komposittinten, gegeben.

2 Grundlagen

2.1 Kondensatoren

Die Entwicklung bis hin zu unserer heutigen Elektronik wäre ohne Kondensatoren nicht vorstellbar. In nahezu allen elektrischen und elektronischen Geräten werden heutzutage Kondensatoren eingesetzt, die so zu den wichtigsten passiven Bauteilen in der Elektronik gehören. Sie können hierbei unterschiedliche Aufgaben erfüllen und werden beispielsweise als Energie- und Ladungsspeicher oder als Glättungs-, Kopplungs-, Schwingungs- und Blockkondensatoren eingesetzt.^[14,15] Alle Kondensatoren bestehen grundsätzlich aus zwei Elektroden und einem dazwischen liegenden, isolierenden Dielektrikum.^[16] Letzteres ist das Kernmaterial eines Kondensators und bestimmt seine Eigenschaften und Verwendungszwecke wesentlich. Am häufigsten werden keramische Materialien sowie Kunststofffolien als Dielektrika eingesetzt.

Eines der wichtigsten Anwendungsgebiete von Kondensatoren ist die Speicherung elektrischer Ladung bzw. Energie. Die elektrische Kapazität C eines klassischen Platten-kondensators wird durch seine Fläche A , die elektrische Feldkonstante ϵ_0 (Permittivität des Vakuums), die Permittivität des Dielektrikums ϵ_r und dessen Schichtdicke d bestimmt:^[17]

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (2.1)$$

In elektrischen Netzwerken können neben einzelnen Kondensatoren auch parallel oder seriell geschaltete Kondensatoren eingesetzt werden. Abbildung 2.1 zeigt die Ersatzschaltbilder und die schematischen Darstellungen der unterschiedlichen Anordnungen. Die Anordnung der Kapazitäten hat einen großen Einfluss auf die Gesamtkapazität C_{ges} des Systems. Bei einer Reihenschaltung addieren sich die Kehrwerte der einzelnen Kapazitäten zum Kehrwert der Gesamtkapazität:^[18]

$$\frac{1}{C_{\text{ges}}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} + \dots + \frac{1}{C_n} \quad (2.2)$$

Die Gesamtkapazität ist somit stets kleiner als die kleinste Einzelkapazität des Netzwerks. Im Gegensatz dazu, addieren sich die Einzelkapazitäten in einer Parallelschaltung zur Gesamtkapazität:^[18]

$$C_{\text{ges}} = C_1 + C_2 + \dots + C_n \quad (2.3)$$

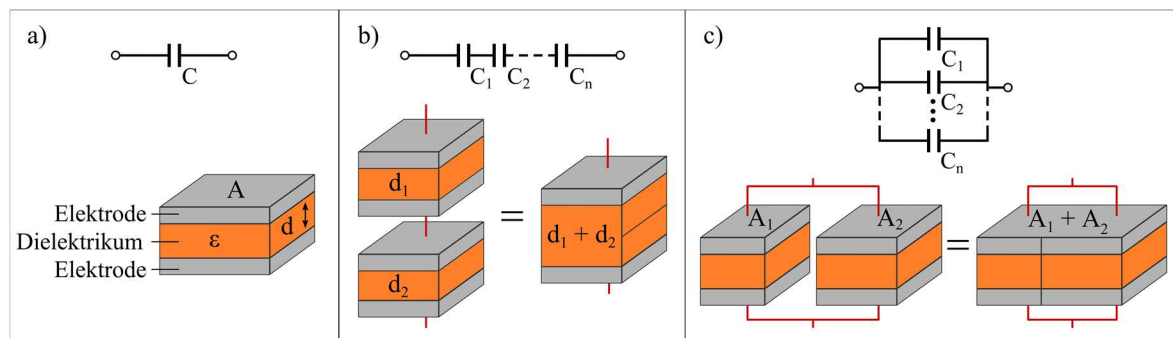


Abbildung 2.1: Ersatzschaltbilder und schematische Darstellungen: a) einzelner Plattenkondensator, b) Reihenschaltung und c) Parallelschaltung.

Eine weitere wichtige Größe bei der Betrachtung realer Kondensatoren ist der Verlustwinkel δ . Reale Systeme weisen Widerstände der Zuleitungen und dielektrische Verluste auf. Dies hat zur Folge, dass die Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung nicht mehr exakt 90° beträgt, sondern um den Verlustwinkel δ reduziert wird. Dieser wird häufig in der Tangensform als sogenannter Verlustfaktor $\tan \delta$ verwendet. Für den Verlustfaktor gilt bei einer Frequenz f mit der Kapazität C und dem Ersatzreihenwiderstand ESR (Summe der ohmschen Leitungs- und der dielektrischen Umpolungsverluste des Kondensators):^[19]

$$\tan \delta = ESR \cdot 2\pi f C \quad (2.4)$$

In der Elektrotechnik haben sich verschiedene Bauformen, wie Platten-, Zylinder- und Kugelkondensatoren, etabliert, die zusätzlich häufig als Vielschichtkondensatoren vorliegen.^[15] Im Bereich gedruckter Kondensatoren auf Basis von Dickschichten unterscheidet man üblicherweise den klassischen Aufbau eines Plattenkondensators und den eines Interdigitalkondensators (IDC). Bei Letzterem werden die Elektroden in einer ineinandergreifenden Kammstruktur prozessiert und diese anschließend mit dem Dielektrikum überdruckt. Dieser Aufbau ist daher weniger anfällig für Kurzschlüsse, aufgrund von kleinen Löchern im Dielektrikum (*Pinholes*), als der Plattenkondensator.^[20,21] Allerdings liefert der Plattenkondensator bei gegebener Größe deutlich höhere Kapazitäten, da die ganze Fläche genutzt wird und kleinere Elektrodenabstände erzielt werden. Beim Druck der Kammelektroden hängt der minimale Abstand von der Druckauflösung ab, die beispielsweise bei modernen Tintenstrahl Druckern $10\text{--}20\ \mu\text{m}$ beträgt.^[22,23] Durch den Multilagenaufbau des Plattenkondensators können dielektrische Schichten weit unter $10\ \mu\text{m}$ erhalten werden.

Die charakteristischen Eigenschaften dielektrischer Werkstoffe sowie üblicherweise eingesetzte Dielektrika werden im Kapitel 2.2 beschrieben.

2.2 Dielektrische Werkstoffe

Materialien werden hinsichtlich ihrer elektrischen Leitfähigkeit als Leiter, Halbleiter und Nichtleiter klassifiziert. Je nach Anwendung werden für Nichtleiter die synonymischen Bezeichnungen Isolator und Dielektrikum verwendet. Nichtleiter können Flüssigkeiten, Gase und Festkörper sein, die aufgrund fest gebundener Ladungsträger lediglich eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit von $\sigma < 10^{-8}$ S/m besitzen.^[24]

Dielektrische Werkstoffe weisen beim Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes eine Polarisation auf atomarer Ebene auf, die auf vier unterschiedlichen Mechanismen beruhen kann:^[25]

- Raumladungspolarisation: Ladungsverschiebung in elektrisch leitfähigen Bereichen in einer nichtleitenden Matrix
- Orientierungspolarisation: Ausrichtung vorhandener permanenter Dipole
- Ionenpolarisation: Verschiebung der Ionen im Kristallgitter
- Elektronenpolarisation: Verschiebung von Atomkern zu Elektronenhülle

Die Zusammenhänge zwischen der Permittivität, dem Verlustfaktor und den unterschiedlichen Mechanismen sind schematisch in Abbildung 2.2 in Abhängigkeit der Frequenz f dargestellt. Die Überlagerung der verschiedenen Polarisationsmechanismen wird deutlich. Für diese Mechanismen bestehen sog. Grenzfrequenzen, ab denen der Beitrag zur Permittivität der jeweiligen Polarisation verschwindet. Im Bereich dieser Grenzfrequenzen werden jeweils starke Anstiege des Verlustfaktors (die sog. Debye Peaks) beobachtet, die auf Resonanz- und Relaxationseffekte zurückzuführen sind. Im Frequenzbereich von 100 Hz bis 100 kHz sind beispielsweise die Orientierungs-, Ionen- und Elektronenpolarisation maßgeblich für die dielektrischen Eigenschaften.

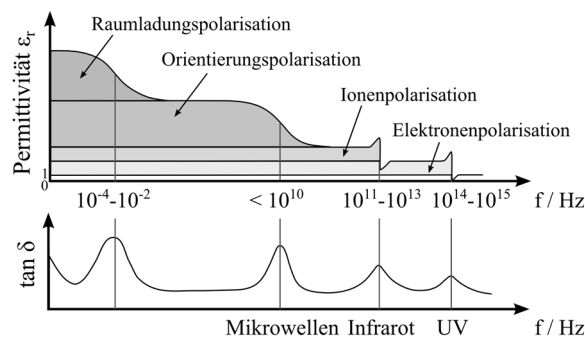


Abbildung 2.2: Frequenzabhängigkeit der Permittivität und des Verlustfaktors eines realen Dielektrikums.^[26]

Im Falle eines linearen Dielektrikums verhält sich die Polarisation P proportional zum angelegten Feld. Es gilt mit der Vakuumpermittivität ε_0 und der elektrischen Suszeptibilität χ_e :^[24]

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad (2.5)$$

Die Suszeptibilität hängt mit der relativen Permittivität ε_r eines Dielektrikums zusammen, welche bei linearen Dielektrika unabhängig von der Feldstärke ist:^[24]

$$\varepsilon_r = \chi_e + 1 \quad (2.6)$$

Bei nichtlinearen Dielektrika besteht hingegen ein Zusammenhang zwischen Feldstärke und Polarisation, sodass die relative Permittivität feldstärkenabhängig ist:^[24]

$$\varepsilon_r(E) = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\Delta P(E)}{\Delta E} + 1 \quad (2.7)$$

Reale Dielektrika zeigen im Wechselfeld, bedingt durch die Polarisierungseffekte, kein ideales Verhalten. Die stetige Umorientierung der Dipole führt zu einem Energieverlust in Form von Wärme. Die relative Permittivität eines realen Dielektrikums setzt sich daher aus einem Realteil ε_r' und einem Imaginärteil ε_r'' zusammen:^[27]

$$\varepsilon_r = \varepsilon_r' - j\varepsilon_r'' \quad (2.8)$$

Darauf basierend lässt sich der Verlustfaktor $\tan \delta$ wie folgt beschreiben:^[27]

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} \quad (2.9)$$

Sowohl der Verlustfaktor als auch die relative Permittivität eines realen dielektrischen Materials sind frequenzabhängig und ergeben sich aus den verschiedenen, sich überlagernden Polarisationsmechanismen. Die Materialklasse mit den höchsten Werten für die Permittivität sind Keramiken, die im Folgenden näher beschrieben werden.

2.2.1 Keramiken

Keramische Dielektrika und die daraus resultierenden Kondensatoren werden anhand ihrer Permittivität in zwei Kategorien unterteilt. Die sogenannten Klasse 1 Dielektrika, wie beispielsweise Al_2O_3 , TiO_2 und SiO_2 , besitzen mit $\epsilon_r < 200$ eine relativ geringe, dafür feldstärkenunabhängige Permittivität.^[27] Demgegenüber stehen die feldstärkenabhängigen Klasse 2 Dielektrika auf Basis ferroelektrischer Keramiken mit Permittivitäten bis über 10000.^[24]

Ferroelektrische Keramiken stellen eine Untergruppe der Dielektrika dar. Sie besitzen permanente Dipole und somit auch nach Wegnahme eines äußeren Feldes eine permanente Polarisation.^[27] Technisch relevante, ferroelektrische Keramiken besitzen eine Perowskitstruktur der allgemeinen Formel $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$. Zu den bekanntesten Vertretern gehören Bariumtitanat BaTiO_3 (BT) und Strontiumtitanat SrTiO_3 (ST) sowie die Mischkristallsysteme Barium-Strontium-Titanat $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (BST) und Barium-Zirkonat-Titanat $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (BZT).^[28,29] Ein Merkmal dieser Materialien ist der charakteristische Strukturübergang zwischen der ferroelektrischen und der paraelektrischen Phase. Bei einer materialspezifischen Temperatur, der Curie-Temperatur T_C , findet ein Übergang der tetragonalen in eine kubische Kristallstruktur statt. Es wird ein Maximum der Permittivität beobachtet, wie in Abbildung 2.3 (links) dargestellt. Der Temperaturbereich kurz oberhalb der Curie-Temperatur ist daher technisch besonders vielversprechend. Dort wird ein hoher Wert für die Permittivität erhalten in Kombination mit einem niedrigen Verlust, aufgrund des hysteresefreien Polarisationsverlaufs.^[27] Dies macht Mischkristallsysteme besonders interessant, da die Wahl der Zusammensetzung eine gezielte Einstellung der Curie-Temperatur ermöglicht. Abbildung 2.3 (rechts) zeigt den Verlauf der Permittivität für verschiedene BST-Zusammensetzungen.^[30] Die Curie-Temperatur kann zwischen den Werten der reinen Stoffe T_C (BT) = 120 °C und T_C (ST) = -163 °C eingestellt werden.^[31,32] In der vorliegenden Arbeit wird BST mit der Zusammensetzung $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ mit einer Curie-Temperatur von $T_C = -2$ °C verwendet.

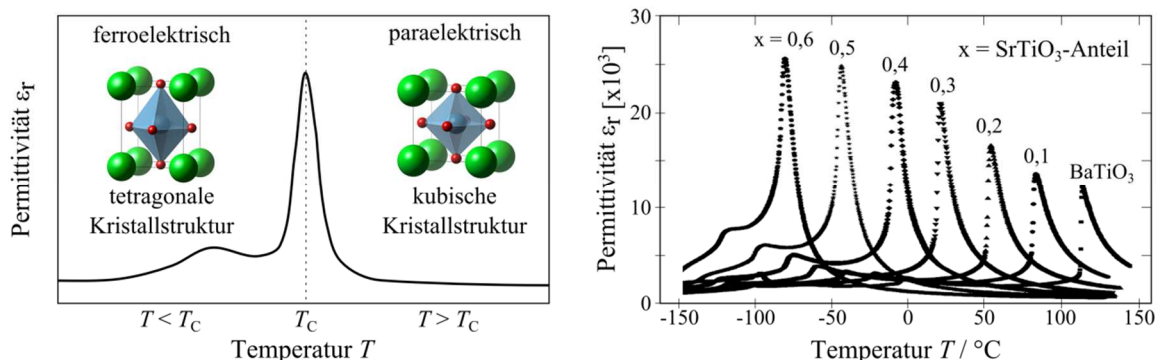


Abbildung 2.3: Schematischer Verlauf der Permittivität von BST (links)^[30,33]; Verlauf der Permittivität in Abhängigkeit des Sr-Anteils (rechts).^[30]

2.2.2 Polymere

Polymere als dielektrische Materialien sind in elektrischen Systemen weit verbreitet. So werden sie beispielsweise als Isolatoren^[34], Transistoren^[35,36] und zur Energiegewinnung in Photovoltaikkomponenten^[37,38] eingesetzt. Darüber hinaus sind sie in kapazitiven Energiespeichern weit verbreitet.^[39–41]

Generell besitzen Polymere eine hohe Durchschlagsfestigkeit und können über einen Selbstheilungsmechanismus verfügen.^[42,43] Allerdings besitzen Polymere, vor allem im Vergleich zu keramischen und ferroelektrischen Dielektrika, eine sehr geringe Permittivität und somit eine vergleichsweise geringe Energiedichte.^[44] Für die meisten großtechnischen Polymere liegen die Werte für ϵ_r im Bereich von 2–5, wie beispielsweise PP (2,2), PVC (3), PMMA (3), PET (3,5), Nylon (3,2–5) oder Butylkautschuk (2,35).^[45–47] Polymere mit einer höheren Permittivität sind daher von großem Interesse und häufig Gegenstand der Forschung. Eine vielversprechende Gruppe bilden hierbei Fluorelastomere wie Polyvinylidenfluorid (PVDF) und seine Copolymere, die auch als ferroelektrische Polymere bezeichnet werden und eine Permittivität im Bereich von $\epsilon_r = 10–15$ besitzen können.^[48–51] Diese weisen jedoch einen höheren dielektrischen Verlust auf als kommerziell eingesetzte Materialien wie PP.^[52]

Eine Methode zur Erhöhung der Permittivität von Polymeren ist das gezielte Einbringen funktioneller Gruppen, beispielsweise mittels Harnstoff oder Thioharnstoff, die die höchsten Dipolmomente organischer Moleküle besitzen.^[53] Eine andere Methode ist die Herstellung nanokompositer Werkstoffe, die in Kapitel 2.2.3 besprochen wird.

2.2.3 Organisch/Anorganische Komposite

Der Begriff Komposit bzw. Verbundwerkstoff beschreibt einen Werkstoff, der aus verschiedenen Phasen oder Materialien besteht, die sich in ihren physikalischen Eigenschaften unterscheiden.^[54] Die bedeutendste Kategorie der Komposite bilden die Polymer-Matrix-Komposite, die aus einem Füllwerkstoff und einer polymeren Matrix aufgebaut sind.^[55,56] Durch die Wahl des Füllers können die physikalischen Eigenschaften des Komposits vielfältig verändert werden. So können beispielsweise die mechanische Stabilität^[57,58], die elektrische Leitfähigkeit^[59,60] oder die dielektrischen Eigenschaften^[61,62] der Komposite beeinflusst werden.

Die Optimierung der dielektrischen Eigenschaften polymerbasierter Komposite ist von großem technischem Interesse und daher ein umfangreiches Forschungsgebiet. Idealerweise sollen die Permittivität und die Stabilität erhöht und der Verlustfaktor reduziert werden. Hierfür wurden verschiedenste Füllmaterialien, wie Metalle^[63,64], Keramiken^[62,65] oder organische Stoffe^[66,67], untersucht. Der verbreitetste und vielversprechendste Ansatz ist aber die Kombination aus Polymermatrix und keramischen, ferroelektrischen Dielektrika. Die niedrige Permittivität der

Polymere wird mit der sehr hohen Permittivität keramischer Dielektrika kombiniert.^[68] Gleichzeitig erhält man Zugang zu den in der Regel flexibleren und einfacheren Verarbeitungsverfahren für Polymere und der Hochtemperaturschritt entfällt, der für keramische Bauteile benötigt wird.

Bei der Herstellung der Polymer/Keramik-Komposite ist eine homogene Verteilung der keramischen Partikel in der Polymermatrix essentiell für die Eigenschaften des Komposits. Gängige Herstellungsverfahren basieren daher auf der Dispergierung der keramischen Partikel im Polymer. Diese kann durch einfaches Mischen der Feststoffkomponenten mit anschließendem Heißpressen,^[69] durch Mischen in der Schmelze und Abkühlung,^[70] oder durch Mischen in Lösung mit anschließender Trocknung erzielt werden. Letzteres bietet die größte Flexibilität in Bezug auf den Formgebungsprozess und ist vor allem für funktionelle Schichten geeignet.^[71–73] Ein weiteres, stark verbreitetes Herstellungsverfahren ist das Einmischen der Keramikpartikel in ein reaktives Epoxidharz oder eine Monomer-Lösung, die erst nach der Formgebung zum endgültigen Polymer ausgehärtet werden.^[74,75] Allerdings ist die feine Dispergierung, speziell keramischer Nanopartikel, oftmals nur schwer zu erreichen, weshalb in den letzten Jahren die Herstellung und Verwendung sogenannter *Core-Shell* Komposite großes Interesse erfährt. Hierbei werden synthetisierte Polymere chemisch mit der Partikeloberfläche verbunden (*grafting to*) oder durch Reaktion von Monomeren auf der Partikeloberfläche gebildet (*grafting from*).^[76–78] Auf diese Weise entfällt die nötige Mischung, so dass eine homogene Zusammensetzung des Komposits erzielt wird.

In der Literatur werden die dielektrischen Eigenschaften verschiedener Polymer/Keramik-Komposite berichtet.^[62,65] Während häufig Bariumtitanat und vergleichbare Keramiken als Füllstoff dienen, variiert die untersuchte Polymermatrix sehr stark. Ein Vergleich der unterschiedlichen Ergebnisse ist allerdings schwierig, da zu viele Parameter (z. B. die Partikelgröße der Keramik, das Herstellungsverfahren und die Wechselwirkungen zwischen Partikel und Matrix) variieren. Sie haben gleichzeitig jedoch hohen Einfluss auf die Eigenschaften.^[79,80] Zur Veranschaulichung sind in Tabelle 2.1 die Ergebnisse verschiedener BT bzw. BST/PMMA- Komposite aus der Literatur dargestellt. Es werden Werte für ϵ_r im Bereich 10–30 berichtet bei keramischen Füllgraden von 20–60 Vol.-%. Insgesamt erzielen nur wenige Autoren eine Permittivität größer als ~ 60 für zweikomponentige Polymer/Keramik-Komposite mit typischen Polymeren, wie Polyimiden oder Acrylaten.^[65] Höhere Werte bis zu $\epsilon_r \approx 100$ wurden hauptsächlich für Komposite auf Basis von PVDF oder seinen Copolymeren, z. B. P(VDF-TrFE), erhalten.^[69,73]

Tabelle 2.1: Vergleich der Permittivität verschiedener Komposite mit PMMA-Matrix aus der Literatur.

Matrix	Füller	d_{50} [nm]	Verfahren	Füller [Vol.-%]	Frequenz	ϵ_r	Quelle
PMMA	BST	800	Heißpressen	50	10 kHz	15	Wang ^[81]
PMMA	BT	100	Core-Shell	30	10 kHz	11	Hayashida ^[82]
PMMA	BT	100	Core-Shell	51	10 kHz	23	Xie ^[83]
PMMA	BT	50	Lösungen [†]	60	10 kHz	25	Kim ^[84]
PMMA	BT	80	Heißpressen	40	1 MHz	14	Lim ^[85]
PMMA	BT	50	Core-Shell	22	-	10	Paniagua ^[86]
PMMA	BT	870	Lösungen [†]	45	1 MHz	27	Goyal ^[87]
PMMA	BT	< 2000	Core-Shell	48	1 kHz	29	Brandt ^[88]

[†] „Lösungen“ beschreibt hier das Mischen einer Polymerlösung mit einer keramischen Dispersion, anschließender Formgebung und Trocknung.

Wie in Tabelle 2.1 dargestellt, werden dielektrische Polymer/Keramik-Komposite mittels unterschiedlicher Verfahren verarbeitet. Auch klassische Druckverfahren, wie der Siebdruck, können und werden für die Herstellung von Kompositschichten eingesetzt.^[71,75,89–91] Lediglich im Bereich der digitalen Druckverfahren, speziell im Tintenstrahldruck, wird bisher kaum von der gezielten Herstellung gedruckter dielektrischer Kompositschichten berichtet. Es werden zwar häufig keramische Tinten mit organischen Zusätzen beschrieben, hierbei steht aber vor allem die Untersuchung der Trocknung im Fokus.^[9,71,92–94] Zudem zielen solche Ansätze in erster Linie darauf ab, geringe organische Anteile zu verwenden, um eine anschließende Sinterung zu keramischen Schichten zu ermöglichen.^[95]

Lim et al. berichten die Herstellung von BT-Epoxidharz-Schichten mittels Tintenstrahldruck, verarbeiten jedoch zuerst eine BT-Dispersion und infiltrieren diese anschließend, was technisch wenig vorteilhaft ist.^[5,96] Kang et al. schildern den Druck einer Polymertinte, zu der 20 Gew.-% BT beigemischt wurden.^[6] Hierbei fehlen jedoch jegliche Angaben zur Kompositzusammensetzung, zum Druck- und Trocknungsverhalten und zur Strukturqualität, womit sich die eine Einordnung der Arbeit schwierig gestaltet. Am ausführlichsten untersuchen Haghzadeh et al. gedruckte BST/Polymer- Komposite.^[97–99] Allerdings wird ein Microplotter für den Druck der Komposittinte eingesetzt. Dieser unterscheidet sich von einem Tintenstrahldrucker, da nicht positionsgenau einzelne Tropfen, sondern ein kontinuierlicher Film aufgebracht wird. Haghzadeh et al. berichten daher auch nur die Fertigung von Interdigitalkondensatoren, da die gezeigten Schichtstrukturen nicht für Multilagenbauteile geeignet sind. Die Verarbeitung von Kompositen im Tintenstrahldruck stellt somit ein noch weitestgehend unangetastetes Gebiet dar.

2.2.4 Modelle zur Beschreibung der Permittivität von Kompositen

In der Literatur findet sich eine Vielzahl theoretischer Modelle für die Berechnung und Vorhersage der dielektrischen Eigenschaften von Systemen, die aus zwei Stoffen mit stark unterschiedlicher Permittivität bestehen. Im Folgenden wird auf Grundlage der Zielsetzung der Arbeit von Polymer/Keramik-Kompositen gesprochen, bei denen die Polymerkomponente stets die Matrix darstellt. Basierend auf den zehn verschiedenen Möglichkeiten der Konnektivität von Kompositen nach Newnham^[100], werden für theoretische Berechnungen in aller Regel die Typen 1-3 (Säulenmodell), 2-2 (Schichtmodell) oder 0-3 (Kugelmodell) verwendet. In Abbildung 2.4 sind die drei Modelle schematisch dargestellt.

Das Säulenmodell und das Schichtmodell stellen für eine theoretische Berechnung die einfachsten Varianten dar, da die Permittivität analog zu einer Parallel- bzw. Reihenschaltung von Kondensatoren beschrieben werden kann. Unter Verwendung der Permittivität der Keramik ε_c und deren Volumenanteil φ_c bzw. der entsprechenden Größen des Polymers ε_p und φ_p gilt für die effektive Permittivität ε_{eff} des Säulenmodells Gleichung 2.10 und für das Schichtmodell Gleichung 2.11.^[101]

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varphi_c \varepsilon_c + \varphi_p \varepsilon_p \quad (2.10)$$

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \frac{\varepsilon_c \varepsilon_p}{\varepsilon_c - \varphi_c \varepsilon_c + \varphi_p \varepsilon_p} \quad (2.11)$$

Allerdings beschreiben beide Ansätze idealisierte Grenzfälle und sind für die Beschreibung realer Komposite, besonders unter Berücksichtigung der Herstellung mittels Druckprozess, nur bedingt geeignet. In solchen realen Systemen liegen die keramischen Partikel in aller Regel zufällig verteilt in der Polymermatrix vor. Dies entspricht einer 0-3 Konnektivität. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden vier unterschiedliche Modelle für die Abschätzung der Permittivität mit den experimentellen Werten verglichen und auf ihre Eignung hin untersucht.

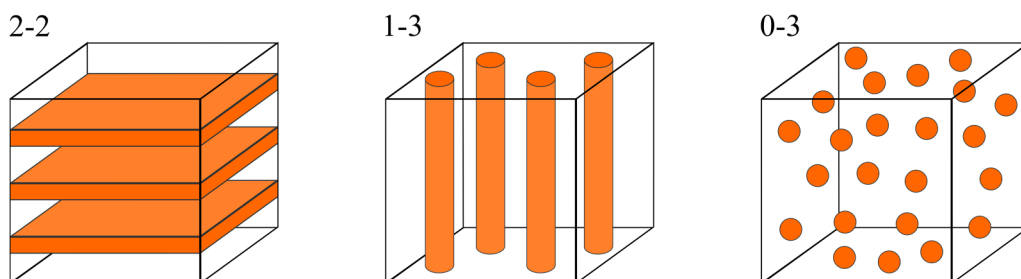


Abbildung 2.4: Klassifizierungen von Kompositen bestehend aus Füllstoff (orange) und Matrix (weiß) nach Newnham.^[100]

Das Modell nach Lichtenecker beruht auf der Vorstellung einer Parallelschaltung und gewichtet die Permittivitäten der einzelnen Komponenten logarithmisch (Gleichung 2.12).^[102] Obwohl es auf der 1-3 Konnektivität beruht, hat es vielfach seine Anwendbarkeit gezeigt und wird daher häufig in der Literatur genannt.^[103,104]

$$\log \varepsilon_{\text{eff}} = \varphi_p \log \varepsilon_p + \varphi_c \log \varepsilon_c \quad (2.12)$$

Jayasundere und Smith entwickelten ein Modell für binäre piezoelektrische Komposite durch Modifikation der Kerner Gleichung. Sie gehen von einem signifikanten Unterschied der Permittivitäten der Partikel und der Matrix aus und beziehen daher Wechselwirkungen zwischen benachbarten Partikeln in die Berechnung mit ein.^[105]

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \frac{\varphi_p \varepsilon_p + \varphi_c \varepsilon_c \left[\frac{3\varepsilon_p}{\varepsilon_c + 2\varepsilon_p} \right] \left[1 + \frac{3\varphi_c(\varepsilon_c - \varepsilon_p)}{\varepsilon_c + 2\varepsilon_p} \right]}{\varphi_p + \varphi_c \left[\frac{3\varepsilon_p}{\varepsilon_c + 2\varepsilon_p} \right] \left[1 + \frac{3\varphi_c(\varepsilon_c - \varepsilon_p)}{\varepsilon_c + 2\varepsilon_p} \right]} \quad (2.13)$$

Basierend auf der Theorie der „Effektiven Mediumnäherung“ nach Bruggeman,^[106] die bereits zuverlässige Berechnungen ermöglicht,^[80,107] entwickelte Sherman ein weiteres Modell. Hierbei schließt er die vollständige Mischbarkeit einer ferro- und einer dielektrischen Phase ein.^[108]

$$\varepsilon_{\text{eff}}(\varphi_p) = \frac{1}{4} \left[\varepsilon_p + 3\varphi_p \varepsilon_p + 2\varepsilon_c - 3\varphi_p \varepsilon_c + \sqrt{8\varepsilon_p \varepsilon_c + (-\varepsilon_p + 3\varphi_p \varepsilon_p + 2\varepsilon_c - 3\varphi_p \varepsilon_c)^2} \right] \quad (2.14)$$

Ein weiteres Modell, welches auf den Überlegungen von Bruggeman beruht, lieferte Looyenga. Durch den Wegfall der Partikelform und möglicher Wechselwirkungen erhält er eine simple Formel, die für homogene Mischungen geeignet ist. Form und Permittivität der Partikel sind hierbei nicht exakt definiert.^[109]

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \left[\left(\frac{1}{\varepsilon_c} - \frac{1}{\varepsilon_p} \right) \varphi_c + \frac{1}{\varepsilon_p} \right]^3 \quad (2.15)$$

Es wird deutlich, dass die vorgestellten Modelle bei gleichen Werten für ε_p , φ_p , ε_c und φ_c stark unterschiedliche theoretische Permittivitäten ergeben, obwohl alle auf dem Kugelmodell basieren. Um eine möglichst gute Vorhersagbarkeit von ε_{eff} im Falle der gedruckten Komposite zu erhalten ist daher ein Abgleich mit experimentellen Daten zwingend notwendig und Bestandteil dieser Arbeit.

2.3 Tintenstrahldruck

In den letzten zwei Jahrzehnten haben sich der Bedarf und das Interesse an flexiblen und kostengünstigen Herstellungsverfahren für funktionelle Strukturen rasant entwickelt. Dies liegt vor allem an den Themen additive Fertigung und druckbare Elektronik, denen eine sehr große Bedeutung für zukünftige Entwicklungen und Produkte zugesprochen wird.^[110]

Das moderne Verständnis gedruckter Elektronik beinhaltet Leiter, Halbleiter und Isolatoren und wurde Ende der 1990er Jahre durch die ersten erfolgreich gedruckten elektronischen Bauteile mittels Digitaldruck begründet.^[111–113] Digitale Druckverfahren, die zuvor hauptsächlich im Büro- und Grafikbereich verwendet wurden, haben sich seitdem als vielfältige Forschungsgebiete und treibende Kräfte der gedruckten Elektronik etabliert. Dies liegt insbesondere an der Tatsache, dass sie im Vergleich zu konventionellen Verfahren, wie dem Siebdruck, masken- und berührunglos arbeiten. Sie bieten daher eine wesentlich höhere Flexibilität, sowie die Möglichkeit einer kosten- und ressourceneffizienteren Produktion.^[22,114] Als vielversprechendes Verfahren im Hinblick auf die Herstellung funktioneller 2D-Schichten konnte sich der Tintenstrahldruck (engl. *Inkjet Printing*) etablieren. Besonders im Bereich gedruckter Elektronik erlaubt der Tintenstrahldruck die Verarbeitung aller relevanten Materialklassen in Form von Keramiken, Polymeren, Metallen und Carbon Nanotubes (CNT).^[115–118]

2.3.1 Verfahren und Funktionsprinzip

Der Tintenstrahldruck wird technisch in zwei Kategorien unterteilt. Man unterscheidet den kontinuierlichen Tintenstrahldruck, bei dem ein tropfenbildender Flüssigkeitsstrahl dauerhaft ausgestoßen und nur bei Bedarf auf das Substrat gelenkt wird und den *Drop-on-Demand* (DOD) Tintenstrahldruck, bei dem die benötigten Flüssigkeitstropfen nur an der gewünschten Position erzeugt werden. Der für den Tropfenausstoß notwendige Druckimpuls kann sowohl thermisch als auch piezoelektrisch erzeugt werden.^[119] Für den funktionellen Druck hat sich allerdings der piezoelektrische DOD-Tintenstrahldruck durchgesetzt, da dieser eine höhere Präzision und Flexibilität ermöglicht. Abbildung 2.5 zeigt den schematischen Aufbau eines piezoelektrischen Druckkopfes. Dieser besteht aus einer Kapillare mit Druckdüse, dem piezoelektrischen Element und oftmals einer Heizungseinheit. Die Kapillare ist mit einem Tintengefäß verbunden und wird zu Beginn des Druckprozesses mit Flüssigkeit gefüllt. Durch Kontraktion des Piezoaktors wird in der Kapillare eine Druckwelle erzeugt und die Flüssigkeit nach außen beschleunigt. Ist die Energie des Druckimpulses hinreichend groß um Viskosität und Oberflächenspannung der Tinte zu überwinden, so kommt es an der Druckdüse zu einer Tropfenablösung.

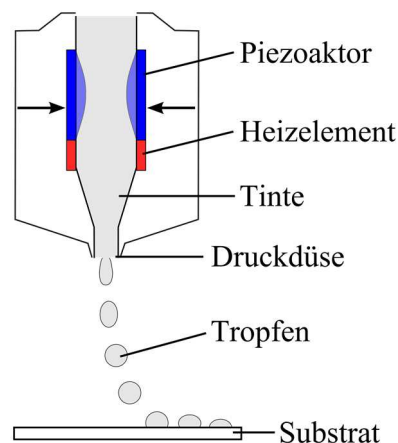


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau eines piezoelektrischen DOD-Druckkopfes.

Für einen stabilen und reproduzierbaren Druckprozess müssen die verwendeten Tinten verschiedene Rahmenbedingungen erfüllen. Diese betreffen zum einen die Tinten und deren Eigenschaften und werden zum anderen vom verwendeten Drucksystem bestimmt. Im Folgenden werden die einzelnen Anforderungskategorien, die bei der Verwendung von Keramik/Polymer-Kompositintinten auftreten, erläutert.

2.3.2 Tintenanforderungen

Damit ein Material im Tintenstrahl Druck verarbeitet werden kann, muss es in flüssiger Phase dispergiert oder gelöst als Tinte vorliegen. Dies ist der Hauptgrund für die hohe Flexibilität, stellt aber gleichzeitig auch die größte Herausforderung des Verfahrens dar. Um einen stabilen Druckprozess und homogene Schichten zu erzielen, müssen die Tinten unterschiedliche Anforderungen erfüllen. Bei der Verwendung partikelbasierter Tinten lassen sie sich in die folgenden drei Kategorien einteilen:

- a) Partikelgröße und Stabilität
- b) Fluidmechanische Eigenschaften
- c) Trocknungsverhalten

Partikelgröße und Stabilität

Die erste Anforderungskategorie an partikelbasierte Tinten umfasst die Partikelgröße und die Stabilität der Tinte. Die Anforderung an die Partikelgröße ergibt sich vor allem aus dem verwendeten Druckkopf bzw. dem Durchmesser der Druckdüse $d_{\text{Düse}}$. Er liegt für aktuelle Drucksysteme üblicherweise im Bereich zwischen 10 μm und 100 μm .

Für eine generelle Druckbarkeit müssen die Partikel in ihrer maximalen Ausdehnung kleiner als der Düsendurchmesser sein. Die exakte Bestimmung der maximalen Partikelgröße ist jedoch mit üblichen Charakterisierungsmethoden nicht für die Gesamtheit der Partikel möglich. Darüber hinaus müssen Wechselwirkungen zwischen den Partikeln sowie die Verjüngung der Kapillare, die eine Agglomeration begünstigt, berücksichtigt werden. Deshalb ist für reale Tinten ein Sicherheitsfaktor notwendig. Als Faustregel gilt: Die maximale Partikelgröße $d_{\text{Partikel,max}}$ sollte 20-fach geringer sein als der Düsendurchmesser $d_{\text{Düse}}$, idealerweise sogar bis zu 100-fach kleiner.^[115,120]

$$d_{\text{Partikel,max}} \leq 0,01 - 0,05 \cdot d_{\text{Düse}} \quad (2.16)$$

Diese Regel gilt für einzelne Partikel der Tinte, bezogen auf deren maximale Ausdehnungsrichtung, ebenso wie für eventuell vorliegende Agglomerate oder Aggregate.

Neben der Größe der verwendeten Partikel ist auch die Stabilität der partikelbasierten Tinte entscheidend für einen gleichmäßigen und reproduzierbaren Druckprozess. Hierbei gilt es besonders eine Partikelagglomeration und -sedimentation, sowohl während des Druckprozesses als auch während der Lagerung, zu vermeiden. Beides wird wiederum maßgeblich durch die Partikelgröße beeinflusst.^[121]

Partikelagglomeration führt zu einer unkontrollierten Zunahme der Partikelgröße in der Tinte und wird maßgeblich durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Partikeln hervorgerufen. Für die auftretende Kraft F_{vdw} zwischen zwei Partikeln mit Durchmesser d gilt mit der Hamaker-Konstante H_K in Abhängigkeit des Abstandes x :^[122]

$$F_{\text{vdw}} = - \frac{H_K d_{\text{Partikel}}}{24x} \quad (2.17)$$

Anhand der Formel wird deutlich, dass vor allem sehr feine Partikel zu Agglomeration neigen, weshalb hohe Scherkräfte für die Dispergierung erforderlich sind. Außerdem muss eine repulsive Kraft zur Stabilisierung der Dispersion eingebracht werden. Hierfür können zwei unterschiedliche Mechanismen genutzt werden.^[123] Zum einen kann in wässrigen Medien eine Partikelabstoßung erzielt werden, indem durch elektrostatische Aufladung der Partikel ein Doppelschichtpotential ausgenutzt wird. Zum anderen kann durch die Belegung der Partikeloberfläche mit langkettigen organischen Molekülen, sogenannten Dispergatoren, eine sterische Partikelabstoßung erreicht werden. Dadurch können sich die Partikel nur noch bis zu einem Mindestabstand x_{min} annähern. Dieser Abstand wird durch die Wahl des Dispergators bestimmt. Die Methode der sterischen Stabilisierung eignet sich sowohl für wässrige Systeme als auch für organische Lösemittel.

Neben einer Partikelagglomeration muss auch eine mögliche Sedimentation der Partikel in der Tinte verhindert werden. Dies ist entscheidend, um eine potentielle Verstopfung des Drucksystems zu verhindern und eine gleichbleibende Tintenzusammensetzung über den gesamten Druckprozess

zu erzielen. Für die Partikelsedimentation kann die stationäre Sinkgeschwindigkeit eines sphärischen Partikels nach Stokes v_{Stokes} berechnet werden. Für die Sinkgeschwindigkeit gilt mit der Dichte des Mediums ρ_{Medium} , der Dichte der Partikel ρ_{Partikel} sowie deren Durchmesser d , der Erdbeschleunigung g und der Viskosität η der Suspension folgender Zusammenhang:^[124]

$$v_{\text{Stokes}} = \frac{(\rho_{\text{Partikel}} - \rho_{\text{Medium}})gd^2}{18\eta} \quad (2.18)$$

Bei dieser Betrachtung werden Partikelwechselwirkungen vernachlässigt, weshalb sie für eine unendlich starke Verdünnung gilt. In realen dispersen Systemen nimmt die Sinkgeschwindigkeit mit zunehmendem Feststoffvolumenanteil ab. Für partikuläre Tinten, wie sie im funktionellen Tintenstrahldruck eingesetzt werden, kann v_{Stokes} für eine Abschätzung verwendet werden. Es wird hierbei deutlich, dass keramische Partikel aufgrund ihrer meist hohen Dichte zu Sedimentation neigen. Dennoch wird nicht bei jeder Dispersion eine Sedimentation der Partikel beobachtet.

Die Partikel unterliegen neben der Sedimentation auch der Brownschen Bewegung. Diese ungerichtete, zufällige Bewegung der Partikel wird durch den ständigen Zusammenstoß mit umgebenden Flüssigkeitsmolekülen der Dispersion hervorgerufen. Die Intensität der Brownschen Bewegung ist maßgeblich vom Diffusionskoeffizienten D eines Partikels in einem bestimmten Lösemittel abhängig. Mit der Viskosität η der Suspension, dem Partikeldurchmesser d , der absoluten Temperatur T und der Boltzmann-Konstanten k_B gilt für D die Stokes-Einstein-Gleichung:^[125]

$$D = \frac{k_B T}{3\eta\pi d} \quad (2.19)$$

Der Diffusionskoeffizient der Partikel ist also stark von deren Durchmesser abhängig. Dies hat zur Folge, dass für sehr kleine Partikel die Brownsche Bewegung gegenüber der statischen Sinkgeschwindigkeit dominiert und praktisch keine Sedimentation beobachtet wird.

Für eine mathematische Beschreibung kann das Verhältnis der Sedimentation zur Brownschen Bewegung herangezogen werden, das über die dimensionslose Péclet-Zahl Pe definiert ist:^[125]

$$Pe = \frac{dv_{\text{Stokes}}}{2D} = \frac{\pi(\rho_{\text{Partikel}} - \rho_{\text{Medium}})gd^4}{12k_B T} \quad (2.20)$$

Die Péclet-Zahl liefert eine verlässliche Möglichkeit die Stabilität einer partikulären Tinte zu bestimmen. Für Werte von $Pe \gg 1$ überwiegt die Sedimentation, für Werte $\ll 1$ die diffuse Bewegung der Partikel.^[125]

Fluidmechanische Eigenschaften

Neben der Partikelgröße und der Vermeidung von Agglomeration und Sedimentation müssen die Tinteneigenschaften die fluidmechanischen Anforderungen für eine stabile Tropfenablösung

erfüllen. Die Tropfenbildung wird von einer Vielzahl wirkender Kräfte beeinflusst. Für eine hinreichende Beschreibung des Prozesses ist es jedoch ausreichend, die auftretenden Zähigkeits-, Trägheits- und Oberflächenkräfte zu berücksichtigen. Das Zusammenspiel dieser Kräfte ist entscheidend dafür, ob und wie sich ein Tropfen an der Druckdüse bildet. Für eine mathematische Beschreibung der fluidmechanischen Tinteneigenschaften werden verschiedene dimensionslose Kennzahlen der Strömungsmechanik verwendet.^[124,126]

Die Reynolds-Zahl Re ist als Verhältnis von Trägheits- zu Zähigkeitskraft definiert und wird verwendet, um den Übergang einer Strömung von laminar zu turbulent zu beschreiben.^[126] Mit der Dichte ρ , der Geschwindigkeit v , einer charakteristischen Länge a_1 und der Viskosität η gilt:

$$Re = \frac{v\rho a_1}{\eta} \quad (2.21)$$

Für den Strömungsfall der Tinte im Druckkopf kann eine Rohströmung angenommen werden, weshalb für die charakteristische Länge a_1 der Düsendurchmesser $d_{\text{Düse}}$ verwendet wird. Eine stabile Tropfenbildung wird nur bei einem laminaren Strömungsverhalten erzielt. Weitere fluidmechanische Limitierungen führen dazu, dass im Tintenstrahldruck üblicherweise Werte für $Re < 200$ auftreten. Aus diesem Grund kann allgemein eine laminare Strömung im Druckkopf angenommen werden, da der Übergang von laminar zu turbulent erst im Bereich um $Re = 2300$ stattfindet.^[126]

Eine weitere Kennzahl ist die Weber-Zahl We , die als Verhältnis von Trägheits- zu Oberflächenkraft definiert ist.^[124] Mit der Oberflächenspannung σ der Tinte und einer charakteristischen Länge a_2 gilt:

$$We = \frac{v^2 \rho a_2}{\sigma} \quad (2.22)$$

Die Weber-Zahl ist ein Maß für die Tropfenverformung und dient dazu, das Zerstäubungsverhalten der Tinte an der Druckdüse zu beschreiben. Für die charakteristische Länge a_2 wird daher ebenfalls der Düsendurchmesser $d_{\text{Düse}}$ eingesetzt.

Sowohl die Reynolds- als auch die Weber-Zahl verwenden die Tropfengeschwindigkeit v , die in der Praxis häufig unbekannt ist. Für die Beschreibung der Tropfenbildung wird daher eine weitere Kennzahl, die Ohnesorge-Zahl Oh , verwendet. Diese erlaubt die Beschreibung der Tropfenbildung, da sie unabhängig von der Geschwindigkeit v berechnet wird. Sie ermöglicht zudem eine zuverlässige Vorhersage der Druckbarkeit einer Tinte. Die Ohnesorge-Zahl ist als Verhältnis von Reibungskraft zu Trägheits- und Oberflächenkraft definiert. Da im Tintenstrahldruck $a_1 = a_2 = d_{\text{Düse}}$ gilt, kann die Ohnesorge-Zahl wie folgt berechnet werden:

$$Oh = \frac{\sqrt{We}}{Re} = \frac{\eta}{\sqrt{\sigma \rho d_{\text{Düse}}}} \quad (2.23)$$

Die Ohnesorge-Zahl erlaubt eine Unterscheidung der zu beobachtenden Zustände „keine Tropfenbildung“, „stabile Tropfenbildung“ und „Satellitentropfen“. Dabei wird deutlich, dass besonders die Viskosität der verwendeten Tinte einen großen Einfluss auf das Tropfenbildungsverhalten hat. Für eine stabile Tropfenbildung wird in der Literatur ein Wert von $0,1 < Oh < 1$ empfohlen.^[127,128]

In Abbildung 2.6 sind die Zusammenhänge der beschriebenen Kennzahlen und das resultierende Parameterfenster für eine stabile Tropfenbildung dargestellt. Es können neben der stabilen Tropfenbildung vier weitere Bereiche definiert werden. Im Bereich $We < 4$ ist die kinetische Energie zur Überwindung der Oberflächenkraft zu gering und es findet keine Tropfenbildung statt. Ist die kinetische Energie des Tropfens zu groß, im Bereich $We^{0,5}Re^{0,25} > 50$, so kommt es beim Auftreffen des Tropfens auf dem Substrat zu einem unkontrollierten Spritzen der Tinte. Ein Zerstäuben der Tinte an der Druckdüse tritt ab $Oh < 0,1$ auf, wohingegen ab $Oh > 1$ keine Tropfenablösung mehr erreicht wird.^[129] Es ist zu beachten, dass diese Bereiche keine festgelegten Grenzen, sondern die diffusen Übergänge der Tropfenbildungszustände darstellen, die darüber hinaus mit dem verwendeten Druckkopf leicht abweichen können.

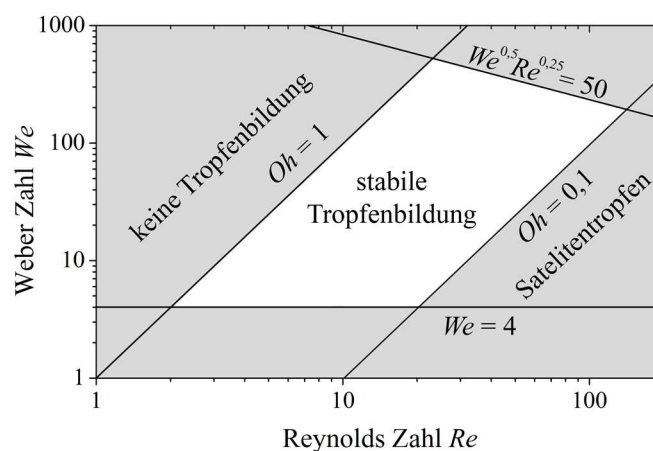


Abbildung 2.6: Parameterfenster der fluidmechanischen Eigenschaften für eine stabile Tropfenbildung im Tintenstrahldruck nach Derby et al..^[115]

Trocknungsverhalten

Durch das Erfüllen der ersten beiden Anforderungskategorien wird in der Regel ein stabiler und reproduzierbarer Druckprozess der partikulären Tinten gewährleistet. Allerdings lässt dies noch keine Aussagen zur Druckqualität zu. Das Ziel des funktionellen Tintenstrahldrucks ist es, klar definierte, homogene Strukturen und Schichten mit einheitlicher Dicke herzustellen. Der hierfür

entscheidende Schritt findet erst nach der Deposition in Form der Trocknung statt. Die dritte Anforderungskategorie bezieht sich daher auf das Trocknungsverhalten der verwendeten Tinten.

Betrachtet man die gängige Literatur zum Tintenstrahldruck und dem Trocknungsverhalten unterschiedlichster Tinten, so wird deutlich, dass eine homogene Trocknung in den meisten Fällen eine große Herausforderung darstellt. Dies liegt zum einen an der Vielzahl der Einflussfaktoren, wie beispielsweise der Tintenzusammensetzung oder der Trocknungstemperatur und zum anderen an verschiedenen Trocknungseffekten. So ist das Trocknungsverhalten partikulärer Tinten oftmals durch den sogenannten *coffee stain effect* geprägt.^[7] Dieses Phänomen, bei dem sich während der Trocknung eine inhomogene, ringförmige Struktur ausbildet, tritt bei partikulären Tinten aber auch beispielsweise bei Polymerlösungen auf und wurde erstmals von Deegan et al. im Detail beschrieben.^[130–132] Deegan ermittelte folgende drei Voraussetzungen für das Auftreten des *coffee stain effects* bei der Trocknung, die bei der Verwendung partikulärer Tinten in der Regel alle erfüllt sind:^[133]

- die Trocknung erfolgt durch Verdampfung des Lösemittels,
- der Kontaktwinkel θ auf dem Substrat ist $> 0^\circ$,
- die Kontaktlinie zwischen Substrat und Tinte wird festgehalten.

In Abbildung 2.7 ist der schematische Ablauf der Trocknung mit auftretendem *coffee stain effect* dargestellt. Durch die festgehaltene Kontaktlinie und das schnellere Verdampfen des Lösemittels im Randbereich bildet sich ein Ausgleichsstrom von der Mitte zum Rand hin. Durch diesen werden Partikel, aber auch gelöste Bestandteile in der Tinte, verstärkt an den Rand transportiert. Dies hat eine ringförmige Struktur zur Folge, bei der in der Strukturmitte je nach Stärke des Effekts nahezu kein Feststoff vorhanden ist.

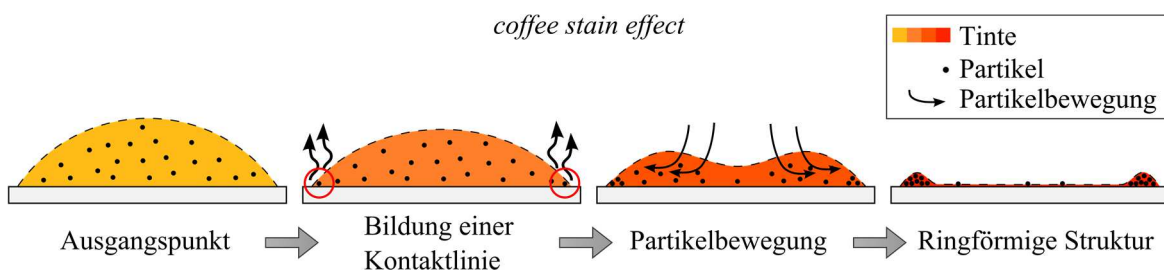


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des Trocknungsverlaufs beim Auftreten des *coffee stain effects*.

Da für die Herstellung funktioneller, gedruckter Schichten eine homogene Schichtdicke und gleichmäßige Topographie von großer Wichtigkeit sind, wird in der Regel eine gezielte Tintenoptimierung notwendig, um auftretende negative Trocknungseffekte zu vermeiden. Durch das wachsende Interesse, den Tintenstrahldruck für die Verarbeitung funktioneller Materialien

einzusetzen, konnten unterschiedliche Ansätze zur Vermeidung des *coffee stain effects* entwickelt werden. Hierfür wird häufig versucht, eine oder mehrere der drei oben genannten Bedingungen außer Kraft zu setzen. Eine Auswahl der in der Literatur beschriebenen Lösungsansätze zur Vermeidung des *coffee stain effects* ist schematisch in Abbildung 2.8 dargestellt.

Der Ansatz der Phasenumwandlung vermeidet ein Verdampfen des Lösemittels, indem das Medium selbst Teil der gedruckten Struktur wird. Dies wird beispielsweise durch wachsbasierte Tinten erreicht, die auf ein gekühltes Substrat gedruckt werden und dort erstarren.^[9,134] Da hierbei das ganze Volumen der gedruckten Tinte genutzt wird, eignet sich dieser Ansatz eher für 3D-Druck-Anwendungen als für die Herstellung dünner, funktioneller Schichten.

Bereits Deegan et al. konnten mit dem Ansatz der losen Kontaktlinie eine weitere Möglichkeit zur Vermeidung des *coffee stain effects* zeigen. Die Verwendung eines sehr glatten Substrats verhindert das Festhalten der Kontaktlinie und führt daher zu einer Kontraktion während der Trocknung.^[133] Dieser Effekt kann auch durch Elektrobenetzung (*electrowetting*), dem Anlegen eines Wechselfelds zwischen Tropfen und Substrat, erreicht werden.^[135] Der Ansatz einer losen Kontaktlinie hat jedoch den Nachteil, dass tendenziell bogenförmige Strukturen erhalten werden. Des Weiteren wird die lose Kontaktlinie nur beim Druck auf das Substrat und nicht beim Druck auf zuvor prozessierte Schichten erhalten. Daher ist der Ansatz für die Herstellung mehrlagiger Komponenten nicht geeignet.

Der in der Literatur meist diskutierte Lösungsansatz für den *coffee stain effect* ist die Ausnutzung des Marangoni-Effekts.^[136] Hierbei bildet sich durch einen Gradienten der Oberflächenspannung zweier Lösemittel ein Konvektionsstrom vom Tropfenrand zur Mitte aus. Eine Vielzahl an Autoren konnte diese Methode erfolgreich einsetzen, um homogene Strukturen zu erhalten.^[114,137,138] Hierzu werden mindestens zwei Lösemittel gemischt, die sich in ihrem

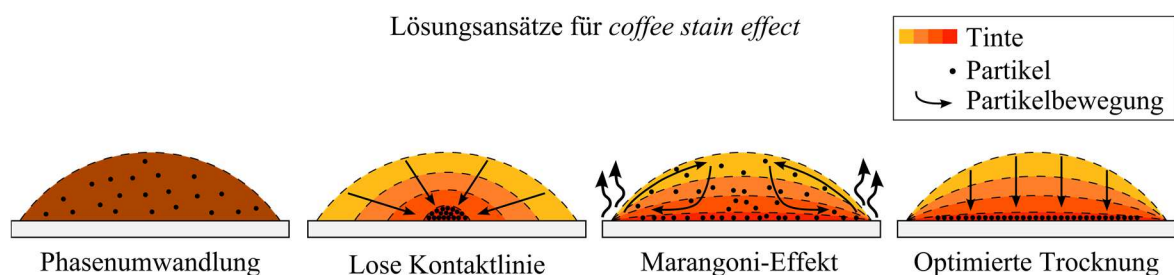


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung verschiedener Lösungsansätze zur Vermeidung des *coffee stain effects* im Tintenstrahldruck.

Dampfdruck und der Oberflächenspannung unterscheiden. Für den gewünschten Effekt ist entscheidend, dass das Lösemittel mit dem höheren Dampfdruck auch eine größere Oberflächenspannung besitzt. Da die Trocknung am Rand der Struktur schneller verläuft, verschiebt

sich dort das Mischungsverhältnis beider Lösemittel und es entsteht ein Oberflächenspannungsgradient.^[139] In der Folge bildet sich eine Strömung zur Mitte hin aus, die im Idealfall den *coffee stain effect* ausgleicht. Durch Nutzung des Marangoni-Effekts können nachweislich homogene Schichten erhalten werden, allerdings setzt diese Methode ein detailliertes Verständnis des Trocknungsverhaltens der Lösemittel voraus und erfordert eine exakt abgestimmte Tintenzusammensetzung. Zudem müssen zwei Lösemittel, welche die Anforderung für den Marangoni-Effekt erfüllen und gleichzeitig auch mit den restlichen Tintenbestandteilen kompatibel sind, gefunden werden.

Der Ansatz einer „optimierten Trocknung“ umfasst verschiedenste, in der Literatur beschriebene Möglichkeiten zur Verhinderung des *coffee stain effects*. So berichten verschiedene Autoren eine homogene Trocknung durch ein optimiertes Zusammenspiel aus Trocknungstemperatur, Tintenzusammensetzung und Substrat.^[140,141] Soltman et al. erzielen gleichmäßige Polymerschichten nur durch Anpassung der Substrattemperatur.^[142] Yunker et al. demonstrieren die Vermeidung des *coffee stain effects* durch Verwendung ellipsenförmiger Keramikpartikel.^[143] Andere Ansätze versuchen die Partikelströmung an den Strukturrand zu unterdrücken. Talbot et al. nutzen hierzu eine Sol-Gel Umwandlung der Tinte, wodurch einzelne Partikel immobilisiert werden.^[144] Friederich et al. konnten zeigen, dass eine keramische Tinte durch Zugabe eines leicht flüchtigen Lösemittels und eines Rheologieadditivs hinsichtlich ihres Trocknungsverhaltens optimiert werden kann, indem eine starke Viskositätserhöhung bei der Trocknung einsetzt.^[10] Als Alternative zur Vermeidung des *coffee stain effects* machen sich Graddage et al. diesen zu Nutze für die Herstellung sehr dünner Schichten.^[145]

Die Vielzahl verschiedenster Ansätze zur Erzielung homogener, gedruckter Schichten macht deutlich, dass es keine allgemein anwendbaren Lösungen für das Trocknungsverhalten gibt. In der Regel ist eine detaillierte und gezielte Tintenentwicklung für das jeweilige System notwendig. Die generelle Druckbarkeit muss durch die beiden ersten Anforderungskategorien erfüllt und gleichzeitig ein homogenes Trocknungsverhalten erzielt werden. Die daraus resultierende ideale Tintenzusammensetzung lässt in Folge dessen selten größere Änderungen zu, was die Flexibilität wiederum stark einschränkt. In Hinblick auf die Entwicklung neuer Tinten ist es daher besonders interessant, Systeme zu finden, die bei der Trocknungstemperatur, dem verwendeten Substrat und vor allem der Tintenzusammensetzung eine hohe Vielseitigkeit und Flexibilität bieten.

3 Experimentelles Vorgehen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden mehrere BST-Pulver hergestellt und für die Entwicklung druckbarer Kompositstinten eingesetzt. Die Pulver wurden hierfür nach der Synthese über einen Mahlprozess zerkleinert und in einem organischen Lösemittel dispergiert. Anschließend wurden die keramischen Dispersionen durch Mischen mit verschiedenen Lösungen kommerzieller Polymere zu druckbaren Tinten verarbeitet. Im Weiteren wurden die Druckbarkeit und das Trocknungsverhalten der unterschiedlichen Tinten untersucht. Basierend auf diesen Ergebnissen wurden geeignete Tinten für die Herstellung vollständig gedruckter Kondensatoren eingesetzt. Hierbei wurde neben der Zusammensetzung des Komposits auch die Partikelgröße der keramischen Pulver variiert und die jeweiligen Auswirkungen auf die dielektrischen Eigenschaften der Kompositsschichten charakterisiert.

Im Anschluss an die einzelnen Prozessschritte wurde der erzielte Fortschritt durch geeignete Charakterisierungsmethoden bestimmt. Die Charakterisierung der synthetisierten keramischen Pulver sowie getrockneter Pulverproben der Dispersionen erfolgte mittels Röntgendiffraktometrie (XRD), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und BET-Verfahren. Die Dispersionen wurden durch Laserbeugung auf ihre Partikelgrößenverteilung und mittels TG-Analyse auf ihren Feststoffgehalt untersucht. Die fluidmechanischen Eigenschaften der Dispersionen, Polymerlösungen und Kompositstinten wurden mittels Rheometer, Tensiometer und Tropfenkonturanalyse charakterisiert. Gedruckte Schichten wurden mit Hilfe eines Weißlichtinterferometers und des Rasterelektronenmikroskops hinsichtlich ihrer Topographie und Mikrostruktur untersucht. Die Charakterisierung der dielektrischen Eigenschaften erfolgte mittels Impedanzspektroskopie.

3.1 Pulverherstellung

Für die vorliegende Arbeit wurde Barium-Strontium-Titanat (BST) mit der Zusammensetzung $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ hergestellt. Die Synthese der keramischen Ausgangspulver erfolgte über einen modifizierten Sol-Gel-Prozess. Die verwendeten Edukte für die BST-Synthese sind in Tabelle 3.1 aufgelistet. Es wurden zunächst 0,42 mol Bariumacetat (BaAc) (255,4 g/mol) und 0,28 mol Strontiumacetat (SrAc) (214,7 g/mol) in 30 mol Essigsäure (HAc) (60,1 g/mol) bei Raumtemperatur (RT) und unter N_2 -Atmosphäre über Nacht gelöst. Anschließend wurden 0,7 mol Titanisopropanolat (TiPT) (284,2 g/mol) zugegeben und das Sol mit 182 mol destilliertem Wasser verdünnt.

Tabelle 3.1: Edukte für die Synthese des BST-Pulvers.

Edukt	Summenformel	Reinheit	Hersteller	Einwaage [g]
Bariumacetat	$\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	>99%	Merck	108,8
Strontiumacetat-Hemihydrat	$\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$	>99%	Alfa Aesar	60,4
Titanisopropanolat	$\text{Ti}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4$	>97%	Sigma Aldrich	199,9
Essigsäure	CH_3COOH	>99,9%	Merck	1802
Dest. Wasser	H_2O	-	-	3275

Im Anschluss wurde das wässrige Sol filtriert und sprühgetrocknet (MM-HT-ex Dryer, GEA Niro, Dänemark). Die Gelbildung findet bei der Sprühtrocknung nur sehr kurzzeitig nach der Rotationszerstäubung statt. Das Sol wurde mit ca. 50 ml/min gepumpt und der N_2 -Gasdurchfluss betrug ca. 50 m^3/h . Das Zentrifugalzerstäuberrad wurde mit 2,6 bar (ca. 16000 U/min) angetrieben. Die Eingangstemperatur wurde auf 250 °C geregelt, was eine Ausgangstemperatur von ca. 115 °C zur Folge hatte. Das gewonnene Sprühgranulat wurde gesiebt und im Rohofen (CTF1600, Heraeus, Hanau) bei Temperaturen von 1100 °C und 1250 °C, jeweils mit einer Heizrate von 5 K/min und 1 h Haltezeit, kalziniert. Die Ausbeute auf Basis des eingesetzten Sprühgranulats betrug ca. 54 %. Nach der Kalzinierung wurden die Proben für ca. 5 min in einer Mörsermühle (Pulverisette 2, Fritsch, Idar-Oberstein) zerkleinert. Die verwendete Ansatzgröße liefert in etwa 130 g kalziniertes BST-Pulver.

3.2 Tintenherstellung

Die Herstellung der Komposittinten erfolgte durch das Mischen einer Lösung von PMMA in Butanon mit einer keramischen Dispersion. Letztere wurde aus dem zuvor hergestellten Pulver im Nassmahlprozess hergestellt.

Mahlprozess

Die kalzinierten Keramikpulver wurden in einer Rührwerkskugelmühle (MicroCer[®], NETZSCH-Feinmahltechnik, Selb) zerkleinert und dispergiert. Das Verfahren verbindet den Mahlprozess mit der Dispergierung und erlaubt aufgrund des Kreislaufbetriebs eine gute Kontrolle der Partikelgröße und somit des Mahlfortschritts. Die eingesetzten Mahlkörper bestanden aus teilstabilisiertem ZrO_2 (YTZ), ebenso wie der Mahlraum der Mühle. Als Lösemittel wurde Butyldiglycol (BDG) verwendet. Als Dispergator wurde in Form von Dolacol D1001 bzw. KM3004¹ (Zschimmer und Schwarz, Lahnstein) ein Alkylphosphat eingesetzt.

¹ Das Produkt wurde im Zeitraum der Arbeit umbenannt

Im Rahmen der Arbeit wurden zwei Dispersionen mit unterschiedlicher Partikelgrößenverteilung hergestellt. Zusätzlich wurde eine Dispersion in 2-Propanol (IPA) hergestellt, die zum Erreichen höherer BST-Konzentrationen in BDG benötigt wurde. Der Feststoffmassenanteil bei der Mahlung in BDG betrug 40 % und lag damit an der oberen Grenze der Herstellerempfehlung. Eine Erhöhung der Konzentration durch Verdampfung des BDG ist aufgrund der hohen Siedetemperatur nicht möglich ohne den Dispergator zu schädigen. Daher wurde die Dispersion in IPA verwendet, welches leicht durch abrotieren entfernt werden konnte. Die Einwaagen für die jeweiligen Dispersionen sind in Tabelle 3.2 dargestellt. Die Mahlung der Dispersionen mit 200 μm Mahlkugeln erfolgte mit der Umdrehungszahl 3000 min^{-1} und die Mahlung mit 400 μm Mahlkugeln wurde mit 1250 min^{-1} durchgeführt.

Die erhaltenen Dispersionen in BDG haben einen Soll-Volumengehalt von $\varphi_{\text{BST}} = 10 \text{ Vol.-%}$ BST und wurden für die Herstellung unterschiedlicher Tintenzusammensetzungen durch Zugabe von zusätzlichem BDG auf 7,5, 6,75 und 5 Vol.-% verdünnt. Die Erhöhung der BST-Konzentration auf $\varphi_{\text{BST}} = 13 \text{ Vol.-%}$ erfolgte durch Zugabe der IPA-Dispersion mit anschließendem Abrotieren des IPA-Anteils und wurde durch TG-Messungen überprüft.

Tabelle 3.2: Edukte und Einwaage für die Dispersionsherstellung.

Dispersion	BST-Pulver	Mahlkörper	Einwaage [g]			
			BST	BDG	Disp.	IPA
BST-D1	BST 1100 °C	200 μm	100	150	4	-
BST-D2	BST 1250 °C	400 μm	100	150	4	-
BST-IPA	BST 1100 °C	200 μm	100	-	4	261

Polymerlösungen

Die verwendeten Polymerlösungen wurden durch entsprechende Einwaagen von kommerziell erworbenem PMMA (Sigma Aldrich) und Butanon (BUT) als Lösemittel angesetzt. Die Lösungen mit $M_w = 15.000 \text{ g/mol}$ (M15) wurden mindestens 24 h vor Nutzung und jene mit 35.000 g/mol (M35) mindestens 72 h vor Nutzung angesetzt. Zur Entfernung etwaiger Verunreinigung und ungelöster Bestandteile wurde bei der Einwaage für die Tintenherstellung für alle PMMA-Lösungen ein 0,5 μm Spritzenfilter verwendet.

Übersicht der eingesetzten Tinten²

Alle untersuchten Komposittinten wurden vor der Verwendung frisch eingewogen (~ 2 ml) und direkt im Anschluss verwendet. Es wurden drei Zusammensetzungen des Feststoffs im Komposit untersucht. Tinten mit dem Buchstaben A weisen ein BST zu PMMA Verhältnis von 2 zu 1 auf, die Tinten B von 1 zu 1 und die Tinten C von 1 zu 2. Das Trocknungsverhalten wurde anhand ausgewählter Tinten mit den Nummern 1–3 untersucht, deren Zusammensetzungen in Tabelle 3.3 aufgelistet sind. Für die Herstellung gedruckter Kondensatoren wurden die Tinten mit Nummer 4, deren Zusammensetzungen in Tabelle 3.4 gezeigt sind, eingesetzt. Eine Übersicht, welche BST-Dispersion und PMMA-Lösung für die jeweiligen Tinten eingesetzt wurden, ist im Anhang in Tabelle A.3 dargestellt.

Tabelle 3.3: Berechnete Zusammensetzungen der verwendeten Tinten zur Untersuchung des Trocknungsverhaltens in Kapitel 4.

Tinte	Verhältnis BST : PMMA	φ_{BST} [Vol.-%]	φ_{PMMA} [Vol.-%]	$\varphi_{\text{Dispergator}}$ [Vol.-%]	φ_{BDG} [Vol.-%]	φ_{BUT} [Vol.-%]
A1	2 : 1	5,0	2,5	1,1	44,4	47,1
A2	2 : 1	6,6	3,3	1,4	59,1	29,6
A3	2 : 1	6,8	3,4	1,4	43,5	45,0
B1	1 : 1	3,7	3,7	0,8	46,0	45,8
B2	1 : 1	5,0	5,0	1,1	61,0	27,9
B3	1 : 1	5,0	5,0	1,1	44,4	44,6
C1	1 : 2	2,5	5,0	0,5	47,5	44,6
C2	1 : 2	3,3	6,6	0,7	63,1	26,3
C3	1 : 2	3,4	6,8	0,7	45,8	43,4

Tabelle 3.4: Berechnete Zusammensetzungen der verwendeten Tinten zur Herstellung gedruckter Kondensatoren in Kapitel 5.

Tinte	Verhältnis BST : PMMA	φ_{BST} [Vol.-%]	φ_{PMMA} [Vol.-%]	$\varphi_{\text{Dispergator}}$ [Vol.-%]	φ_{BDG} [Vol.-%]	φ_{BUT} [Vol.-%]
A4	2 : 1	7,4	3,7	1,6	66,4	21,0
B4	1 : 1	6,6	6,6	1,4	59,1	26,3
C4	1 : 2	5,0	9,9	1,1	44,4	39,6

² Standardmäßig wurden die Dispersion BST-D1 sowie verdünnte Varianten dieser für die Tintenherstellung eingesetzt. Wird in Kapitel 5 BST-D2 eingesetzt, so sind diese Tinten durch entsprechende Beschriftung gekennzeichnet. PMMA wurde standardmäßig mit $M_w = 15.000$ g/mol (M15) eingesetzt. Lediglich in Kapitel 4.4.3 wurde $M_w = 35.000$ g/mol (M35) verwendet und entsprechend gekennzeichnet.

3.3 Tintenstrahldruck

Für den Druckprozess wurde ein piezoelektrisches *Drop-on-Demand*-Tintenstrahldrucksystem (Autodrop Professional MD-802, microdrop Technologies GmbH, Norderstedt) verwendet. Der Piezoimpuls kann durch Variation der Spannungsamplitude U_{Piezo} zwischen 0–255 V und der Impulsdauer t_{Piezo} zwischen 0–255 μs für eine stabile Tropfenablösung angepasst werden. Die Tropfenablösung wurde mittels auslöseverzögerter Kamera und Stroboskopdiode kontrolliert. Es wurde die negative Spannungsamplitude mit einer rechteckig geformten Welle für die Steuerung des Piezoelements genutzt. Die Druckfrequenz wurde für alle Tinten auf $f = 500$ Hz festgelegt.

Für den Druck wurden beheizbare MD-K-140 Druckköpfe (microdrop Technologies GmbH, Norderstedt) mit einem Düsendurchmesser von 100 μm und 70 μm verwendet. Für gleichbleibende Druckbedingungen wurde die Düsentemperatur auf 25 °C eingestellt. Da das Tintenreservoir oberhalb der Druckdüse angebracht ist, wurde ein Unterdruck von -9–13 mbar benötigt. Der Abstand zwischen Druckdüse und Substrat war mit ca. 2 mm bei allen Versuchen konstant.

Standardmäßig wurde in der vorliegenden Arbeit ein PET-Substrat (Melinex® ST506™) von DuPont verwendet. Zusätzlich wurden Vorversuche auf Al_2O_3 -Substraten durchgeführt.

Die Trocknung der gedruckten Schichten erfolgte auf dem Substrattisch des Drucksystems. Dieser ist mit einer integrierten Heizung für Temperaturen zwischen 40 °C und 110 °C ausgestattet. Gedruckte Kondensatoren wurden nach Druck aller Lagen im Trockenschrank (RHF 14/8, Carbolite, Hope, UK) bei Temperaturen zwischen 80 °C und 140 °C für eine Stunde nachbehandelt.

Für die Herstellung leitfähiger Silberelektroden wurden folgende kommerzielle Silbertinten eingesetzt: Silverjet DGP 40LT-15C (Advanced Nano Products Co., Ltd, Sejong, Korea) als untere Elektrode auf PET; SunTronic EMD 5730 (Sun Chemical, Carlstadt, USA) als obere Elektrode auf PET; Silverjet DGP 45HTG (Advanced Nano Products Co., Ltd, Sejong, Korea) für Elektroden auf Al_2O_3 -Substraten.

3.4 Charakterisierungsmethoden

3.4.1 Pulvercharakterisierung

Röntgendiffraktometrie

Die keramischen Pulver wurden mittels Röntgenbeugung (XRD) charakterisiert. Die Messungen wurden an einem D500-Diffraktometer (Siemens, München) mit Kupferanode durchgeführt. Als Strahlung wurden $K_{\alpha 1}$ und $K_{\alpha 2}$ ($\lambda = 1,5406$ bzw. $1,5444 \text{ \AA}$)^[146] verwendet. Die Messungen wurden im Winkelbereich 2θ von $15\text{--}80^\circ$ mit einer Schrittweite von $0,04^\circ$ und einer Messzeit von 4 s sowie einer Rotationsgeschwindigkeit von 15 min^{-1} durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung der Röntgenröhre betrug 40 kV und der Strom 40 mA.

BET-Verfahren

Die spezifische Oberfläche der kalzinierten Pulver sowie der gemahlene Partikel wurde mittels BET-Verfahren nach Brunauer, Emmet und Teller charakterisiert.^[147] Die Messungen wurden an einem Gemini VII 2390a (Micromeritics, Aachen) im Mehrpunkt-BET-Verfahren mit Stickstoff als Adsorptiv durchgeführt. Die Proben wurden zuvor 24 h bei 120°C ausgeheizt und anschließend bei 77 K untersucht. Es wurden die Stickstoffadsorptionsisothermen im Bereich $p / p_0 = 0,05\text{--}0,3$ gemessen und ausgewertet.

Laserbeugung

Die Charakterisierung der Partikelgrößenverteilungen hergestellter Pulver und Dispersionen wurde mit einem Laser-Streulichtspektrometer (LA-950, Horiba, Kyoto, Japan) durchgeführt. Die Proben wurden in der Messzelle durch Rühren in 2-Propanol dispergiert. Um bei vergleichbaren Bedingungen wie bei der Tintenherstellung zu messen, wurde keine Ultraschall-Dispergierung durchgeführt. Für den Brechungsindex wurde für BST der Wert von 2,41 verwendet, in Annäherung an die nahezu identischen Werte für BaTiO_3 und SrTiO_3 .^[148]

3.4.2 Tinteneigenschaften

Thermogravimetrie

Der Feststoffgehalt der hergestellten Dispersionen wurde nach der Herstellung sowie stichprobenartig während der Lagerung mittels Thermogravimetrie (TG) bestimmt. Die Messungen erfolgten mit dem System STA 449C Jupiter (NETZSCH, Selb) unter synthetischer Luft und mit einer kontinuierlichen Aufheizrate von 10 K/min bis 600°C .

Rheologie

Die Viskosität der Polymerlösungen, der keramischen Dispersionen und der hergestellten Tinten wurde mit Hilfe eines Rotationsviskosimeters (Physica MCR 300, Anton Paar, Graz, Österreich) charakterisiert. Es wurde eine Kegel-Platte-Messgeometrie mit einem Öffnungswinkel von 2° verwendet. Der Kegeldurchmesser d_{Kegel} betrug bei den Dispersionen, Polymerlösungen und frischen Tinten 50 mm und bei eingedampften Tinten 25 mm. Die Messungen erfolgten scherraten gesteuert im Bereich von $1\text{--}1000\text{ s}^{-1}$ sowie bei 20°C , 40°C , 60°C und 80°C mit einer Temperaturgenauigkeit von $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Die Oszillationsversuche wurden mit einem Kegeldurchmesser d_{Kegel} von 50 mm und bei $T = 60^\circ\text{C}$ durchgeführt.

Oberflächenspannung

Zur Bestimmung der Oberflächenspannung der Tinten wurde ein Force Tensiometer (K100, Krüss, Hamburg) verwendet. Die Messungen erfolgten bei 20°C mittels Plattenmethode nach Wilhelmy.^[149] Es wurden eine angeraute Platinplatte mit 40,2 mm benetzter Länge und eine Probenmenge von 1,2 ml für die Messungen verwendet. Gemessen wird die wirkende Zugkraft beim Kontakt der Platte mit der Grenzfläche.

Dichte

Die Dichte wurde für die Dispersion BST-D1 mit einem Tensiometer (K100, Krüss, Hamburg) und dem Set DE0601 zur Dichtebestimmung anhand der Auftriebskraft charakterisiert. Da der Messwert und der theoretische Wert übereinstimmten und aufgrund der verhältnismäßig großen Probenmenge, wurden in der vorliegenden Arbeit die theoretisch berechneten Dichten verwendet.

Kontaktwinkel

Die Messung des Kontaktwinkels wurde mittels Tropfenkonturanalyse (OCA 20, Dataphysics, Filderstadt) unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Der Kontaktwinkel wird hierbei aus dem Schattenwurf eines sitzenden Tropfens berechnet. Eine Näherung nach der Laplace-Gleichung wird an die Tropfenkontur angepasst und der Kontaktwinkel als Schnittwinkel mit der Substratoberfläche berechnet.^[149] Die Messungen wurden auf einer beheizbaren Bodenplatte bei 60°C , entsprechend der standardmäßig gewählten Temperatur beim Druckprozess, durchgeführt.

3.4.3 Mikrostruktur, Porosität und Topographie

Topographiebestimmung

Die optische Charakterisierung der gedruckten Strukturen erfolgte mit dem Messsystem MicroProf® 300 (Fries Research & Technology, Bergisch Gladbach) und einem chromatischen Sensor mit 300 μm Arbeitsbereich (CWL 300). Das berührungslose Messverfahren liefert eine Höhengauflösung von ca. 6 nm. Die Flächenscans der Tropfenstrukturen wurden mit einer Schrittweite $\Delta x = \Delta y = 10 \mu\text{m}$, die Flächenscans der gedruckten Kondensatoren mit $\Delta x = \Delta y = 13 \mu\text{m}$ durchgeführt.

Mikrostruktur, Morphologie und Porosität

Die Partikelmorphologie sowie die Mikrostruktur gedruckter Schichten wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Von gedruckten Bauteilen wurden zunächst Querschliffe mit Hilfe eines Ionenstrahlätzsystems (EM TIC 3X, Leica Microsystems, Wetzlar) angefertigt. Die Proben wurden hierzu beidseitig mit einem dünnen Glasplättchen beklebt, anschließend mit einem Dremel zersägt und je nach Probe für 3–7 h mit 5–7 kV geätzt. Die REM-Aufnahmen wurden mit einem Supra 55 (Zeiss, Oberkochen) unter Verwendung eines In-lens-SE- sowie eines AsB-Detektors angefertigt. Die Porosität dielektrischer Schichten wurde mittels Bildanalyse (Software: Image J) ausgewertet.

Lichtmikroskopie

Eine optische Bewertung der Schichtqualität gedruckter Elektroden erfolgte mit einem digitalen Lichtmikroskop VHX-500FD (Keyence, Neu-Isenburg). Als Telezoom-Optik wurde das VH-Z20R Objektiv mit einer Vergrößerung von 20 bis 200-fach verwendet.

3.4.4 Physikalische Charakterisierung

Leitfähigkeitsmessung der Silberelektroden

Die Leitfähigkeit der gedruckten unteren Silberelektroden wurde mit einem speziellen Drucklayout mittels Vierletermessung ermittelt. Die Leitfähigkeit der oberen Elektroden wurde mittels Vierpunktmessung an gedruckten Kondensatoren gemessen. Alle Messungen wurden mit einem Digitalmultimeter (8842A, Fluke, Everett, USA) durchgeführt.

Impedanzspektroskopie

Die dielektrischen Eigenschaften der gedruckten Kondensatoren wurden mit einem Impedanz-Analyzer (4294A, Keysight Technologies GmbH, Böblingen) bestimmt. Aus den gemessenen Werten für die Impedanz Z und den Phasenverschiebungswinkel φ wurden alle weiteren Werte berechnet. Die Charakterisierung erfolgte mit einer Spannung von 1 V und über den Frequenzbereich $f = 100 \text{ Hz} - 200 \text{ kHz}$.

Aus den gemessenen Werten für die Impedanz Z und den Phasenverschiebungswinkel φ wurden der Verlustfaktor $\tan \delta$ und die Permittivität ε_r berechnet. Hierzu wurde eine Reihenschaltung des Kondensators mit dem Ersatzreihenwiderstand ESR angenommen, sodass die folgenden Zusammenhänge gelten:^[150,151]

Für die komplexe Impedanz \underline{Z} :

$$\underline{Z} = ESR + jX \quad (3.1)$$

Für den Wirkwiderstand R :

$$R = Z \cos \varphi \quad (3.2)$$

Für den Blindwiderstand X :

$$X = Z \sin \varphi \quad (3.3)$$

Im Falle des Kondensators gilt für den negativen Blindwiderstand X_C und für die Kapazität C :

$$X = X_C = -\frac{1}{\omega C} \rightarrow C = -\frac{1}{\omega X_C} \quad (3.4)$$

Die Permittivität ε_r wurde anschließend mit der Kapazität C nach Gleichung 2.1 und der Verlustfaktor $\tan \delta$ mit R nach Gleichung 2.4 berechnet. Die Schichtdicken der jeweiligen Bauteile wurden zum einen mit Profilmessungen und zum anderen stichprobenartig durch REM-Aufnahmen angefertigter Querschliffe bestimmt.

4 Tintenentwicklung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Keramik/Polymer-Kompositintinten für den Tintenstrahldruck entwickelt, die eine Herstellung homogener, dielektrischer Schichten in nur einem Arbeitsschritt erlauben. Der Einsatz solcher Kompositintinten im Tintenstrahldruck wird in der Literatur bisher nur äußerst selten beschrieben. Es existieren daher keine verlässlichen Erfahrungen bezüglich des Verhaltens und der Anwendbarkeit solcher Keramik/Polymer-Tinten im Tintenstrahldruck. Besonders die Charakterisierung des Trocknungsverhaltens dieser Tinten ist von großer Wichtigkeit, da dies bereits beim Druck funktioneller Schichten mit einkomponentigen Keramik- oder Polymertinten die größte Herausforderung darstellt. Eine homogene und kontrollierbare Trocknung ist äußerst wichtig für eine reproduzierbare Verarbeitung funktioneller Tinten im Tintenstrahldruck.

Im folgenden Kapitel ist die Entwicklung der Kompositintinten dargestellt. Zu Beginn werden die Synthese der keramischen Ausgangspulver, die Herstellung der keramischen Dispersionen und der Polymerlösungen aufgezeigt. Anschließend werden die Eigenschaften der Kompositintinten in Hinblick auf die Anforderungen des Tintenstrahldrucks für die Druckbarkeit besprochen. Darauf folgt als Schwerpunkt des Kapitels die Charakterisierung des Trocknungsverhaltens der Kompositintinten. Hierbei werden die verschiedenen Einflussfaktoren auf das Trocknungsverhalten herausgearbeitet und die Faktoren für eine erfolgreiche Tintenentwicklung erläutert.

4.1 Pulversynthese

Als dielektrische Keramik für die Herstellung der Kompositintinten wurde im Rahmen der Arbeit Barium-Strontium-Titanat (BST) mit der Zusammensetzungen $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ verwendet. Die keramischen Ausgangspulver wurden über einen modifizierten Sol-Gel-Prozess mit anschließender Sprühtrocknung und Kalzinierung synthetisiert. Hierbei wurden jeweils Pulver mit 1100°C (BST 1100) und 1250°C (BST 1250) für 1 h kalziniert. Die so erzielten verschiedenen Korngrößen sollten im späteren Verlauf die Herstellung von Dispersionen mit unterschiedlicher Partikelgrößenverteilung ermöglichen.

In Abbildung 4.1 sind die gemessenen Partikelgrößenverteilungen und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der hergestellten Pulver dargestellt. Man erkennt gut, dass die statische Lichtstreuung (SLS) lediglich die Aggregatgröße und nicht die reale Primärpartikelgröße der kalzinierten Pulver liefert.

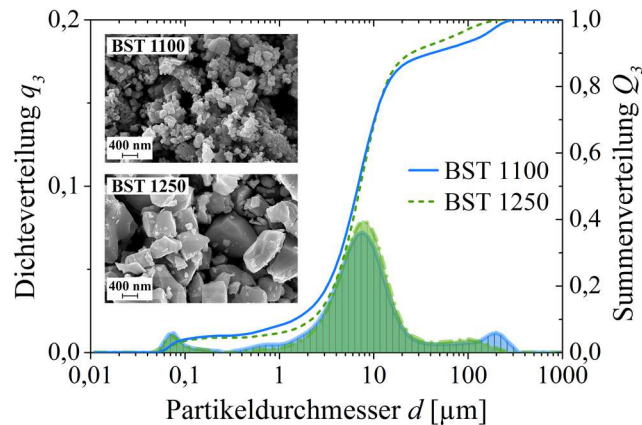


Abbildung 4.1: Differentielle (q_3) und kumulative (Q_3) Partikelgrößenverteilung der kalziierten BST-Pulver sowie REM-Aufnahmen der Primärpartikel.

Die REM-Aufnahmen zeigen die Zunahme der Primärpartikelgröße mit der Kalzinierungstemperatur (größere Darstellung im Anhang in Abbildung A 1). Die Primärpartikelgröße wurde ebenfalls mittels BET-Analyse bestätigt. Die gemessenen BET-Oberflächen der kalziierten BST-Pulver betragen $A_{\text{BST1100}} = 3,77 \text{ m}^2/\text{g}$ und $A_{\text{BST1250}} = 0,77 \text{ m}^2/\text{g}$. Mit der Annahme monomodaler sphärischer Partikel und der Dichte $\rho_{\text{BST}} = 5,68 \text{ g/cm}^3$ können die BET-Durchmesser nach Gleichung 4.1 berechnet werden.

$$d_{\text{BET}} = \frac{6}{\rho A_{\text{BET}}} \quad (4.1)$$

Für die entsprechenden Pulverdurchmesser auf Basis der BET-Analyse ergeben sich demnach $d_{\text{BST1100}} = 0,28 \text{ µm}$ und $d_{\text{BST1250}} = 1,38 \text{ µm}$, die mit den REM-Aufnahmen im Einklang stehen.

Zur Sicherstellung einer erfolgreichen Mischkristallbildung und eines reinen keramischen Pulvers wurden alle Ansätze zudem mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) untersucht. In Abbildung 4.2 sind die Diffraktogramme und Hauptreflexe der kalziierten BST-Pulver dargestellt.

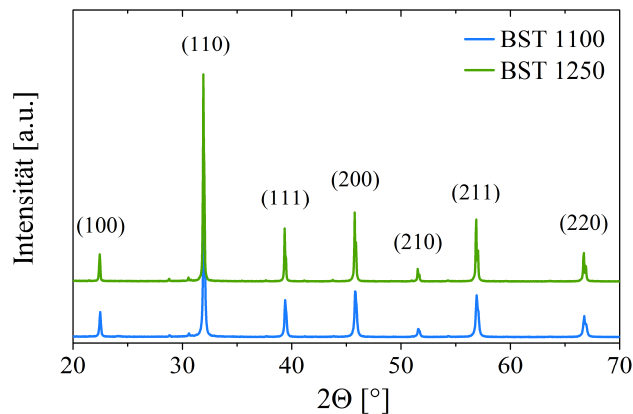


Abbildung 4.2: Röntgendiffraktogramme der kalziierten BST-Pulver.

Der Hauptreflex der (110)-Netzebene des kubischen BST liegt bei beiden Pulvern bei $2\theta = 31,9^\circ$ und bestätigt somit die eingewogene, stöchiometrische Zusammensetzung. Bei einer Sinter-temperatur von 1100°C wird noch ein schwacher Reflex bei ca. 24° beobachtet, der auf nicht vollständig umgesetztes Bariumcarbonat BaCO_3 zurückzuführen ist.^[152] Die zusätzlichen schwachen Reflexe der (110)-Netzebene bei $28,8^\circ$ und $30,6^\circ$ können durch Cu-K_β und W-L_α Strahlung (Wolfram-Ablagerung auf der Berylliumglasscheibe) erklärt werden.

4.2 Keramische Dispersionen und Polymerlösungen

4.2.1 Keramische Dispersionen

Im nächsten Schritt wurden die zuvor hergestellten keramischen Ausgangspulver in einer Rührwerkskugelmühle zerkleinert und dispergiert. Die unterschiedlich kalzinierten BST-Pulver wurden hierbei für zwei Dispersionen (BST 1100 in BST-D1 und BST 1250 in BST-D2), die sich in ihrer Partikelgrößenverteilung unterscheiden, eingesetzt. Zur Kontrolle des Mahlprozesses und zur Sicherstellung der für den Druckprozess benötigten Partikelfinheit wurden die Dispersionen vielfältig charakterisiert.

In Abbildung 4.3 sind die mittels statischer Lichtstreuung gemessenen, volumengewichteten Partikelgrößenverteilungen der zwei Dispersionen dargestellt. Während die BST-D1 Dispersion eine monomodale, enge Verteilung im Größenbereich von 40–120 nm aufweist ($d_{50} = 65 \text{ nm}$, $d_{90} = 79 \text{ nm}$), besitzt die D2 Dispersion eine bimodale Verteilung. Ein knappes volumetrisches Drittel der Partikel liegt im Bereich von 40–200 nm, die restlichen zwei Drittel liegen im Bereich von 300 nm–4 μm ($d_{50} = 0,53 \mu\text{m}$, $d_{90} = 1,1 \mu\text{m}$). Sowohl das Verhältnis der Partikelgrößen zueinander als auch die Zusammensetzung aus einem Drittel zu zwei Drittel ist laut verschiedener Autoren gut geeignet, um hohe Packungsdichten der Partikel zu erzielen.^[96,153,154]

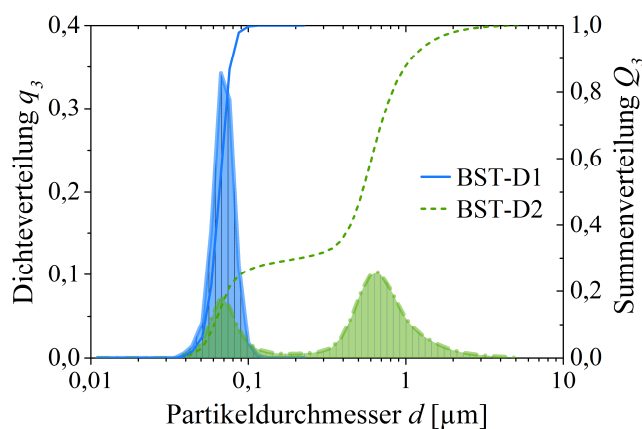


Abbildung 4.3: Differentielle (q_3) und kumulative (Q_3) Partikelgrößenverteilung der hergestellten keramischen Dispersionen BST-D1 und -D2.

Die BET-Oberflächen der BST-Partikel erhöhen sich mit der Partikelzerkleinerung auf folgende Werte: $A_{\text{BST-D1}} = 24,75 \text{ m}^2/\text{g}$, $A_{\text{BST-D2}} = 4,32 \text{ m}^2/\text{g}$. Dies entspricht einem BET-Durchmesser der Partikel von $d_{\text{BST-D1}} = 43 \text{ nm}$ und $d_{\text{BST-D2}} = 244 \text{ nm}$.

Die Kontrolle der Reinheit wurde mittels XRD durchgeführt. Die Diffraktogramme sind im Anhang in Abbildung A 2 dargestellt. Die erwartete Reflexverbreiterung aufgrund der kleineren Partikelgröße ist deutlich zu erkennen. BST-D1 zeigt wie zuvor einen schwachen Reflex für BaCO_3 . Des Weiteren sind erneut die zusätzlichen Reflexe der $\text{Cu-K}\beta$ und $\text{W-L}\alpha$ Strahlung der (110)-Netzebene sichtbar.

Da die Partikelgröße eine wichtige Anforderung des Tintenstrahldrucks darstellt, wurden zur Kontrolle getrocknete Pulverproben mittels REM untersucht. Abbildung 4.4 zeigt die entsprechenden REM-Aufnahmen und bestätigt die Ergebnisse der statischen Lichtstreuung. Um jegliche organischen Rückstände der Dispersion zu entfernen und gleichzeitig eine Sinterung der Partikel zu vermeiden, wurden die Pulver bei 500°C mit einer Haltezeit von $t_{\text{Halte}} = 1 \text{ h}$ getrocknet. Die größten Partikel der Dispersion BST-D2 mit $d_{\text{max}} = 4 \mu\text{m}$ erfüllen noch die Anforderungen an die Partikelgröße und sind mehr als 20-fach kleiner als der verwendete Kapillardurchmesser von $100 \mu\text{m}$. Eine erfolgreiche Verarbeitung zu Komposittinten mit anschließendem Druck ist somit ermöglicht.

Für die spätere Herstellung unterschiedlicher Keramik/Polymer-Komposittinten und die Untersuchung des Trocknungsverhaltens in Kapitel 4.4 wurde die BST-D1 Ausgangsdispersion verwendet und hierzu auf verschiedene Feststoffgehalte angepasst. Der BST-Feststoffgehalt der Ausgangsdispersion wurde mittels TG-Analyse bestimmt. Er betrug $\omega_{\text{BST}} = 39,6 \%$, was einem Volumenanteil von $\varphi_{\text{BST-D1}} = 9,9 \%$ entspricht. Die gemessene Dichte der Dispersion BST-D1 betrug $\rho_{\text{BST-D1}} = 1,41 \text{ g/cm}^3$. Beide Werte entsprechen damit hinreichend genau den berechneten Werten der Einwaage von $\omega_{\text{theor.}} = 39,4 \%$ und $\rho_{\text{theor.}} = 1,42 \text{ g/cm}^3$.

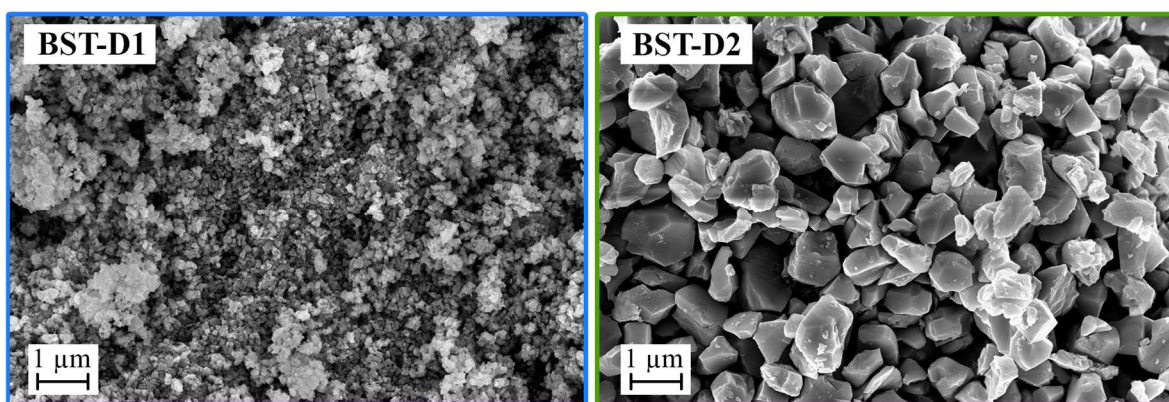


Abbildung 4.4: REM-Aufnahmen der gemahlenden BST-Partikel der Dispersionen BST-D1 und -D2. Die Trocknung der Dispersionen erfolgte bei $T = 500^\circ\text{C}$ mit $t_{\text{Halte}} = 1 \text{ h}$ und einer Heizrate von 10 K/min .

BST-D1 wurde durch Zugabe von weiterem Butyldiglycol (BDG) auf $\varphi_{\text{BST}} = 7,5 \%$, $6,5 \%$ und $5,0 \%$ verdünnt. Zusätzlich wurde eine Dispersion mit einem Volumenanteil von $13 \text{ Vol.}\%$ hergestellt. Hierfür wurde analog eine vergleichbare Dispersion in 2-Propanol hergestellt und diese zu BST-D1 gegeben, bevor anschließend 2-Propanol am Rotationsverdampfer entfernt wurde. Die BST-IPA Dispersion wurde mit $\omega_{\text{BST}} = 27,4 \%$ bzw. $\varphi_{\text{BST}} = 5 \%$ hergestellt. Bei der Mahlung wurde versucht eine möglichst hohe Übereinstimmung der Partikelgrößenverteilung zu BST-D1 zu erzielen. Die Ergebnisse der Lichtstreuung für BST-D1, BST-IPA und BST-V13 sind in Abbildung A 4 dargestellt und zeigen eine sehr gute Übereinstimmung. Diese Durchführung zur Erhöhung der Konzentration über $10 \text{ Vol.}\%$ war notwendig, da die verwendete Rührwerkskugelmühle nur bis zu einem Feststoffanteil von $40 \text{ Gew.}\%$ ausgelegt ist. Zudem war eine Erhöhung der Konzentration durch Verdampfen von BDG nur bei hohen Temperaturen $> 200^\circ\text{C}$ möglich, die optisch bereits zu Zersetzungsreaktionen der Organik führen. Die verwendete Methode bietet zudem den Vorteil, dass die zusätzlich eingebrachten BST-Partikel gut dispergiert vorliegen, was beispielsweise bei einer zusätzlichen Einbringung getrockneten Pulvers nur schwer kontrollierbar wäre.

In Abbildung 4.5 (links) sind die Viskositäten der Dispersionen in Abhängigkeit der Feststoffkonzentration bei $\dot{\gamma} = 1000 \text{ s}^{-1}$ aufgetragen. Mit steigendem Keramikanteil nimmt die Viskosität leicht zu. Die Dispersion D2 zeigt eine etwas niedrigere Viskosität als die vergleichbare Dispersion D1, was auf einen leicht niedrigeren Feststoffanteil zurückzuführen ist. Die BST-D2 Dispersion zeigt in der TG-Analyse einen BST-Anteil von $35,1 \text{ Gew.}\%$, der einem Volumengehalt von $9,0 \text{ Vol.}\%$, anstelle von $10 \text{ Vol.}\%$, entspricht. Der niedrigere Feststoffanteil ist auf eine stärkere Sedimentation der größeren Keramikpartikel in der Mühle bzw. den Leitungen während des Mahlprozesses zurückzuführen. Ein wesentlicher Einfluss der Wechselwirkungen zwischen den Partikeln in Abhängigkeit der Konzentration und der Partikelgröße wurde nicht beobachtet.

Die exakten Zusammensetzungen und fluidmechanischen Eigenschaften aller verwendeten Dispersionen sind in Tabelle A.1 dargestellt.

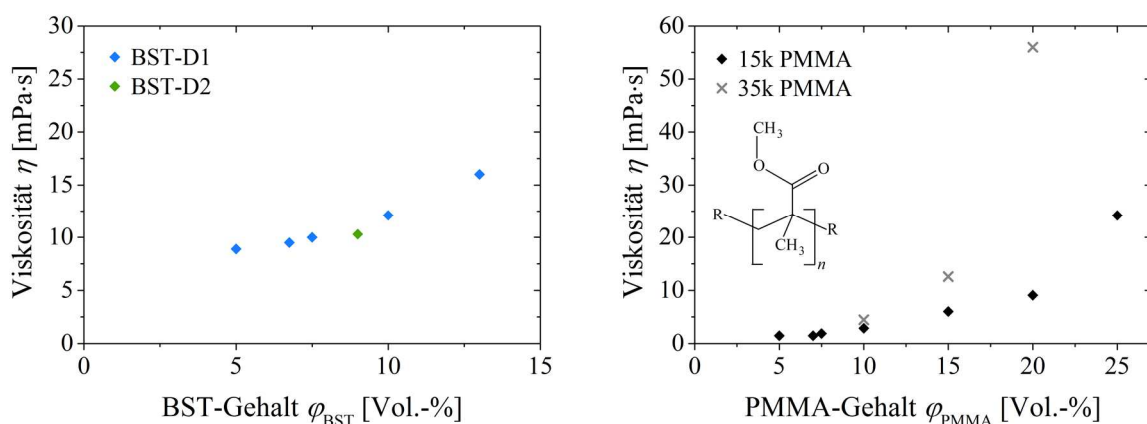


Abbildung 4.5: Viskosität der keramischen Dispersionen (links) und der Polymerlösungen (rechts) in Abhängigkeit des jeweiligen Feststoffgehalts, gemessen bei $T = 20^\circ\text{C}$ und $\dot{\gamma} = 1000 \text{ s}^{-1}$.

4.2.2 Polymerlösungen

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Herstellung der Keramik/Polymer-Kompositintinten durch Mischung der zuvor hergestellten BST-Dispersionen mit den angefertigten Polymerlösungen. Dies sollte eine möglichst homogene Vermischung der Komponenten ermöglichen und gleichzeitig die zuvor erzielte Dispergierung der keramischen Partikel nicht beeinträchtigen.

Als Matrixpolymer wurde kommerzielles Polymethylmethacrylat (PMMA) verwendet. PMMA ist ein thermoplastisches Homopolymer und wird großtechnisch in der Regel radikalisch aus Methylacrylsäuremethylester (MMA) hergestellt. PMMA ist in der Regel ataktisch und amorph, besitzt eine Glasübergangstemperatur von $\sim 105\text{ }^\circ\text{C}$ und eine Dichte von $1,19\text{ g/cm}^3$.^[155] Des Weiteren wird erwartet, dass das System aus PMMA und der oxidischen BST-Keramik positive Wechselwirkungen in Form von Wasserstoffbrückenbindungen zeigt und eine homogene Verteilungen der Partikel erzielt werden kann.^[82,84,156]

Damit die Polymerlösungen eine vergleichbare Viskosität besitzen wie die eingesetzten BST-Dispersionen und um eine etwaige Verschlaufung der Polymerketten sowohl in der Lösung als auch in der anschließenden Tinte zu vermeiden, wurde ein verhältnismäßig kleines Molekulargewicht M_w verwendet. Die standardmäßig verwendete Molmasse für die Tintenentwicklung lag mit $M_w = 1,5 \cdot 10^4\text{ g/mol}$ unterhalb des kritischen Molekulargewichts von $M_c = 2,95 \cdot 10^4\text{ g/mol}$, ab dem mit einer Verschlaufung der Ketten gerechnet werden muss.^[157] Zusätzlich wurde für die Untersuchungen zum Trocknungsverhalten eine Versuchsreihe mit einem Molekulargewicht von $3,5 \cdot 10^4\text{ g/mol}$, welches knapp über M_c liegt, durchgeführt. Wie bei den Dispersionen wurden für die Untersuchungen der Kompositintinten in Kapitel 4.4 verschieden konzentrierte Lösungen hergestellt. Als ein geeignetes, polares Lösemittel für PMMA wurde 2-Butanon (BUT) eingesetzt.

Die Viskosität in Abhängigkeit des Feststoffgehalts und des Molekulargewichts ist in Abbildung 4.5 (rechts) dargestellt. Man erkennt eine Zunahme der Viskosität mit steigender Konzentration und höherem Molekulargewicht des Polymers. Der Unterschied zwischen den verwendeten Molekulargewichten ist in den Lösungen bis 15 Vol.-% PMMA-Gehalt jedoch gering und nimmt erst darüber deutlich zu. Eine Übersicht aller Polymerlösungen und deren fluidmechanischen Eigenschaften ist in Tabelle A.2 aufgeführt.

4.3 Komposittinten

Im folgenden Kapitel wurden ausgehend von den beiden BST-Dispersionen verschiedene BST/PMMA-Komposittinten hergestellt und ihre Stabilität, fluidmechanischen Eigenschaften sowie ihre Druckbarkeit charakterisiert. Dies entspricht den ersten beiden Anforderungskategorien des Druckprozesses und stellt die Grundlage der Tintenentwicklung dar.

Die Tintenherstellung erfolgte durch Mischen einer BST-Dispersion mit einer PMMA-Lösung. Durch entsprechende Wahl der Ausgangskonzentrationen wurden neun Tinten hergestellt, die in Kapitel 4.4 eine gezielte Untersuchung möglicher Einflussfaktoren auf die Trocknung erlauben. Zunächst wurden die Tinten nach dem Verhältnis von BST zu PMMA im Komposit eingeteilt. Die Tinten Ax besitzen ein Volumenverhältnis BST zu PMMA von 2 zu 1, Tinten Bx von 1 zu 1 und Cx von 1 zu 2. Im Weiteren wurden noch das Lösemittelverhältnis von BDG zu BUT sowie der Feststoffgehalt der Tinten variiert. Die exakten Zusammensetzungen der untersuchten Tinten finden sich in Tabelle 3.3.

Daneben wurden mit beiden BST-Dispersionen drei weitere Tintenzusammensetzungen mit der Nummer 4 hergestellt, die für die Arbeiten in Kapitel 5 verwendet wurden.

4.3.1 Partikelgröße und Stabilität

Die Partikelgröße der verwendeten BST-D1 Dispersion liegt im Bereich 40–130 nm und damit ein Vielfaches unter dem Düsendurchmesser der eingesetzten Druckköpfe mit 70 μm und 100 μm . Dies ist auch noch der Fall, wenn sich PMMA-Moleküle aufgrund der positiven Wechselwirkungen auf der Partikeloberfläche anlagern.^[82,156] Die maximale theoretische Länge³ einer gestreckten PMMA Kette mit $M_w = 1,5 \cdot 10^4$ g/mol entspricht ca. 38 nm. Die Annahme einer einlagigen Schicht würde also im Maximum zu einer Zunahme des Durchmessers um 76 nm führen. Im realen Lösungssystem wird zudem weder PMMA am Kettenende Wechselwirkungen zur keramischen Oberfläche ausbilden, noch vollständig linear vorliegen. Die Anforderungen an die Partikelgröße sind somit jederzeit erfüllt. Dies gilt auch für die Dispersion D2, die zwar wesentlich größere Partikel mit einem Durchmesser von bis zu 4 μm enthält, die aber dennoch ca. 25-fach kleiner sind als der Düsendurchmesser.

Die Stabilität der Komposittinten wurde qualitativ anhand des Sedimentationsverhaltens und nicht messtechnisch beurteilt. Die verwendete BST-D1 Dispersion zeigt optisch auch nach mehreren Monaten Lagerung auf einer Flachbett-Schüttelmaschine keine Sedimentation. Dies wird durch thermogravimetrische Bestimmungen des Feststoffgehalts während der Lagerung bestätigt.

³ Die Herleitung der maximalen Länge erfolgt unter der Annahme, dass ein PMMA-Molekül mit $M_w = 1,5 \cdot 10^4$ g/mol im Mittel aus 150 MMA-Monomeren aufgebaut ist. Eine detaillierte Betrachtung ist in Anhang 2.2 gegeben.^[158]

Bei Probenentnahmen aus dem oberen Bereich der Dispersion wurden keine Änderungen der Konzentration über den Verwendungszeitraum festgestellt. Im Ruhezustand weist die keramische Dispersion eine leichte Sedimentation im Rahmen mehrerer Tage bis wenige Wochen auf. Dieses Verhalten wird auch bei den BST/PMMA-Kompositintinen beobachtet, die Sedimentation im Ruhezustand verläuft hierbei allerdings schneller. Im Gegensatz dazu zeigen Dispersion D2 sowie deren Kompositintinen vor allem im Ruhezustand bereits nach wenigen Stunden eine optisch sichtbare Sedimentation.

In Abbildung 4.6 sind die berechneten Werte für die Péclet-Zahl und die Sinkgeschwindigkeit nach Stokes für die jeweiligen Dispersionen aufgetragen. Die Markierungen entsprechen den Werten für d_{\min} , d_{10} , d_{50} , d_{90} und d_{\max} (von links nach rechts). Für die größten Partikel der Dispersion D1 gelten $Pe = 5 \cdot 10^{-4} \ll 1$ und $v_{\text{Stokes}} < 0,006 \mu\text{m/s}$. Eine Sedimentation ist daher nicht zu erwarten. Dispersion D2 erreicht bereits ab einer Partikelgröße von $0,75 \mu\text{m}$ einen Wert für $Pe > 1$ und auch die Werte für v_{Stokes} sind nicht mehr vernachlässigbar klein, weshalb hier für einen großen Teil der Partikel eine signifikante Sedimentation erwartet wird. Dies wird durch optische Beobachtungen bestätigt. Die Ergebnisse lassen sich in guter Näherung auch für die frischen Kompositintinen übernehmen. Die erwarteten Änderungen der Dichten und Viskositäten sind nicht signifikant, sodass die mathematische Abschätzung der Stabilität auch für die BST/PMMA-Tinten gilt.

Die Tinten, die mit Dispersion D1 hergestellt wurden, erfüllen sowohl die Anforderungen an die Partikelgröße als auch an die Stabilität der Tinte. Dispersion D2 ist ebenfalls zur Tintenherstellung geeignet und erfüllt die Anforderungen an die Partikelgröße. Aufgrund der zu beobachtenden Sedimentation ist es jedoch erforderlich, die Tinten stets frisch zu verwenden und regelmäßig zu schütteln, um die homogene Dispergierung der Partikel und eine gleichbleibende Mikrostruktur der gedruckten Schichten zu gewährleisten.

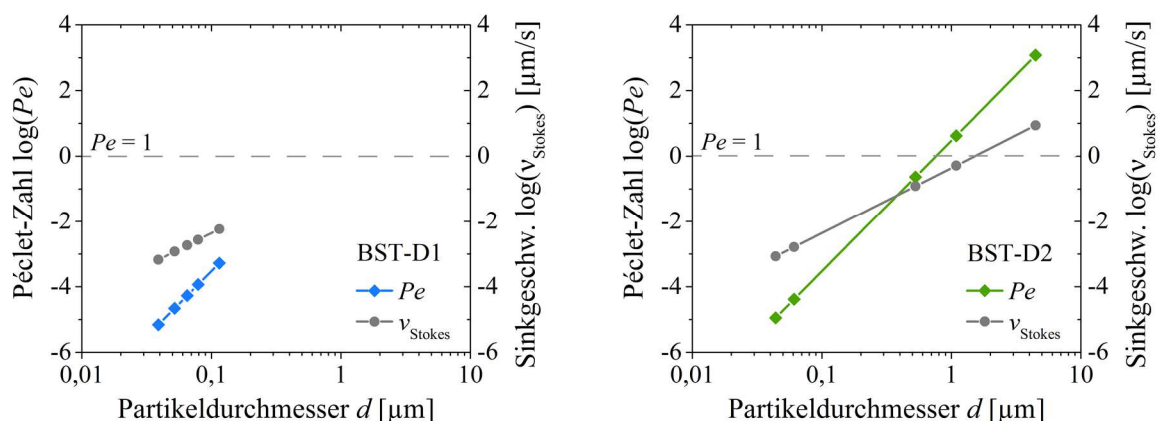


Abbildung 4.6: Péclet-Zahl Pe und Sinkgeschwindigkeit v_{Stokes} der Dispersionen BST-D1 und -D2 in Abhängigkeit der Partikelgröße.

4.3.2 Fluidmechanische Eigenschaften

Die Komposittinten zur Untersuchung des Trocknungsverhaltens haben die Nummern 1–3 und wurden mit Dispersion D1 hergestellt. Tinten für die Herstellung gedruckter Bauteile haben die Nummer 4 und wurden sowohl mit D1 als auch mit D2 hergestellt.

Eine Auswahl der Ergebnisse der rheologischen Charakterisierung der Tinten ist in Abbildung 4.7 zu sehen. Links sind Beispiele der Tinten aus Kapitel 4.4 gezeigt und rechts die Tinten aus Kapitel 5. Die scherratenabhängigen Verlaufskurven aller eingesetzten Ausgangsdispersionen und -lösungen sind im Anhang in Abbildung A 3 dargestellt und die der frisch hergestellten Tinten in Abbildung A 5. Alle Tinten besitzen eine niedrigere Viskosität als ihre keramischen Ausgangsdispersionen. Die Komposittinten zeigen insgesamt eine leichte Scherratenabhängigkeit der Viskosität. Im Bereich von $1 \text{ s}^{-1} < \dot{\gamma} < 10 \text{ s}^{-1}$ fällt die Viskosität ab und zeigt anschließend nahezu Newtonsches Fließverhalten. Eine Ausnahme bildet Tinte C4, mit dem höchsten Polymergehalt, die über einen längeren Bereich einen scherverdünnenden Verlauf zeigt. Die Erhöhung des Butanongehalts bei sonst gleichem Feststoffgehalt führt zu einer Reduktion der Viskosität (vgl. B2 und B3). Es zeigt sich für alle untersuchten Tinten, dass die Viskosität mit höherem Feststoffgehalt und höherem BDG-Gehalt steigt. Die Viskosität der Komposittinten kann somit in begrenztem Rahmen durch die Lösemittelzusammensetzung von BDG und BUT beeinflusst werden.

Der Einfluss des Verhältnisses BST zu PMMA der Tinten auf die Viskosität ist schwach ausgeprägt. Bei hohen Scherraten ist die Viskosität mit höherem PMMA-Anteil leicht erhöht. Insgesamt kann man jedoch beispielsweise bei den Tinten A2, B2 und C2 von einem nahezu identischen Viskositätsverlauf sprechen. Dispersion D2 zeigt aufgrund der größeren Partikel eine leicht niedrigere Viskosität als D1, was auch auf die jeweiligen Komposittinten zutrifft.

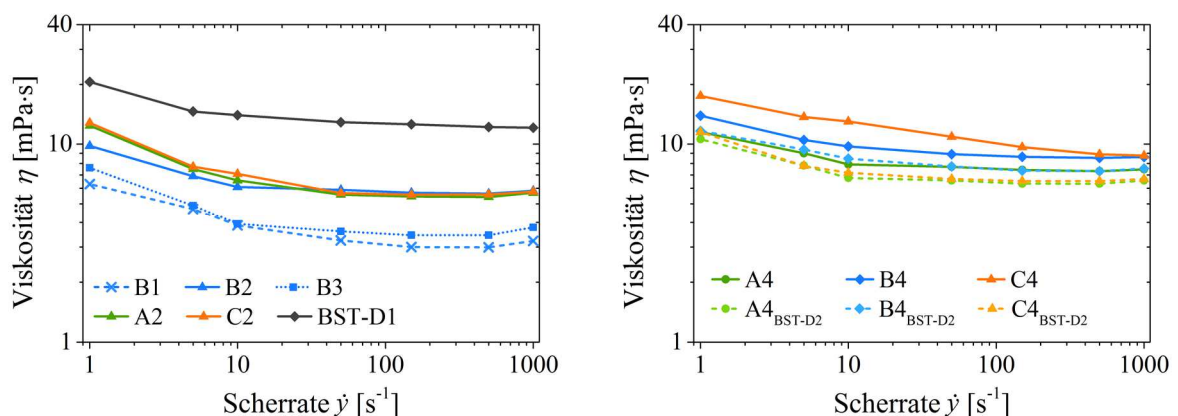


Abbildung 4.7: Scherratenabhängiger Verlauf der Viskosität verschiedener Komposittinten bei $T = 20 \text{ °C}$; links: BST-D1 und ausgewählte Tinten aus Kapitel 4.4, rechts: Tinten A4, B4 und C4 jeweils mit BST-D1 und -D2.

Tabelle 4.1: Fluidmechanische Eigenschaften der BST/PMMA-Tinten A, B und C 1–3.

Tinte	ρ [g/cm ³] [†]	η [mPa·s] ^{†‡}	σ [mN/m] [†]
A1	1,13	3,5	25,7
A2	1,23	6,7	29,4
A3	1,21	5,0	28,0
B1	1,07	3,1	26,4
B2	1,16	7,7	28,2
B3	1,14	4,3	27,4
C1	1,02	4,2	24,9
C2	1,09	8,5	28,7
C3	1,06	5,4	27,8

[†] $T = 20^\circ\text{C}$ [‡] $\dot{\gamma} = 1000 \text{ s}^{-1}$

In Tabelle 4.1 sind neben der Viskosität auch die Dichte und die bestimmte Oberflächenspannung der Tinten A bis C 1–3 dargestellt. Für die Tinten mit Nummer 4 werden sie in Kapitel 5 Tabelle 5.1 besprochen. Die Dichte sinkt mit niedrigerem Feststoffgehalt und steigendem Polymer- und Butanonanteil. Die Werte für die Oberflächenspannung liegen zwischen denen der reinen Lösemittel von $\sigma_{\text{BDG}} = 30,0 \text{ mN/m}$ und $\sigma_{\text{BUT}} = 24,8 \text{ mN/m}$. Dementsprechend zeigen Tinten mit höherem BDG-Anteil eine leicht höhere Oberflächenspannung (vgl. Tinten 2 und 3). Ebenso bewirkt ein höherer Feststoffgehalt bei identischer Lösemittelzusammensetzung eine Erhöhung der Oberflächenspannung (vgl. Tinten 1 und 3). Durch die relativ geringen Konzentrationsunterschiede zeigen jedoch alle untersuchten Tinten vergleichbare fluidmechanische Eigenschaften.

4.3.3 Druckbarkeit

Für einen reproduzierbaren und kontrollierbaren Druckprozess wird eine stabile Tropfenbildung an bzw. nach der Druckdüse benötigt. Hierfür ist das Zusammenspiel der Oberflächenspannung σ , der Viskosität η sowie der Dichte ρ der Tinte und dem Düsendurchmesser $d_{\text{Düse}}$ entscheidend. Für eine mathematische Einschätzung der Tropfenbildung bzw. der Druckbarkeit der Tinte liefern die Reynolds-, Weber- und Ohnesorge-Zahl zuverlässige Ergebnisse.

Die berechneten Werte für Re , We und Oh sind zusammen mit den verwendeten Druckparametern in Tabelle 4.2 dargestellt. Für die Viskosität wurden die Werte bei einer Scherrate von 1000 s^{-1} eingesetzt. Im Tintenstrahl Druck treten in der Kapillare des Druckkopfes Werte bis zu $\dot{\gamma} = 10^5 \text{ s}^{-1}$ auf,^[159] die mit dem Messgerät jedoch nicht mehr erfasst werden können.

Tabelle 4.2: Übersicht der ermittelten Werte für Re , We und Oh und die verwendeten Druckparameter.

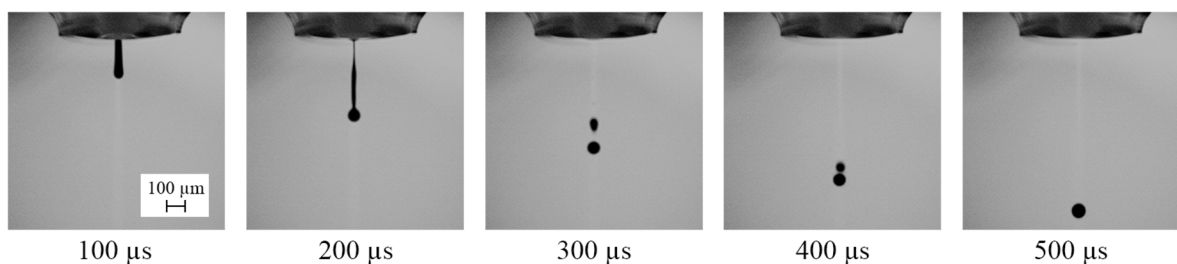
Tinte	Druckkopf $d_{\text{Düse}} [\mu\text{m}]$	Re^\dagger	We^\dagger	Oh	Druckparameter [‡]	
					$U_{\text{Piezo}} [\text{V}]$	$t_{\text{Piezo}} [\mu\text{s}]$
A1	70	45,2	12,3	0,08	57	34
A2	100	36,7	16,7	0,11	93	35
A3	100	48,4	17,3	0,09	92	31
B1	70	48,3	11,3	0,07	60	32
B2	100	30,1	16,5	0,13	94	35
B3	100	53,0	16,6	0,08	95	30
C1	70	34,0	11,5	0,10	62	32
C2	100	25,6	15,2	0,15	105	34
C3	100	39,3	15,3	0,10	102	32

[†] Annahme: $v \approx 2 \text{ m/s}$ und Messparameter: $T = 20 \text{ °C}$, $\gamma = 1000 \text{ s}^{-1}$

[‡] Für alle Tinten gleich: $f = 500 \text{ Hz}$, $T_{\text{Druckkopf}} = 25 \text{ °C}$ und $p_{\text{Gefäß}} = -10 \text{ mbar}$

Die Geschwindigkeit des Tropfens v wurde mittels Bildauswertung bestimmt und kann durch entsprechende Einstellung der Druckparameter beeinflusst werden. Um gleichbleibende Bedingungen beim Druck unterschiedlicher Tinten zu erhalten, wurden die Druckeinstellungen stets so gewählt, dass die Tropfen 500 μs nach Auslösen des Piezoimpuls einen vergleichbaren Weg zurückgelegt haben. Die Tropfenbildung wurde mittels Kamera beobachtet. Sie ist in Abbildung 4.8 für Tinte B2 dargestellt. Der Abstand des Tropfens zur Düse beträgt bei 500 μs ca. 1 mm. Hieraus kann eine Geschwindigkeit von $v \approx 2 \text{ m/s}$ abgeschätzt werden. Trotz der unterschiedlichen Tinteneigenschaften konnte dies für alle Tinten in dieser Arbeit durch Wahl der Druckparameter erreicht werden (vgl. C-Tinten im Anhang Abbildung A 6).

Die Weber-Zahl variiert nur leicht, da sich die Dichten und Oberflächenspannungen der Tinten ebenfalls nur leicht unterscheiden. Die Reynolds-Zahl hingegen ändert sich etwas stärker, da sich die Viskositäten, die hier in die Berechnung einfließen, mehr unterscheiden. So nimmt Re mit steigendem BDG-Gehalt zu. We wird primär mit dem Feststoffgehalt erhöht. Die ermittelten Werte für die Ohnesorge-Zahl liegen zwischen 0,07 und 0,15 und somit an der unteren Grenze

**Abbildung 4.8:** Tropfenbildungsprozess der Tinte B2.

des von Derby vorgeschlagenen Parameterfensters.^[115,129] Allerdings stellen diese Werte keine strengen Grenzen, sondern Übergangsbereiche dar, sodass durch geeignete Wahl der Parameter ein stabiler Tropfen erhalten werden kann.^[110,160]

Der Ablauf der Tropfenablösung der verwendeten Kompositintinten ist in Abbildung 4.8 beispielhaft anhand der Tinte B2 dargestellt. Zunächst bildet sich ein Tropfen mit einem Flüssigkeitsfaden, der anschließend an der Düse abreißt. Daraufhin entstehen ein Haupttropfen und ein kleinerer Satellitentropfen. Letzterer besitzt eine höhere Geschwindigkeit, weshalb es kurz darauf zur Bildung eines stabilen Einzeltröpfchens kommt. Dieser Verlauf wurde für alle Tinten beobachtet, wobei mit höherem Polymergehalt das Filament tendenziell länger stabil blieb und mit höherem Keramikanteil schneller abbricht. Polymerketten können sich in der Druckkapillare der Länge nach ausrichten und so zur Stabilität des Fadens beitragen. Dieser Effekt kann mit zunehmendem Molekulargewicht so stark werden, dass kein Einzeltröpfchen mehr beobachtet werden kann.^[159,161,162]

4.4 Trocknungsverhalten

Die Herstellung mehrlagiger Bauteile erfordert neben einem stabilen und reproduzierbaren Druckprozess vor allem eine homogene Trocknung der Tinten. Die Trocknung muss kontrolliert ablaufen, die gedruckten Schichten dürfen keine Defektstellen aufweisen und sollten eine gleichmäßige Schichtdicke besitzen. Aufgrund der Vielzahl möglicher Trocknungseffekte ist daher eine detaillierte Tintenentwicklung notwendig. Sie wird im Folgenden vorgestellt.

Ziel der Untersuchung des Trocknungsverhaltens der Kompositintinten war es, die verschiedenen Einflussfaktoren auf die Trocknung zu identifizieren und ihre Auswirkungen zu verstehen. Darauf aufbauend sollte ein Modell entwickelt werden, das eine Vorhersage des Trocknungsverhaltens unterschiedlicher Tintenzusammensetzungen ermöglicht. Basierend auf diesen Ergebnissen können geeignete Tinten für den Kondensatordruck in Kapitel 5 identifiziert werden.

Im Vergleich zu einkomponentigen Feststoffsystemen wurde nicht nur der Einfluss des absoluten Feststoffgehalts der Tinten untersucht, sondern auch ob die Zusammensetzung des Komposits einen Einflussfaktor darstellt. Hierfür wurde im Folgenden das Volumenverhältnis BST zu PMMA in den Tinten A, B und C variiert. Der BST-Volumenanteil im Feststoff beträgt für die A-Tinten $\varphi_{\text{BST}} = 0,67$, für die B-Tinten $\varphi_{\text{BST}} = 0,5$ und für die C-Tinten $\varphi_{\text{BST}} = 0,33$. Der Gesamtfeststoffgehalt der Tinten wurde zwischen 7,5 Vol.-% in den Tinten mit Nummer 1 und 10 Vol.-% in den Tinten mit Nummer 2 und 3 variiert. Darüber hinaus wurde untersucht, in wieweit die verwendeten Lösemittel BDG und BUT, bzw. das Lösemittelverhältnis in den Tinten, die Trocknung beeinflussen. Die Tinten mit Nummer 1 und 3 verfügen hierzu über ein ausgeglichenes Verhältnis von BDG zu BUT. Die Tinten mit Nummer 2 weisen ein Verhältnis von BDG zu BUT von ca. 2 zu 1 auf. Beginnend mit dem Einfluss der Lösemittelzusammensetzung werden

Untersuchungen an der keramischen Dispersion und der PMMA-Lösung vorgestellt, die anschließend ein besseres Verständnis des Trocknungsverhaltens der Komposittinten ermöglichen.

4.4.1 Einfluss der Lösemittelzusammensetzung auf das Trocknungsverhalten

Als erster möglicher Einflussfaktor auf die Trocknung soll untersucht werden, ob das Trocknungsverhalten der BST/PMMA-Tinten durch die Lösemittelzusammensetzung aus BDG und BUT beeinflusst wird. Hierzu wurde in einem ersten Schritt die Trocknung der keramischen Dispersion und der PMMA-Lösung charakterisiert. Das Trocknungsverhalten wurde anhand gedruckter Tropfenstrukturen auf dem PET-Substrat (Melinex® ST506™) ausgewertet. Die Strukturgröße wurde durch die Anzahl gedruckter Einzeltropfen n variiert, um etwaige strukturgrößenabhängige Einflüsse zu beobachten, wie sie von verschiedenen Autoren berichtet wurden.^[10,92,163]

Trocknungsverhalten der keramischen Dispersion

Zunächst wird das Trocknungsverhalten der keramischen Dispersion untersucht. Die Dispersion BST-D1 mit 10 Vol.-% Keramikanteil besitzt eine Ohnesorge-Zahl von $Oh = 0,19$ und lässt sich stabil drucken. In Abbildung 4.9 sind links Topographie-Aufnahmen gedruckter Tropfenstrukturen der Dispersion D1 gezeigt. Um die Strukturgröße zu variieren wurden stets Tropfenstrukturen mit unterschiedlicher Tropfenanzahl n (16, 32, 64, 128, 256) gedruckt. Für eine bessere Übersichtlichkeit werden jeweils die Strukturen mit $n = 16$, 64 und 256 gezeigt. Zusätzlich sind zwei weitere Dispersionen D1.2 und D1.3 auf Basis von BST-D1 dargestellt, die jedoch mit unterschiedlichen Mengen BUT verdünnt wurden. Die Menge an BUT orientiert sich hierbei an den Zusammensetzungen der regulären Tinten (vgl. Tabelle 3.3).

Zunächst fällt auf, dass keine der Dispersionen einen wesentlichen *coffee stain effect* zeigt. Stattdessen wird eine kraterförmige Struktur erhalten, die im Mittelpunkt der Erhöhung ein deutliches Loch aufweist. Dies legt die Vermutung nahe, dass eine der drei Bedingungen für das Auftreten des *coffee stain effects* nach Deegan (vgl. Kapitel 2.3.2) bei den BST-Dispersionen nicht erfüllt wird. Hierbei kann es sich nur um den Kontaktwinkel oder die festgehaltene Kontaktlinie (CL) handeln. Zur Aufklärung wurden daher mit der Dispersion D1 Kontaktwinkelmessungen durchgeführt. Der zeitabhängige Verlauf des Kontaktwinkels bei 60°C auf PET ist in Abbildung 4.10 gezeigt. Der Kontaktwinkel nach der Spreitung (nach 12 s) beträgt ca. 11° und ist über die gesamte Aufzeichnungsdauer > 0 . Somit kann als Grund für das Ausbleiben eines signifikanten *coffee stain effects* eine nicht dauerhaft festgehaltene Kontaktlinie angenommen werden. Dies wird

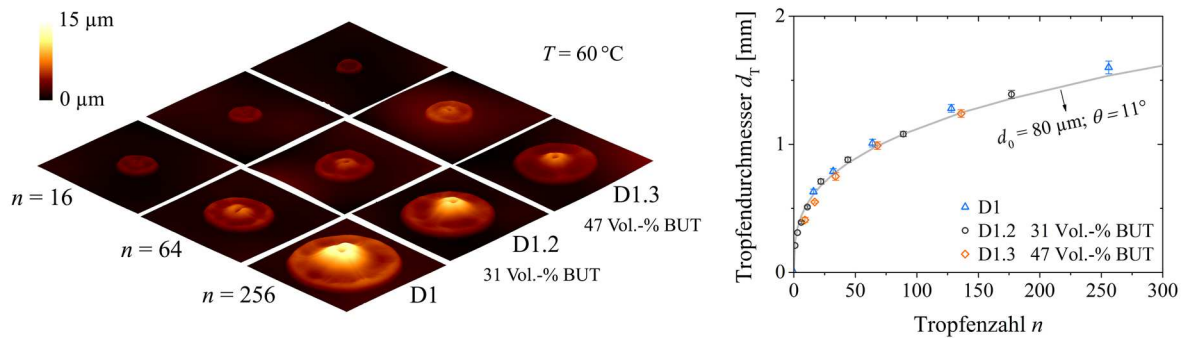


Abbildung 4.9: Topographie der BST-D1 Dispersion in Abhängigkeit des Butanongehalts bei $T = 60^\circ\text{C}$ Trocknungstemperatur (links) und Verlauf des gemessenen Tropfendurchmessers gedruckter Tropfenstrukturen mit $n = 16, 32, 64, 128$ und 256 über der normierten Tropfenzahl n der Dispersionen zusammen mit der berechneten Tropfenbreite für $\theta = 11^\circ$ (rechts).

auch in den Aufnahmen der Kontaktwinkelmessung sichtbar, in denen sich die Tropfenstruktur im fortgeschrittenen Stadium der Trocknung zusammenzieht. Nach Shen et al. schwächt die sehr kleine Partikelgröße das Festhalten der Kontaktlinie ab und es kommt leichter zu einem Lösen der Kontaktlinie.^[164,165] Dies lässt gleichzeitig zwei weitere Rückschlüsse auf das Verhalten der Dispersion zu. Zum einen ist ein wesentlicher Anteil der BST-Partikel offensichtlich so stabil dispergiert, dass diese bis zu einem späten Stadium der Trocknung im Lösemittel verbleiben und erst sehr spät abgelagert werden. Zum anderen scheint die Mobilität der Partikel gering. Der Lösemittelstrom durch die Verdampfung des BDGs ist nicht so stark, dass die BST-Partikel direkt zu Beginn an den Rand bewegt werden.

Die Zugabe von BUT zu der BST-Dispersion diente zur Untersuchung des möglichen Einflusses der Lösemittelzusammensetzung auf den Trocknungsprozess der Dispersion. Ein Einfluss des BUT-Anteils kann sich zum einen in der erhaltenen Topographie und zum anderen in der Strukturbreite äußern. Ersteres kann durch die entsprechenden Aufnahmen der Dispersionen D1.2 und D1.3 ausgeschlossen werden, da in allen Fällen eine vergleichbare Kraterstruktur erhalten wurde. Sie unterscheidet sich lediglich in ihrem Volumen, da aufgrund der Verdünnung der Feststoffgehalt reduziert wurde.

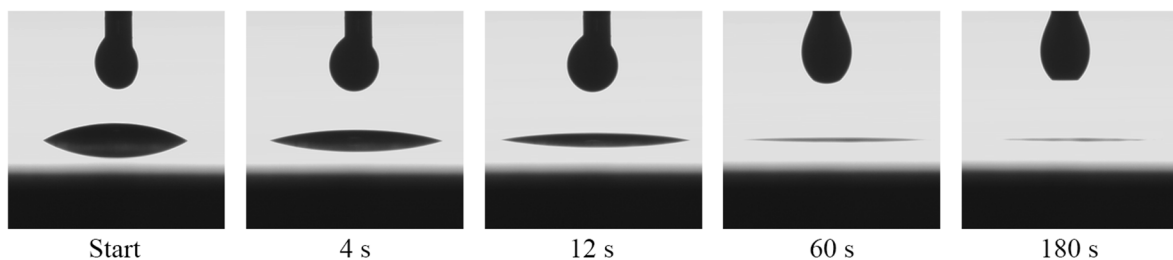


Abbildung 4.10: Zeitabhängiger Verlauf der Kontaktwinkelmessung von BST-D1 bei $T = 60^\circ\text{C}$.

Die Strukturbreite der Tropfen wird jedoch mit zunehmendem BUT-Anteil geringer, obwohl auch hier die Tropfengröße im Flug ca. 80 μm beträgt. Dies kann z. B. ein direkter Einfluss des Butanons auf das Benetzungsverhalten bzw. die Spreitung sein. Es ist allerdings auch möglich, dass BUT nur einen indirekten Effekt hat, indem es für die Trocknung vernachlässigbar ist und sich durch die Zugabe von BUT lediglich das effektive, trocknende Volumen ändert. Aufgrund des niedrigen Siedepunkts und des hohen Dampfdrucks wird angenommen, dass BUT bereits im Flug und in kürzester Zeit auf dem Substrat verdampft. Dies wurde im Folgenden anhand einer auf den BST- und BDG-Gehalt normierten Tropfenanzahl in Verbindung mit den theoretisch zu erwartenden Strukturbreiten für diese untersucht.

Die Auflösung des Druckprozesses respektive die Strukturbreite werden im Wesentlichen von der Tropfengröße d_0 und den Wechselwirkungen des Tropfens mit dem Substrat bestimmt. Die Tropfengröße wiederum wird maßgeblich vom Durchmesser der Druckdüse beeinflusst und ist für die untersuchten Dispersionen identisch. Die Wechselwirkungen mit dem Substrat hängen von mehreren Faktoren, wie Trocknungsdauer und -temperatur, Grenzflächenspannung und Kontaktwinkel θ , ab. Auf dieser Basis kann eine vereinfachte geometrische Herleitung der theoretischen Strukturbreite d_{th} eines gedruckten Tropfens nach Erreichen seines Gleichgewichtszustandes erfolgen.^[142,166,167] Der Gleichgewichtszustand ist erreicht, wenn eine auftretende Spreitung oder Kontraktion des Tropfens beendet ist. Mit der Annahme, dass das Tropfenvolumen bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustands konstant bleibt, gilt für den Durchmesser d_{th} in Abhängigkeit seines Ausgangsdurchmesser d_0 :

$$d_{th} = d_0 \sin \theta \sqrt[3]{\frac{4}{(1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)}} \quad (4.2)$$

Für eine Struktur, die aus n Einzeltropfen besteht, kann für den Durchmesser des Ausgangstropfens $d_{o,n}$ folgende Annahme getroffen werden:

$$d_{o,n} = d_0 \sqrt[3]{n f_n} \quad (4.3)$$

Der Faktor f_n wurde hierbei für die Normierung der Einzeltropfenanzahl auf den Volumenanteil der Summe aus BST, Dispergator und BDG eingeführt. Dies bedeutet, dass $n = 256$ Tropfen von BST-D1 auch gleich dem effektiven Volumen der 256 Tropfen sind, während beispielsweise 256 Tropfen der Dispersion D1.3 nur dem Volumen von $n = 138$ Tropfen von BST-D1 entsprechen. So ist das gedruckte Volumen der jeweiligen Strukturgrößen zwar identisch, das für die Trocknung bzw. Strukturbreite relevante Volumen sinkt jedoch mit steigendem BUT-Gehalt. Die Zusammensetzungen der drei Dispersionen sowie die resultierenden Werte für f_n sind in Tabelle 4.3 dargestellt.

Tabelle 4.3: Berechnete Zusammensetzungen der untersuchten BST-Dispersionen und Werte für f_n .

	φ_{BST} [Vol.-%]	$\varphi_{\text{Disp.}}$ [Vol.-%]	φ_{BDG} [Vol.-%]	φ_{BUT} [Vol.-%]	Faktor f_n^\dagger
D1	10	2	88,0	0	1
D1.2	6,9	1,4	61,1	30,6	0,69
D1.3	5,3	1,1	46,8	46,8	0,53

$^\dagger f_n$ bezieht sich auf das Volumen unter Vernachlässigung des BUT-Anteils bezogen auf BST-D1

In Abbildung 4.9 rechts sind die gemessenen Strukturbreiten über die normierte Tropfenanzahl, zusammen mit dem berechneten, theoretischen Verlauf der Strukturbreite aufgetragen. Für die Berechnung wurden 11° als Kontaktwinkel verwendet, gemessen nachdem die Spreitung nach ca. 12 s abgeschlossen war. Die berechneten Werte und die experimentellen Breiten zeigen eine sehr gute Übereinstimmung. Das Diagramm macht deutlich, dass die kleinere Strukturbreite der verdünnten Dispersionen D1.2 und D1.3 nicht auf ein verändertes Trocknungsverhalten durch die BUT-Zugabe zurückzuführen ist, sondern lediglich auf eine Abnahme des für die Trocknung relevanten Volumens aus BST, Dispergator und BDG. Butanon als zweites Lösemittel ist daher für das Trocknungsverhalten der BST-Dispersion vernachlässigbar.

Auf Basis dieser Ergebnisse ist eine schematische Darstellung des Trocknungsverlaufs der untersuchten BST-Dispersion in Abbildung 4.11 dargestellt. Ein Profilbild eines Tropfens mit $n = 256$ von BST-D1 ist zur Visualisierung im Anhang in Abbildung A 7 gezeigt. Das relevante Volumen aus BST und BDG spreitet bis zum Gleichgewichtszustand, bei dem die Kontaktlinie zunächst festgehalten wird. Im weiteren Verlauf wird diese gelöst, begünstigt durch die geringe Partikelgröße. Die Strukturbreite nimmt daraufhin ab, bis die CL erneut festgehalten wird. In der Endphase der Trocknung bildet sich die kraterförmige Struktur aus, indem die Partikel an den Rand des noch trocknenden Bereichs transportiert werden.

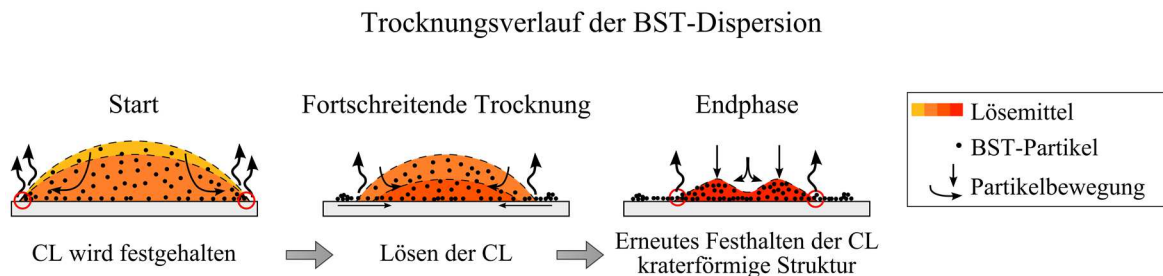


Abbildung 4.11: Schematische Darstellung des Trocknungsverlaufs der BST-Dispersion, der durch die Bewegung der Kontaktlinie (CL) geprägt wird.

Trocknungsverhalten der Polymerlösung

Im nächsten Schritt wurden das Trocknungsverhalten und der Einfluss der Lösemittelzusammensetzung für die PMMA-Lösung analog zur BST-Dispersion charakterisiert. Hierbei ergaben sich allerdings Schwierigkeiten ein Ausgangssystem aus PMMA in BUT oder in BDG zu drucken. Zunächst konnte eine reine PMMA-Lösung in Butanon mit $\varphi_{\text{PMMA}} = 15$ Vol.-% PMMA nicht stabil gedruckt werden. Mit einem Wert für die Ohnesorge-Zahl von $Oh = 0,07$ sowie der Leichtflüchtigkeit des Butanons konnte keine stabile Tropfenbildung erzielt werden. Es kam stets nach wenigen Sekunden zu einer Verstopfung der Druckdüse.

Eine Lösung von PMMA in BDG ist nicht direkt herstellbar, da es sich um kein geeignetes Lösemittel handelt. Es besteht jedoch die Möglichkeit durch die Zugabe von BDG zu einer PMMA-Lösung und anschließendem Entfernen des BUT-Anteils eine sog. Sekundärdispersion von PMMA in BDG zu erhalten.^[168] Auf diesem Wege wurde mittels Rotationsverdampfer eine „Ausgangslösung“ mit 15 Vol.-% PMMA in BDG hergestellt. Zusätzlich wurden zwei PMMA-Lösungen mit einem PMMA-Gehalt von 15 und 26 Vol.-% durch Mischen mit BDG verdünnt. Ziel hierbei war es, dass diese beiden Lösungen PMMA-T1 und PMMA-T2 nach der Verdampfung des BUT-Anteils die gleiche Zusammensetzung von 15 Vol.-% PMMA in BDG besitzen. Zudem wurden, wie bei den Dispersionen und den Kompositintinten, vergleichbare Lösemittelzusammensetzungen von BDG zu BUT von 2 zu 1 und 1 zu 1 eingestellt. Die genauen Zusammensetzungen der Lösungen sind in Tabelle 4.4 gelistet, zusammen mit dem jeweiligen Normierungsfaktor f_n . Dieser wurde in Bezug auf die theoretische Ausgangslösung PMMA-V15 in BDG berechnet. Unter Vernachlässigung von BUT besitzen beispielsweise 256 Tropfen der PMMA-T2-Lösung das gleiche relevante Trocknungsvolumen wie 138 Tropfen von PMMA-V15 in BDG.

Ein stabiler Druckprozess der „Ausgangslösung“ mit 15 Vol.-% PMMA in BDG war jedoch aufgrund der stark erhöhten Viskosität, wie im Anhang Abbildung A 8 dargestellt, und einem Wert von $Oh \approx 1,3$ nicht möglich. Die beiden PMMA-Lösungen mit Lösemittelgemisch konnten im Gegenzug stabil gedruckt werden.

Tabelle 4.4: Berechnete Zusammensetzungen der PMMA-Lösungen und Werte für f_n .

	φ_{PMMA} [Vol.-%]	φ_{BDG} [Vol.-%]	φ_{BUT} [Vol.-%]	Faktor f_n^\dagger
PMMA-V15 in BDG	15	85,0	0	1
PMMA-T1	10,5	59,7	29,8	0,70
PMMA-T2	8,1	45,9	46,0	0,54

[†] f_n bezieht sich auf das Volumen unter Vernachlässigung des BUT-Anteils bezogen auf PMMA-V15 in BDG

Die Topographie der getrockneten PMMA-Lösungen ist in Abbildung 4.12 links gezeigt. Anders als die zuvor charakterisierten BST-Dispersionen zeigen diese einen extrem stark ausgeprägten *coffee stain effect*, bei dem nahezu der gesamte Feststoff an den Strukturrand transportiert wurde.^[169] Wie bereits bei den BST-Dispersionen nimmt auch bei den PMMA-Lösungen die Strukturbreite mit höherem BUT-Anteil ab, während sich das Trocknungsbild nicht verändert. Erneut wurde die theoretische Strukturbreite berechnet und mit den Werten für die normierte Tropfenanzahl der gedruckten Strukturen verglichen. Die Werte sind in Abbildung 4.12 rechts dargestellt. Anders als zuvor bei den Dispersionen weichen die experimentellen Breiten von den berechneten ab. Der Kontaktwinkel wurde bei $T = 60^\circ\text{C}$ mit BST-V15 in BDG bestimmt (vgl. Anhang Abbildung A 9). Es zeigt sich, dass die theoretischen Strukturbreiten von den experimentellen Werten abweichen. Der Verlauf der experimentellen Werte zeigt jedoch einen deutlichen Zusammenhang. Die Kontaktlinie der gedruckten Lösungen wird offenbar schneller festgehalten, bzw. die Spreitung in der Kontaktwinkelmessung ist stärker als bei den gedruckten Tinten. Dies kann beispielsweise durch eine höhere Fluggeschwindigkeit des großen Tropfens bei der Kontaktwinkelmessung, dem größeren Flüssigkeitsvolumen oder einer langsameren Erwärmung der größeren Lösemittelmenge bewirkt werden.^[170–172] Zudem ist davon auszugehen, dass durch die schnelle BUT-Verdampfung der gedruckten Tropfen eine abrupte Änderung des Verhaltens des PMMA herbeigeführt wird, sodass die Kontaktlinie durch das Polymer früher festgehalten wird. Der stark ausgeprägte *coffee stain effect* zeigt zudem deutlich, dass die Kontaktlinie während der gesamten Trocknungszeit festgehalten wird.

Erneut zeigt sich somit neben der Verringerung des relevanten Flüssigkeitsvolumens kein Einfluss des BUT-Gehalts auf das Trocknungsverhalten. Für die Strukturtopographie relevant bleiben die PMMA-Moleküle und BDG als Lösemittel. Allerdings muss hierbei beachtet werden, dass es sich wie zuvor beschrieben im Falle von PMMA in BDG um keine Lösung mehr handelt, sondern vielmehr eine sogenannte Sekundärdispersion vorliegt.^[168,173]

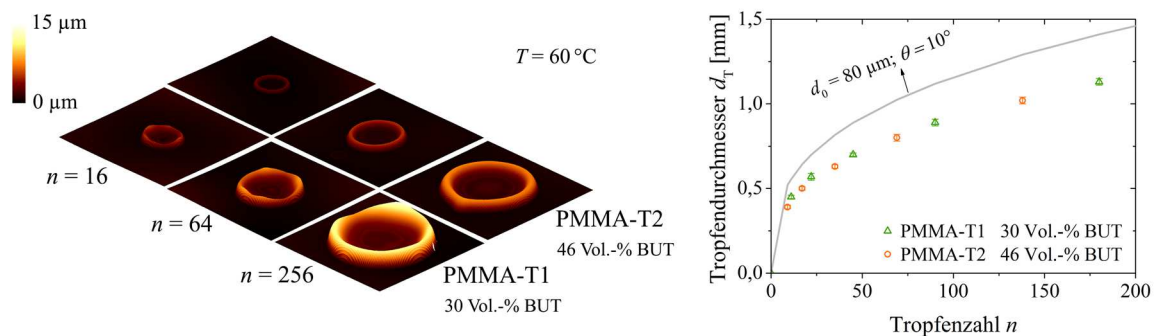


Abbildung 4.12: Topographie der mit BDG verdünnten PMMA-Lösungen T1 und T2 bei 60°C (links) und Verlauf des gemessenen Tropfendurchmessers über der normierten Tropfenanzahl n der Dispersionen und die berechnete Tropfenbreite für $\theta = 10^\circ$ (rechts).

Durch das Lösen in einem geeigneten Lösemittel (BUT), das Mischen mit einem ungeeigneten Lösemittel (BDG) und das anschließende Verdampfen des geeigneten Lösemittels liegen die PMMA-Moleküle nicht vereinzelt als gelöste Ketten vor. Es werden sich vielmehr kleinere Cluster mit Flüssigkeitseinlagerung bilden. Diese verfügen aber noch über eine hohe Mobilität, wie man an den getrockneten Strukturen sehen kann. Eine solche „Lösung“ von 15 Vol.-% PMMA in BDG zeigt optisch keine Trübung, was auf Partikelcluster im kleineren Nanometerbereich schließen lässt. Gleichzeitig ist die Viskosität durch die Wechselwirkungen im Vergleich zu einer 15 Vol.-%-Lösung in BUT deutlich höher (vgl. Anhang Abbildung A 8).^[174–176]

Auf Basis der experimentellen Beobachtungen der gedruckten PMMA-Lösungen ist eine schematische Darstellung ihres Trocknungsverlaufs in Abbildung 4.13 dargestellt. Wie zuvor bei den BST-Dispersionen spreitet das relevante Tropfenvolumen aus PMMA und BDG bis zum Festhalten der Kontaktlinie. Durch die stärkere Verdampfung am Tropfenrand entsteht ein Flüssigkeitsstrom von der Mitte zum Rand, der die PMMA-Cluster zu selbigem bewegt. Da die Kontaktlinie bis zur vollständigen Trocknung festgehalten wird, bildet sich eine stark ausgeprägte Ringstruktur.

Zusammenfassend legen die vorgestellten Untersuchungen der Ausgangssysteme eine Unabhängigkeit des Trocknungsverhaltens vom BUT-Gehalt nahe. Zudem zeigen sowohl die BST-Partikel als auch die PMMA-Moleküle sehr unvorteilhafte Trocknungen, respektive Topographien der getrockneten Strukturen.

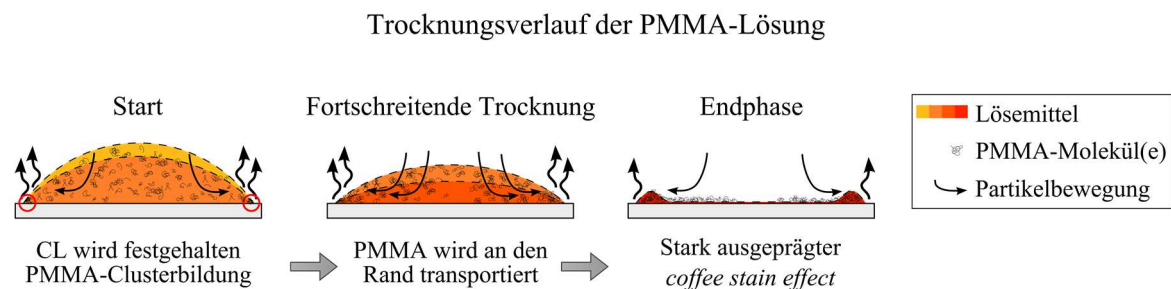


Abbildung 4.13: Schematische Darstellung des Trocknungsverlaufs der PMMA-Lösung, der einen starken *coffee stain effect* aufgrund der festgehaltenen Kontaktlinie (CL) aufweist.

Trocknungsverhalten der Komposittinten in Hinblick auf die Lösemittelzusammensetzung

Nach der Charakterisierung der beiden Ausgangssysteme wird im Folgenden der Einfluss der Lösemittelzusammensetzung in den Komposittinten diskutiert. In Abbildung 4.14 (oben) ist die Topographie der Tinten mit Nummer 1 bei einer Trocknungstemperatur von $T = 60^\circ\text{C}$ dargestellt. Die Tinten A1, B1 und C1 besitzen mit 7,5 Vol.-% ($\varphi_{\text{BST}} + \varphi_{\text{PMMA}}$) den geringsten Feststoffgehalt und daher auch das geringste Strukturvolumen aller untersuchten Komposittinten. Dies wird zudem durch die Verwendung eines $70\ \mu\text{m}$ Druckkopfs noch verstärkt.

Im Vergleich zu den zuvor untersuchten Ausgangssystemen unterscheidet sich das Trocknungsverhalten der Komposittinten signifikant. Die getrockneten Kompositstrukturen weisen eine deutlich homogenere Trocknung auf. Weder die kraterförmige Struktur der Dispersion noch der extreme *coffee stain effect* der Polymerlösung werden beobachtet. Die getrockneten Strukturen der Tinten A1 und B1 zeigen eine leichte Randüberhöhung, eine Folge des lediglich schwachen *coffee stain effects*. Der Effekt wird von A1 zu B1 schwächer. Die Tinte C1 zeigt bereits eine gleichmäßige Strukturtopographie. Ein höherer PMMA-Gehalt bzw. ein niedrigerer BST-Gehalt scheinen sich im Falle der Komposittinten positiv auf das Trocknungsverhalten auszuwirken.

Um die Ergebnisse aus den vorherigen Versuchen bzgl. des vernachlässigbaren Einflusses von Butanon auf das Trocknungsverhalten zu bestätigen, wurden die Tinten mit Nummer 2 untersucht. Die Zusammensetzung der Tinten unterscheidet sich im frischen Zustand von denen mit Nummer 1. Sie verfügen über 10 Vol.-% Feststoff ($\varphi_{\text{BST}} + \varphi_{\text{PMMA}}$) und einen höheren BDG-Anteil (vgl. Tabelle 3.3). Ohne Berücksichtigung des BUT-Anteils bzw. nach dessen Verdampfung ist die Zusammensetzung jedoch identisch mit den jeweiligen Tinten mit Nummer 1. Zur Übersicht sind die Zusammensetzungen der Tinten A, B und C 1–3 ohne BUT in Tabelle 4.5 aufgeführt. Die Topographieaufnahmen getrockneter Tropfen der Nummer 2 Tinten sind in Abbildung 4.14 (unten) dargestellt. Anhand der erhaltenen Trocknungsbilder wird das bisherige Ergebnis bestätigt, dass die Trocknung unabhängig von der Lösemittelzusammensetzung ist. So unterscheiden sich die Strukturen zwar in Ausdehnung und Volumen, jedoch nicht in der erhaltenen Topographie. Die größere Strukturbreite ist wie bei den zuvor gezeigten Ausgangssystemen eine Folge des größeren effektiven Trocknungsvolumens der Nummer 2 Tinten. Durch den geringen BUT-Gehalt besitzen diese ein größeres, für die Trocknung relevantes Volumen. So bleiben beispielsweise bei einem gedruckten Tropfen der Tinte B2 72 % des Tropfenvolumens relevant, während es bei Tinte B1 lediglich 54 % sind. Zusätzlich ist $d_0(\text{B2}) > d_0(\text{B1})$, da der verwendete Druckkopf einen größeren Düsendurchmesser hat. Daneben zeigen die getrockneten Tropfenstrukturen der Nummer 2 Tinten keine Unterschiede zu den Nummer 1 Tinten. Für die weiteren Untersuchungen des Trocknungsverhaltens kann somit der BUT-Anteil der frischen Tinten vernachlässigt werden bzw. es werden die Tintenzusammensetzungen ohne BUT aus Tabelle 4.5 für die Ergebnisdiskussion verwendet.

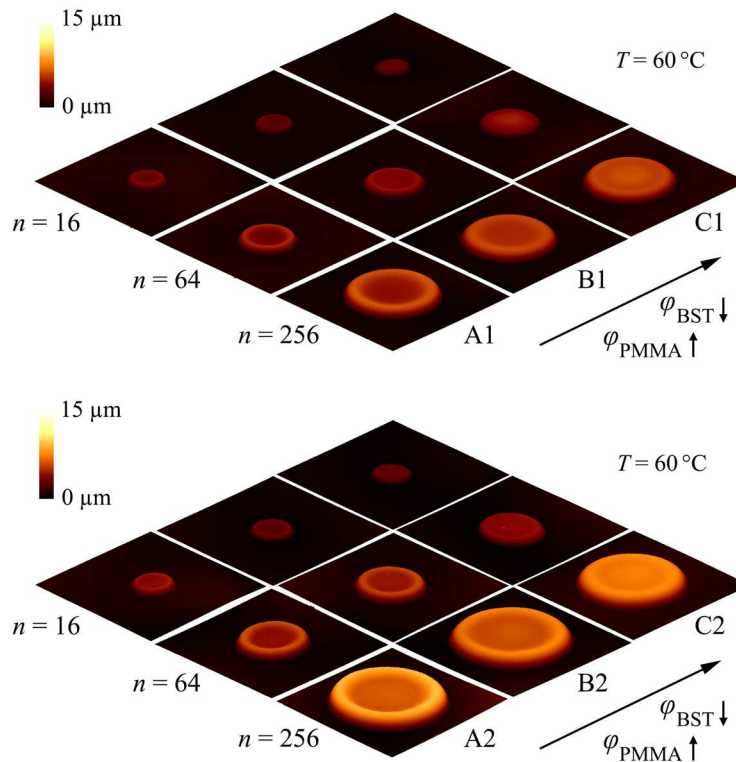


Abbildung 4.14: Topographie gedruckter Tropfen der Tinten A1, B1 und C1 (oben) mit 7,5 Vol.-% Feststoff ($\varphi_{\text{BST}} + \varphi_{\text{PMMA}}$) und einer Zusammensetzung BDG zu BUT $\approx 1 : 1$ und der Tinten A2, B2 und C2 (unten) mit 10 Vol.-% Feststoff ($\varphi_{\text{BST}} + \varphi_{\text{PMMA}}$) und einer Zusammensetzung BDG zu BUT $\approx 2 : 1$ in Abhängigkeit der Tropfenzahl n bei $T = 60^\circ\text{C}$.

Tabelle 4.5: Berechnete Zusammensetzungen der untersuchten Tinten A, B und C 1–3 nach der Verdampfung des jeweiligen BUT-Anteils.

Tinte	Verhältnis BST : PMMA	$\varphi_{\text{BST} + \text{PMMA}}$ [Vol.-%]	φ_{BST} [Vol.-%]	φ_{PMMA} [Vol.-%]	$\varphi_{\text{Dispergator}}$ [Vol.-%]	φ_{BDG} [Vol.-%]
A1	2 : 1	14,04	9,36	4,68	2,01	83,95
A2	2 : 1	14,04	9,36	4,68	2,01	83,95
A3	2 : 1	18,44	12,29	6,15	2,63	78,93
B1	1 : 1	13,72	6,86	6,86	1,47	84,82
B2	1 : 1	13,72	6,86	6,86	1,47	84,82
B3	1 : 1	17,88	8,94	8,94	1,92	80,20
C1	1 : 2	13,39	4,46	8,93	0,96	85,65
C2	1 : 2	13,39	4,46	8,93	0,96	85,65
C3	1 : 2	17,92	5,97	11,95	1,28	80,80

4.4.2 Einfluss des Feststoffgehalts der Komposittinten

Als weiteren möglichen Einflussfaktor auf das Trocknungsverhalten wurde der Feststoffgehalt der Tinten bezogen auf BST und PMMA untersucht. Hierzu wurden die Tinten A3, B3 und C3 gedruckt, die im Ausgangszustand mit 10 Vol.-% ($\varphi_{\text{BST}} + \varphi_{\text{PMMA}}$) zwar denselben Feststoffgehalt aufweisen wie zuvor die Tinten mit Nummer 2, im Gegensatz allerdings ein ausgeglichenes Lösemittelverhältnis besitzen. Als Folge besitzen die Nummer 3 Tinten einen höheren Feststoffanteil in der für die Trocknung relevanten Tintenzusammensetzung (vgl. Tabelle 4.5). Durch den höheren BUT-Gehalt unterscheiden sich die fluidmechanischen Eigenschaften leicht. Die Nummer 3 Tinten besitzen eine niedrigere Viskosität und dadurch einen geringeren Wert für Oh als die Nummer 2 Tinten. Ein stabiler Druckprozess mit einem 100 μm Druckkopf war dennoch möglich.

Die Topographie der getrockneten Tropfen ist in Abbildung 4.15 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass speziell die Tinten A3 und B3 eine Verbesserung des Trocknungsverhaltens gegenüber den zuvor untersuchten Tinten, A und B mit Nummer 1–2, zeigen. B3 weist eine äußerst gleichmäßige Topographie ohne Randüberhöhung auf, während die Randüberhöhung bei A3 im Vergleich zu A1 und A2 deutlich reduziert wurde. Die Tinte C3 zeigt eine konvexe, leicht bogenförmige Struktur.

Die Querschnittsprofile der verschiedenen großen Tropfenstrukturen der Nummer 3 Tinten sind in Abbildung 4.16 gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Trocknungsverhalten bzw. die erhaltenen Strukturen weitgehend unabhängig vom gedruckten Tintenvolumen bzw. der Strukturgröße sind. Diese Beobachtung trifft auf alle untersuchten Tinten dieser Arbeit zu. Eine Abhängigkeit des Trocknungsverhaltens von der Strukturgröße, wie sie teilweise in der Literatur berichtet wird,^[10,163,164] konnte für die entwickelten Komposittinten nicht beobachtet werden.

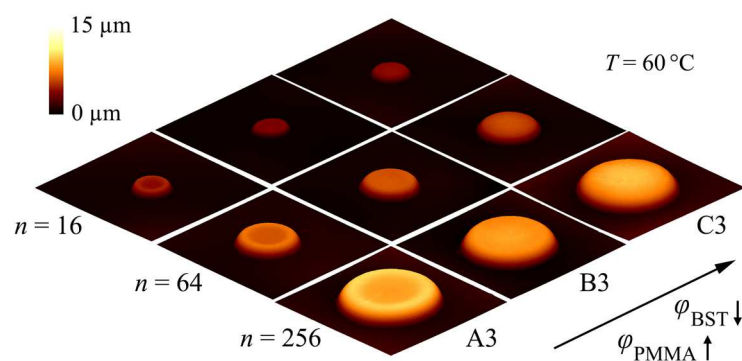


Abbildung 4.15: Topographie gedruckter Tropfen der Tinten A3, B3 und C3 mit 10 Vol.-% Feststoff ($\varphi_{\text{BST}} + \varphi_{\text{PMMA}}$) und einer Zusammensetzung BDG zu BUT $\approx 1 : 1$ in Abhängigkeit der Tropfenzahl n bei $T = 60^\circ\text{C}$.

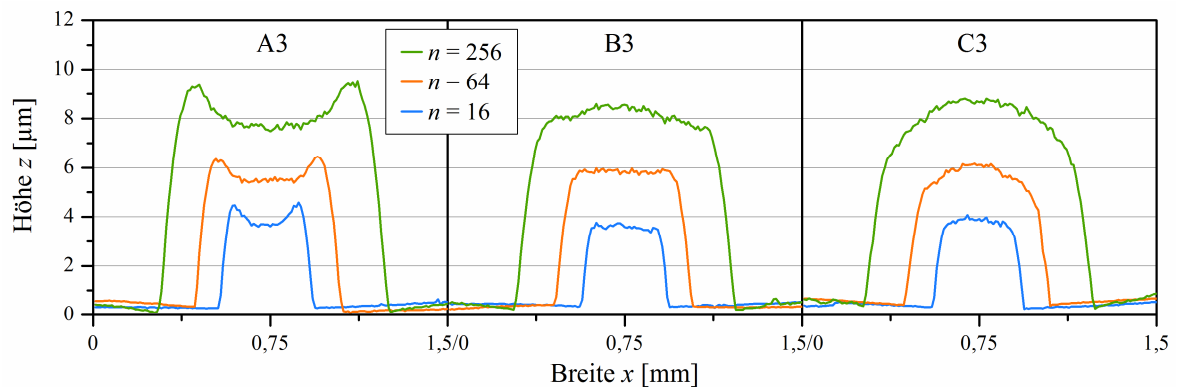


Abbildung 4.16: Tropfenprofile der Tinten A3, B3 und C3 mit unterschiedlicher Tropfenanzahl n bei 60°C .

Die bisherige Beurteilung der Strukturqualität der gedruckten Tropfen anhand der Topographieaufnahmen und dazugehöriger Profildaten ist generell gut geeignet, um Trocknungseffekte darzustellen und zu vergleichen. Speziell bei den gezeigten Profilen sollte jedoch bedacht werden, dass die Skalierung von μm (y -Achse) auf mm (x -Achse) eine Verzerrung der Trocknungsbilder bewirkt. Für einen Vergleich mit den realen Dimensionen wurden REM-Aufnahmen ionengeätzter Querschliffe der gedruckten Tropfen mit $n = 256$ der Tinten A3, B3 und C3 angefertigt. In Abbildung 4.17 sind die Aufnahmen für Tinte C3 dargestellt. Auf dem gezeigten Übersichtsbild wird deutlich, dass das bogenförmige Profil aus Abbildung 4.16 in den realen Dimensionen kaum sichtbar ist. Neben dem Übersichtsbild sind noch jeweils Aufnahmen des Strukturrands, der Strukturmitte und der Position 15 % der Gesamtbreite vom Rand entfernt gezeigt. Für die Tinte A3 sind die REM-Aufnahmen im Anhang in Abbildung A 10 und für die Tinte B3 in Abbildung A 11 dargestellt.

Bei allen drei Tinten zeigt die Vergrößerung des Randbereichs deutlich eine festgehaltene Kontaktlinie während der Trocknung. Die drei Tinten zeigen einen klar erkennbaren Strukturrand und einen gleichmäßigen Anstieg der Schichtdicke mit einem Winkel von $4\text{--}7^\circ$ zum Substrat. Des Weiteren zeigen die Tinten jeweils sehr homogene Mikrostrukturen. Es wurden keine Clusterbildungen von BST-Partikeln oder PMMA-Molekülen gefunden. Alle BST-Partikel sind gleichmäßig mit Polymer umgeben und die erhaltene Mikrostruktur ist über die gesamte Strukturbreite einheitlich. Ebenso lässt sich keine Veränderung über die Strukturhöhe feststellen. Dies deutet darauf hin, dass sich PMMA erwartungsgemäß an die BST-Partikel angelagert hat und beide Materialien im Verlauf der Trocknung gemeinsam sinken. Andernfalls würde erwartet werden, dass sich die wesentlich schwereren Keramikpartikel vermehrt im unteren Bereich der Schicht befinden, da diese für sich genommen eine höhere Sinkgeschwindigkeit als PMMA aufweisen. Infolgedessen müssten sich dann die leichteren PMMA-Ketten vermehrt im oberen Bereich der Schicht befinden. Dies wurde für keine der Kompositzusammensetzungen beobachtet.

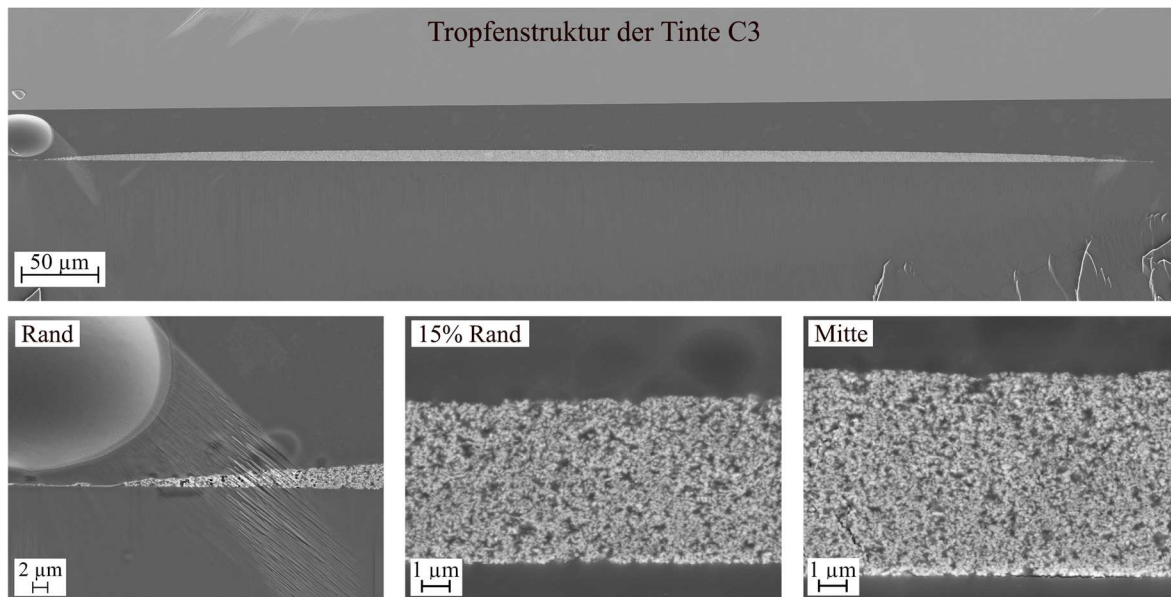


Abbildung 4.17: Querschliff REM-Aufnahmen eines gedruckten Tropfens der Tinte C3 mit $n = 256$ und einer Trocknung bei $T = 60^\circ\text{C}$.

In Abbildung 4.18 sind zur Übersicht die Querschnittsprofile der Tropfen mit $n = 256$ aller neun bisher untersuchten Tinten dargestellt. Die weitgehende Unabhängigkeit des Trocknungsverhaltens vom BUT-Anteil ist deutlich anhand der Tinten mit Nummer 1 und 2 zu erkennen, die nahezu identische Strukturprofile besitzen. Somit ist Butanon eine geeignete Stellschraube, um die fluidmechanischen Eigenschaften für den Druckprozess zu optimieren, ohne Einfluss auf das Trocknungsverhalten zu haben.

Eine signifikante Randüberhöhung wird bei den A-Tinten sowie bei B1 und B2 beobachtet. Hierbei weisen die A-Tinten eine stärkere Randüberhöhung auf. Dies deutet darauf hin, dass die Partikel in diesen Tinten die höchste Mobilität während der Trocknung besitzen. Mit zunehmendem Feststoffanteil und PMMA-Gehalt werden homogenere Strukturprofile erzielt. Als Ursache hierfür kann eine höhere Viskosität der Tinten mit mehr Feststoff bzw. PMMA in Frage kommen. In der Literatur wird der Ansatz einer Viskositätserhöhung zur Vermeidung des *coffee stain effects* von verschiedenen Autoren berichtet.^[10,92] Die Partikelmobilität wird hierbei durch eine schnell ansteigende Viskosität während der Trocknung stark reduziert. Friederich et al. erreichen dies durch Zugabe eines Binders und eines leicht flüchtigen Lösemittels. Letzteres verdampft nach dem Druck schnell, was einen schnellen Konzentrationsanstieg des Binders und die Erhöhung der Viskosität bewirkt. Durch die Zusammensetzung der BST/PMMA-Tinten mit BUT als leicht siedendem Lösemittel, ist dieser Effekt auch für das untersuchte System denkbar.

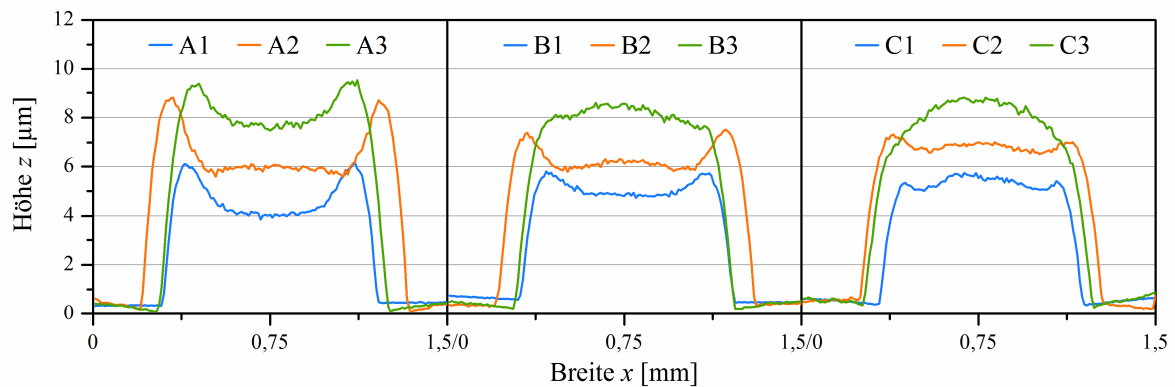


Abbildung 4.18: Tropfenprofile der Tinten A, B und C 1–3 mit $n = 256$ bei $T = 60\text{ °C}$.

Um eine mögliche, signifikante Viskositätserhöhung während der Trocknung nachzuweisen, wurde der jeweilige BUT-Anteil mittels Rotationsverdampfer bei 60 °C abrotiert. Direkt im Anschluss wurden die noch warmen Proben am Rheometer, ebenfalls bei einer Temperatur von 60 °C , charakterisiert. Da während des Trocknungsprozesses eine Scherrate von $\dot{\gamma} \ll 10\text{ s}^{-1}$ angenommen werden kann, wurden die Messungen der eingedampften Tinten zuerst bei einer niedrigen Scherrate von 1 s^{-1} gemessen. Auf diese Weise soll eine hohe Übertragbarkeit der rheologischen Ergebnisse auf die realen Verhältnisse während der Trocknung gewährleistet werden.

Abbildung 4.19 zeigt die Viskositätskurven der Tinten A, B und C 1–3 ohne BUT. Alle neun Tinten zeigen deutlich ein strukturviskoses Verhalten im Bereich niedriger Scherraten, welches bei den frischen Tinten mit Butanon nur sehr schwach ausgeprägt war (vgl. Abbildung A 5). Zusätzlich ist hierbei zu beachten, dass die frischen Tinten, wegen der Leichtflüchtigkeit des Butanons, lediglich bei 20 °C untersucht wurden. Für Scherraten $> 50\text{ s}^{-1}$ kann der Verlauf als Newtonsches Fließverhalten bezeichnet werden. Die jeweiligen Tinten mit Nummer 1 und 2 zeigen nahezu identische Viskositätskurven. Dies entspricht den Erwartungen, da die jeweiligen Tinten ohne Butanon die gleichen Zusammensetzungen besitzen (vgl. Tabelle 4.5). Die BST/PMMA-Tinten mit Nummer 3 zeigen in Folge des höheren Feststoffgehalts über den gesamten Messbereich eine höhere Viskosität. Während die drei A-Tinten etwas geringere Viskositäten als die B- und C-Tinten besitzen, sind die Unterschiede zwischen diesen marginal. Als Schlussfolgerung ergibt sich, dass die Viskosität der Kompositintinten sowohl vom PMMA- als auch vom BST-Gehalt beeinflusst wird und beide Komponenten zur Viskositätserhöhung beitragen.

Angesichts der deutlichen Unterschiede in der Topographie der gedruckten Tropfen bleibt jedoch zu klären, auf welche Weise ein höherer PMMA-Anteil das Trocknungsverhalten positiv beeinflusst. Es wurde zwar eine Viskositätserhöhung für die Nummer 3 Tinten festgestellt, allerdings ist diese vergleichsweise gering. Es ist daher fraglich, ob die deutlichen Unterschiede der getrockneten Strukturen auf die Viskosität zurückzuführen sind.

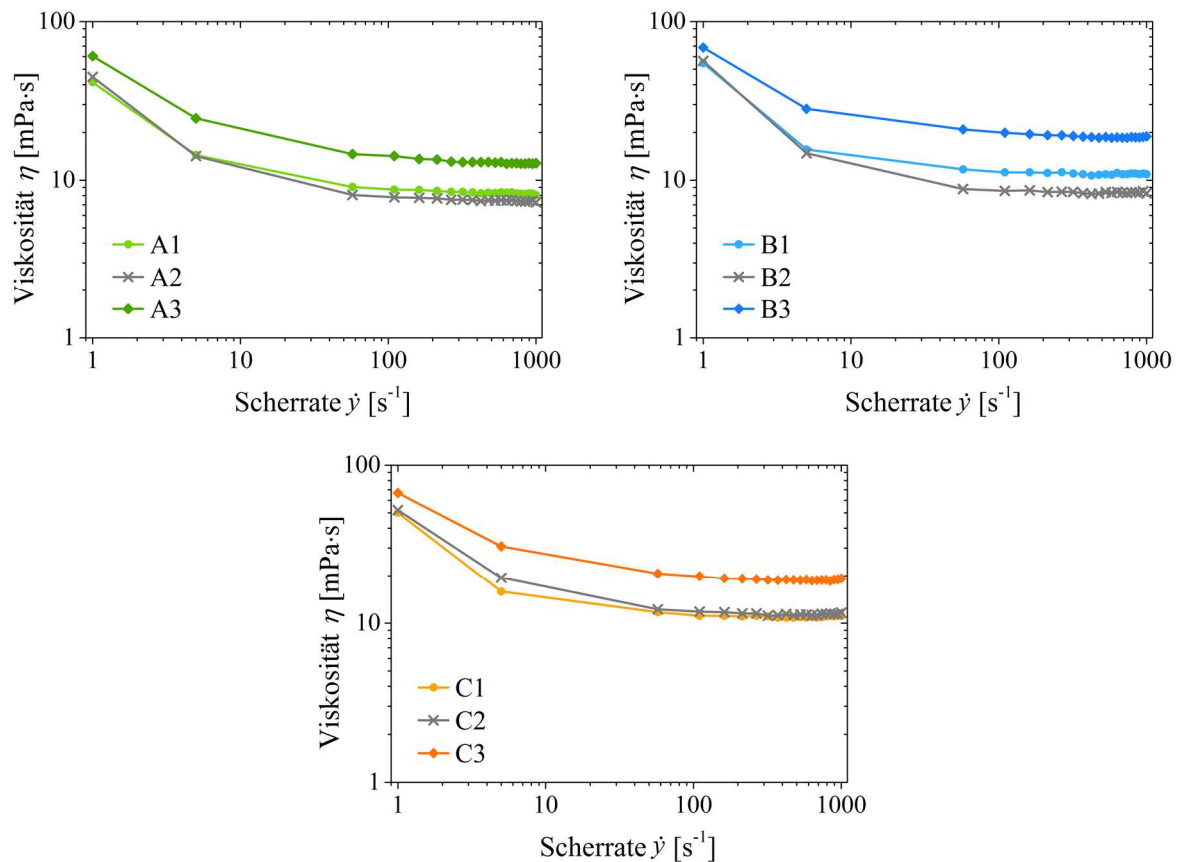


Abbildung 4.19: Scherratenabhängiger Viskositätsverlauf der jeweiligen A-, B- und C-Tinten nach Verdampfung des BUT-Anteils bei $T = 60^\circ\text{C}$.

Um dies zu klären soll im Folgenden das Molekulargewicht des eingesetzten PMMA erhöht werden. Das höhere Molekulargewicht sollte zu einer deutlichen Erhöhung der Viskosität, nach Verdampfung des Butanons, führen.

4.4.3 Einfluss des Molekulargewichts des Polymers

In diesem Abschnitt wird die These überprüft, ob eine höhere Viskosität der Tinte zu einem homogeneren Druckbild führt. Um eine Erhöhung der Viskosität unter Beibehaltung der bisherigen Tintenzusammensetzungen zu erzielen, wurde ein PMMA-Pulver mit einem höheren Molekulargewicht von $M_w = 3,5 \cdot 10^4$ g/mol (M35) verwendet. Anhand der Tinte A2, die eine signifikante Ringbildung aufweist und der Tinte B3, die eine sehr homogene Trocknung besitzt, wurde der Einfluss der PMMA-Kettenlänge bzw. der Viskosität untersucht.

Die Verbesserung des Druckbildes durch eine Viskositätserhöhung während der Trocknung wird von Cui et al. und Friederich et al. beschrieben.^[10,92] Der Einfluss des Molekulargewichts auf die Trocknung gedruckter Tropfen ist in der Literatur hingegen kaum untersucht. Während Mamalis

et al. mit steigendem M_w zunächst säulenartige Strukturen erzielen, verursacht durch ein Lösen der Kontaktlinie,^[171] berichten Perelaer et al. von einem früheren Festhalten der Kontaktlinie und einem dadurch verstärkten *coffee stain effect* mit steigendem Molekulargewicht.^[130]

Zunächst wurde der Einfluss des Molekulargewichts auf die Viskosität der Komposittinten bestimmt. In Abbildung 4.20 sind links die Viskositätskurven der frisch hergestellten Tinten mit BUT bei 20 °C mit PMMA M15 und M35 gezeigt. Das höhere Molekulargewicht bewirkt in den frisch gemischten Tinten eine vergleichsweise leichte Viskositätssteigerung. Der prozentuale Einfluss des Molekulargewichts auf die Viskosität fällt in den untersuchten Ausgangstinten A2 und B3, trotz unterschiedlicher Zusammensetzung vergleichbar aus.

Im Vergleich zu den frischen Tinten zeigt speziell die Tinte B3 nach Verdampfung des BUT-Anteils in Abbildung 4.20 rechts einen sehr starken Viskositätsanstieg. So ist die Viskosität bei einer Scherrate von 1 s^{-1} für die Tinte B3, nach Verdampfung des BUT, durch das höhere Molekulargewicht um den Faktor 10 höher, während die Viskosität für Tinte A2 lediglich um den Faktor 1,5 gestiegen ist. Nach Verdampfung des BUT-Anteils besitzt B3 einen Gesamtfeststoffgehalt von $\sim 18 \text{ Vol.-%}$, von dem die Hälfte (9 Vol.-%) PMMA darstellt. Die Viskositätssteigerung kann auf die Verschlaufung zwischen den Polymerketten zurückgeführt werden, da das Molekulargewicht bereits über dem kritischen Molekulargewicht von PMMA mit $M_c = 2,95 \cdot 10^4 \text{ g/mol}$ liegt.^[157] Die Tinte A2 besitzt ohne Butanon einen Feststoffanteil von $\sim 14 \text{ Vol.-%}$ und einen PMMA-Anteil von $\sim 4,5 \text{ Vol.-%}$. Der Effekt der Verschlaufung der Polymerketten, der zur Viskositätssteigerung führt, ist daher bei Tinte B3 wesentlich ausgeprägter. Nach der Verdampfung des BUT-Anteils zeigt sich somit ein sehr starker Einfluss der Tintenzusammensetzung, speziell des PMMA-Gehalts, auf den Effekt des höheren Molekulargewichts.

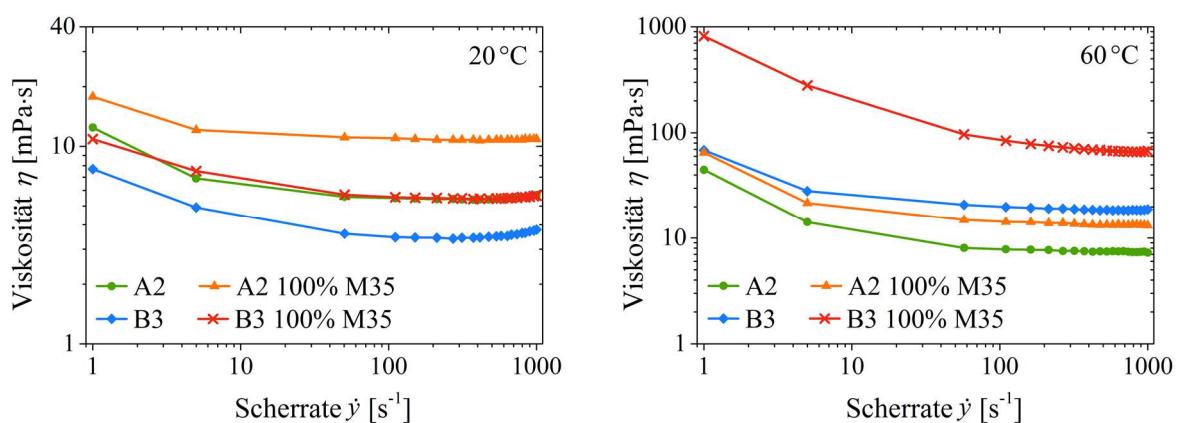


Abbildung 4.20: Scherratenabhängiger Viskositätsverlauf der Tinten A2 und B3 mit PMMA M15 sowie PMMA M35; Viskosität der frischen Tinten mit BUT bei 20 °C (links) und der Tinten ohne BUT bei 60 °C (rechts).

Durch den Austausch des Molekulargewichts werden die in Tabelle 3.3 aufgeführten Zusammensetzungen nicht verändert und gelten somit auch für A2 und B3 mit PMMA M35. Die Topographie und die Querschnittsprofile gedruckter Tropfen der drei B3-Varianten sind in Abbildung 4.21 gezeigt. Tinte B3 mit PMMA M15, B3 mit 50 Vol.-% PMMA M15 und 50 Vol.-% PMMA M35 sowie B3 mit ausschließlich PMMA M35. Die Betrachtung der Strukturqualität zeigt deutlich, dass sich das ursprünglich sehr gute Druckbild der Tinte B3 mit zunehmendem PMMA M35-Gehalt verschlechtert. Aufgrund der erhöhten Viskosität der Probe wurde eine bogenförmige Struktur erwartet.^[171] Allerdings führt die Verwendung des höheren Molekulargewichts, trotz der stark erhöhten Viskosität, zu einem deutlich ausgeprägten *coffee stain effect*. Die Partikelmobilität an den Strukturrand war somit während des Trocknungsprozesses im Vergleich zur Ausgangstinte B3 erhöht.

Die erhöhte Viskosität führt zu einer weniger ausgeprägten Spreitung der Tropfen auf dem Substrat und so zu einer schmalere Strukturbreite.^[9,130,177] Dass die Tinte mit 100 % PMMA M35 trotzdem einen leicht größeren Durchmesser besitzt, kann an einer langsameren Tropfengeschwindigkeit im Flug liegen.^[178,179] Durch die höhere Elastizität der Tinte, die eine Tropfenablösung erschwert, mussten auch die Druckparameter leicht angepasst werden, was zu kleinen Unterschieden in der Fluggeschwindigkeit geführt haben kann.

Derselbe Effekt zeigt sich für die Tinte A2, hergestellt mit PMMA M35. Die getrockneten Strukturen sind in Anhang Abbildung A 12 dargestellt. Die Randüberhöhung der Tinte A2 wird durch das höhere Molekulargewicht weiter verstärkt. Die Viskositätssteigerung im Zustand ohne BUT fällt wie zuvor beschrieben wesentlich geringer aus als bei der Tinte B3. Sie ist von den gemessenen Werten am besten mit Tinte A3 vergleichbar. Die Partikelmobilität scheint dennoch erhöht zu sein, sodass die Strukturqualität durch das höhere Molekulargewicht verschlechtert wurde.

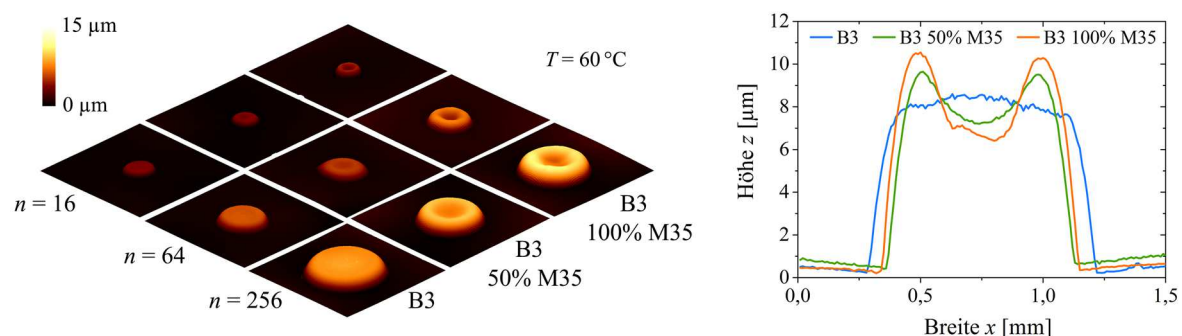


Abbildung 4.21: Topographie der B3 Tinten in Abhängigkeit des verwendeten PMMA bei $T = 60^\circ\text{C}$ (links) und Profile der gedruckten Tropfen mit $n = 256$ (rechts).

Diese Beobachtungen stehen somit im Gegensatz zu den berichteten Druckbildverbesserungen durch eine Viskositätserhöhung.^[10,92] Hierbei ist jedoch zu beachten, dass es sich um verschiedene Polymersysteme handelt und ggf. bei den zitierten Arbeiten nicht die Viskosität, sondern andere auftretende Wechselwirkungen ausschlaggebend für die Strukturqualität sein können.

Auf der Basis der Ergebnisse zum Einfluss des Molekulargewichts kann für das untersuchte Tintensystem angenommen werden, dass die Viskosität lediglich eine untergeordnete Rolle auf die Partikelbewegung während des Trocknungsprozesses spielt, bzw. allein eine höhere Viskosität nicht ausschlaggebend für die Strukturqualität ist.

4.4.4 Entwicklung eines Trocknungsmodells

Im Rahmen der Arbeit wurden zunächst neun BST/PMMA-Tinten untersucht, die in Abhängigkeit ihrer Zusammensetzung unterschiedliche Trocknungsbilder ergaben. Hierbei erwies sich ein höherer Gesamtfeststoffanteil als vorteilhaft. Anschließend wurde durch Einsatz eines höheren Molekulargewichts der Einfluss einer Viskositätserhöhung anhand zweier zuvor sehr unterschiedlich trocknender Tinten untersucht. In beiden Fällen zeigte sich eine signifikante Verschlechterung des Trocknungsbildes, in Form einer Ringbildung. Die Viskosität der Tinten ist somit nicht allein ausschlaggebend für die Einschränkung der Partikelmobilität und das Auftreten einer homogenen Trocknung. Vielmehr müssen der PMMA-Gehalt und die Anzahl an PMMA-Ketten maßgeblich für das Trocknungsverhalten sein. Darauf aufbauend soll im folgenden Kapitel ein Trocknungsmodell aufgestellt werden, das eine Abschätzung des Trocknungsverhaltens anhand der Tintenzusammensetzung ermöglicht.

Zunächst wurde eine Beurteilung der Qualität der gedruckten Tropfenstrukturen in Form eines Höhenverhältnisses eingeführt. Hierfür wird die Höhe in der Strukturmitte h_{Mitte} durch die Höhe am Strukturrand h_{Rand} dividiert. Für die Höhe am Strukturrand wird im Falle einer Randerhöhung der höchste Punkt der Struktur eingesetzt. Im Falle einer ebenen oder bogenförmigen Struktur wurde für h_{Rand} der Wert an der Stelle 15 % der Gesamtbreite ausgehend vom linken bzw. rechten Strukturanfang verwendet. Diese Position ist vergleichbar mit denen der höchsten Stelle der auftretenden Randüberhöhungen.

Abbildung 4.22 zeigt die ermittelten Höhenverhältnisse für die Tinten A, B und C 1–3 sowie die Tinten mit PMMA M35 aus Kapitel 4.4.3 in Abhängigkeit der berechneten PMMA-Stoffmengenkonzentration der Tinten nach Verdampfung des BUT-Anteils. Die Berechnungen wurden anhand der Zusammensetzung aus Tabelle 4.5 durchgeführt. Im Diagramm wurden verschiedene Bereiche farblich hervorgehoben, wobei der grüne Bereich $0,9 < h_{\text{Mitte}}/h_{\text{Rand}} < 1,1$ für die beste Strukturqualität steht. Hierbei wird über den Großteil der Strukturbreite eine ebene bzw. nahezu ebene Oberfläche erzielt (vgl. Abbildung 4.18). Werte < 1 signalisieren eine Randüberhöhung und Werte > 1 eine bogenförmige Topographie.

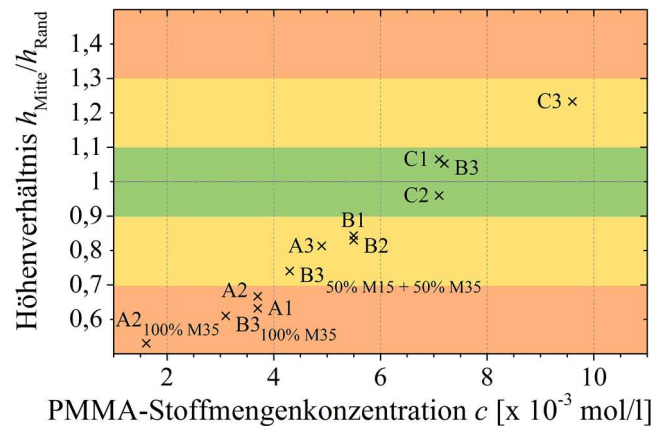


Abbildung 4.22: Zusammenhang der Strukturqualität der bei $T = 60^\circ\text{C}$ getrockneten Tropfen und der PMMA-Stoffmengenkonzentration c [$\times 10^{-3}$ mol/l] der untersuchten Tinten ohne Butanon.

Das Diagramm belegt einen deutlichen Zusammenhang zwischen der PMMA-Stoffmenge und der Strukturqualität. Das Bestimmtheitsmaß R^2 für einen linearen Fit an die Datenpunkte beträgt 0,99 und ist zur besseren Übersicht im Anhang Abbildung A 13 dargestellt.

Abbildung 4.22 zeigt zudem, wieso mit einem höheren Molekulargewicht und trotz gesteigerter Viskosität die erhaltenen Strukturen eine signifikante Ringbildung aufwiesen. Durch das höhere Molekulargewicht wird die volumetrische Zusammensetzung nicht geändert, die PMMA-Stoffmenge allerdings reduziert und somit auch die Anzahl der vorhandenen PMMA-Ketten. Dies ermöglicht die Schlussfolgerung, dass die Anzahl der PMMA-Ketten hauptverantwortlich für das Trocknungsverhalten bzw. die Strukturqualität ist. Dieses Ergebnis wird im Anhang 2.3 durch theoretische Überlegungen zu der Anzahl vorhandener Keramikpartikel und Polymerketten in den Tinten detailliert ausgeführt. Dabei wird deutlich, dass eine hohe Anzahl der PMMA-Moleküle mit der BST-Partikeloberfläche wechselwirken können. Für eine Immobilisierung dieser Partikel sind dann die restlichen freien PMMA-Ketten im Lösemittel verantwortlich, die wiederum eine netzwerkartige Struktur durch hydrophobe Wechselwirkungen ausbilden können.^[180] Die Stärke und Häufigkeit solcher verbrückenden Wechselwirkungen hängen nur noch von den freien PMMA-Molekülen ab, die wiederum vom Gesamtfeststoffgehalt und der Kompositzusammensetzung aus BST und PMMA determiniert werden.

Aus Abbildung 4.22 geht hervor, dass für höhere BST-Gehalte im getrockneten BST/PMMA-Komposit höhere Gesamtfeststoffgehalte in der Tinte notwendig sind, um eine hinreichende PMMA-Konzentration zu erreichen. Mit zunehmendem PMMA-Gehalt im Komposit können Tinten mit niedrigerem Gesamtfeststoffgehalt eingesetzt werden.

So besitzen beispielsweise die Tinten A1 und A3 die gleiche Kompositzusammensetzung, A3 jedoch einen höheren Feststoffanteil. Das statistische Verhältnis aus BST-Partikeln und freien PMMA-Ketten ist bei beiden Tinten somit identisch. Allerdings ist die Konzentration bei A3 höher,

sodass mehr sowie leichter Wechselwirkungen gebildet werden können und die Strukturqualität bei A3 verbessert wird. C1 besitzt denselben Feststoffanteil wie A1, durch den höheren PMMA-Anteil im Komposit jedoch auch wesentlich mehr freie PMMA-Ketten. Dies ist für die Wechselwirkungen, trotz der geringen BST-Partikelanzahl, vorteilhaft und führt zu einem stärker ausgeprägten, bzw. vollständigerem „Netzwerk“. Dies macht deutlich, dass beide Komponenten (BST und PMMA) zur Ausbildung netzwerkartiger Wechselwirkungen beitragen. PMMA spielt jedoch eine wichtigere Rolle.

Um diese Wechselwirkungen bzw. die Ausbildung einer netzwerkartigen Struktur während der Trocknung nachzuweisen, wurden verschiedene Tinten mittels Oszillationsversuchen charakterisiert. Die Versuche wurden mit vorgegebener Deformation und variabler Amplitude als sog. Amplitudentest durchgeführt. Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Viskositätsmessungen wird die Probe hierbei einer sinusförmig schwingenden Deformation ausgesetzt. Auf diese Weise können das Speichermodul G' und das Verlustmodul G'' der Probe bestimmt werden. Das Speichermodul G' ist ein Maß für die während der Deformation in der Probe gespeicherte Deformationsenergie, welche nach Entlastung vollständig für die Rückdeformation zur Verfügung steht. G' repräsentiert das elastische Verhalten der Probe. Das Verlustmodul G'' ist ein Maß für die während der Deformation verbrauchte Deformationsenergie, die im Anschluss nicht mehr zur Verfügung steht. Die Energie wird bei der Änderung der Probenstruktur, beispielsweise wenn die Probe fließt, verbraucht. G'' repräsentiert somit das viskose Verhalten der Probe. Bei niedrigen Amplituden, im sog. linear-viskoelastischen Bereich (LVE), weisen beide Module einen (nahezu) linearen Verlauf auf. Innerhalb dieses Bereichs kann die Probe mit zwei möglichen Charakteristika beschrieben werden:^[181]

- a) Gel-Charakter, wenn $G' > G''$

Hat die Probe einen Gel-Charakter, dominiert das elastische Verhalten. Zeigen beispielsweise Dispersionen im LVE-Bereich $G' > G''$, so besitzen diese im Bereich niedriger Belastung eine gelartige Konsistenz und gelten dort als viskoelastische Feststoffe, die im Ruhezustand Formstabilität aufweisen.

- b) Flüssigkeits-Charakter, wenn $G'' > G'$

Hat die Probe einen Flüssigkeits-Charakter, dominiert das viskose Verhalten. Mit $G'' > G'$ im LVE-Bereich zeigen die Proben einen Flüssigkeits-Charakter. Dies gilt auch für hochviskose Substanzen, die jedoch kein (permanentes) chemisches Netzwerk oder physikalisches Kräftenetzwerk besitzen. Im Ruhezustand weisen diese Proben keine Formstabilität auf.

Die Messergebnisse für die Tinten A1 und C3, nach Verdampfen des BUT-Anteils, bei $T = 60^\circ\text{C}$ sind in Abbildung 4.23 dargestellt. Die Tinte A1 zeigt bei niedriger Deformation ein Verhalten nahe am Gel-Punkt ($G' = G''$) und ist somit am Übergang vom Gel- zum Flüssigkeits-Charakter. Im Gegensatz dazu zeigt Tinte C3 einen deutlichen Gel-Charakter im LVE-Bereich bis zu einer Deformation von $\sim 20\%$. Die Zusammensetzung der Tinte C3 kann bereits nach der Verdampfung des BUT-Anteils als viskoelastischer Feststoff mit Formstabilität angesehen werden. Dies bestätigt die starke physikalische Netzwerkbildung zwischen den Molekülen, auch wenn sich die Viskositäten der Systeme kaum unterscheiden (vgl. Abbildung 4.19). Die Ausgangsdispersion BST-D1 sowie eine „Lösung“ von PMMA-V15 in BDG zeigen keinen LVE-Bereich und somit einen reinen Flüssigkeitscharakter (vgl. Anhang Abbildung A 14). Dies bestätigt, dass für die Ausbildung des physikalischen Netzwerks beide Komponenten relevant sind.

Der schematische Verlauf des Trocknungsverhaltens der untersuchten Komposittinten, welcher durch die Ausbildung eines physikalischen Netzwerks, auf Basis der PMMA-Moleküle, zwischen den Partikeln geprägt wird, ist in Abbildung 4.24 dargestellt. Wie bei allen untersuchten Systemen wird die Kontaktlinie zunächst festgehalten und bleibt dies im Falle der Komposittinten über die gesamte Trocknungsdauer. Die reine BST-Dispersion, ebenso wie die PMMA-Lösungen haben in Folge der hohen Partikelmobilität sehr inhomogene Topographien gebildet. Dies wird durch die physikalischen Wechselwirkungen zwischen Partikeln und PMMA in den Komposittinten verhindert. Die Netzwerkbildung erfolgt nach der sehr schnellen Verdampfung des BUT-Anteils, wodurch die PMMA-Ketten nicht mehr stabil gelöst sind und hydrophobe Wechselwirkungen begünstigt werden. Bei entsprechender Tintenzusammensetzung sind die physikalischen Wechselwirkungen stark genug um dem Lösemittelstrom an den Strukturrand zu widerstehen. Auf diese Weise können ebene bis hin zu leicht tropfenförmige Topographien realisiert werden.

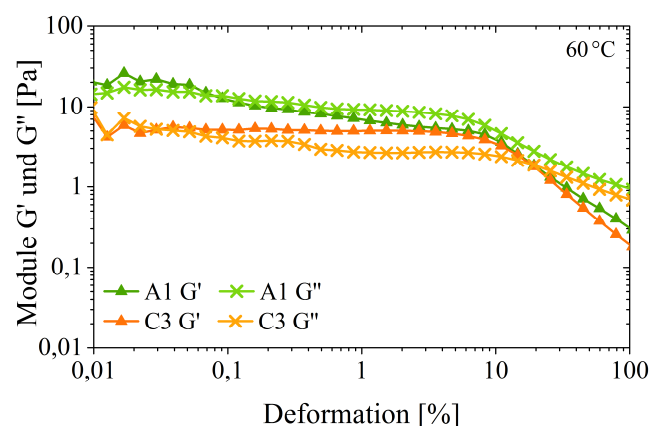


Abbildung 4.23: Vergleich der Oszillationsmessungen (Vorgabe: Kreisfrequenz $\omega = 10 \text{ s}^{-1}$) der Tinten A1 und C3 nach Verdampfung des BUT-Anteils bei $T = 60^\circ\text{C}$.

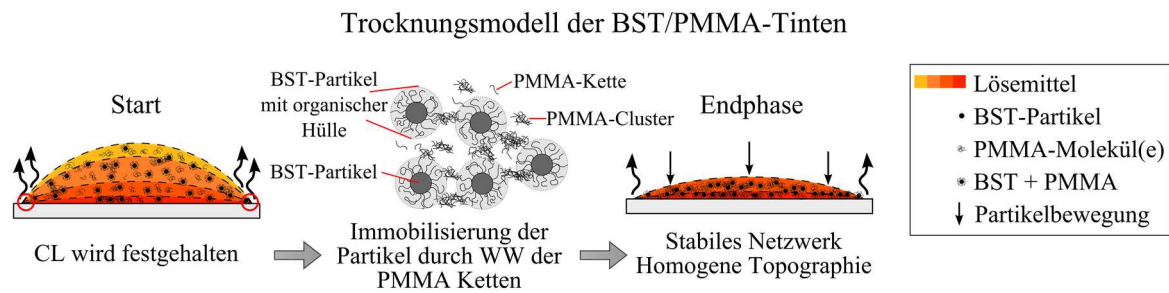


Abbildung 4.24: Schematische Darstellung des Trocknungsverhaltens der BST/PMMA-Kompositintinten, das durch die Ausbildung von Wechselwirkungen durch die PMMA-Moleküle geprägt wird.

Die relevanten Einflussfaktoren auf das Trocknungsverhalten der BST/PMMA-Kompositintinten sind somit die BST- und PMMA-Stoffmengen in der Zusammensetzung unter Vernachlässigung des BUT-Anteils. Basierend auf Abbildung 4.22 erweist sich für das Trocknungsverhalten eine Kompositzusammensetzung von $0,6 > \varphi_{\text{BST}} > 0,4$ als vorteilhaft. In diesem Bereich sind sowohl hinreichend viele BST-Partikel als auch PMMA-Moleküle vorhanden. Der Gesamtfeststoffgehalt sollte an der Lösemittelzusammensetzung orientiert werden und kann mit höherem BUT-Anteil geringer ausfallen. Unter Betrachtung der fluidmechanischen Eigenschaften sollte für einen zeitlich lange stabilen Druckprozess jedoch ein höherer BDG-Anteil und somit auch ein höherer Feststoffgehalt gewählt werden.

Für die Charakterisierung des Trocknungsverhaltens wurden bisher gezielt tintenspezifische Faktoren untersucht und äußere Einflüsse konstant gehalten. Allerdings ist bekannt, dass sowohl die Trocknungsatmosphäre als auch -temperatur signifikanten Einfluss auf das Trocknungsverhalten haben können. Da Erstere aufgrund der technischen Ausstattung nicht kontrolliert untersucht werden konnte, soll zum Abschluss des Kapitels noch der Einfluss der Trocknungstemperatur bestimmt werden und in Bezug zu den tintenspezifischen Ergebnissen gesetzt werden.

4.4.5 Einfluss der Trocknungstemperatur

Die Wahl der Trocknungstemperatur ist von großer Bedeutung für die Entwicklung neuer Tinten und die Untersuchung ihres Trocknungsverhaltens. Der Trocknungsprozess eines kolloidalen Tropfens stellt ein komplexes Zusammenspiel verschiedener physikalischer Phänomene dar. Er beinhaltet die Wärmeleitfähigkeit und -strömung im Tropfen, die Wärmeleitfähigkeit des Substrats, die Flüssigkeits- sowie Gasdiffusionsprozesse, die Ausgleichströmungen innerhalb des Tropfens und die Bewegung der Kontaktlinie während der Trocknung. Bereits kleine Veränderungen der äußeren Bedingungen können daher signifikante Auswirkungen auf den komplexen Trocknungsprozess haben. Hierbei werden in der Literatur besonders der Anpassung der umgebenden Trocknungsatmosphäre^[182–184] und der Trocknungstemperatur^[142,172,185–189] eine bedeutende Rolle zur

Optimierung der Trocknung zugeschrieben. Die gezielte Einstellung der Atmosphäre war in dieser Arbeit aufgrund der Bauweise und Räumlichkeit des verwendeten Drucksystems nicht möglich. Die Trocknungstemperatur konnte hingegen durch den beheizbaren Substrattisch reguliert werden.

In der bisherigen Diskussion wurde das Trocknungsverhalten der Tinten bei 60 °C betrachtet, da sich dieser Wert in ersten Versuchen mit Al₂O₃-Substraten als ein vielversprechender Kompromiss aus Trocknungszeit und Strukturqualität gezeigt hat.^[186] Im Folgenden wurde zusätzlich das Trocknungsverhalten bei 40 °C und 80 °C untersucht. Niedrigere Temperaturen sind aufgrund des hohen Siedepunkts des BDG nicht mehr praktikabel. Noch höhere Temperaturen bewirken ein zu starkes Erwärmen des Druckkopfes sowie des Tintengefäßes, reduzieren die Viskosität und führen zu einem instabileren Druckprozess.

Abbildung 4.25 zeigt die Topographie getrockneter Tropfenstrukturen der Tinten A1, B1 und C1 mit $n = 256$ in Abhängigkeit der Trocknungstemperatur. Die Strukturqualität sowie -breite aller drei Tinten steigt mit der Reduzierung der Temperatur auf 40 °C. Eine Erhöhung der Temperatur auf 80 °C bewirkt eine Abnahme des Tropfendurchmessers, wie sie häufig in der Literatur beschrieben wird.^[9,10,138,142] Durch die höhere Temperatur ist die Verdampfung am Tropfenrand verstärkt und es kommt schneller zu einem Festhalten der Kontaktlinie als bei niedrigerer Temperatur, bei der die Tropfen länger spreiten. Des Weiteren wird der *coffee stain effect* der Tinten A1 und B1 verstärkt und bei Tinte C1 kommt es in Folge der höheren Temperatur zu der Ausbildung einer Randüberhöhung. Eine nahezu identische Entwicklung mit der Trocknungs-temperatur wird für die Tinten A3, B3 und C3 erhalten (vgl. Anhang Abbildung A 15). Lediglich Tinte C3, mit hohem Feststoffanteil nach Verdampfung des Butanons und dem höchsten PMMA-Gehalt in der Kompositzusammensetzung zeigt auch bei 80 °C noch eine bogenförmige Topographie.

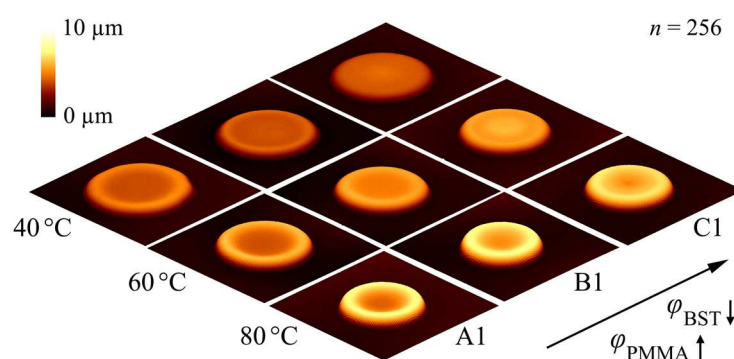


Abbildung 4.25: Topographie gedruckter Tropfen der Tinten A1, B1 und C1 mit 7,5 Vol.-% Feststoff ($\varphi_{\text{BST}} + \varphi_{\text{PMMA}}$), einer Zusammensetzung von BDG zu BUT von ca. 1 : 1 und mit $n = 256$ in Abhängigkeit der Trocknungstemperatur.

Der Zusammenhang der Strukturqualität und der PMMA-Stoffmengenkonzentration ist für die Tinten A, B und C 1 und 3 bei den Trocknungstemperaturen 40 °C und 80 °C in Abbildung 4.26 dargestellt. Wie bereits bei $T = 60\text{ °C}$ zeigt sich auch bei veränderter Trocknungstemperatur ein deutlicher und nahezu linearer Zusammenhang. Wie zuvor wurde ein linearer Fit durchgeführt, der für $T = 40\text{ °C}$ ein Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,94$ (siehe Anhang Abbildung A 16) und für $T = 80\text{ °C}$ ein Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,79$ ergibt (siehe Abbildung A 17). Die Korrelation bei 80 °C ist vor allem aufgrund der Werte für A3 und C3 geringer. Die Steigungen der gefitteten Geraden ändert sich mit der Temperatur nur leicht, der y-Achsenabschnitt wird von $y(40\text{ °C}) = 0,43$, $y(60\text{ °C}) = 0,34$ zu $y(80\text{ °C}) = 0,20$ deutlich reduziert. Dies entspricht der Abnahme der Strukturqualität durch die Randüberhöhung.

Die Trocknungstemperatur hat Auswirkungen auf zwei potenzielle Einflussfaktoren des Trocknungsverhaltens. Zum einen wird die Viskosität der trocknenden Tinten verändert. Im Anhang in Abbildung A 18 ist die scherratenabhängige Viskosität der Nummer 1 und 3 Tinten, nach Verdampfung des BUT-Gehalts, bei einer Messtemperatur von 40 °C, 60 °C und 80 °C dargestellt. Wie erwartet nimmt die Viskosität der Tinten von 40 °C zu 80 °C ab. Die Unterschiede zwischen den Tinten der gleichen Nummer sind jedoch bei allen Temperaturen relativ gering. Zum anderen wird auch die Stärke des Lösemittelstroms an den Tropfenrand von der Trocknungstemperatur beeinflusst, da das BDG bei 80 °C wesentlich schneller verdunstet. Die Trocknungsdauer beträgt bei 80 °C nur wenige Minuten, während bei 40 °C mehr als eine Stunde bis zur optischen Trocknung der Tropfenstrukturen mit $n = 256$ benötigt wird. Für Tinten, die nur über wenige, bzw. schwächere PMMA-Wechselwirkungen verfügen (z. B. A1) ist eine Reduzierung der Trocknungstemperatur und somit der Strömungsstärke geeignet, um die Strukturtopographie zu verbessern.

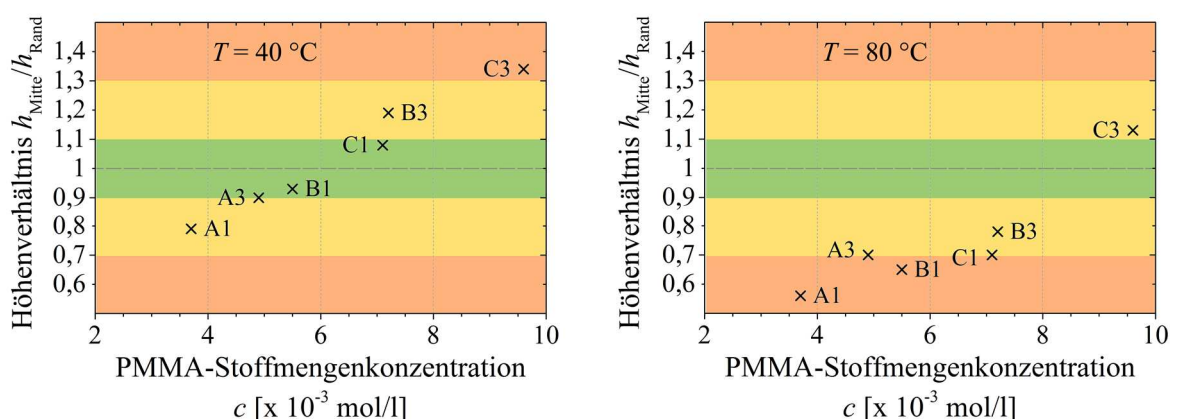


Abbildung 4.26: Auswertung der Strukturqualität in Abhängigkeit der PMMA-Stoffmengenkonzentration gedruckter Tropfen verschiedener Tinten bei $T = 40\text{ °C}$ (links) und $T = 80\text{ °C}$ (rechts).

Die Tinte C3 ist die einzige Tinte, die bei keiner der untersuchten Trocknungstemperaturen eine Randüberhöhung aufweist. Die physikalischen Wechselwirkungen bei dieser Zusammensetzung sind offenbar so stark, dass der Gel-Charakter auch bei $T = 80^\circ\text{C}$ noch hinreichend ausgeprägt ist (vgl. Abbildung 4.23) und die Partikel somit durch die Netzwerkbildung immobilisiert sind. Dieses Verhalten ermöglicht die Herstellung von BST/PMMA-Tinten, deren Trocknungsverhalten nahezu unabhängig von der Trocknungstemperatur ist. Vor allem in Hinblick auf eine technische Verwendung, bei der möglichst geringe Fertigungszeiten gefordert sind, kann dies von großem Interesse sein.

Fazit Tintenentwicklung und Trocknungsverhalten

Das Trocknungsverhalten des untersuchten Systems aus den Feststoffen BST und PMMA mit den Lösemitteln BDG und BUT wurde charakterisiert. Die wesentlichen Einflussfaktoren der Tintenzusammensetzung auf das Trocknungsverhalten konnten erfolgreich bestimmt werden. Auf Basis der vorgestellten Untersuchungen der Kompositintinten können folgende Schlussfolgerungen für die Tintenentwicklung aufgestellt werden.

- Butanon als zweites Lösemittel hat keinen signifikanten Einfluss auf die Partikelverteilung während der Trocknung. Die Strukturmorphologie wird durch die relevante Zusammensetzung aus $\varphi_{\text{BST}} + \varphi_{\text{Disp}} + \varphi_{\text{PMMA}} + \varphi_{\text{BDG}}$ beeinflusst. Butanon stellt daher eine ideale Komponente zur gezielten Einstellung der fluidmechanischen Eigenschaften der frischen Tinten auf das verwendete Drucksystem dar.
- Die Strukturbreite der BST/PMMA-Strukturen wird maßgeblich durch das für die Trocknung relevante Volumen aus $\varphi_{\text{BST}} + \varphi_{\text{Disp}} + \varphi_{\text{PMMA}} + \varphi_{\text{BDG}}$ bestimmt. Ein höherer BDG-Anteil in den frischen Tinten führt zu breiteren Strukturen, ein höherer BUT-Anteil zu schmaleren. Des Weiteren führen eine höhere Viskosität der Tinte (ohne BUT) und eine höhere Trocknungstemperatur zu schmaleren Strukturen.
- Die Strukturqualität hängt von der PMMA-Stoffmenge und der BST-Stoffmenge in der relevanten Zusammensetzung ab, aus denen sich die Anzahl freier PMMA-Moleküle, die für eine Vernetzung zur Verfügung stehen, ableiten lässt.
- Die Trocknungstemperatur hat signifikanten Einfluss auf die Stärke des Lösemittelstroms während der Trocknung und somit auch auf die Strukturqualität. Durch eine hinreichend hohe Stoffmengenkonzentration von PMMA kann ein Gel-Charakter der Tinte (Formstabilität im Ruhezustand) während der Trocknung erreicht werden, wodurch auch bei hohen Trocknungstemperaturen homogene Strukturen ermöglicht werden.

Für die Herstellung gedruckter BST/PMMA-Schichten zur Fertigung vollständig gedruckter Kondensatoren in Kapitel 5 ergeben sich somit folgende Schlussfolgerungen. Ein höherer PMMA-Gehalt im Komposit hat einen positiven Effekt auf die Strukturqualität und kann den Einsatz von Tinten mit niedrigerem Gesamtfeststoffanteil erlauben. Letzteres kann für eine möglichst geringe Schichtdicke, respektive eine höhere Kapazität des Kondensators, vorteilhaft sein. Gleichzeitig wird jedoch die Permittivität ϵ_r des Komposits bzw. die Kapazität der Schicht durch einen höheren PMMA-Anteil reduziert. Ein hoher BST-Anteil im Komposit erhöht die Permittivität des Komposits. Die Ergebnisse zum Trocknungsverhalten zeigen jedoch, dass der Feststoffgehalt der Tinten mit steigendem BST-Gehalt erhöht werden sollte, um eine homogenere Trocknung zu erzielen. Dies führt wiederum zu dickeren Schichten und einer Kapazitätsreduktion.

Die genauen Auswirkungen der Kompositzusammensetzung auf die dielektrischen Eigenschaften stehen daher im Fokus des folgenden Kapitels. Wie zuvor bei der Untersuchung des Trocknungsverhaltens werden drei Kompositzusammensetzungen anhand der drei Tinten A4, B4 und C4 untersucht.

5 Vollständig gedruckte Kondensatoren

In diesem Kapitel wird die Herstellung vollständig gedruckter Kondensatoren auf Basis der entwickelten BST/PMMA-Tinten gezeigt. Durch eine optimierte Rezeptur sind die Tinten zur Herstellung homogener Schichten geeignet. Dies ermöglicht die kontrollierte Herstellung sogenannter *Metal-Insulator-Metal* (MIM) Kondensatoren, mit vertikaler Anordnung der Einzelschichten. Das allgemeine Layout für den Kondensatordruck und ein Bild eines bedruckten PET-Substrats mit neun Kondensatoren sind in Abbildung 5.1 gezeigt. Dieses Layout berücksichtigt die niedrige laterale Auflösung des Druckprozesses und ermöglicht wesentlich höhere Kapazitäten pro Fläche als ein kammförmiges Interdigitalkondensator-Layout. Allerdings ist das Layout anfällig für mögliche Kurzschlüsse aufgrund kleiner Löcher im Dielektrikum (sog. *Pinholes*). Die Homogenität der gedruckten Schichten ist daher essentiell für eine hohe Reproduzierbarkeit der Eigenschaften.

Im Folgenden werden zunächst, aufbauend auf den Erfahrungen gedruckter keramischer Dickschichten,^[190] erste Vorversuche mit Al₂O₃-Substraten besprochen. Anschließend werden die Ergebnisse auf flexible PET-Substrate für die Herstellung gedruckter, flexibler Kondensatoren übertragen. Hierfür werden zunächst der Druck der Elektroden und deren Eigenschaften diskutiert. Für die Herstellung der vollständig gedruckten Kondensatoren ist eine hohe Kompatibilität der Elektrodentinten sowohl mit dem Substrat als auch dem Dielektrikum für die Qualität der Bauteile entscheidend. Danach werden die verwendeten BST/PMMA-Tinten hinsichtlich ihrer Eigenschaften, ihres Trocknungsverhaltens und ihrer Eignung für den Druck der Kondensatorflächen vorgestellt. Im Anschluss werden die vollständig gedruckten Kondensatoren und die dielektrischen Eigenschaften der BST/PMMA-Schichten charakterisiert. Im Weiteren werden eine Reduzierung der Schichtdicke sowie die Verwendung größerer BST-Partikel als Möglichkeiten zur Optimierung der Kapazität untersucht. Es folgt eine Einordnung der Ergebnisse der dielektrischen Charakterisierung anhand verschiedener theoretischer Modelle zur Permittivität von Kompositen (vgl. Kapitel 2.2.4).

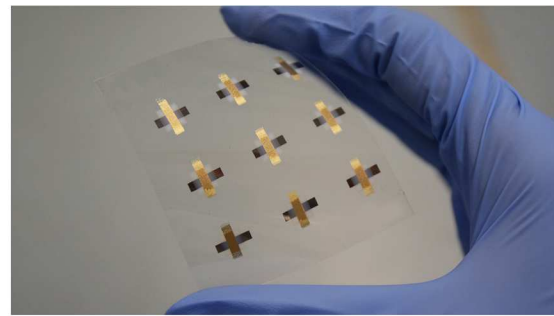
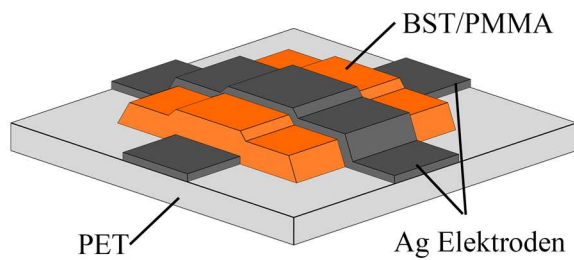


Abbildung 5.1: Schematisches Drucklayout (links) und ein PET-Substrat mit neun gedruckten Kondensatoren (rechts).

5.1 Der Weg von fester Keramik zu flexiblen Kompositen

Zu Beginn der Arbeit wurden, basierend auf der Abschlussarbeit von Melanie Rosen^[191], erste erfolgreiche Versuche mit der Tinte B4 auf Al_2O_3 als Substrat durchgeführt.^[186] Wie die zuvor in Kapitel 4 beschriebenen B-Tinten, besitzt B4 eine volumetrische Zusammensetzung des Feststoffes BST zu PMMA von 1 zu 1. Für die gedruckten Kondensatoren wurden beide Elektroden sowie die dielektrische Schicht jeweils zweilagig gedruckt. Als Tinte für den Elektrodendruck wurde die kommerzielle Silbertinte Silverjet DGP 45HTG (Advanced Nano Products Co., Ltd, Sejong, Korea) verwendet. Diese besitzt laut Hersteller eine Sinteremperatur von 400–550 °C und ist für ITO und Glassubstrate optimiert.^[192]

In Abbildung 5.2 sind die Topographie und der dazugehörige Querschliff eines gedruckten Kondensators dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass die zweite Lage des Komposites eine leicht höhere Porosität aufweist. Dies ist auf eine veränderte Trocknung aufgrund der Absorption des Lösemittels durch die erste Schicht zurückzuführen. Zudem wird deutlich, dass besonders die Randbereiche der Kompositenschicht Fehlstellen und Inhomogenitäten aufweisen, weshalb ein hinreichend großer Überlappbereich gewählt werden sollte.

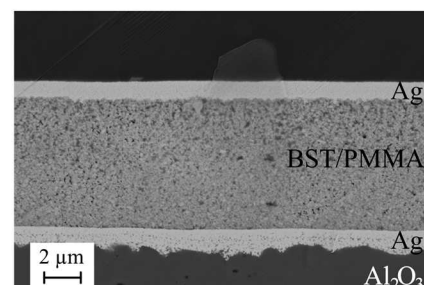
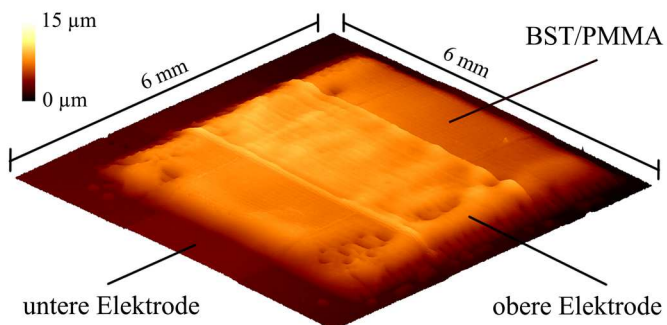


Abbildung 5.2: Topographie eines gedruckten Kondensators der Tinte B4 ($\phi_{\text{BST}} = 0,5$) auf Al_2O_3 (links) und REM-Aufnahme des dazugehörigen Querschliffs (rechts).^[186]

Diese ersten Resultate bestätigten den vielversprechenden Ansatz gedruckter Keramik/Polymer-Kompositschichten unter Verwendung des entwickelten Tintensystems. Um den großen Vorteil des nicht benötigten Sinterprozesses der Keramik/Polymer-Komposite auszuschöpfen, wurde in der vorliegenden Arbeit ein flexibles PET-Substrat verwendet. Dies erforderte jedoch den Einsatz einer alternativen Silbertinte, da die zuvor verwendete Tinte keine homogenen Schichten auf dem PET-Substrat ermöglichte. Des Weiteren konnten mit der Silverjet DGP45HTG Tinte auf den Kompositschichten der Tinten A und C keine oberen Elektroden erfolgreich hergestellt werden. Basierend auf diesen Vorversuchen war eine neue und detaillierte Untersuchung der Silbertinten, in Bezug auf ihre Verwendung mit den entwickelten BST/PMMA-Tinten, notwendig.

5.2 Elektrodendruck

Leitfähige Tinten stellen den am weitesten entwickelten Bereich der funktionellen Tinten dar. Neben den klassischen Metallen wie Silber und Kupfer werden auch leitfähige Polymere (z.B. PEDOT:PSS) oder Modifikationen von Kohlenstoff wie Graphen und Carbon Nanotubes im Tintenstrahl Druck verarbeitet.^[4] Aufgrund der hohen Leitfähigkeit von Silber und der vielfältigen Auswahl wurden im Rahmen dieser Arbeit nanopartikuläre Silbertinten für die Elektrodenherstellung verwendet.

Für den Druck der unteren Elektrode wurde die Silbertinte Silverjet DGP 40LT-15C (Advanced Nano Products Co., Ltd, Sejong, Korea) eingesetzt. Diese weist laut Hersteller eine vergleichbare Zusammensetzung auf, wie die zuvor eingesetzte Silverjet DGP 45HTG, besitzt jedoch lediglich eine Sintertemperatur von 120–150 °C und ist für Kunststofffolien optimiert.^[192] Der Silbergehalt beträgt 30–35 Gew.-%. Als Hauptlösemittel wird Tri(ethylglykol) monomethyl- ether (TEGMA; $T_{\text{Sdp}} = 256 \text{ °C}$) angegeben.^[192] Der Druck der oberen Elektrode konnte jedoch auch mit dieser Tinte nur auf den Kompositschichten der Tinte B4 realisiert werden. Auf den anderen Kompositzusammensetzungen wurden zum einen nahezu ausschließlich Kurzschlüsse (A4-Schichten) und zum anderen keine durchgängige Leitfähigkeit (C4-Schichten) erhalten. Im Anhang auf Abbildung A 19 sind Aufnahmen der Silberelektrode auf einer B4 Schicht gezeigt. Man erkennt deutlich, dass es zu keinem Zusammenfluss der Tinte kommt, sondern die gedruckten Einzeltropfen sichtbar bleiben. Es konnten hier zwar funktionale Elektroden erzielt werden, die Ausbeute war jedoch gering und die Inkompatibilität der Silbertinte mit der Kompositschicht zeigte sich deutlich. Aus diesen Gründen wurde die Silbertinte SunTronic EMD 5730 (Sun Chemical, Carlstadt, USA) für die Herstellung der oberen Elektroden verwendet. Hiermit konnten auf allen BST/PMMA-Schichten obere Elektroden gefertigt werden. Sie beinhaltet 40 Gew.-% Silber und Ethylenglycol ($T_{\text{Sdp}} \approx 196 \text{ °C}$) sowie 2-Hydroxypropionsäureethylester ($T_{\text{Sdp}} = 156 \text{ °C}$) als Hauptlösemittel.^[193] Die Tinte ist für den Druck auf ITO-beschichteten Substraten optimiert. Die Sintertemperatur wird mit 150–250 °C angegeben.^[194]

Durch die Verwendung zweier Silbertinten mit stark unterschiedlichen Herstellerangaben bzgl. der Nachbehandlung, wurde die Leitfähigkeit der gedruckten Elektroden in Abhängigkeit der Temperaturbehandlung untersucht. Die Proben wurden hierfür jeweils 1 Stunde im Ofen bei 80 °C, 100 °C, 120 °C und 140 °C behandelt. Das verwendete PET Substrat ist laut Hersteller bis zu einer Temperatur von 160 °C stabil,^[195] zeigte in den Untersuchungen aber bereits ab 140 °C eine deutliche Verfärbung beziehungsweise Eintrübung der Transparenz.

Das Layout für die temperaturabhängige Untersuchung der Leitfähigkeit ist in Abbildung 5.3 links dargestellt. Daneben sind für beide Silbertinten Aufnahmen des gedruckten Layouts gezeigt. Die unteren Elektroden wurden direkt auf das PET-Substrat gedruckt. Für die Messung des Linienwiderstands der oberen Elektroden wurde zunächst eine BST/PMMA-Schicht, mit B4 und einem Verhältnis von BST zu PMMA von 1 zu 1, gedruckt. Anschließend wurde die obere Elektrode mit dem Layout für die Leitfähigkeitsmessungen auf die Schicht gedruckt. Dies liefert eine hohe Vergleichbarkeit mit den gedruckten Kondensatoren.

Für den Druck der beiden Silbertinten wurde ein 100 µm Druckkopf verwendet und die Druckparameter dahingehend optimiert, dass die Elektroden reproduzierbar in guter Qualität gedruckt werden können.

Für die untere Elektrode erwies sich eine Trocknungstemperatur von 80 °C, ein Tropfenabstand von $p = 134 \mu\text{m}$ und ein einlagiger Druck als optimal. Die Kanten der Elektroden sind parallel und zeigen keine Ausbeulungen am Rand. Die Trocknung erfolgt schnell ($< 10 \text{ min}$) und homogen.

Der Druck der oberen Elektrode war im Vergleich dazu schwieriger, was vor allem auf die dielektrische Schicht, auf die gedruckt wird, zurückzuführen ist. Diese reduziert das Fließverhalten der Silbertinte durch Absorption des Lösemittels stark und weist eine höhere Rauigkeit als beispielsweise das PET-Substrat auf. Darüber hinaus werden die Wechselwirkungen zwischen Komposit und Silbertinte durch die Variation der Kompositzusammensetzung beeinflusst.

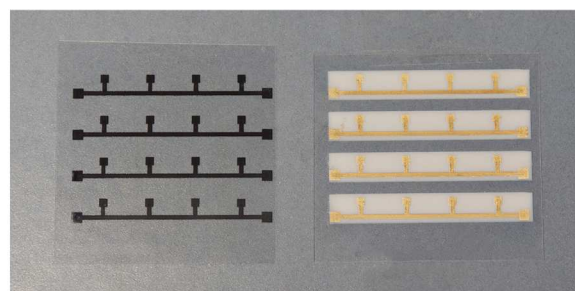
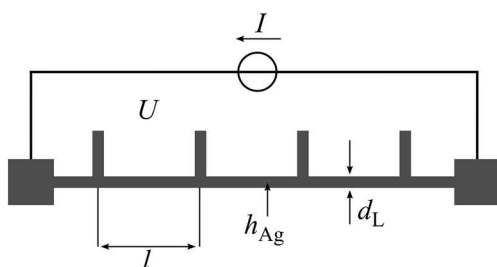


Abbildung 5.3: Layout für die Leitfähigkeitsmessungen im Vierleiteraufbau (links) und Aufnahmen der gedruckten Strukturen (rechts).

In Abbildung 5.4 sind typische Fehler bei der Herstellung der oberen Elektrode gezeigt. Wird eine zweite Lage etwas zu früh auf die zuvor gedruckte Schicht aufgebracht, bilden sich kleinere Risse (Aufnahme a). Dies ist auf deren Restlösemittelgehalt zurückzuführen. Die Leitfähigkeit wird hierdurch nicht signifikant reduziert, sofern nur ein kleiner Teil der Fläche betroffen ist. Wenn die Risse neben der effektiven Kondensatorfläche liegen, können solche Proben daher verwendet werden. Wird die zweite Lage noch früher aufgebracht oder ein zu geringer Tropfenabstand gewählt, bilden sich während der Trocknung Bereiche mit stark erhöhtem Lösemittelanteil, die in der Folge aufplatzen (Aufnahme b) und das Bauteil unbrauchbar machen. Wird der Tropfenabstand zu groß gewählt oder kein Versatz beim Druck der zweiten Lage verwendet, so können sich unbedeckte Stellen in der Elektrode ausbilden (Aufnahme c), die keine verlässliche Charakterisierung der dielektrischen Eigenschaften zulassen. Im Rahmen dieser Arbeit konnten die besten Ergebnisse mit einer Trocknungstemperatur von 85 °C, einem Tropfenabstand von 100 µm und einem zweilagigen Druck, bei dem die zweite Lage um 50 µm in x - und y -Richtung versetzt wird, erzielt werden.

Die Struktur sowie Qualität der Elektroden, die für die Leitfähigkeitsmessungen verwendet wurden, sind in Abbildung 5.5 gezeigt. Die einzelnen Tropfen sind in beiden Elektroden zu dichten, homogenen Schichten verlaufen. Die zweilagige obere Elektrode besitzt jedoch erkennbar eine linienartige Topographie. Die äußeren Kanten zeigen eine leichte Wellenstruktur. Die Oberfläche ist verhältnismäßig rau und weist deutliche Schwankungen auf, was für die Herstellung der Kondensatoren jedoch vernachlässigbar ist. Die Oberfläche der unteren Elektrode zeigt zwar aufgrund des *coffee stain effects* eine Randüberhöhung, ist jedoch zugleich äußerst gleichmäßig ohne auftretende Spikes. Die Höhe der unteren Elektrode liegt im Bereich von 300 nm in der Mitte und ca. 800 nm am Rand. Die obere Elektrode weist eine Dicke von 4,5–6,5 µm auf. Insgesamt konnten mit den beschriebenen Druckparametern strukturell hinreichend gute Elektroden für die Herstellung vollständig gedruckter Kondensatoren erzielt werden.

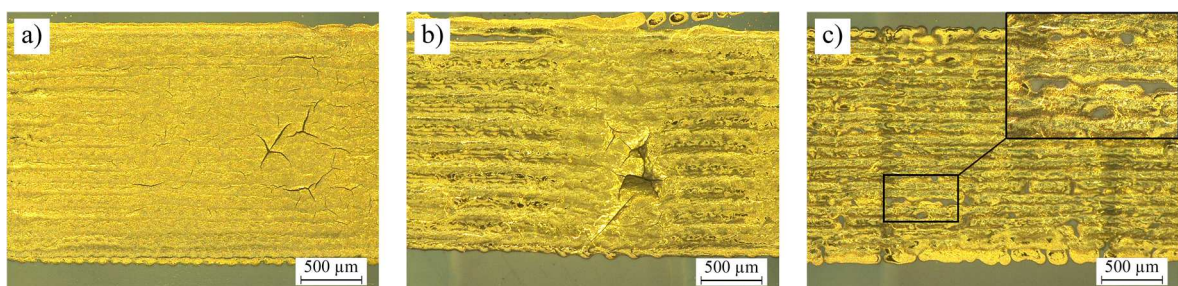


Abbildung 5.4: Auftretende Fehler beim Druck der oberen Elektrode in Abhängigkeit des gewählten Tropfenabstands bzw. Druckmusters; a) kleinere Risse, b) Aufplatzen der Schicht und c) unvollständige Benetzung.

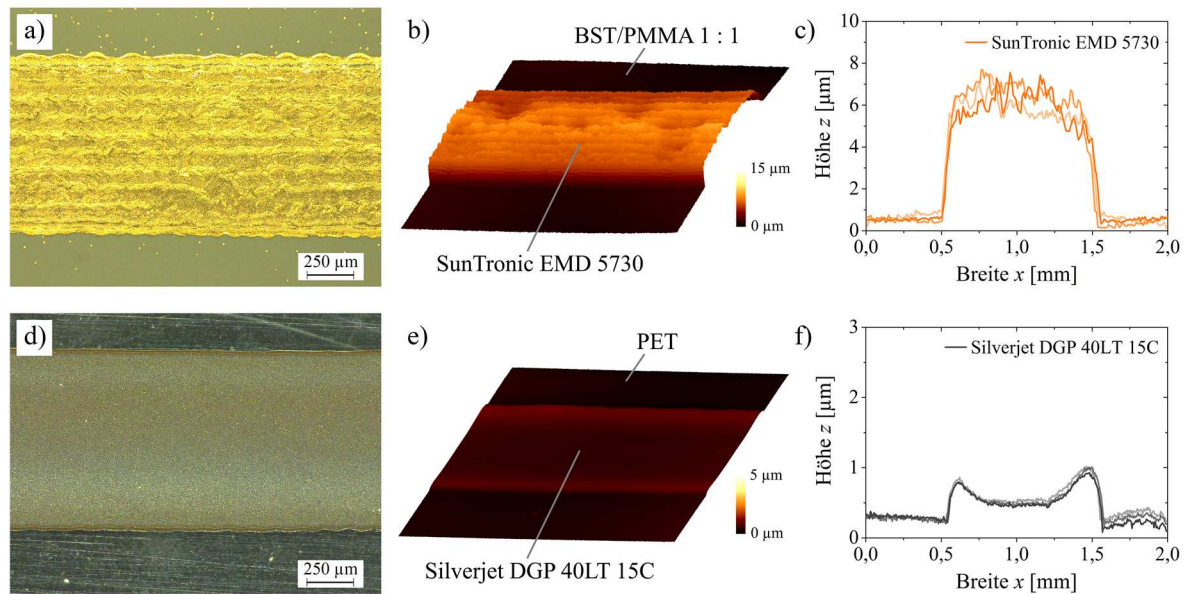


Abbildung 5.5: Übersicht der Elektrodenqualität für Leitfähigkeitsmessungen; Obere Elektrode (SunTronic EMD5730) oben; Untere Elektrode (Silverjet DGP 40LT-15C) unten. a) & d) Lichtmikroskopaufnahmen; b) & e) Topographie und c) & f) jeweils drei dazugehörige Profildaten.

Durch die Vierleitermessung werden die Leitungs- und Kontaktwiderstände eliminiert und der Widerstand R' der Linien kann gemessen werden. Die elektrische Leitfähigkeit σ wurde anschließend mit der Linienbreite $d_L = 1$ mm, der Linienlänge $l = 11$ mm und der ermittelten Elektrodenhöhe h_{Ag} wie folgt berechnet:

$$\sigma = \frac{l}{R' d_L h_{Ag}} \quad (5.1)$$

Die berechneten Leitfähigkeiten für die gedruckten Elektroden sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Die Leitfähigkeit erhöht sich jeweils mit der Temperatur, da etwaige Restmengen der hochsiedenden Lösemittel der Tinten besser verdampfen. Zudem wird angenommen, dass die Silbertinten organische Zusätze beinhalten, die bei der Temperaturbehandlung die Ausbildung einer dichten, verbundenen Schicht der einzelnen Silberpartikel unterstützen. Der Hersteller gibt für die Silverjet Tinte einen spezifischen Widerstand von $11\text{--}12 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ an.^[192] Dieser wird bei einer Behandlung mit 120°C und einem Wert von $13\text{--}14 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ nahezu erreicht. Für die SunTronic Tinte wird ein Wert von $85\text{--}90 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ bei 120°C erreicht, der von der Herstellerangabe ($5\text{--}30 \mu\Omega \cdot \text{cm}$) aufgrund der niedrigen Temperaturbehandlung stark abweicht.^[194] Da jedoch keine signifikante Verbesserung der Eigenschaften mit 140°C als Temperatur ermittelt wurde und zudem eine möglichst schonende Nachbehandlung durchgeführt werden sollte, wurde eine Temperaturbehandlung von 120°C für eine Stunde als Standard für die gedruckten Kondensatoren festgelegt.

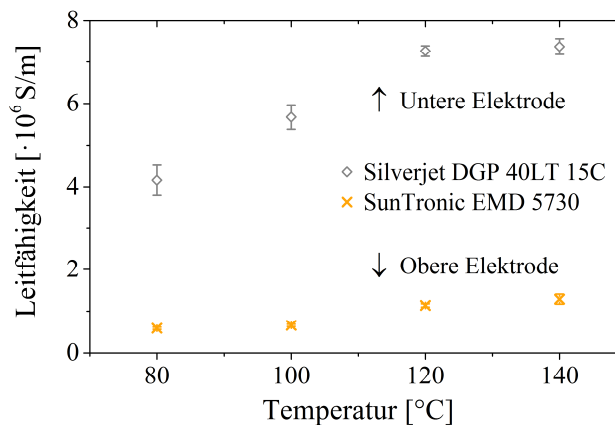


Abbildung 5.6: Berechnete Leitfähigkeit gedruckter Elektroden in Abhängigkeit der einstündigen Temperaturbehandlung. Untere Elektrode einlagig und obere Elektrode zweilagig.

Hierbei erreichen die unteren Elektroden ca. 12 % und die oberen Elektroden ca. 2 % der Leitfähigkeit von Reinsilber mit $63 \cdot 10^6 \text{ S/m}$.^[196]

Für die Herstellung vollständig gedruckter MIM-Kondensatoren wurde zudem untersucht, inwiefern die gewählte Strukturgröße einen Einfluss auf die Druckqualität und die dielektrischen Eigenschaften besitzt. Hierfür wurden vier unterschiedlich große Kondensatorlayouts mit der Tinte B4 für die dielektrische Schicht hergestellt. Die Breite beider Elektroden betrug 0,5 mm, 1 mm, 2 mm und 4 mm. Anschließend wurde mittels Impedanzspektroskopie der Verlustfaktor $\tan \delta$ über den Frequenzbereich 100 Hz bis 200 kHz charakterisiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Kondensatoren mit einer Fläche von 16 mm^2 über den untersuchten Frequenzbereich den niedrigsten Verlustfaktor aufweisen. Zudem ist die Standardabweichung sehr gering, was für eine hohe Reproduzierbarkeit der Proben spricht. Der Verlustfaktor der Elektrodengrößen 0,5 mm und 1 mm zeigt eine stärkere Schwankung und steigt zu höheren Frequenzen signifikant an. Dieser Anstieg wird durch einen hohen Wirkwiderstand der Proben verursacht, durch den die elektrische Energie in thermische umgewandelt wird.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Qualität, in Form ihrer Leitfähigkeit und Struktur, der oberen Elektroden im untersuchten Fall nicht nur von den Druckparametern abhängt, sondern auch von der Strukturgröße. Die Randbereiche der Elektroden, besonders der Oberen, neigen zu einer schlechteren Qualität, da die Tinte hier am schlechtesten verläuft. Je kleiner die Elektrodenbreite, desto größer ist der Einfluss der kritischen Randbereiche. Allerdings steigen mit der Bauteilgröße auch die Druck- und Trocknungszeit. Daher wurde für die vorliegende Arbeit eine Standardgröße für die effektive Kondensatorfläche von 4 mm^2 festgelegt. Diese stellt einen guten Kompromiss aus Fertigungszeit, Qualität und Reproduzierbarkeit dar.

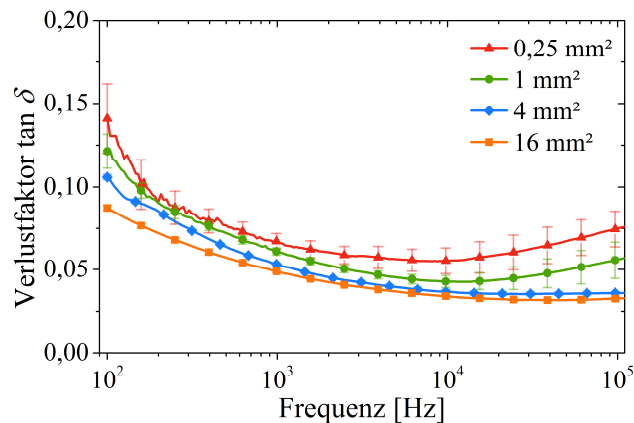


Abbildung 5.7: Verlustfaktor $\tan \delta$ gedruckter Kondensatoren mit Tinte B4 und unterschiedlicher Elektrodengröße bzw. effektiver Kondensatorfläche.

5.3 BST/PMMA-Kompositschichten

Basierend auf den Ergebnissen der Vorversuche (vgl. Kapitel 5.1) wurde ein einlagiger Druck der BST/PMMA-Kompositschichten angestrebt. Hierzu wurden zunächst die Druckbarkeit und das Trocknungsverhalten der verwendeten Komposittinten charakterisiert. Anschließend wurden durch den Druck einzelner Linien die Parameter für gedruckte Flächen bestimmt.

5.3.1 BST/PMMA-Komposittinten

Für die Herstellung vollständig gedruckter Kondensatoren wurden drei Komposittinten (A4, B4 und C4) verwendet. Wie bei den Tinten aus Kapitel 4 besitzt die Tinte A4 ein Volumenverhältnis BST zu PMMA von 2 zu 1, die Tinte B4 von 1 zu 1 und C4 von 1 zu 2. Die genauen Zusammensetzungen der frischen Tinten sind in Tabelle 3.4, die Zusammensetzungen der drei Tinten nach Verdampfung des BUT-Anteils sind im Anhang in Tabelle A.4 und die fluidmechanischen Eigenschaften sowie die verwendeten Druckparameter sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Bei der Wahl der Tinten spielte zum einen das Trocknungsverhalten eine entscheidende Rolle und zum anderen eine stabile Druckbarkeit über einen längeren Zeitraum. Dies ist entscheidend, da der Druck der Kompositflächen erheblich länger dauert als der Druck der Tropfenstrukturen. Die Tinten sind somit der Trocknungstemperatur von 60 °C auf dem Substrattisch länger ausgesetzt, was zur Absenkung der Viskosität führt und ein Verdampfen des Butanons aus der Tinte verstärkt. Es wurden daher Tinten ausgewählt, die nach Möglichkeit weiter über dem Grenzbereich der Druckbarkeit von $Oh = 0,1$ liegen. Mit Werten im Bereich $Oh = 0,12-0,16$ besitzen die verwendeten Tinten mit Nummer 4 etwas höhere Werte für Oh als die Tinten aus Kapitel 4.

Die Tropfenablösung der drei Tinten ist in Abbildung 5.8 gezeigt. Der Einfluss des Polymeranteils in der Tinte auf den Tropfenablösungsprozess ist deutlich zu erkennen, wobei zu beachten ist, dass auch der Gesamtfeststoffgehalt von A4 zu C4 ansteigt. Das sich ausbildende Filament zwischen Düse und Tropfen der Tinte C4 bleibt deutlich länger stabil als bei den Tinten A4 und B4. Dies liegt an der Anzahl an Polymerketten und ihrer Ausrichtung in Strömungsrichtung beim Durchfließen der Kapillare. Durch die Wechselwirkungen kann das Filament länger stabil bleiben, bis es zum Abriss an der Druckdüse kommt.^[161,197,198] Mit den gewählten Druckparametern wurden trotz der unterschiedlichen Eigenschaften vergleichbare Tropfengeschwindigkeiten erzielt. Aufnahmen der Topographie getrockneter Tropfenstrukturen ($T = 60^\circ\text{C}$) der drei Tinten sind in Abbildung A 21 dargestellt. Sie stehen in gutem Einklang mit den Ergebnissen aus Kapitel 4.4. Tinte A4 mit identischer Zusammensetzung ohne BUT wie zuvor Tinte A2 zeigt ebenfalls eine Randerhöhung. B4, die ohne BUT dieselbe Zusammensetzung besitzt wie zuvor B3, zeigt gleichmäßige, ebene Topographien. C4, mit dem mit Abstand höchsten PMMA-Gehalt, zeigt eine bogenförmige Struktur.

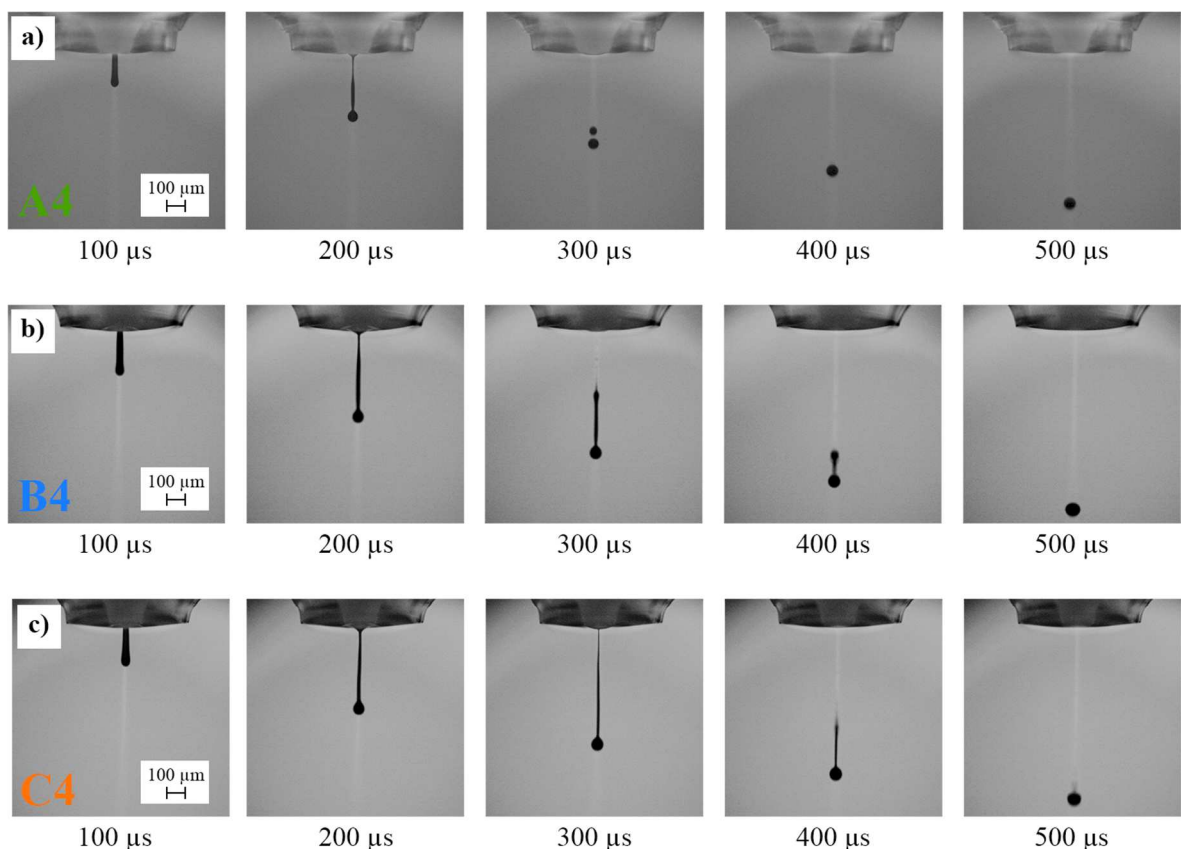


Abbildung 5.8: Zeitaufgelöste Tropfenablösung der BST/PMMA-Kompositttinten A4 (a), B4 (b) und C4 (c).

Tabelle 5.1: Fluidmechanische Eigenschaften und Druckparameter der Komposittinten A4, B4 und C4.

Tinte	ρ [g/cm ³]	η [mPa·s] [†]	σ [mN/m] [†]	Oh	Druckkopf $d_{Düse}$ [μm]	Druckparameter [‡]	
						U_{Piezo} [V]	t_{Piezo} [μs]
A4	1,28	7,5	29,6	0,12	100	89	32
B4	1,24	8,6	29,1	0,14	100	92	31
C4	1,15	8,8	27,0	0,16	100	93	32

[†] Messparameter: $T = 20\text{ °C}$, $\dot{\gamma} = 1000\text{ s}^{-1}$

[‡] $f = 500\text{ Hz}$, $T_{Druckkopf} = 25\text{ °C}$ und $p_{Gefäß} \approx -10\text{ mbar}$

5.3.2 Linien- und Flächendruck

Für eine technische Anwendung in Form gedruckter elektronischer Bauteile ist der Druck von Linien bzw. Flächen von besonderem Interesse. Gedruckte Linien, bestehend aus aneinandergereihten Einzeltropfen, entsprechen hierbei der erreichbaren Auflösung des Druckprozesses. Diese wird zum einen durch den Tropfendurchmesser d_0 und zum anderen durch die Wechselwirkungen der Tinte mit dem Substrat bestimmt. Gedruckte Flächen, wie sie in dieser Arbeit eingesetzt werden, setzen sich wiederum aus mehreren Linien zusammen, die unterschiedlich zueinander angeordnet werden können, wie im Anhang in Abbildung A 20 dargestellt ist. Es ist daher wichtig, den Tropfenabstand so zu wählen, dass die Anforderungen an die gedruckten Schichten hinsichtlich ihrer Strukturqualität erfüllt werden. Stringer und Derby haben den Liniendruck ausführlich untersucht und mathematische Herleitungen für einen minimalen p_{\min} und maximalen Tropfenabstand p_{\max} definiert. Voraussetzung hierbei ist der Volumenerhalt während der Spreitung und eine festgehaltene Kontaktlinie danach.^[166,167] Die Formeln sind im Anhang A 2.4 wiedergegeben. Die berechneten Werte sind zusammen mit den gemessenen Werten für die Linien der Tinte B4 in Abbildung A 31 dargestellt. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der theoretischen mit der experimentellen Linienbreite.

Abbildung 5.9 zeigt die Topographie gedruckter Linien der Tinte B4 mit unterschiedlichem Tropfenabstand und die dazugehörigen Profile. Ein Tropfenabstand von 220 μm ist größer als der Tropfendurchmesser d_T nach der Spreitung ($\sim 180\text{ μm}$), sodass noch isolierte Einzeltropfen erhalten bleiben. Ab einem Tropfenabstand von 180 μm werden zusammenhängende Linien erhalten, die jedoch keine parallelen Kanten besitzen ($p_{\max} < p < d_T$). Es folgt der Bereich unterhalb des maximalen Tropfenabstands, in dem Linien mit parallelen Kanten erzielt werden ($p_{\min} < p < p_{\max}$). Ein starkes Ausbeulen der Linien, wie beispielsweise von Soltman et al. berichtet,^[142] wurde für die Tinte B4 nicht beobachtet. Allerdings werden für $p \leq 20\text{ μm}$ keine parallelen Kanten mehr beobachtet, sodass der minimale Tropfenabstand für gedruckte Linien der Tinte B4 ca. $p_{\min} \approx 20\text{ μm}$ entspricht.

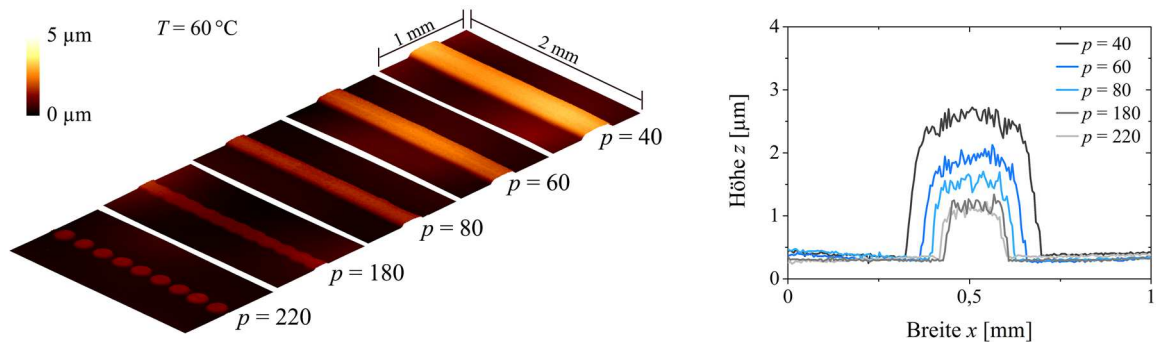


Abbildung 5.9: Topographie gedruckter Linien der Tinte B4 ($\varphi_{\text{BST}} = 0,5$) in Abhängigkeit des Tropfenabstands p bei einer Trocknungstemperatur von $T = 60^\circ\text{C}$ (links) und zugehörige Profile (rechts).

Die gedruckten Linien zeigen eine gleichbleibende Rauigkeit ihrer Oberfläche, die auf die verwendeten BST-Partikel und deren Größenverteilung zurückzuführen ist.

Für die Herstellung der dielektrischen Schichten wurde anhand der gedruckten Linien ein Tropfenabstand im Bereich von $60\ \mu\text{m} < p < 80\ \mu\text{m}$ gewählt. In Abbildung 5.10 ist links die Topographie einer gedruckten B4-Schicht mit $p = 70\ \mu\text{m}$ dargestellt und rechts das dazugehörige Profil sowie typische Profile gedruckter A4- und C4-Schichten. Für die Schichtdicke gedruckter Flächen gilt zu beachten, dass diese wesentlich größer ist als bei vergleichbar gedruckten Linien. Die gedruckten Einzeltropfen weisen nicht nur in x -Richtung eine Überlappung auf, sondern auch in y -Richtung. Obwohl sich das Trocknungsverhalten der drei verwendeten Tinten unterscheidet (vgl. Abbildung A 21), werden jeweils homogene Schichten erzielt. Die Schichtprofile zeigen jedoch auch die unterschiedlich ablaufenden Trocknungen.

Die Schichten der Tinte A4 zeigen anders als die gedruckten Tropfen keinen *coffee stain effect*, sondern ausgeprägte, bogenförmige Profile. Die Tinte A4 besitzt den niedrigsten BUT-Anteil der drei Tinten und weist somit nach der BUT-Verdampfung das größte Restvolumen auf. Werden alle drei Tinten beispielsweise mit $p = 70\ \mu\text{m}$ gedruckt, so wird jeweils dasselbe Volumen pro Kondensatorfläche aufgebracht, von dem ohne BUT bei A4 79 %, bei B4 73 % und bei C4 60 % übrigbleiben. Bei gleicher Fläche weist der Flüssigkeitsfilm von A4 daher eine stärkere Wölbung auf. Des Weiteren entsteht offenbar bei den größeren Flächen kein hinreichend starker Lösemittelstrom an den Rand. Die Trocknung der Nassfilme dauert bei A4 bei 60°C bereits ca. 1 h und verläuft in der Endphase vom Rand zur Mitte. Da die Partikel in A4 die schwächsten physikalischen Wechselwirkungen ausbilden, werden die Partikel die in der Endphase noch dispergiert vorliegen vermehrt in der Strukturmitte abgelagert. Der für den Kondensator relevante Bereich in der Mitte mit einer Breite von 2 mm besitzt jedoch eine nahezu gleichbleibende Schichtdicke.

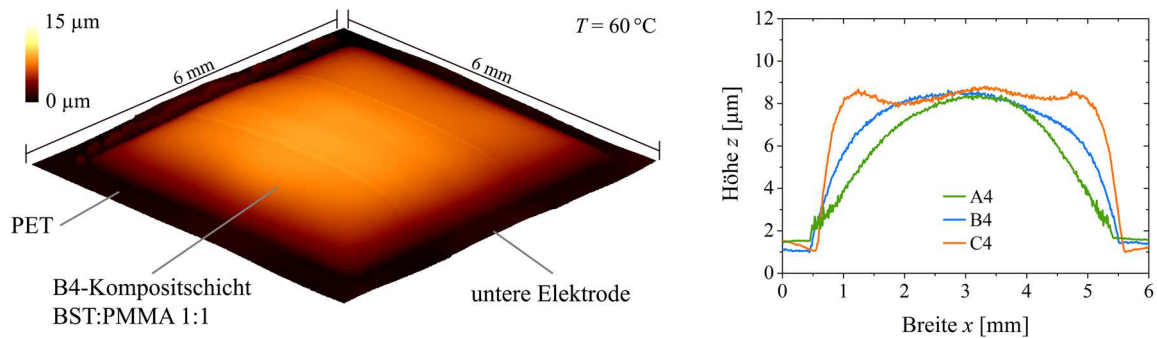


Abbildung 5.10: Topographieaufnahme einer mit einem Tropfenabstand von $p = 70 \mu\text{m}$ gedruckten und bei $T = 60^\circ\text{C}$ getrockneten $5 \times 5 \text{ mm}^2$ BST/PMMA-Fläche der Tinte B4 ($\phi_{\text{BST}} = 0,5$) (links) und typische Strukturprofile für Schichten der Tinten A4, B4 und C4 (rechts).

Beim Druck der Tinte A4 ist daher ein hinreichend großer, überstehender BST/PMMA-Bereich wichtig. Die Tinte B4 zeigt eine klare Kantenbildung, einen schnellen Anstieg der Schichtdicke und lediglich eine sehr leicht ausgeprägte Bogenform, wie bereits bei den gedruckten Tropfen und Linien beobachtet. Die Partikel verfügen aufgrund des gesteigerten Polymeranteils nur noch über eine geringe Mobilität. Die Tinte C4, mit dem höchsten Feststoff- und Polymergehalt, besitzt sehr steile Kanten und eine tendenziell ebene Oberfläche. Der hohe Polymeranteil bewirkt im Vergleich zu den Tinten A4 und B4 einen sehr starken Gel-Charakter sowie eine starke Erhöhung der Viskosität nach Verdampfung des BUT-Anteils (vgl. Abbildung A 22). Die Schichten von C4 sind in der Folge nahezu rechteckig. Allerdings kann man in Abbildung 5.10 (links) eine leichte Erhöhung am Strukturrand erkennen. In diesem Fall handelt es sich aber nicht um eine Randerhöhung durch einen *coffee stain effect*, sondern vermutlich um einen vergleichbaren Effekt wie er beispielsweise bei Beschichtungsverfahren auftritt.^[199–201] Hierbei werden teilweise in Folge der Oberflächenspannung oder eines viskoelastischen Verhaltens des Schlickers ebenfalls Erhöhungen am Randbereich erhalten.^[200] Durch die hohe Viskosität ohne BUT und die physikalischen Wechselwirkungen zwischen den Partikeln wird angenommen, dass sich die Tinte C4 hier vergleichbar wie hochviskose Schlicker verhält.

5.4 Vollständig gedruckte MIM-Kondensatoren

Alle drei Komposittinten sind für den Druck hinreichend homogener dielektrischer Schichten geeignet. Der Druck der oberen Elektrode wurde mit der Silbertinte SunTronic EMD 5730 durchgeführt. Es wurden auf allen Kompositzusammensetzungen obere Elektroden hergestellt, die den Ergebnissen aus Abbildung 5.5 entsprechen. Eine 3D-Darstellung eines vollständig gedruckten Kondensators mit einem BST zu PMMA-Verhältnis von 1 zu 2 sowie ein dazugehöriges Querschnittsprofil sind in Abbildung 5.11 dargestellt. Die Topographie der oberen Elektrode ist im Vergleich zur gedruckten Kompositschicht ungleichmäßig, dennoch wird eine geschlossene Elektrodenschicht erzielt. Des Weiteren fällt auf, dass die Qualität der oberen Elektrode im Übergangsbereich der dielektrischen Schicht zum Substrat nochmals abnimmt. Die Trocknung auf dem Substrat unterscheidet sich sehr stark von der Trocknung auf der Kompositschicht. Dies ist auf die unterschiedlichen Eigenschaften der Schichten zurückzuführen. Zusätzlich kommt es im steilen Randbereich der dielektrischen Schicht zu einem Abfließen der Silbertinte, weshalb dieser Bereich für die Durchgängigkeit bzw. die Leitfähigkeit der Elektrode kritisch sein kann. Die Kontaktierung der oberen Elektrode in der Impedanzspektroskopie erfolgte daher auf der Kompositschicht.

Die Mikrostruktur der gedruckten BST/PMMA-Kompositschichten wurde nach der Temperaturbehandlung von 120°C für 1 h anhand ionengeätzter Schiffe untersucht. Dieses Verfahren vermeidet eine direkte mechanische Belastung, wodurch die Porosität auch bei Materialien unterschiedlicher Härte erhalten bleibt. In Abbildung 5.12 sind REM-Aufnahmen der drei unterschiedlichen Kompositschichten dargestellt. Alle drei Schichten zeigen eine sehr homogene Mikrostruktur und Verteilung der Partikel. Es wurden keine Clusterbildungen des BST oder PMMA beobachtet. Trotz der Temperaturbehandlung der fertig gedruckten Kondensatoren von 120°C für 1 h, die oberhalb der Glasübergangstemperatur des PMMA liegt, wird keine nennenswerte Porositätsbildung als Folge der mikrobrownschen Bewegungen der PMMA-Ketten beobachtet.^[202]

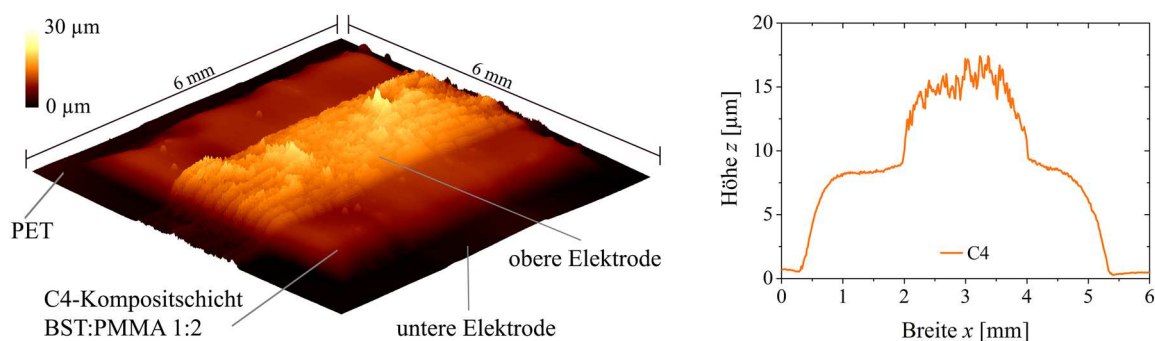


Abbildung 5.11: Topographieaufnahme eines vollständig gedruckten Kondensators vor der Temperaturbehandlung, dessen dielektrische Schicht mit Tinte C4 ($\varphi_{\text{BST}} = 0,33$) und einem Tropfenabstand von $p = 65 \mu\text{m}$ bei $T = 60^\circ\text{C}$ hergestellt wurde (links) und ein dazugehöriges Querschnittsprofil (rechts).

Die B- und C-Schichten weisen eine vernachlässigbare Porosität von 0,2 % bzw. < 0,1 % auf. Die A-Schichten mit dem höchsten Keramikanteil zeigen mit 1,2 % eine etwas höhere Porosität, da sich zwischen den Keramikpartikeln weniger PMMA befindet und es so eher zu Poren kommen kann. Dies wird dadurch bestätigt, dass die Poren etwas verstärkt im oberen Bereich auftreten. In diesem lagern sich BST-Partikel ab, die am wenigsten Wechselwirkungen durch die PMMA-Ketten erfahren und daher stabiler dispergiert bleiben über den Trocknungsprozess.

Wie zuvor bereits die Profildaten, zeigen auch die REM-Aufnahmen eine sehr gleichmäßige Oberfläche für die untere Elektrode und die drei Kompositzusammensetzungen. Darüber hinaus sind die Übergangsbereiche klar voneinander getrennt und es wurde keine Durchmischung beim Druck einer weiteren Schicht mit der darunterliegenden beobachtet. Die ist besonders beim Druck der oberen Elektrode wichtig, da ein Eindringen der Silberpartikel ansonsten zu Kurzschlüssen führen kann.

Die Zusammensetzungen und Porosität der Schichten wurden anhand mehrerer Aufnahmen ausgewertet (vgl. Abbildung A 24) und die Ergebnisse sind in Tabelle 5.2 dargestellt. Die Soll-Zusammensetzungen der BST/PMMA-Schichten konnten in allen Fällen in sehr guter Näherung bestätigt werden.

Tabelle 5.2: Bildanalyse der Schichtstrukturen der Tinten A4, B4 und C4 mit BST-D1 hinsichtlich Porosität sowie BST- und Organik-Anteil nach der Temperaturbehandlung von 120 °C für 1 h.

	A4 _{BST-D1}	B4 _{BST-D1}	C4 _{BST-D1}
BST [%]	67,3 ± 0,8	51,6 ± 1,0	33,1 ± 0,9
Organik [†] [%]	31,5 ± 0,8	48,2 ± 1,0	66,9 ± 0,9
Poren [%]	1,2 ± 0,2	0,2 ± 0,1	< 0,1

[†] Summe PMMA und Dispergator

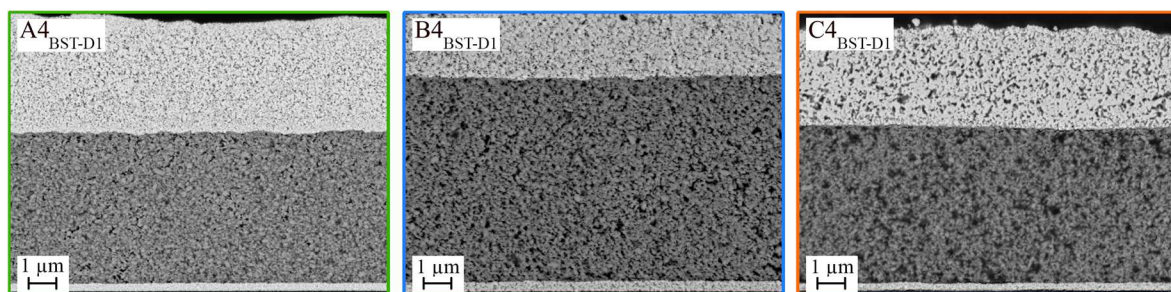


Abbildung 5.12: Querschliffe gedruckter Kondensatoren mit unterschiedlicher BST/PMMA-Zusammensetzung unter Verwendung der BST-D1 Dispersion und nach Durchführung der Impedanz-Charakterisierung. (BST-Anteil im Komposit: A4: $\phi_{\text{BST}} \approx 0,67$, B4: $\phi_{\text{BST}} \approx 0,51$ und C4 $\phi_{\text{BST}} \approx 0,33$).

5.5 Charakterisierung der dielektrischen Eigenschaften

Die vorherigen Kapitel haben gezeigt, dass die entwickelten BST/PMMA-Tinten geeignet für die Herstellung vollständig gedruckter Kondensatoren im Schichtaufbau sind. Die Elektroden- und Kompositschichten bilden deutlich getrennte Lagen, ohne dass es zu einem Ineinanderfließen der Materialien kommt. Zudem ist die Schichtdicke der BST/PMMA-Schichten über den Bereich der effektiven Kondensatorfläche für alle drei Tinten nahezu konstant. Somit wird eine gute Reproduzierbarkeit der Eigenschaften gewährleistet.

Im Folgenden werden nun die dielektrischen Eigenschaften der BST/PMMA-Schichten in den vollständig gedruckten MIM-Kondensatoren charakterisiert. Dabei stand zum einen der Einfluss der Kompositzusammensetzung auf die Permittivität ϵ_r sowie den Verlustfaktor $\tan \delta$ im Fokus. Des Weiteren wurden die gedruckten Kondensatoren auf die Temperaturabhängigkeit ihrer dielektrischen Eigenschaften untersucht.

BST-D1 Kondensatoren

Die gedruckten Kondensatoren wurden über den Frequenzbereich 100 Hz bis 200 kHz mittels Impedanzspektroskopie charakterisiert. Die Werte für die Permittivität und den Verlustfaktor wurden mit Hilfe der berechneten Werte für den Blindwiderstand und den Wirkwiderstand aus der Impedanz (vgl. Kap. 3.4.4) und den Gleichungen 2.1 und 2.4 ermittelt.

In Abbildung 5.13 sind die erhaltenen Ergebnisse für ϵ_r und $\tan \delta$ in Abhängigkeit der Messfrequenz und bei einer Messtemperatur von $T = 20^\circ\text{C}$ dargestellt. Die gedruckten Kompositschichten zeigen im Vergleich zu den literaturbekannten Ergebnissen aus Tabelle 2.1 vielversprechende Ergebnisse für die Permittivität.

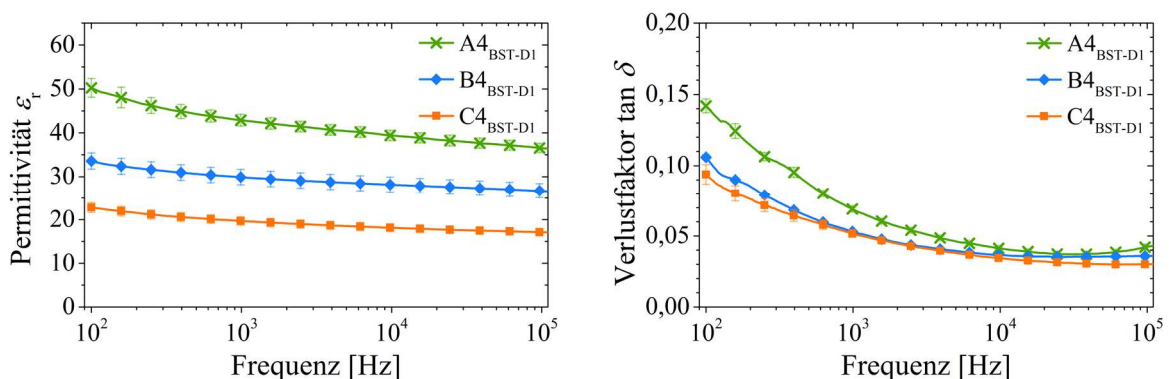


Abbildung 5.13: Frequenzabhängiger Verlauf der Permittivität ϵ_r (links) und des Verlustfaktors $\tan \delta$ (rechts) der A-, B- und C-Schichten mit BST-D1, gemessen bei $T = 20^\circ\text{C}$. Soll-Anteil BST im Komposit: A4: $\varphi_{\text{BST}} = 0,67$, B4: $\varphi_{\text{BST}} = 0,50$ und C4: $\varphi_{\text{BST}} = 0,33$.

Trotz der sehr kleinen Partikelgröße und der Verarbeitung in Form gedruckter Tinten werden vergleichbare sowie höhere Werte für die Permittivität erzielt. Diese nimmt mit steigendem BST-Füllgrad signifikant zu. Gleichzeitig bewirkt eine Erhöhung der Frequenz einen leichten Abfall der Permittivität. Die gedruckten Kompositschichten zeigen somit das Verhalten der Einzelmaterialien und stehen im Einklang mit vergleichbaren Untersuchungen weiterer Keramik/PMMA-Komposite.^[81,82,84,203,204] Vergleicht man die Werte für ϵ_r bei $f = 1$ kHz der Schichten A4 (~42), B4 (~30) und C4 (~20) mit denen von reinem PMMA (~3)^[204,205], so konnte eine Steigerung der Permittivität um den Faktor 7–14 mit den Kompositschichten erzielt werden. Bei niedriger Frequenz werden höhere Werte für den Verlustfaktor erhalten, die auf Bewegung innerhalb der Polymerketten zurückzuführen sind.^[62] Zusätzlich können in diesem Bereich Stellen der Elektroden mit schlechterer Leitfähigkeit einen Einfluss haben.^[62]

Temperaturabhängigkeit

Die zuvor untersuchten Kondensatoren wurden im Folgenden hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit ihrer dielektrischen Eigenschaften untersucht. Hierzu wurden zusätzlich Impedanzmessungen bei 50, 80 und 110 °C durchgeführt. Die Ergebnisse für die Permittivität und den Verlustfaktor sind in Abbildung 5.14 gezeigt. Für reines BST wird mit steigender Temperatur eine Abnahme der Permittivität ($T_{\text{Curie}} = -2$ °C),^[30,206] reines PMMA eine Zunahme der Permittivität erwartet.^[204]

Zunächst zeigen alle drei untersuchten BST/PMMA-Zusammensetzungen eine niedrigere Permittivität bei 50 °C. Ebenso zeigen alle Proben beim Schritt von 20 °C auf 50 °C eine Reduktion des Verlustfaktors bei niedrigen Frequenzen, was auf eine leicht geringere Leitfähigkeit der Kompositschichten hindeutet. Aufgrund der Estergruppen im PMMA kann es geringe Mengen Wasser binden, was bei niedrigen Temperaturen und Frequenzen den Verlustfaktor erhöht.^[204,207] Bei steigenden Temperaturen wird das Wasser jedoch entfernt.

Die Zusammensetzung des Komposits hat des Weiteren einen deutlichen Einfluss auf das temperaturabhängige Verhalten der dielektrischen Eigenschaften. Dies wird besonders an den Verlaufskurven bei $T = 110$ °C deutlich. PMMA zeigt mit zunehmender Temperatur eine höhere Permittivität und einen größeren Verlustfaktor.^[204,205,208] Letzterer wird vor allem von der β -Relaxation und der α -Relaxation in der Nähe der Glasatemperatur ($T_G \approx 105$ °C) beeinflusst.^[209,210] Dieser Einfluss auf das BST/PMMA-Komposit steigt mit zunehmendem PMMA-Anteil. Die A4-Schicht mit ~66 Vol.-% BST wird maßgeblich durch die Keramikkomponente charakterisiert, wohingegen die C4-Schicht mit ~66 Vol.-% PMMA bei 110 °C stärker durch das PMMA geprägt wird. Die Permittivität verläuft über der Kurve bei 20 °C. Der Verlustfaktor steigt ab 1 kHz deutlich an. Vergleichbare Ergebnisse wurden in der Literatur für verschiedene weitere Kompositsysteme berichtet.^[211–213]

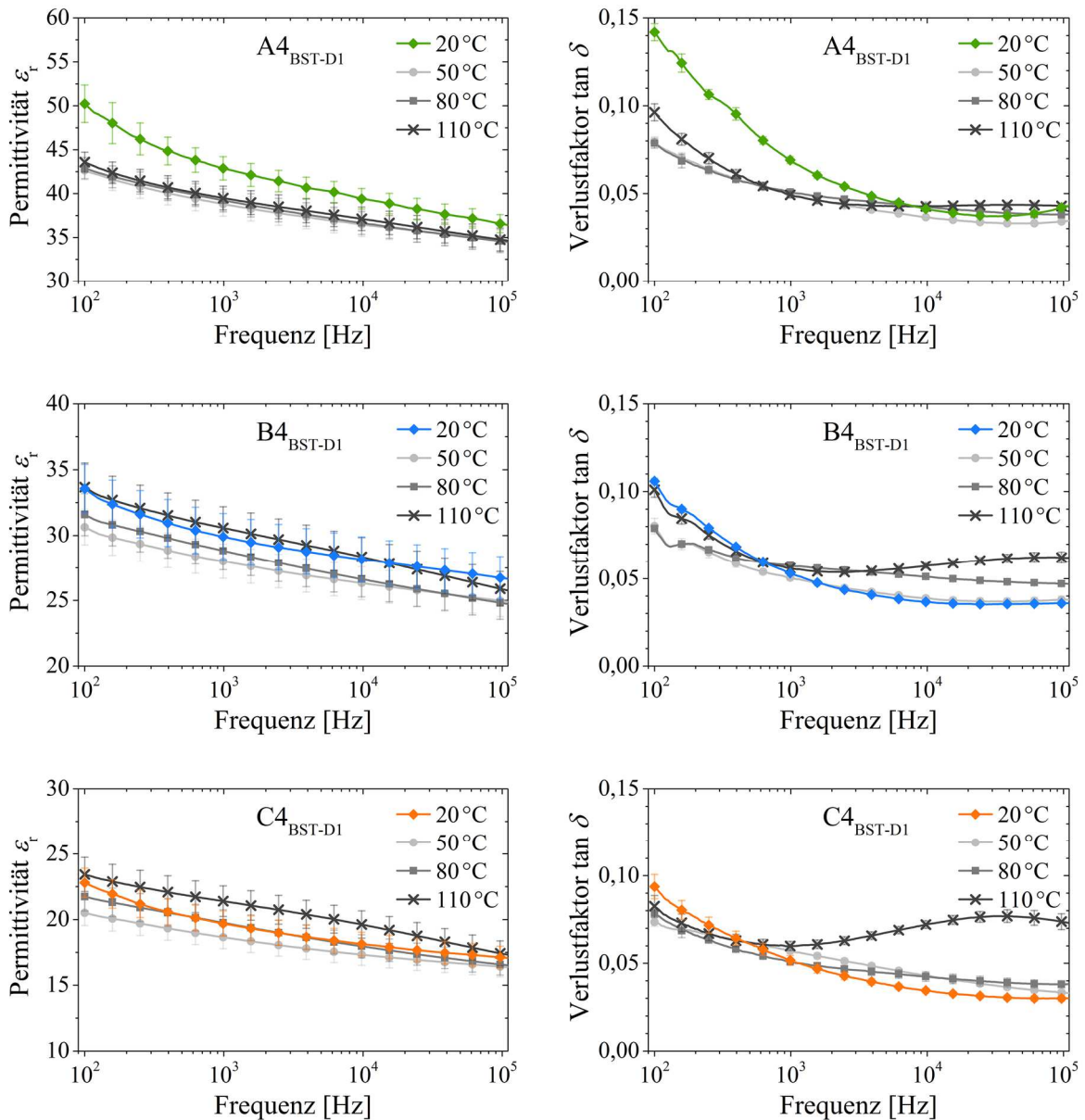


Abbildung 5.14: Temperaturabhängiger Verlauf der Permittivität ϵ_r und des Verlustfaktors $\tan \delta$ der A-, B- und C-Schichten mit BST-D1. Soll-Anteil BST im Komposit: A4: $\varphi_{\text{BST}} = 0,67$, B4: $\varphi_{\text{BST}} = 0,50$ und C4: $\varphi_{\text{BST}} = 0,33$.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass die dielektrischen Eigenschaften der gedruckten Kompostschichten stark durch ihre Zusammensetzung geprägt werden. Die gedruckten Kondensatoren zeigen eine Temperaturabhängigkeit der Permittivität. Sie fällt mit maximal $\pm 10\%$ im Vergleich zur Permittivität bei $T=20^\circ\text{C}$ jedoch nicht signifikant aus. Die entwickelten BST/PMMA-Tinten liefern nicht nur hervorragende Schichtqualitäten, sondern auch vielversprechende dielektrische Eigenschaften. Die mittels Tintenstrahldruck hergestellten

Kompositschichten besitzen vergleichbare, teils sogar höhere Werte für ϵ_r als Komposite aus konventionellen Herstellverfahren (vgl. Tabelle 2.1).

5.6 Erhöhung der Kapazität

Im Folgenden werden Möglichkeiten zur Steigerung der Kapazität der gedruckten Kondensatoren bei gegebener Fläche untersucht. Eine Erhöhung der Kapazität kann zum einen durch eine Verbesserung des Druckprozesses bzw. des Layouts und zum anderen durch eine Optimierung des Materials erfolgen. Ersteres ist lediglich eine strukturelle Anpassung des Bauteils, während bei der Materialoptimierung die dielektrischen Eigenschaften verändert werden.

5.6.1 Reduzierung der Schichtdicke

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, inwieweit die Schichtdicke der gedruckten BST/PMMA-Komposite durch die Anpassung der Druckparameter reduziert werden kann. Die Kapazität eines Kondensators wird maßgeblich durch die Schichtdicke des Dielektrikums bestimmt (vgl. Gl. 2.1). In kommerziellen Kondensatoren können heutzutage durch aufwendige Abscheidungsverfahren Schichtdicken kleiner 100 nm erzielt werden.^[28] Für Kondensatoren, die mittels Tintenstrahldruck hergestellt wurden, werden in der Literatur jedoch um ein Vielfaches größere Schichtdicken im Bereich von 5–20 μm berichtet.^[5,95,186,214,215]

Die erreichbare Schichtdicke wird maßgeblich durch den Feststoffgehalt der Tinte und die Tropfengröße, respektive den Düsendurchmesser des Druckkopfes, bestimmt. Des Weiteren kann sie aber auch durch den gewählten Tropfenabstand und das Druckmuster beeinflusst werden. So kann durch die Anordnung der einzelnen Tropfen und deren Versatz in x - und/oder y -Richtung das Drucklayout optimiert werden (vgl. Abbildung A 20).

Für die Untersuchung der Schichtdicke in Abhängigkeit des Tropfenabstands wurde die Tinte B4 verwendet. Des Weiteren wurde der Tropfenabstand p in x - und y -Richtung so gewählt, dass $p = p_x = p_y$ gilt. Es wurden einlagige, 25 mm² große Schichten gedruckt sowie eine zweilagige Schicht mit $p = 80 \mu\text{m}$. Dies erfolgte analog zu vorherigen Arbeiten auf Al_2O_3 .^[186] Die resultierenden Querschnittsprofile der Flächen sind in Abbildung 5.15 dargestellt. Das Strukturprofil der zweilagigen $p = 80 \mu\text{m}$ Schicht ist im Anhang in Abbildung A 23 gezeigt. Deutlich zu erkennen ist neben den sich ändernden Schichtdicken auch eine Veränderung des Strukturprofils mit zunehmendem Tropfenabstand. Trotz der vermeintlich geringen Erhöhung des Tropfenabstands von 60 zu 80 μm wird die Gesamtropfenzahl und dementsprechend auch das gedruckte Volumen bereits um ~44 % reduziert (vgl. Anhang 2.4 Tabelle A.7). Entsprechend stark kann die Schichtdicke reduziert werden.

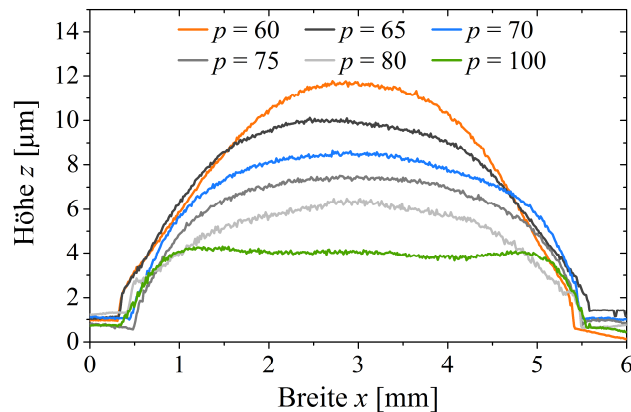


Abbildung 5.15: Abhängigkeit der Schichthöhe gedruckter BST/PMMA-Flächen der Tinte B4 ($\varphi_{\text{BST}} = 0,5$) vom gewählten Tropfenabstand p mit $p_x = p_y$ und $T = 60^\circ\text{C}$.

Die Homogenität der Oberfläche der einlagigen Schichten wird nicht durch den gewählten Tropfenabstand beeinflusst. Sie ist für alle Strukturprofile sehr gut. Im Gegensatz dazu zeigt die zweilagige B4-Schicht eine deutliche Rauigkeit (vgl. Abbildung A 23). Dies ist auf die Trocknung der zweiten Lage zurückzuführen, da diese aufgrund der Lösemittelabsorption durch die darunterliegende Schicht an der Bildung eines homogenen Nassfilms gehindert wird. Ein zweilagiger Druck der dielektrischen Schicht ist daher nicht zu empfehlen.

Die Änderung der Profilform von „eben“ ($p = 100 \mu\text{m}$) zu „bogenförmig“ ($p = 60 \mu\text{m}$) kann anhand des Tintenvolumens erklärt werden. Da die äußeren Bereiche des trocknenden Flüssigkeitsfilms festgehalten werden, bilden sich mit zunehmendem Volumen höhere Kontaktwinkel und bedingt durch die Oberflächenspannung bogenförmigere Profile. Zusätzlich führt ein größerer Tropfenabstand zu einer ungleichmäßigeren Bedeckung des Substrats. Diese Bereiche können dann durch ein Zusammenfließen der Tinte bedeckt werden und die Oberfläche wird ebener. Die ungleichmäßigere Bedeckung des Substrats bei größeren Tropfenabständen stellt jedoch zugleich eine Herausforderung dar. Ist der Abstand in x - oder y -Richtung zu weit gewählt, sodass die Einzeltropfen nicht mehr hinreichend zusammenfließen, können kleine Lücken im Dielektrikum bestehen bleiben. Im relevanten Bereich des späteren Kondensators führt bereits eines dieser *Pinholes* zum Kurzschluss und somit zum Versagen des Bauteils.

Infolgedessen wurden im Rahmen dieser Arbeit zur Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften Schichtdicken im Bereich $5\text{--}10 \mu\text{m}$, mit Tropfenabständen im Bereich von $60 \mu\text{m} \leq p \leq 80 \mu\text{m}$, realisiert. Der Zusammenhang der Kapazität bei $f = 1 \text{ kHz}$ und der Schichtdicke für die A- ($\epsilon_r = 43$), B- ($\epsilon_r = 30$) und C-Schichten ($\epsilon_r = 20$) ist in Abbildung 5.16 aufgetragen. Der Bereich der erzielten Schichtdicken ist grau hinterlegt. Als Vergleich sind die Kurven für PVDF mit $\epsilon_r \approx 10$ und für ein allgemeines Polymer wie PMMA mit $\epsilon_r \approx 3$ dargestellt.

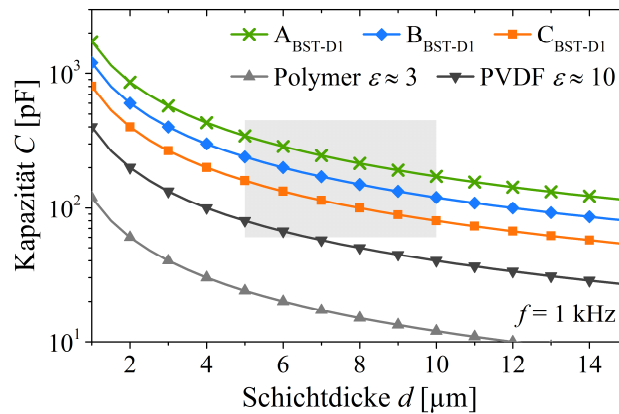


Abbildung 5.16: Rechnerische Abhängigkeit der Kapazität C gedruckter Kondensatoren mit der Fläche $A = 4 \text{ mm}^2$ von der Schichtdicke d und der Permittivität des Dielektrikums bei der Frequenz $f = 1 \text{ kHz}$. $\epsilon_r(A) = 43$, $\epsilon_r(B) = 30$ und $\epsilon_r(C) = 20$.

Im Rahmen der Untersuchungen wurden Kapazitäten im Bereich von 72–232 pF für die 4 mm² großen Flächen erzielt. Die jeweiligen minimalen und maximalen Schichtdicken, respektive Kapazitäten der hergestellten Kondensatoren der Tinten A4, B4 und C4 sind in Tabelle 5.3 aufgeführt. Es wird deutlich, dass die entwickelten BST/PMMA-Kompositintinten geeignet sind, signifikant höhere Kapazitäten zu liefern, als Polymertinten.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass die BST/PMMA-Tinten einen großen Spielraum für die Einstellung der Schichtdicke, durch Anpassung des Tropfenabstands, bieten. Während der Feststoffgehalt, aufgrund des Trocknungsverhaltens, für eine zukünftige Reduzierung der Schichtdicke nur bedingt geeignet ist, sollten vor allem das Drucksystem und ggf. das Drucklayout viel Potential für Optimierungen bieten. So könnte allein die Nutzung eines 30 μm Druckkopfs, durch die kleinere Tropfengröße, eine Reduzierung der Schichtdicke um den Faktor ~3 liefern (vgl. Berechnung im Anhang 2.5 in Tabelle A.8). Durch ein Versetzen der Einzellinien gegeneinander kann ggf. weiteres Einsparpotential bei der benötigten Tintenmenge für eine geschlossene Schicht realisiert werden.

Tabelle 5.3: Erzielte min. und max. Werte für die Schichtdicken, respektive Kapazitäten der Kondensatorenproben der Tinten A4, B4 und C4 mit BST-D1.

	A4 _{BST-D1}		B4 _{BST-D1}		C4 _{BST-D1}	
	d [μm]	C [pF] †	d [μm]	C [pF] †	d [μm]	C [pF] †
Min d	6	232	5	226	5	144
Max d	9	126	10	100	9	72

† $f = 1 \text{ kHz}$ $T = 20^\circ\text{C}$

5.6.2 Variation der BST-Partikelgröße

Neben der Erhöhung der Kapazität durch Reduzierung der Schichtdicke ist vor allem eine weitere Erhöhung der Permittivität des eingesetzten Dielektrikums von großem Interesse. Im Falle der BST/PMMA-Komposite könnte dies durch den Austausch der polymeren oder keramischen Komponente gegen eine Komponente mit höherer Permittivität gelingen, oder durch eine weitere Erhöhung des Keramikanteils im Komposit. Allerdings soll im Folgenden die hohe Homogenität des untersuchten BST/PMMA-Systems beibehalten werden. Eine weitere Erhöhung des Keramikanteils erscheint vor allem in Hinblick auf die Tintenherstellung und das Trocknungsverhalten unvorteilhaft. Daher wird in dieser Arbeit die Variation der BST-Partikelgröße als eine Möglichkeit zur Steigerung der Permittivität untersucht.

Sowohl Korngröße als auch Porosität spielen für die dielektrischen Eigenschaften einer keramischen Dickschicht eine wichtige Rolle. Verschiedene Untersuchungen an BT und BST zeigen speziell im Submikrometerbereich eine Zunahme der Permittivität mit steigender Korngröße.^[29,111,216–220] Dieser Effekt wurde auch durch Friederich et al. für tintenstrahlgedruckte BST-Schichten bestätigt.^[221] Da die gedruckten BST/PMMA-Schichten jedoch nicht gesintert werden, müssen für eine mögliche Erhöhung der Permittivität größere BST-Partikel in der Tinte eingesetzt werden.^[96,103,222] Hierzu wurde die BST-D2 Dispersion (vgl. Kapitel 4.2.1) für die Tintenherstellung verwendet. Die Zusammensetzungen der Tinten sind in Tabelle A.5 aufgelistet und unterscheiden sich leicht von denen mit Dispersion BST-D1 (vgl. Tabelle 3.4), da der Feststoffgehalt der Dispersion D2, aufgrund größerer Sedimentationsverluste in der Mühle, leicht niedriger war. Auf die Druckbarkeit (vgl. Anhang Tabelle A.6) hat dies keinen signifikanten Einfluss. Die größeren Partikel zeigen optisch jedoch nach wenigen Stunden bereits eine Sedimentation, weshalb die Tinten mit BST-D2 nur für 1–2 h nach Ansetzen benutzt wurden.

Die Ergebnisse der frequenzabhängigen dielektrischen Charakterisierung der drei Kompositzusammensetzungen sind in Abbildung 5.17 dargestellt. Für Frequenzen kleiner 1 kHz weisen die Schichten eine starke Erhöhung der Permittivität im Vergleich zu den Schichten mit BST-D1 auf. Gleichzeitig zeigen die Schichten mit größeren Partikeln einen sehr viel höheren Verlustfaktor $\tan \delta$, der lediglich im Bereich 100 kHz vergleichbare Werte annimmt. Die Phasenverschiebung weicht mit den BST-D2 Partikeln stärker von den idealen -90° ab.

Der negative Blindwiderstand χ der Impedanz zeigt für die verschiedenen Proben keine signifikanten Unterschiede. Der Wirkwiderstand R steigt im Vergleich zu den Proben mit BST-D1 an. Da der Herstellungsprozess, inklusive Elektrodendruck, ebenso wie die Kontaktierung bei den Impedanzmessungen jeweils identisch war, sollten herstellungsbedingte Einflüsse vernachlässigbar sein. Die höheren Verluste sind somit vor allem auf Verluste des Dielektrikums zurückzuführen.

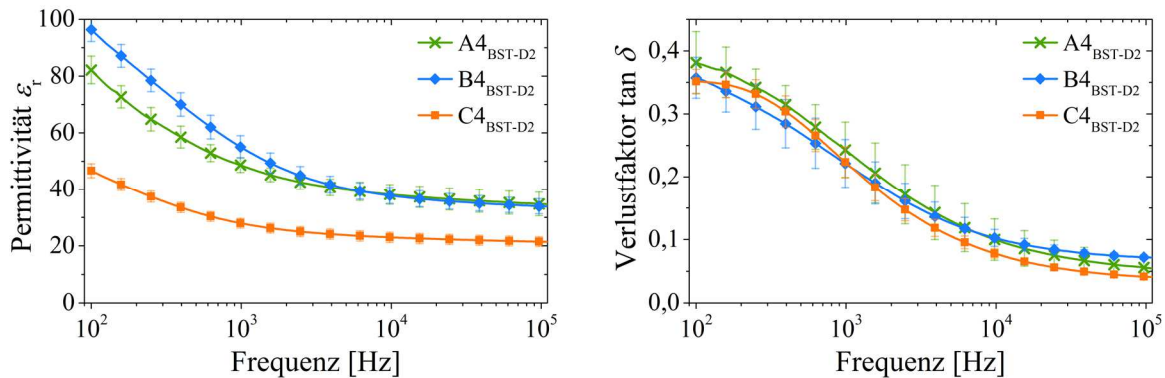


Abbildung 5.17: Frequenzabhängiger Verlauf der Permittivität ϵ_r (links) und des Verlustfaktors $\tan \delta$ (rechts) der A-, B- und C-Schichten mit BST-D2, gemessen bei $T = 20^\circ\text{C}$. BST-Soll-Anteil im Komposit: A4: $\phi_{\text{BST}} = 0,67$, B4: $\phi_{\text{BST}} = 0,50$ und C4: $\phi_{\text{BST}} = 0,33$.

Die Feldkräfte, die bei der Umpolung der Kondensatorplatten entstehen, wirken auf die Elektronenhüllen und Dipolstrukturen im Dielektrikum.^[223] Diese können durch die größere Inhomogenität, bedingt durch die breite Partikelgrößenverteilung negativ beeinflusst werden. Zudem besteht die Möglichkeit, dass die BST-D2-Kompositschichten eine höhere Leitfähigkeit aufweisen und es dadurch zu höheren Verlusten kommt.^[27]

Entgegen der Erwartung aus den Versuchen mit BST-D1 und verschiedenen Untersuchungen aus der Literatur^[69,96,103,224,225] zeigt die B4-Schicht bis circa 6 kHz eine höhere Permittivität als die A4-Schicht, obwohl der BST-Gehalt geringer ist. Bei höheren Frequenzen besitzen beide Zusammensetzungen nahezu identische Werte für ϵ_r . Für ein detailliertes Verständnis dieser Ergebnisse ist die Betrachtung der Mikrostruktur essentiell.^[71] Nach der dielektrischen Charakterisierung wurden daher Querschliffe der jeweiligen Kondensatoren angefertigt. Die REM-Aufnahmen sind in Abbildung 5.18 dargestellt. Es fällt auf, dass sich die drei Kompositschichten sehr stark in ihrer Mikrostruktur unterscheiden. Sowohl die A4- als auch die B4-Schicht zeigten eine starke Sedimentation der BST-Partikel.

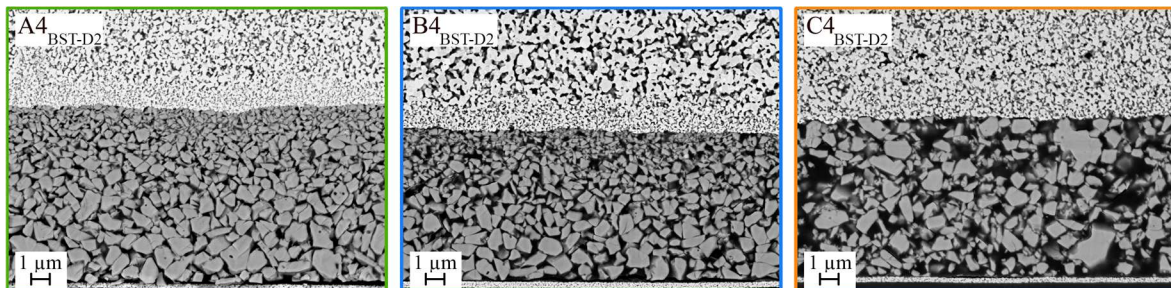


Abbildung 5.18: Querschliffe gedruckter Kondensatoren mit unterschiedlicher BST/PMMA-Zusammensetzung, unter Verwendung der BST-D2 Dispersion und nach Durchführung der Charakterisierung mittels Impedanz.

Die größten Partikel sind offensichtlich frühzeitig während der Trocknung sedimentiert und bilden so den Boden der Kompositschicht, während die kleineren Partikel noch stabil dispergiert sind. Diese sedimentieren erst im weiteren Verlauf des Trocknungsprozesses und liegen daher in der BST/PMMA-Schicht oben auf. Aufgrund des Größenunterschieds der Partikel besitzen diese stark unterschiedliche Werte für die Péclet-Zahl Pe und die Sinkgeschwindigkeit nach Stokes v_{Stokes} (vgl. Kapitel 4.3.1 Abbildung 4.6).

Im Gegensatz hierzu zeigt die C4-Schicht eine sehr homogene Verteilung der BST-Partikel in der PMMA-Matrix. Dies lässt sich anhand der Ergebnisse aus Kapitel 4.4 mit den physikalischen Wechselwirkungen und der Ausbildung eines Gel-Charakters bei hinreichend hohem PMMA-Anteil während der Trocknung erklären. Um dies zu bestätigen sind in Abbildung 5.19 Oszillationsmessungen der Tinten C3, C4_{BST-D1} und C4_{BST-D2} nach Verdampfung des BUT-Anteils bei 60 °C dargestellt. Bereits die Tinte C3 zeigt eine Gelbildung durch die Vernetzung der BST-Partikel mit freiem PMMA. Im Vergleich zur Tinte C3 besitzt die C4-Zusammensetzung einen nochmals erhöhten Feststoffgehalt (vgl. Tabelle A.5), sodass der Effekt weiter verstärkt wird. Durch die Dispersion BST-D2 wird die Stärke des Gel-Charakters zwar geschwächt (vgl. auch Viskositätsmessungen ohne BUT im Anhang Abbildung A 22), da weniger verbrückende BST-Partikel in der Tinte vorliegen, der Effekt ist dennoch deutlich ausgeprägt.

Des Weiteren bestätigen die Ergebnisse mit C4_{BST-D2} die zuvor getätigte Annahme, dass die Netzwerkbildung samt Gel-Charakter sehr schnell nach der Deposition auftritt. Man erkennt in Abbildung 5.18 bei C4_{BST-D2}, dass sich ein Partikel mit $d \approx 2 \mu\text{m}$ oben in der getrockneten Schicht befindet. Es fand somit keine nennenswerte Sedimentation statt, sondern das physikalische Netzwerk bildet sich direkt aus, das dieses Partikel an einer Sedimentation gehindert hat. Die Mikrostruktur wurde sozusagen „eingefroren“.

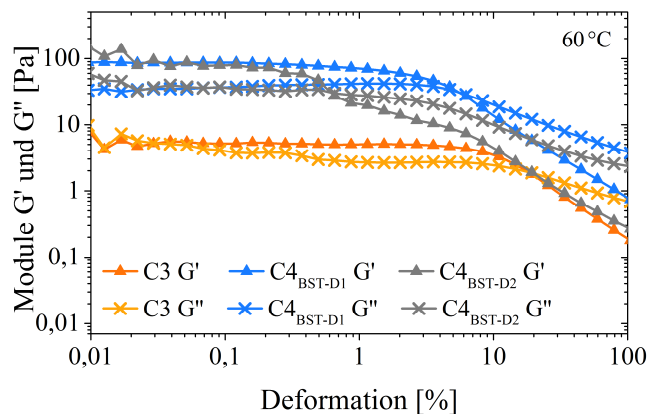


Abbildung 5.19: Vergleich der Oszillationsmessungen (Vorgabe: Kreisfrequenz $\omega = 10 \text{ s}^{-1}$) der Tinten C3 und C4 hergestellt mit BST-D1 sowie der Tinte C4 mit BST-D2 nach Verdampfung des BUT-Anteils bei $T = 60 \text{ °C}$.

Neben der Verteilung der Partikel in den Schichten unterscheiden sich diese auch in ihrer Porosität. So besitzen die B4- und C4-Schichten mit $\leq 0,5\%$, wie bereits mit Dispersion BST-D1, eine vernachlässigbare Porosität (vgl. Anhang Abbildung A 25). Die A4-Schicht weist mit $\sim 11\%$ hingegen eine sehr viel höhere Porosität auf. Zudem ist die Porosität im unteren Bereich, in dem sich die großen Partikel befinden, etwas ausgeprägter. Abbildung 5.20 zeigt InLens-REM-Aufnahmen der A4- und B4-Schicht mit BST-D2, die die Porosität der Schichten verdeutlichen. Das leichte Ablösen der Kompositschicht von der unteren Elektrode tritt während der Präparation auf und ist für die A-Zusammensetzung stärker ausgeprägt. Dies kann auf eine bessere Haftfestigkeit mit steigendem PMMA-Anteil hindeuten.

Die Zusammensetzung der beiden Mikrostrukturen wurde unter der Annahme charakterisiert, dass die kleinen Partikel mit $d \leq 200$ nm eine oben aufliegende Lage bilden und das Komposit somit einen zweilagigen Schichtaufbau besitzt. Der Anteil dieser kleinen Partikel in der Dispersion BST-D2 beträgt ca. 30 Vol.-% (siehe Abbildung 4.3). Wird die Soll-Zusammensetzung aus BST und PMMA für die kleinen Partikel erreicht, werden somit auch mindestens 30 Vol.-% des vorhandenen PMMA an den kleinen Partikeln „gebunden“. Zusätzlich muss bei A4 noch die hohe Porosität berücksichtigt und ebenfalls mit dem Faktor 0,3 einbezogen werden. Dies führt dazu, dass in der A4-Schicht die oberen 34 % des Komposits im Bild und bei der B4-Schicht die oberen 30 % des Komposits im Bild aus den kleinen BST-Partikeln und PMMA gebildet werden. Diese Abschätzung kann für die jeweiligen Schichten mit Gleichung 5.2 und 5.3 ermittelt werden:

A4:

$$\begin{aligned} \text{obere Schicht (A4)} &= \varphi_{\text{BST}} \cdot 0,3 + \varphi_{\text{PMMA}} \cdot 0,3 + \varphi_{\text{Poren}} \cdot 0,3 \\ &= 0,67 \cdot 0,3 + 0,33 \cdot 0,3 + 0,11 \cdot 0,3 = 0,33 \end{aligned} \quad (5.2)$$

B4:

$$\text{obere Schicht (B4)} = \varphi_{\text{BST}} \cdot 0,3 + \varphi_{\text{PMMA}} \cdot 0,3 = 0,5 \cdot 0,3 + 0,5 \cdot 0,3 = 0,3 \quad (5.3)$$

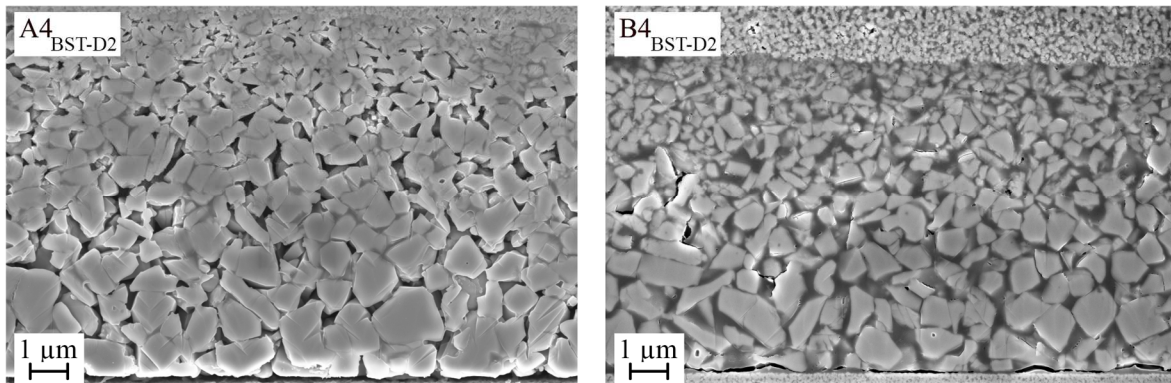


Abbildung 5.20: InLens-REM Bilder einer A4-Schicht (links) und einer B4-Schicht (rechts) mit BST-D2.

Darauf aufbauend wurde die Zusammensetzung der jeweiligen Gesamtfläche analysiert, ebenso wie die Zusammensetzung der oberen 33 bzw. 30 % und der unteren 67 bzw. 70 %. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.4 dargestellt. Die Zusammensetzungen von BST zu PMMA der beiden Schichten liegen nahe an den Zielwerten von 2 zu 1 bzw. 1 zu 1. Allerdings weicht die effektive Gesamtzusammensetzung der A4-Schicht, aufgrund der hohen Porosität, signifikant davon ab. Des Weiteren liefert die Unterteilung in einen unteren und einen oberen Bereich vor allem bei A4 deutliche Unterschiede der jeweiligen Zusammensetzung. Die untere und die obere Lage weisen signifikante Unterschiede in der Zusammensetzung aus Keramik zu Organik auf. Dieser Effekt ist bei B4 ebenfalls zu beobachten, ist hier jedoch wesentlich weniger stark ausgeprägt. Die unteren Bereiche weisen einen erhöhten Keramikanteil auf, da sich dort die hochvoluminösen Partikel befinden. Die oberen Bereiche, in denen die kleineren Partikel vorliegen, zeigen im Vergleich dazu einen höheren Polymeranteil.

Die Ergebnisse für die Mikrostruktur ermöglichen eine detaillierte Interpretation der erzielten Werte für ϵ_r für A4_{BST-D2} und B4_{BST-D2} aus Abbildung 5.17. Die Permittivität von A4 fällt aufgrund mehrerer Faktoren niedriger aus als erwartet, bzw. als die von B4. Zunächst ist der BST-Anteil der Schicht durch die vorhandene Porosität mit ~58 Vol.-% geringer als der Soll-Anteil. Zusätzlich bewirkt die eingeschlossene Luft mit ihrer Permittivität von etwa 1 eine Erniedrigung der Permittivität der Schicht. Den größten Effekt hat jedoch die Inhomogenität in der Mikrostruktur, die einen Gradienten in der Zusammensetzung von unten nach oben aufweist. Die gedruckte A4-Schicht sollte daher nicht als Gesamtschicht, sondern mindestens als zweilagige Schicht und somit als Schichtmodell (in Anlehnung an die zuvor besprochenen Kompositmodelle in Kapitel 2.2.4) betrachtet werden. Die effektive Permittivität ϵ_{eff} der untersuchten Schicht kann mit Gleichung 2.11 berechnet werden. Es wird deutlich, dass der Schichtaufbau ϵ_{eff} stark reduziert. Die Betrachtung als Schichtaufbau kann auch für die etwas homogenere B4-Schicht angewendet werden.

Diese Ergebnisse werden außerdem durch die temperaturabhängige Charakterisierung der dielektrischen Eigenschaften im Anhang in Abbildung A 26 bestätigt. Im Vergleich zu den Kondensatoren mit BST-D1 zeigt A4_{BST-D2} eine deutlich stärkere Erhöhung der Permittivität mit

Tabelle 5.4: Bildanalyse der dielektrischen Schichtstrukturen der Tinten A4 und B4 mit BST-D2 hinsichtlich Porosität sowie BST- und Organik-Anteil.

	A4 mit BST-D2			B4 mit BST-D2		
	BST [%]	Organik [†] [%]	Poren [%]	BST [%]	Organik [†] [%]	Poren [%]
Gesamt	58,0	30,4	11,6	51,0	48,6	< 0,5
Obere 33 / 30 % [‡]	51,5	38,5	10,0	44,2	55,7	< 0,1
Untere 67 / 70 % [‡]	61,3	26,4	12,3	54,3	45,1	< 0,6

[†] Summe PMMA und Dispergator

[‡] Unterteilung in obere 33 / 30 % und untere 67 / 70 % für A4 / B4 anhand der Gleichungen 5.2 / 5.3.

der Temperatur. Durch die Erhöhung der Temperatur nähern sich die obere und untere Schicht in ihren Eigenschaften an. Die Permittivität der unteren Schicht wird durch den höheren Keramikanteil stärker gesenkt, während die obere Schicht stärker von der Temperaturabhängigkeit des PMMA profitiert. So unterscheiden sich die Permittivitäten der einzelnen Schichten mit höherer Temperatur weniger stark und die effektive Permittivität steigt an bzw. wird durch den Schichtaufbau weniger stark reduziert.

Insgesamt konnte die Permittivität der Komposite und somit auch die Kondensatorkapazität durch die Verwendung der BST-D2 Dispersion erhöht werden. Allerdings zeigen sowohl die A- als auch B-Zusammensetzung eine starke Sedimentation der Partikel und infolgedessen eine inhomogene Mikrostruktur, die wiederum die effektive Permittivität reduziert. Eine Verbesserung der Mikrostruktur durch die Verwendung einer Partikelgrößenmischung wie von Lim et al. beschrieben^[96] kann somit für die Tinten A4 und B4 nicht bestätigt werden. Lediglich die Tinte C4 ist für die Herstellung einer gedruckten, homogenen Schicht mit den größeren BST-Partikeln der Dispersion D2 geeignet, da diese während der Trocknung einen Gel-Charakter entwickelt und so die Mikrostruktur „einfriert“.

5.7 Interpretation der experimentellen Permittivitäten anhand theoretischer Modelle

Nach der dielektrischen Charakterisierung der unterschiedlichen Kompositschichten werden die Ergebnisse für die Permittivitäten im Folgenden mit den in Kapitel 2.2.4 vorgestellten Literaturmodellen zur theoretischen Berechnung der Permittivität von Kompositen verglichen.

In Abbildung 5.21 sind die experimentellen Ergebnisse für ϵ_r der Kompositschichten bei der Frequenz 1 kHz, sowohl mit BST-D1 als auch BST-D2, zusammen mit den berechneten, theoretischen Verlaufskurven der Modelle von Jayasundere, Lichtenecker, Sherman und Looyenga dargestellt. Die theoretischen Verlaufskurven wurden mit $\epsilon_r = 3$ für PMMA^[204] und mit $\epsilon_r = 100, 250, 500$ und 1000 für die BST-Ausgangspulver berechnet. Das Schicht- sowie das Säulenmodell stellen Grenzfälle dar, die nicht für die erhaltenen Mikrostrukturen anwendbar sind und daher nicht weiter diskutiert werden (vgl. Anhang Abbildung A 27).

Die theoretischen Modelle unterscheiden sich deutlich in ihrem Verlauf und der Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Das Modell nach Jayasundere und Smith liefert bis zu einem BST-Füllgrad von 0,5 selbst mit der Ausgangspermittivität $\epsilon_r = 1000$ für das BST-Pulver deutlich niedrigere Werte als experimentell gemessen. Das Modell beruht stark auf den Wechselwirkungen zwischen den Partikeln des Füllstoffs, weshalb die Kurven bei höheren Füllgraden anschließend steil ansteigen.^[62,105]

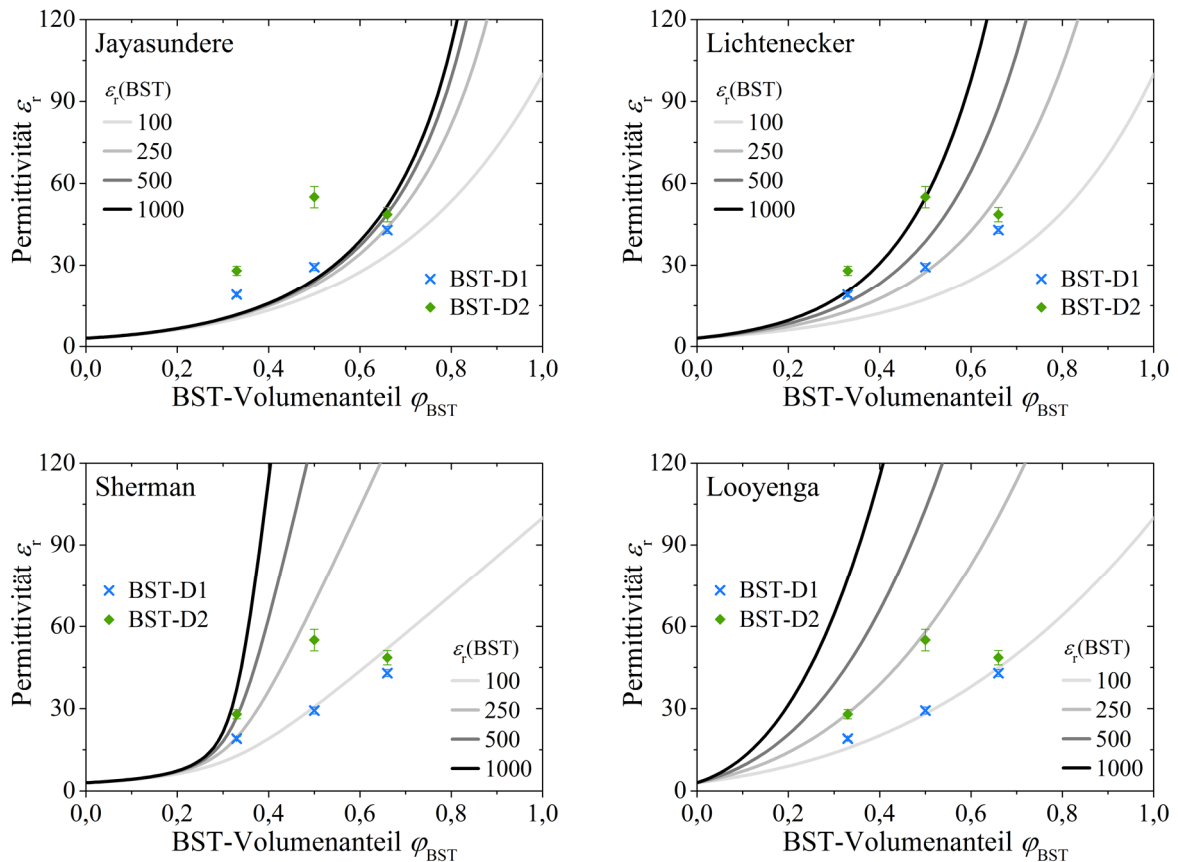


Abbildung 5.21: Vergleich der theoretischen Werte nach den vier Modellen von Jayasundere, Lichtenecker, Sherman und Looyenga mit verschiedenen Ausgangswerten für ϵ_{BST} mit den Messwerten für die Permittivität der BST/PMMA-Schichten mit unterschiedlichen Partikelgrößen und Zusammensetzungen bei $f = 1 \text{ kHz}$ und $T = 20 \text{ °C}$.

Das Modell nach Lichtenecker^[102] zeigt ebenfalls keine gute Übereinstimmung mit den Messwerten. Die experimentellen Ergebnisse lassen sich keiner bestimmten Ausgangspermittivität des BST-Pulvers zuordnen. Das Modell findet in der Literatur sehr häufig Anwendung, mit oftmals guten Übereinstimmungen.^[65,96,103,226] Allerdings liefert das Modell bei einer Rückrechnung sehr hohe Werte für die Permittivität des reinen BST-Pulvers. Unter Berücksichtigung der kleinen Partikelgröße und der Abstinenz von Sinterhalsen erscheinen diese Werte unrealistisch.^[103,216] Das Modell eignet sich somit nicht für das untersuchte System.

Das Modell nach Sherman^[108], welches auf den Überlegungen von Bruggeman^[106] aufbaut, liefert als Erstes eine akzeptable Übereinstimmung mit den experimentellen Daten für die BST-D1 Kompositschichten. Die angenommene Permittivität des BST-D1 Ausgangspulver erscheint hierbei in einem realistischen Bereich. Für eine gute Vorhersagbarkeit der Eigenschaften des Komposits in der untersuchten Arbeit ist jedoch auch dieses Modell nicht hinreichend geeignet.

Die mit Abstand beste Übereinstimmung wird mit dem Modell nach Looyenga^[109], das ebenfalls auf Bruggeman aufbaut, erzielt. Die Werte für die BST-D1 Kompositschichten zeigen eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem Modell unter der Annahme einer Permittivität von $\epsilon_r(\text{BST-D1 Pulver}) = 100$ für das Ausgangspulver. Auch die Werte der BST-D2 Schichten werden mit dem Modell unter der Annahme $\epsilon_r(\text{BST-D2 Pulver}) = 250$ gut wiedergegeben. Lediglich der Messwert für die A4_{BST-D2}-Schicht kann von keinem Modell sinnvoll erfasst werden. Das ist angesichts der Mikrostruktur (vgl. Abbildung 5.20) jedoch nicht überraschend, da sowohl die hohe Porosität als auch die starke Separation nach der Partikelgröße Sondereffekte darstellen.

Unter Einbeziehung des Schichtaufbaus und der daraus resultierenden Serienschaltung kann das Modell nach Looyenga auch für diesen Messwert eine gute Übereinstimmung liefern. Die untere 67 % Schicht A4_{BST-D2} hat effektiv einen BST-Füllgrad von $\phi_{\text{BST}} = 0,61$. Looyenga liefert hierfür einen berechneten Wert des Komposits von $\epsilon_r = 85$ mit $\epsilon_r(\text{BST}) = 250$. Die obere Lage (obere 33%) besitzt einen BST-Füllgrad von $\phi_{\text{BST}} = 0,51$. Es wird eine Partikelgröße vergleichbar zu BST-D1 angenommen. Es kann daher unter Vernachlässigung des Poreneinflusses der gemessene Wert für B4_{BST-D1} ($\epsilon_r = 30$) für die obere Schicht verwendet werden. Unter Verwendung der Gleichung 2.11 für das Schichtmodell und der beschriebenen prozentualen Aufteilung der Schichten erhält man so einen rechnerischen Wert für die Permittivität der A4_{BST-D2}-Gesamtschicht von 53. Dieser theoretische Wert entspricht nahezu dem experimentell bestimmten Wert von $\epsilon_r(\text{A4}_{\text{BST-D2}}) = 49 \pm 3$. Berücksichtigt man nun noch jeweils eine leichte Reduzierung der Permittivität der nichtkeramischen Anteile (PMMA + Poren) durch $\epsilon_r(\text{Luft}) = 1$, sollte eine noch bessere Übereinstimmung über das Schichtmodell erzielt werden können.

Auf Basis der diskutierten Modelle stellt sich das Modell nach Looyenga als sehr geeignet für die gedruckten BST/PMMA-Komposite dar. Eine gute Vorhersage der dielektrischen Eigenschaften, vor allem bei der Verwendung der Dispersion BST-D1, ist hiermit gegeben.

Fazit vollständig gedruckter MIM-Kondensatoren

Es konnte erfolgreich dargelegt werden, dass das System BST und PMMA sowie die daraus entwickelten Komposittinten sehr gut für die Herstellung dielektrischer Schichten für vollständig gedruckte Kondensatoren geeignet sind. Die Kondensatoren wurden unter Verwendung kommerzieller Silbertinten auf flexiblen PET-Folien gedruckt. Die Silbertinten wurden zunächst hinsichtlich ihrer Eignung für den Elektrodendruck auf dem PET-Substrat sowie der gedruckten Kompositschicht charakterisiert und die Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperaturbehandlung im Bereich von 80–140 °C untersucht.

Für den Druck der dielektrischen Kompositschicht wurden drei Kompositzusammensetzungen der Tinten untersucht. Der BST-Feststoffanteil im getrockneten Komposit betrug für die Tinte A4 $\phi_{\text{BST}} = 0,67$, für die Tinte B4 $\phi_{\text{BST}} = 0,5$ und für die Tinte C4 $\phi_{\text{BST}} = 0,33$. Auf diese Weise wurde der

Einfluss der Zusammensetzung auf die Permittivität und den Verlustfaktor des gedruckten Komposits untersucht. Des Weiteren wurde unter Verwendung von BST-D1 und BST-D2 der Einfluss der Partikelgrößenverteilung charakterisiert. Hierbei erwies sich der Einsatz der kleinen Partikelgröße und der engen Verteilung in BST-D1 als vorteilhaft, da insgesamt homogenere Mikrostrukturen mit vernachlässigbarer Porosität erhalten wurden. Die ermittelten Werte für ϵ_r bei $f = 1$ kHz der Schichten A4 (~42), B4 (~30) und C4 (~20) sind darüber hinaus vielversprechend und zeigen, dass der Tintenstrahldruck sehr gut als Herstellverfahren solcher Komposite geeignet ist. In Abhängigkeit der Kompositzusammensetzungen zeigen die dielektrischen Eigenschaften der untersuchten Schichten bei Temperaturerhöhung entweder ein vergleichbares Verhalten zu polymeren oder keramischen Dielektrika.

Die experimentellen Ergebnisse für die Permittivität der BST/PMMA-Komposite wurden anhand verschiedener theoretischer Modelle eingeordnet. Hierbei zeigte das Modell nach Looyenga eine sehr gute Übereinstimmung der theoretischen mit den experimentellen Werten, sodass dieses für eine zuverlässige Vorhersage der Permittivität weiterer BST/PMMA-Kompositzusammensetzungen geeignet ist.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der Einsatz organisch/anorganischer Kompositintinten im funktionalen Tintenstrahldruck untersucht. Hierfür wurde ein Tintensystem entwickelt, das als keramische Komponente Barium-Strontium-Titanat (BST) und als Polymer Polymethylmethacrylat (PMMA) verwendet. Der Einsatz solcher Tinten, die ein keramisches und ein polymeres Material mit einer gezielten Zusammensetzung im Feststoff verbinden, stellt einen innovativen und vielversprechenden Ansatz im Bereich des Tintenstrahldrucks dar. Erstmals wurde in dieser Arbeit die Druckbarkeit und speziell das Trocknungsverhalten eines solchen Tintensystems detailliert untersucht. Hierbei konnten wichtige Zusammenhänge und Einflussfaktoren auf die Strukturqualität charakterisiert werden, die als Grundstein für weitere Entwicklungen auf dem Gebiet der druckbaren Kompositintinten dienen. Die Eignung des Verfahrens und der entwickelten Tinten zur Herstellung homogener dielektrischer Kompositschichten wurde anhand vollständig gedruckter Kondensatoren demonstriert. Das große Potential organisch/anorganischer Kompositintinten für den Bereich der gedruckten Elektronik konnte durch die Charakterisierung der Schichten, mit vielversprechenden Werten für die Permittivität, erfolgreich gezeigt werden.

Beginnend mit der Synthese des BST-Pulvers und der Weiterverarbeitung zu einer BST-Dispersion wurden durch Mischen der Dispersion mit einer PMMA-Lösung Kompositintinten hergestellt, die die Anforderungen des Druckprozesses an Stabilität und Partikelgröße erfüllen. Als Dispersionsmedium wurde Butyldiglycol (BDG) und als Lösemittel für PMMA wurde Butanon (BUT) verwendet. Die Verarbeitung der Tinten erfolgte mit einem piezoelektrischen *Drop-on-Demand*-Eindüsensdrucksystem, das eine hohe Reproduzierbarkeit sowie Kontrollierbarkeit des Druckprozesses erlaubt.

Zunächst wurde das Trocknungsverhalten der BST-Dispersion sowie der PMMA-Lösung charakterisiert. Anschließend wurden im Rahmen der Tintenentwicklung durch Variation der Ausgangskonzentrationen verschiedene Parameter (z. B. Feststoffkonzentration, Lösemittel- und Kompositzusammensetzung) und deren Einfluss auf das Trocknungsbild untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass das Lösemittel der PMMA-Lösung ideal dafür geeignet ist, die fluidmechanischen Eigenschaften der Tinten zu beeinflussen, ohne deren Trocknungsbild zu verändern. Des Weiteren konnte eine Abhängigkeit der Trocknung vom Feststoffgehalt und der Feststoffzusammensetzung nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu literaturbekannten Untersuchungen des Trocknungsverhaltens partikulärer Tinten, die eine Vermeidung des *coffee stain*

effects durch eine starke Viskositätserhöhung berichten, zeigen die untersuchten BST/PMMA-Komposittinten keine Änderung des Trocknungsbildes in Abhängigkeit der Viskosität. Vielmehr konnte ein auf physikalischen Wechselwirkungen basierender Mechanismus nachgewiesen und darauf aufbauend ein Trocknungsmodell für die entwickelten Komposittinten aufgestellt werden. Im Ausgangszustand der Tinten können die PMMA-Moleküle zunächst mit der Oberfläche der BST-Partikel Wechselwirkungen ausbilden, die keine negativen Auswirkungen auf die Stabilität haben. Während der Trocknung bzw. nach der schnellen Verdampfung des BUT-Anteils liegen die PMMA-Moleküle nicht mehr gelöst, sondern in Form einer sog. Sekundärdispersion vor. Dies hat zur Folge, dass hydrophobe Wechselwirkungen zwischen den PMMA-Ketten bevorzugt ausgebildet werden. Die Wechselwirkungen führen zu einer Netzwerkbildung, die bei entsprechender Stärke die Partikelmobilität vollständig hemmt und zu äußerst homogenen Schichttopographien führt. Die Stärke des ausgebildeten Netzwerks wird maßgeblich von der PMMA-Stoffmengenkonzentration bestimmt und nimmt mit dieser zu. Basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen zum Trocknungsverhalten lassen sich gezielt Tintenzusammensetzungen wählen, die zur Herstellung homogener Schichten geeignet sind.

Um die Eignung der BST/PMMA-Tinten für die Herstellung gedruckter Dielektrika zu demonstrieren, wurden vollständig gedruckte Kondensatoren auf flexiblen PET-Substraten hergestellt und charakterisiert. Dabei kamen kommerzielle Silbertinten für den Elektrodendruck zum Einsatz, deren Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperaturbehandlung bestimmt wurde. Für den Druck der dielektrischen Schicht wurden drei Tinten mit unterschiedlicher Kompositzusammensetzung (BST-Anteil im Feststoff: $\varphi_{\text{BST}}(\text{A}) = 0,67$, $\varphi_{\text{BST}}(\text{B}) = 0,50$ und $\varphi_{\text{BST}}(\text{C}) = 0,33$) eingesetzt.

Anhand gedruckter Kondensatoren konnte der Einfluss der Partikelgröße auf die Permittivität und den Verlustfaktor ebenso wie die Temperaturabhängigkeit dieser Eigenschaften bestimmt werden. Hierbei erwies sich der Einsatz einer engen Partikelgrößenverteilung mit kleinen Partikelgrößen als vorteilhaft. Es wurden eine vernachlässigbare Porosität sowie äußerst homogene Mikrostrukturen erhalten. Die Komposite mit kleiner BST-Partikelgröße lieferten bei $f = 1$ kHz Werte für ϵ_r von 42 (A), 30 (B) und 20 (C). Dies entspricht einer Steigerung der Permittivität um den Faktor 7–14 im Vergleich zu reinem PMMA. Die Verwendung signifikant größerer BST-Partikel in einer bimodalen Partikelgrößenverteilung zeigte nur für den niedrigen BST-Anteil im Komposit eine homogene Mikrostruktur. Die Verwendung größerer Keramikpartikel resultierte in einer weiteren Steigerung der Permittivität ϵ_r auf 49 (A), 55 (B) und 28 (C). Der niedrigere Wert für die A-Zusammensetzung mit hohem BST-Anteil konnte auf eine Sedimentation der großen Partikel und infolgedessen auf die Ausbildung einer Schichtstruktur zurückgeführt werden. Die experimentellen Ergebnisse für die Permittivität der gedruckten BST/PMMA-Komposite zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten des theoretischen Modells nach Looyenga.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten nicht nur das Trocknungsverhalten von BST/PMMA-Komposittinten erfolgreich charakterisiert und vollständig gedruckte Kondensatoren realisiert werden, es wurden auch verschiedene Projekte initiiert, die auf den entwickelten Tinten aufbauen und diese in Zukunft weiter nutzen.

Neben der Charakterisierung der dielektrischen Eigenschaften wurde eine Kooperation mit dem Institut für Werkstoff- und Biomechanik (IAM-WBM) des Karlsruher Instituts für Technologie zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften der vollständig gedruckten Kondensatoren begonnen. Hierbei werden erstmals die Zugfestigkeit und das Bruchverhalten gedruckter Komposite in elektronischen Bauteilen bestimmt. Erste Versuche mit Kondensatoren der Tinte B4 zeigen einen vielversprechenden Verlauf der Kapazität in Abhängigkeit der Dehnung bis zum Versagen des Bauteils bei ca. 24 % Dehnung (vgl. Abbildung 6.1 a & b). Für die Zukunft wird angestrebt den Einfluss der Kompositzusammensetzung zu bestimmen, ebenso wie mögliche Optimierungen durch dünnere Schichten, eine chemische Vernetzung oder die Verwendung eines anderen Polymers zu untersuchen.

In einem weiteren Projekt, das mehrere Institute des Karlsruher Instituts für Technologie unter der Führung des Instituts für Angewandte Informatik (IAM-IAI) verbindet, sollen verschiedene

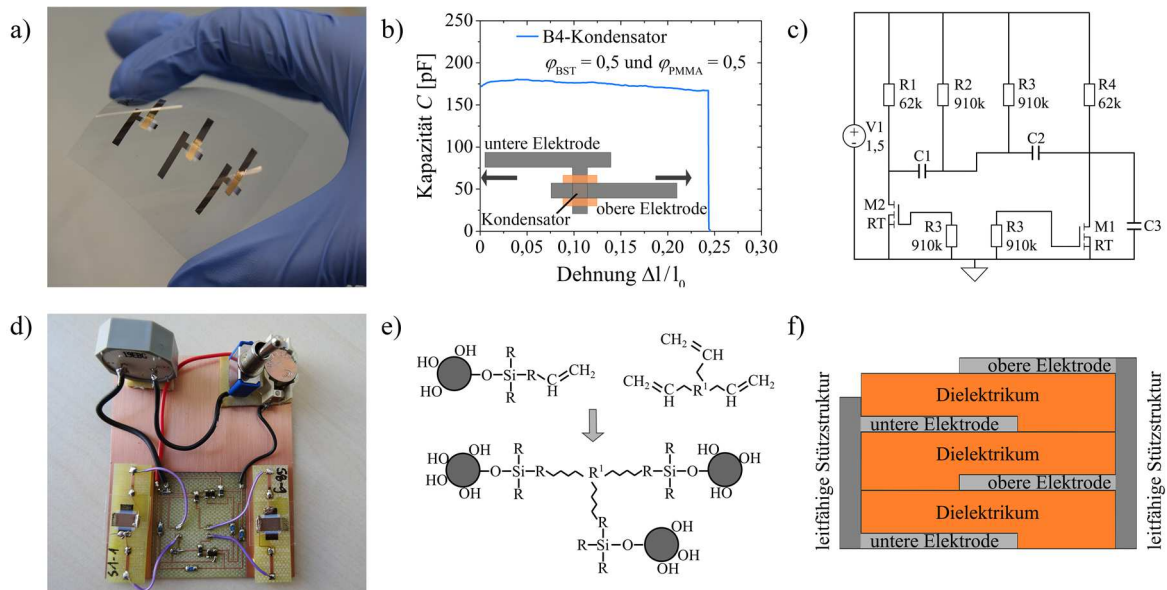


Abbildung 6.1: Übersicht aktueller und zukünftiger Arbeiten auf Basis der vorliegenden Arbeit: a) Gedruckte Kondensatoren mit Tinte B4 für Zugversuche; b) Kapazität in Abhängigkeit der Dehnung; c) Schaltplan des integrierten Bauteils; d) Erste Demo-Schaltung mit zwei gedruckten Kondensatoren; e) Beispiel für eine chemische Vernetzung des zuvor oberflächenmodifizierten BST; f) Schema eines gedruckten Multilagen-Kondensators.

gedruckte Bauelemente (z. B. Widerstände und Kondensatoren) zu einem integrierten Bauteil vereint werden. Ein Schaltplan sowie eine erste Demo-Schaltung, mit diskreten Elementen sind in Abbildung 6.1 c und d gezeigt. Die entwickelten Komposittinten ermöglichen die Realisierung wesentlich kleinerer Kondensatorflächen als es beispielsweise mit reinen Polymeren als Dielektrika möglich wäre. Sie verfügen über eine signifikant höhere Permittivität und erlauben so kleinere Schaltungen. Im nächsten Projektabschnitt werden bereits die Leiterbahnen, die Widerstände sowie die Kondensatoren, auf Basis der Tinte B4, gedruckt. Mit Hilfe dieses Projekts können in Zukunft wichtige Erkenntnisse zur Kombination verschiedener gedruckter Bauteile gesammelt, Kompetenzen gebündelt und neues Know-how im Bereich der gedruckten Elektronik gewonnen werden.

Basierend auf den Ergebnissen dieser Arbeit wurde zudem ein vielversprechender Ansatz für eine weitere Entwicklung auf dem Gebiet druckbarer Komposittinten entworfen. Ziel ist es, eine Netzwerkbildung während des Trocknungsprozesses herbeizuführen, um homogene Schichten zu drucken. Die Netzwerkbildung soll allerdings nicht auf physikalischen Wechselwirkungen basieren, sondern auf chemischen Bindungen. Dieser Ansatz wird im Rahmen des kürzlich gestarteten Fortsetzungsantrags des DFG-Projekts „Aufbau organisch/anorganischer Komposit-Dickschicht-Kondensatoren mittels Inkjet-Druck“ verfolgt.

Die BST-Partikel werden hierbei zunächst mittels einer Silanisierung oberflächenmodifiziert. Ziel der Silanisierung ist das Aufbringen reaktiver Endgruppen auf der BST-Oberfläche. Diese vernetzbaren Endgruppen sollen anschließend gezielt während der Trocknung durch Einsatz von Radikalstartern und Vernetzern ausgehärtet werden (siehe Abbildung 6.1 e). Die Ausnutzung chemischer Bindungen zur Netzwerkbildung kann verschiedene Verbesserungen gegenüber einem physikalischen Netzwerk mit sich bringen, die in der Projektlaufzeit untersucht werden sollen. So sollen höhere Keramikanteile im Komposit ermöglicht werden, da weniger Organik zur Ausbildung eines stabilen Netzwerks benötigt wird. Dies kann die Permittivität des Komposits weiter erhöhen. Des Weiteren könnten die mechanischen Eigenschaften des Komposits verbessert werden. Zuletzt soll ein geringerer Feststoffgehalt in den Tinten und somit dünnere Schichtdicken realisiert werden. Dünnere Kompositschichten erhöhen zum einen die Kapazität bei gleicher Fläche und sollen zum anderen den Druck von Multilagen-Kondensatoren ermöglichen (vgl. Abbildung 6.1 f).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zahlreiche wichtige Erkenntnisse zu druckbaren organisch/anorganischen Kompositen mittels Tintenstrahldruck erarbeitet. Es wurden sowohl für die Qualität der gedruckten Strukturen als auch für die dielektrischen Eigenschaften vielversprechende Ergebnisse erzielt. Darauf basierend dient die vorliegende Arbeit als Grundlage für unterschiedliche weiterführende sowie zukünftige Forschungsprojekte.

Literaturverzeichnis

- [1] Z. Cui, C. Zhou, *Printed electronics: Materials, technologies and applications*, Wiley, Singapore **2016**.
- [2] A. Gebhardt, *Additive Manufacturing: 3D-Drucken für Prototyping - Tooling - Produktion*, Hanser, München **2016**.
- [3] J. R. Sheats, *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 1974.
- [4] M. Gao, L. Li, Y. Song, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *9*, 3421.
- [5] J. Lim, J. Kim, Y. J. Yoon, H. Kim, H. G. Yoon, S.-N. Lee, J. Kim, *Curr. Appl. Phys.* **2012**, *12*, 14.
- [6] B. J. Kang, C. K. Lee, J. H. Oh, *Microelectron. Eng.* **2012**, *97*, 251.
- [7] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, T. A. Witten, *Nature* **1997**, *389*, 827.
- [8] J. Sun, B. Bao, M. He, H. Zhou, Y. Song, *ACS applied materials & interfaces* **2015**, *7*, 28086.
- [9] A. M. van den Berg, A. W. de Laat, P. J. Smith, J. Perelaer, U. S. Schubert, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 677.
- [10] A. Friederich, J. R. Binder, W. Bauer, *J. Am. Ceram. Soc.* **2013**, *96*, 2093.
- [11] A. Matavž, R. C. Frunzã, A. Drnovšek, V. Bobnar, B. Malič, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 5634.
- [12] L. Wu, Z. Dong, F. Li, H. Zhou, Y. Song, *Advanced Optical Materials* **2016**, *4*, 1915.
- [13] S. Choi, H. Lee, R. Ghaffari, T. Hyeon, D.-H. Kim, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 4203.
- [14] J. O. Bird, *Electrical and electronic principles and technology*, Newnes, Oxford **2010**.
- [15] F. Liebscher, W. Held, *Kondensatoren: Dielektrikum Bemessung Anwendung*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin **2013**.
- [16] J. Ho, T. R. Jow, S. Boggs, *IEEE Electr. Insul. Mag.* **2010**, *26*, 20.
- [17] R. Kories, H. Schmidt-Walter, *Taschenbuch der Elektrotechnik: Grundlagen und Elektronik*, Deutsch, Thun, Frankfurt am Main **1998**.

- [18] H. Lindner, H. Brauer, C. Lehmann, *Taschenbuch der Elektrotechnik und Elektronik: Mit 109 Tabellen*, Fachbuchverl. Leipzig im Carl-Hanser-Verl., München, Wien **1999**.
- [19] S. Westerlund, L. Ekstam, *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.* **1994**, 1, 826.
- [20] Lei Zhu, Ke Wu, *IEEE Trans. Microwave Theory Techn.* **2000**, 48, 347.
- [21] M. Horvat, T. Vidmar, M. Maček, M. Klanjšek Gunde, *Journal of Elec Materi* **2015**, 44, 2488.
- [22] M. Singh, H. M. Haverinen, P. Dhagat, G. E. Jabbour, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 673.
- [23] Fujifilm Dimatix, *System Selector Guide*,
http://www.fujifilmusa.com/shared/bin/PDS00093_11x17_Rev0.pdf. Zuletzt aufgerufen: 22.12.2016.
- [24] A. J. Moulson, J. M. Herbert, *Electroceramics: Materials, properties, applications*, Wiley, Chichester, Hoboken, NJ **2003**.
- [25] R. Waser, D. Hennings, T. Baiatu, in *Keramik* (Eds.: H. Schaumburg, H. Schaumburg), Vieweg+Teubner Verlag. Wiesbaden **1994**, p. 277.
- [26] H. Schaumburg, *Keramik*, Vieweg+Teubner Verlag; Imprint, Wiesbaden **1994**.
- [27] E. Ivers-Tiffée, W. v. Münch, *Werkstoffe der Elektrotechnik*, B.G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage, Wiesbaden, Wiesbaden **2007**.
- [28] S. Gevorgian, *Ferroelectrics in Microwave Devices, Circuits and Systems*, Springer, London **2009**.
- [29] F. Zimmermann, M. Voigts, W. Menesklou, E. Ivers-Tiffée, *Journal of the European Ceramic Society* **2004**, 24, 1729.
- [30] J.-H. Jeon, *Journal of the European Ceramic Society* **2004**, 24, 1045.
- [31] F. W. Lytle, *J. Appl. Phys.* **1964**, 35, 2212.
- [32] M. G. Harwood, P. Popper, D. F. Rushman, *Nature* **1947**, 160, 58.
- [33] H. Maune, *Design und Optimierung hochlinearer ferroelektrischer Varaktoren für steuerbare Hochfrequenz-Leistungsverstärker*, Cuvillier, Göttingen **2011**.
- [34] T. L. Hanley, R. P. Burford, R. J. Fleming, K. W. Barber, *IEEE Electr. Insul. Mag.* **2003**, 19, 13.
- [35] A. Dodabalapur, *Materials Today* **2006**, 9, 24.
- [36] S. Bertolazzi, J. Wünsche, F. Cicoira, C. Santato, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, 99, 13301.
- [37] A. Facchetti, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 733.
- [38] M. T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 3597.

- [39] L. Zhu, Q. Wang, *Macromolecules* **2012**, *45*, 2937.
- [40] B. K. Tehrani, C. Mariotti, B. S. Cook, L. Roselli, M. M. Tentzeris, *Organic Electronics* **2016**, *29*, 135.
- [41] W. J. Sarjeant, J. Zirnheld, F. W. MacDougall, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **1998**, *26*, 1368.
- [42] C. W. Reed, S. W. Cichanowskil, *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.* **1994**, *1*, 904.
- [43] L. A. Dissado, J. C. Fothergill, *Electrical degradation and breakdown in polymers*, Institution of Engineering and Technology, London **2009**, ©1992.
- [44] Q. Chen, Y. Shen, S. Zhang, Q. M. Zhang, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2015**, *45*, 433.
- [45] Z. Ahmad, in *Dielectric Material* (Ed.: M. A. Silaghi), InTech **2012**.
- [46] M. Rabuffi, G. Picci, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **2002**, *30*, 1939.
- [47] J. C. Coburn, R. H. Boyd, *Macromolecules* **1986**, *19*, 2238.
- [48] A. J. Lovinger, *Science* **1983**, *220*, 1115.
- [49] J. Biggs, K. Danielmeier, J. Hitzbleck, J. Krause, T. Kridl, S. Nowak, E. Orselli, X. Quan, D. Schapeler, W. Sutherland, J. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, *52*, 9409.
- [50] X. Zhou, X. Zhao, Z. Suo, C. Zou, J. Runt, S. Liu, S. Zhang, Q. M. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 162901.
- [51] X. Zhou, B. Chu, B. Neese, M. Lin, Q. Zhang, *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.* **2007**, *14*, 1133.
- [52] V. Sharma, C. Wang, R. G. Lorenzini, R. Ma, Q. Zhu, D. W. Sinkovits, G. Pilania, A. R. Oganov, S. Kumar, G. A. Sotzing, S. A. Boggs, R. Ramprasad, *Nature communications* **2014**, *5*, 4845.
- [53] Ralph D. Nelson, David R. Lide, Arthur Allen Maryott, *Selected Values of Electric Dipole Moments for Molecules in the Gas Phase*, U.S. National Bureau of Standards **1967**.
- [54] W. Krenkel, *Verbundwerkstoffe: 17. Symposium Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde*, DGM; Wiley-VCH, Weinheim **2009**.
- [55] R. Talreja, J.-A. E. Manson, *Polymer matrix composites*, Elsevier, Amsterdam, Oxford **2001**.
- [56] J.-F. Gerard, *Fillers and filled polymers: Presentations at the conference Eurofillers '99, held at the Centre Culturel, Villeurbanne, Lyon, France, September 6-9, 1999*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany **2001**.
- [57] G. W. Ehrenstein, *Faserverbund-Kunststoffe: Werkstoffe, Verarbeitung, Eigenschaften*, Hanser, München [u.a.] **2006**.

- [58] J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau, Y. K. Gun'ko, *Carbon* **2006**, *44*, 1624.
- [59] B. Weidenfeller, M. Höfer, F. Schilling, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2002**, *33*, 1041.
- [60] K. Miyasaka, K. Watanabe, E. Jojima, H. Aida, M. Sumita, K. Ishikawa, *J Mater Sci* **1982**, *17*, 1610.
- [61] P. Barber, S. Balasubramanian, Y. Anguchamy, S. Gong, A. Wibowo, H. Gao, H. J. Ploehn, H.-C. Zur Loye, *Materials* **2009**, *2*, 1697.
- [62] Z.-M. Dang, J.-K. Yuan, J.-W. Zha, T. Zhou, S.-T. Li, G.-H. Hu, *Prog. Mater. Sci.* **2012**, *57*, 660.
- [63] J. Lu, K.-S. Moon, J. Xu, C. P. Wong, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1543.
- [64] L. Qi, B. I. Lee, S. Chen, W. D. Samuels, G. J. Exarhos, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1777.
- [65] Schumacher, Benedikt, *Polymer-Keramik-Komposite mit optimierten dielektrischen Eigenschaften für elektronische Bauelemente - Polymer ceramic composites with optimised dielectric properties for electronic devices* **2010**, <http://www.freidok.uni-freiburg.de/volltexte/7692/>. Zuletzt aufgerufen: 17.01.2014.
- [66] C. Huang, Q. M. Zhang, J. Su, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 3502.
- [67] Q. M. Zhang, H. Li, M. Poh, F. Xia, Z.-Y. Cheng, H. Xu, C. Huang, *Nature* **2002**, *419*, 284.
- [68] R. E. Newnham, *Ferroelectrics* **1986**, *68*, 1.
- [69] Z.-M. Dang, H.-Y. Wang, B. Peng, C.-W. Nan, *J Electroceram* **2008**, *21*, 381.
- [70] S. J. Kalita, S. Bose, H. L. Hosick, A. Bandyopadhyay, *Materials Science and Engineering: C* **2003**, *23*, 611.
- [71] T. Siponkoski, M. Nelo, J. Palosaari, J. Peräntie, M. Sobocinski, J. Juuti, H. Jantunen, *Composites Part B: Engineering* **2015**, *80*, 217.
- [72] S.-D. Cho, J.-Y. Lee, J.-G. Hyun, K.-W. Paik, *Materials Science and Engineering: B* **2004**, *110*, 233.
- [73] B. Luo, X. Wang, Y. Wang, L. Li, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 510.
- [74] T. Hanemann, H. Gesswein, B. Schumacher, *Microsyst Technol* **2011**, *17*, 195.
- [75] D.-H. Kuo, C.-C. Chang, T.-Y. Su, W.-K. Wang, B.-Y. Lin, *Materials Chemistry and Physics* **2004**, *85*, 201.
- [76] T. Hanemann, D. V. Szabó, *Materials* **2010**, *3*, 3468.

- [77] S. Kango, S. Kalia, A. Celli, J. Njuguna, Y. Habibi, R. Kumar, *Progress in Polymer Science* **2013**, *38*, 1232.
- [78] X. Huang, P. Jiang, *Adv. Mater. Weinheim* **2014**.
- [79] S.-H. Xie, B.-K. Zhu, X.-Z. Wei, Z.-K. Xu, Y.-Y. Xu, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2005**, *36*, 1152.
- [80] A. Spanoudaki, R. Pelster, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*.
- [81] H. Wang, F. Xiang, K. Li, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2010**, *7*, 435.
- [82] K. Hayashida, Y. Matsuoka, Y. Takatani, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 33530.
- [83] L. Xie, X. Huang, Y. Huang, K. Yang, P. Jiang, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 22525.
- [84] D.-W. Kim, D.-H. Lee, B.-K. Kim, H.-J. Je, J.-G. Park, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 1821.
- [85] E.-S. Lim, J.-C. Lee, J.-J. Kim, E.-T. Park, Y.-K. Chung, H.-Y. Lee, *Integrated Ferroelectrics* **2005**, *74*, 53.
- [86] S. A. Paniagua, Y. Kim, K. Henry, R. Kumar, J. W. Perry, S. R. Marder, *ACS Appl Mater Interfaces* **2014**, *6*, 3477.
- [87] R. K. Goyal, S. S. Katkade, D. M. Mule, *Composites Part B: Engineering* **2013**, *44*, 128.
- [88] K. Brandt, C. Neusel, S. Behr, G. A. Schneider, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 3129.
- [89] D.-H. Kuo, C.-C. Chang, T.-Y. Su, W.-K. Wang, B.-Y. Lin, *Journal of the European Ceramic Society* **2001**, *21*, 1171.
- [90] M. Dietze, M. Es-Souni, *Sensors and Actuators A: Physical* **2008**, *143*, 329.
- [91] Sung-Dong Cho, K.-W. Jang, Jin-Gul Hyun, Sangyong Lee, Kyung-Wook Paik, Hyungsoo Kim, Joung-Ho Kim, *IEEE Trans. Electron. Packag. Manufact.* **2005**, *28*, 297.
- [92] L. Cui, J. Zhang, X. Zhang, L. Huang, Z. Wang, Y. Li, H. Gao, S. Zhu, T. Wang, B. Yang, *ACS applied materials & interfaces* **2012**, *4*, 2775.
- [93] K. A. M. Seerden, N. Reis, J. R. G. Evans, P. S. Grant, J. W. Halloran, B. Derby, *Journal of the American Ceramic Society* **2001**, *84*, 2514.
- [94] M. Anyfantakis, Z. Geng, M. Morel, S. Rudiuk, D. Baigl, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* **2015**, *31*, 4113.
- [95] A. Friederich, C. Kohler, M. Nikfalazar, A. Wiens, R. Jakoby, W. Bauer, J. R. Binder, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2015**, *12*, E164-E173.
- [96] J. Lim, J. Kim, Y. J. Yoon, H. Kim, H. G. Yoon, S.-N. Lee, J.-h. Kim, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2012**, *9*, 199.

- [97] M. Haghzadeh, A. Akyurtlu, *Journal of Applied Physics* **2016**, *120*, 184901.
- [98] M. Haghzadeh, C. Armiento, A. Akyurtlu, *IEEE Trans. Microwave Theory Techn.* **2017**, *65*, 2030.
- [99] M. Haghzadeh, C. Armiento, A. Akyurtlu, in *2016 IEEE/MTT-S International Microwave Symposium (IMS)*, p. 1.
- [100] R. E. Newnham, D. P. Skinner, L. E. Cross, *Mater. Res. Bull.* **1978**, *13*, 525.
- [101] A. K. Tagantsev, V. O. Sherman, K. F. Astafiev, J. Venkatesh, N. Setter, *J. Electroceram.* **2003**, *11*, 5.
- [102] K. Lichtenecker, *SPIE MILESTONE SERIES MS, 1996*, 377.
- [103] S.-D. Cho, S.-Y. Lee, J.-G. Hyun, K.-W. Paik, *J Mater Sci: Mater Electron* **2005**, *16*, 77.
- [104] V. S. Nisa, S. Rajesh, K. P. Murali, V. Priyadarsini, S. N. Potty, R. Ratheesh, *Composites Science and Technology* **2008**, *68*, 106.
- [105] N. Jayasundere, B. V. Smith, *J. Appl. Phys.* **1993**, *73*, 2462.
- [106] D. A. G. Bruggeman, *Ann. Phys.* **1935**, *416*, 636.
- [107] L. Jylhä, A. Sihvola, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2007**, *40*, 4966.
- [108] V. O. Sherman, A. K. Tagantsev, N. Setter, D. Iddles, T. Price, *J. Appl. Phys.* **2006**, *99*, 74104.
- [109] H. Looyenga, *Physica* **1965**, *31*, 401.
- [110] Y. S. Rim, S.-H. Bae, H. Chen, N. de Marco, Y. Yang, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 4415.
- [111] M. H. Frey, Z. Xu, P. Han, D. A. Payne, *Ferroelectrics* **1998**, *206*, 337.
- [112] J. Bharathan, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 2660.
- [113] Z. Bao, Y. Feng, A. Dodabalapur, V. R. Raju, A. J. Lovinger, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1299.
- [114] B.-J. de Gans, U. S. Schubert, *Langmuir* **2004**, *20*, 7789.
- [115] B. Derby, N. Reis, *MRS Bull.* **2003**, *28*, 815.
- [116] H. Siringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo, *Science* **2000**, *290*, 2123.
- [117] H.-H. Lee, K.-S. Chou, K.-C. Huang, *Nanotechnology* **2005**, *16*, 2436.
- [118] K. Kordas, T. Mustonen, G. Toth, H. Jantunen, M. Lajunen, C. Soldano, S. Talapatra, S. Kar, R. Vajtai, P. M. Ajayan, *Small* **2006**, *2*, 1021.
- [119] G. D. Martin, S. D. Hoath, I. M. Hutchings, *J. Phys.: Conf. Ser.* **2008**, *105*, 12001.

- [120] Fujifilm Dimatix, *Guideline: Jettable Fluid Formulation*,
https://www.fujifilmusa.com/shared/bin/Dimatix_Materials_Printer_Jettable_Fluid_Formulation_Guidelines_05-13.pdf. Zuletzt aufgerufen: 11.04.2017.
- [121] M. N. Rahaman, *Ceramic processing*, CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, FL **2007**.
- [122] P. C. Hiemenz, R. Rajagopalan, *Principles of colloid and surface chemistry*, CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, Florida **1997**.
- [123] W. B. Russel, D. A. Saville, W. R. Schowalter, *Colloidal dispersions*, Cambridge University Press, Cambridge, New York **1991**.
- [124] H. Schubert, *Handbuch der Mechanischen Verfahrenstechnik*, Wiley-VCH, Weinheim **2003**.
- [125] S. Ramaswamy, *Advances in Physics* **2001**, 50, 297.
- [126] P. Boeckh, *Fluidmechanik: Einführendes Lehrbuch*, Springer Vieweg, Springer **2013**.
- [127] B. Derby, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2011**, 31, 2543.
- [128] N. Reis, B. Derby, *MRS Proc.* **2000**, 625, 117.
- [129] B. Derby, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2010**, 40, 395.
- [130] J. Perelaer, P. J. Smith, E. van den Bosch, S. S. van Grootel, P. H. Ketelaars, U. S. Schubert, *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, 210, 495.
- [131] L. Zhang, H. Liu, Y. Zhao, X. Sun, Y. Wen, Y. Guo, X. Gao, C.-A. Di, G. Yu, Y. Liu, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2012**, 24, 436.
- [132] W. Han, Z. Lin, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2012**, 51, 1534.
- [133] R. Deegan, O. Bakajin, T. Dupont, G. Huber, S. Nagel, T. Witten, *Phys. Rev. E* **2000**, 62, 756.
- [134] P. Smith, B. Derby, N. Reis, A. Wallwork, C. Ainsley, *KEM* **2004**, 264-268, 693.
- [135] H. B. Eral, D. M. Augustine, Duits, M. H. G., F. Mugele, *Soft Matter* **2011**, 7, 4954.
- [136] C. Marangoni, *Ann. Phys. Chem.* **1871**, 219, 337.
- [137] Y. Zhang, S. Yang, L. Chen, Evans, J R G, *Langmuir* **2008**, 24, 3752.
- [138] R. Dou, T. Wang, Y. Guo, B. Derby, G. Franks, *J. Am. Ceram. Soc.* **2011**, 94, 3787.
- [139] H. Hu, R. G. Larson, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 7090.
- [140] E. Sowade, T. Blaudeck, R. R. Baumann, *Nanoscale research letters* **2015**, 10, 362.
- [141] N. T. Dinh, E. Sowade, T. Blaudeck, S. Hermann, R. D. Rodriguez, D. R. Zahn, S. E. Schulz, R. R. Baumann, O. Kanoun, *Carbon* **2016**, 96, 382.

- [142] D. Soltman, V. Subramanian, *Langmuir* **2008**, *24*, 2224.
- [143] P. J. Yunker, T. Still, M. A. Lohr, A. G. Yodh, *Nature* **2011**, *476*, 308.
- [144] E. L. Talbot, L. Yang, A. Berson, C. D. Bain, *ACS applied materials & interfaces* **2014**, *6*, 9572.
- [145] N. Graddage, T.-Y. Chu, H. Ding, C. Py, A. Dadvand, Y. Tao, *Organic Electronics* **2016**, *29*, 114.
- [146] W. M. Haynes, D. R. Lide, T. J. Bruno, *CRC Handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data*, CRC Press-Taylor & Francis, Boca Raton [etc.] **op. 2015**.
- [147] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
- [148] R. D. Shannon, R. C. Shannon, O. Medenbach, R. X. Fischer, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **2002**, *31*, 931.
- [149] A. W. Adamson, A. P. Gast, *Physical chemistry of surfaces*, John Wiley & Sons, New York [etc.] **op. 1997**.
- [150] E. Barsoukov, J. R. Macdonald, *Impedance spectroscopy: Theory, experiment, and applications*, Wiley-Interscience, a John Wiley & Sons, Inc., publication, Hoboken, New Jersey **2005**.
- [151] E. Schrüfer, *Elektrische Messtechnik: Messung elektrischer und nichtelektrischer Größen ; mit 41 Tabellen*, Hanser, München **2007**.
- [152] F. Paul, J. R. Binder, H. Gesswein, H.-J. Ritzhaupt-Kleissl, J. Hausselt, *Ceram. Int.* **2009**, *35*, 479.
- [153] J. Zheng, W. B. Carlson, J. S. Reed, *Journal of the European Ceramic Society* **1995**, *15*, 479.
- [154] R. K. McGeary, *J American Ceramic Society* **1961**, *44*, 513.
- [155] K. Buchholz, R. Beil, *Plexiglas: Werkstoff in Architektur und Design = material in architecture and Design*, Wienand, Köln **2007**.
- [156] J. Lott, C. Xia, L. Kosnosky, C. Weder, J. Shan, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3649.
- [157] L. J. Fetters, D. J. Lohse, S. T. Milner, W. W. Graessley, *Macromolecules* **1999**, *32*, 6847.
- [158] K. P. C. Vollhardt, H. Butenschön, B. Elvers, N. E. Schore, *Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim **2007**.
- [159] B.-J. de Gans, P. C. Duineveld, U. S. Schubert, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 203.
- [160] D. Jang, D. Kim, J. Moon, *Langmuir* **2009**, *25*, 2629.

- [161] J. J. Cooper-White, J. E. Fagan, V. Tirtaatmadja, D. R. Lester, D. V. Boger, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **2002**, *106*, 29.
- [162] V. Tirtaatmadja, G. H. McKinley, J. J. Cooper-White, *Physics of Fluids* **2006**, *18*, 43101.
- [163] D.-O. Kim, M. Pack, H. Hu, H. Kim, Y. Sun, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* **2016**, *32*, 11899.
- [164] X. Shen, C.-M. Ho, T.-S. Wong, *The journal of physical chemistry. B* **2010**, *114*, 5269.
- [165] L. Shmuylovich, A. Q. Shen, H. A. Stone, *Langmuir* **2002**, *18*, 3441.
- [166] J. Stringer, B. Derby, *Langmuir* **2010**, *26*, 10365.
- [167] J. Stringer, B. Derby, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2009**, *29*, 913.
- [168] D. Blackley, *Polymer latices: Fundamental principles*, Chapman and Hall, London **1997**.
- [169] T. Kajiya, D. Kaneko, M. Doi, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* **2008**, *24*, 12369.
- [170] H. Lee, M. Kim, I. Kim, H. Lee, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 4541.
- [171] D. Mamalis, V. Koutsos, K. Sefiane, A. Kagkoura, M. Kalloudis, M. E. R. Shanahan, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* **2015**, *31*, 5908.
- [172] T. Lim, S. Han, J. Chung, J. T. Chung, S. Ko, C. P. Grigoropoulos, *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2009**, *52*, 431.
- [173] R. M. Fitch, *Polymer colloids: A comprehensive introduction*, Academic Press, San Diego, London [u.a.] **2005**.
- [174] H. Suzuki, T. Hiyoshi, H. Inagaki, *J. polym. sci., C Polym. symp.* **1977**, *61*, 291.
- [175] W. Borchard, M. Pyrlík, G. Rehage, *Makromol. Chem.* **1971**, *145*, 169.
- [176] H. Yang, P. Zhu, M. Huang, S. Ma, Y. Wang, *European Polymer Journal* **2000**, *36*, 949.
- [177] J. Perelaer, P. J. Smith, M. M. P. Wijnen, E. van den Bosch, R. Eckardt, Ketelaars, Peter H. J. M., U. S. Schubert, *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 387.
- [178] J. Fukai, Z. Zhao, D. Poulikakos, C. M. Megaridis, O. Miyatake, *Phys. Fluids A* **1993**, *5*, 2588.
- [179] C. Ukiwe, D. Y. Kwok, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* **2005**, *21*, 666.
- [180] L. Cui, Y. Li, J. Wang, E. Tian, X. Zhang, Y. Zhang, Y. Song, L. Jiang, *J. Mater. Chem.* **2009**.
- [181] Thomas G. Mezger, *Das Rheologie Handbuch*, Vincentz Network, Hannover.

- [182] K. Fukuda, T. Sekine, D. Kumaki, S. Tokito, *ACS applied materials & interfaces* **2013**, *5*, 3916.
- [183] M. Majumder, C. S. Rendall, J. A. Eukel, J. Y. L. Wang, N. Behabtu, C. L. Pint, T.-Y. Liu, A. W. Orbaek, F. Mirri, J. Nam, A. R. Barron, R. H. Hauge, H. K. Schmidt, M. Pasquali, *The journal of physical chemistry. B* **2012**, *116*, 6536.
- [184] T. Kajiya, W. Kobayashi, T. Okuzono, M. Doi, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* **2010**, *26*, 10429.
- [185] M. Robin, W. Kuai, M. Amela-Cortes, S. Cordier, Y. Molard, T. Mohammed-Brahim, E. Jacques, M. Harnois, *ACS applied materials & interfaces* **2015**, *7*, 21975.
- [186] M. Mikolajek, A. Friederich, C. Kohler, M. Rosen, A. Rathjen, K. Krüger, J. R. Binder, *Adv. Eng. Mater.* **2015**, *17*, 1294.
- [187] N. D. Patil, P. G. Bange, R. Bhardwaj, A. Sharma, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* **2016**.
- [188] J.-H. Kim, S.-B. Park, J. H. Kim, W.-C. Zin, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 15375.
- [189] B. J. Kang, J. H. Oh, *Thin Solid Films* **2010**, *518*, 2890.
- [190] A. Friederich, *Tintenstrahldruck steuerbarer Mikrowellenkomponenten: Prozess-, Material- und Bauteilentwicklung*, Shaker, Herzogenrath **2014**.
- [191] Melanie Rosen. Betreuer Andreas Friederich, *Entwicklung von Dispersionen für den Tintenstrahldruck organisch-anorganischer Komposit-Dickschichten*. Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe. Bachelorarbeit **2014**.
- [192] Advanced Nano Products, *Produktinformation*, http://anapro.com/eng/product/silver_inkjet_ink.html (zuletzt aufgerufen am 21.03.2017). Zuletzt aufgerufen: 21.03.2017.
- [193] Sun Chemical, *Sicherheitsdatenblatt EMD5730*, persönliche Mitteilung.
- [194] Sun Chemical, *Technisches Datenblatt EMD5730*, persönliche Mitteilung.
- [195] DuPont Teijin Films, *Produktdatenblatt Melinex® ST506*, <http://www.duponttejinfilms.com/FilmEnterprise/Datasheet.asp?ID=271&Version=US> (aufgerufen am 22.03.2017). Zuletzt aufgerufen: 22.03.2017.
- [196] D. R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics*, Taylor & Francis, Boca Raton, Fla. [u.a.].
- [197] B.-J. de Gans, E. Kazancioglu, W. Meyer, U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 292.
- [198] Y. Christanti, L. M. Walker, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **2001**, *100*, 9.

- [199] P. Cavadini, J. Krenn, P. Scharfer, W. Schabel, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2013**, *64*, 24.
- [200] M. Schmitt, P. Scharfer, W. Schabel, *J Coat Technol Res* **2014**, *11*, 57.
- [201] B. Bitsch, J. Dittmann, M. Schmitt, P. Scharfer, W. Schabel, N. Willenbacher, *Journal of Power Sources* **2014**, *265*, 81.
- [202] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken (Eds.), *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2014**.
- [203] L. Xie, X. Huang, C. Wu, P. Jiang, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 5897.
- [204] A. Linares, J. L. Acosta, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1998**, *257*, 23.
- [205] S. Gross, D. Camozzo, V. Di Noto, L. Armelao, E. Tondello, *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 673.
- [206] W. Meneskluou, F. Paul, X. Zhou, H. Elsenheimer, J. R. Binder, E. Ivers-Tiffée, *Microsyst Technol* **2011**, *17*, 203.
- [207] W. G. Gall, N. G. McCrum, *J. Polym. Sci.* **1961**, *50*, 489.
- [208] K. Mazur, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1997**, *30*, 1383.
- [209] R. Bergman, F. Alvarez, A. Alegría, J. Colmenero, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, *235-237*, 580.
- [210] R. Bergman, F. Alvarez, A. Alegría, J. Colmenero, *The Journal of Chemical Physics* **1998**, *109*, 7546.
- [211] B. Schumacher, H. Geßwein, J. Haußelt, T. Hanemann, *Microelectron. Eng.* **2010**, *87*, 1978.
- [212] R. Popielarz, C. K. Chiang, R. Nozaki, J. Obrzut, *Macromolecules* **2001**, *34*, 5910.
- [213] L. Ramajo, M. Reboredo, M. Castro, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2005**, *36*, 1267.
- [214] O. Pabst, J. Perelaer, E. Beckert, U. S. Schubert, R. Eberhardt, A. Tünnermann, *Org. Electron.* **2013**, *14*, 3423.
- [215] G. McKerricher, M. Vaseem, A. Shamim, *Microsyst. Nanoeng.* **2017**, *3*, 16075.
- [216] Z. Zhao, V. Buscaglia, M. Viviani, M. T. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Testino, M. Nygren, M. Johnsson, P. Nanni, *Phys. Rev. B* **2004**, *70*.
- [217] A. Friederich, X. Zhou, M. Sazegar, J. Haußelt, R. Jakoby, M. J. Hoffmann, J. R. Binder, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2012**, *32*, 875.
- [218] M. P. McNeal, S.-J. Jang, R. E. Newnham, *Journal of Applied Physics* **1998**, *83*, 3288.

- [219] L. Zhang, L. Zhong, C.L. Wang, P.L. Zhang, Y.G. Wang, *Phys. Status Solidi A* **1998**, *168*, 543.
- [220] C. Mao, S. Yan, S. Cao, C. Yao, F. Cao, G. Wang, X. Dong, X. Hu, C. Yang, *Journal of the European Ceramic Society* **2014**, *34*, 2933.
- [221] A. Friederich, C. Kohler, M. Nikfalazar, A. Wiens, M. Sazegar, R. Jakoby, W. Bauer, J. R. Binder, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2014**, *34*, 2925.
- [222] Z.-M. Dang, H.-P. Xu, H.-Y. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 12901.
- [223] Leonhard Stiny, *Handbuch Passiver Elektronischer Bauelemente: Aufbau, Funktion, Eigenschaften, Dimensionierung Und Anwendung*, Vieweg + Teubner Verlag **2015**.
- [224] Z.-M. Dang, Y.-F. Yu, H.-P. Xu, J. Bai, *Compos. Sci. Technol.* **2008**, *68*, 171.
- [225] Z.-M. Dang, H.-Y. Wang, Y.-H. Zhang, J.-Q. Qi, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 1185.
- [226] T. Hu, J. Juuti, H. Jantunen, T. Vilkman, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2007**, *27*, 3997.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1:	Ersatzschaltbilder und schematische Darstellungen: a) einzelner Plattenkondensator, b) Reihenschaltung und c) Parallelschaltung.	6
Abbildung 2.2:	Frequenzabhängigkeit der Permittivität und des Verlustfaktors eines realen Dielektrikums. ^[26]	7
Abbildung 2.3:	Schematischer Verlauf der Permittivität von BST (links) ^[30,33] ; Verlauf der Permittivität in Abhängigkeit des Sr-Anteils (rechts). ^[30]	9
Abbildung 2.4:	Klassifizierungen von Kompositen bestehend aus Füllstoff (orange) und Matrix (weiß) nach Newnham. ^[100]	13
Abbildung 2.5:	Schematischer Aufbau eines piezoelektrischen DOD-Druckkopfes.....	16
Abbildung 2.6:	Parameterfenster der fluidmechanischen Eigenschaften für eine stabile Tropfenbildung im Tintenstrahldruck nach Derby et al.. ^[115]	20
Abbildung 2.7:	Schematische Darstellung des Trocknungsverlaufs beim Auftreten des <i>coffee stain effects</i>	21
Abbildung 2.8:	Schematische Darstellung verschiedener Lösungsansätze zur Vermeidung des <i>coffee stain effects</i> im Tintenstrahldruck.	22
Abbildung 4.1:	Differentielle (q_3) und kumulative (Q_3) Partikelgrößenverteilung der kalzinierten BST-Pulver sowie REM-Aufnahmen der Primärpartikel.	36
Abbildung 4.2:	Röntgendiffraktogramme der kalzinierten BST-Pulver.....	36
Abbildung 4.3:	Differentielle (q_3) und kumulative (Q_3) Partikelgrößenverteilung der hergestellten keramischen Dispersionen BST-D1 und -D2.	37
Abbildung 4.4:	REM-Aufnahmen der gemahlten BST-Partikel der Dispersionen BST-D1 und -D2. Die Trocknung der Dispersionen erfolgte bei $T = 500\text{ °C}$ mit $t_{\text{Halte}} = 1\text{ h}$ und einer Heizrate von 10 K/min	38
Abbildung 4.5:	Viskosität der keramischen Dispersionen (links) und der Polymerlösungen (rechts) in Abhängigkeit des jeweiligen Feststoffgehalts, gemessen bei $T = 20\text{ °C}$ und $\dot{\gamma} = 1000\text{ s}^{-1}$	39
Abbildung 4.6:	Péclet-Zahl Pe und Sinkgeschwindigkeit v_{Stokes} der Dispersionen BST-D1 und -D2 in Abhängigkeit der Partikelgröße.....	42
Abbildung 4.7:	Scherratenabhängiger Verlauf der Viskosität verschiedener Kompositintinten bei $T = 20\text{ °C}$; links: BST-D1 und ausgewählte Tinten aus Kapitel 4.4, rechts: Tinten A4, B4 und C4 jeweils mit BST-D1 und -D2.....	43

Abbildung 4.8:	Tropfenbildungsprozess der Tinte B2.....	45
Abbildung 4.9:	Topographie der BST-D1 Dispersion in Abhängigkeit des Butanongehalts bei $T = 60^\circ\text{C}$ Trocknungstemperatur (links) und Verlauf des gemessenen Tropfendurchmessers gedruckter Tropfenstrukturen mit $n = 16, 32, 64, 128$ und 256 über der normierten Tropfenzahl n der Dispersionen zusammen mit der berechneten Tropfenbreite für $\theta = 11^\circ$ (rechts).....	48
Abbildung 4.10:	Zeitabhängiger Verlauf der Kontaktwinkelmessung von BST-D1 bei $T = 60^\circ\text{C}$	48
Abbildung 4.11:	Schematische Darstellung des Trocknungsverlaufs der BST-Dispersion, der durch die Bewegung der Kontaktlinie (CL) geprägt wird.	50
Abbildung 4.12:	Topographie der mit BDG verdünnten PMMA-Lösungen T1 und T2 bei 60°C (links) und Verlauf des gemessenen Tropfendurchmessers über der normierten Tropfenzahl n der Dispersionen und die berechnete Tropfenbreite für $\theta = 10^\circ$ (rechts).	52
Abbildung 4.13:	Schematische Darstellung des Trocknungsverlaufs der PMMA-Lösung, der einen starken <i>coffee stain effect</i> aufgrund der festgehaltenen Kontaktlinie (CL) aufweist.	53
Abbildung 4.14:	Topographie gedruckter Tropfen der Tinten A1, B1 und C1 (oben) mit 7,5 Vol.-% Feststoff ($\varphi_{\text{BST}} + \varphi_{\text{PMMA}}$) und einer Zusammensetzung BDG zu BUT $\approx 1 : 1$ und der Tinten A2, B2 und C2 (unten) mit 10 Vol.-% Feststoff ($\varphi_{\text{BST}} + \varphi_{\text{PMMA}}$) und einer Zusammensetzung BDG zu BUT $\approx 2 : 1$ in Abhängigkeit der Tropfenzahl n bei $T = 60^\circ\text{C}$	55
Abbildung 4.15:	Topographie gedruckter Tropfen der Tinten A3, B3 und C3 mit 10 Vol.-% Feststoff ($\varphi_{\text{BST}} + \varphi_{\text{PMMA}}$) und einer Zusammensetzung BDG zu BUT $\approx 1 : 1$ in Abhängigkeit der Tropfenzahl n bei $T = 60^\circ\text{C}$	56
Abbildung 4.16:	Tropfenprofile der Tinten A3, B3 und C3 mit unterschiedlicher Tropfenanzahl n bei 60°C	57
Abbildung 4.17:	Querschliff REM-Aufnahmen eines gedruckten Tropfens der Tinte C3 mit $n = 256$ und einer Trocknung bei $T = 60^\circ\text{C}$	58
Abbildung 4.18:	Tropfenprofile der Tinten A, B und C 1–3 mit $n = 256$ bei $T = 60^\circ\text{C}$	59
Abbildung 4.19:	Scherratenabhängiger Viskositätsverlauf der jeweiligen A-, B- und C-Tinten nach Verdampfung des BUT-Anteils bei $T = 60^\circ\text{C}$	60
Abbildung 4.20:	Scherratenabhängiger Viskositätsverlauf der Tinten A2 und B3 mit PMMA M15 sowie PMMA M35; Viskosität der frischen Tinten mit BUT bei 20°C (links) und der Tinten ohne BUT bei 60°C (rechts).	61

Abbildung 4.21:	Topographie der B3 Tinten in Abhängigkeit des verwendeten PMMA bei $T = 60^\circ\text{C}$ (links) und Profile der gedruckten Tropfen mit $n = 256$ (rechts).62
Abbildung 4.22:	Zusammenhang der Strukturqualität der bei $T = 60^\circ\text{C}$ getrockneten Tropfen und der PMMA-Stoffmengenkonzentration c [$\times 10^{-3}$ mol/l] der untersuchten Tinten ohne Butanon.....64
Abbildung 4.23:	Vergleich der Oszillationsmessungen (Vorgabe: Kreisfrequenz $\omega = 10 \text{ s}^{-1}$) der Tinten A1 und C3 nach Verdampfung des BUT-Anteils bei $T = 60^\circ\text{C}$66
Abbildung 4.24:	Schematische Darstellung des Trocknungsverhaltens der BST/PMMA-Kompositttinten, das durch die Ausbildung von Wechselwirkungen durch die PMMA-Moleküle geprägt wird.67
Abbildung 4.25:	Topographie gedruckter Tropfen der Tinten A1, B1 und C1 mit 7,5 Vol.-% Feststoff ($\varphi_{\text{BST}} + \varphi_{\text{PMMA}}$), einer Zusammensetzung von BDG zu BUT von ca. 1 : 1 und mit $n = 256$ in Abhängigkeit der Trocknungstemperatur T68
Abbildung 4.26:	Auswertung der Strukturqualität in Abhängigkeit der PMMA-Stoffmengenkonzentration gedruckter Tropfen verschiedener Tinten bei $T = 40^\circ\text{C}$ (links) und $T = 80^\circ\text{C}$ (rechts).69
Abbildung 5.1:	Schematisches Drucklayout (links) und ein PET-Substrat mit neun gedruckten Kondensatoren (rechts).74
Abbildung 5.2:	Topographie eines gedruckten Kondensators der Tinte B4 ($\varphi_{\text{BST}} = 0,5$) auf Al_2O_3 (links) und REM-Aufnahme des dazugehörigen Querschliffs (rechts). ^[186]74
Abbildung 5.3:	Layout für die Leitfähigkeitsmessungen im Vierleiteraufbau (links) und Aufnahmen der gedruckten Strukturen (rechts).76
Abbildung 5.4:	Auftretende Fehler beim Druck der oberen Elektrode in Abhängigkeit des gewählten Tropfenabstands bzw. Druckmusters; a) kleinere Risse, b) Aufplatzen der Schicht und c) unvollständige Benetzung.77
Abbildung 5.5:	Übersicht der Elektrodenqualität für Leitfähigkeitsmessungen; Obere Elektrode (SunTronic EMD5730) oben; Untere Elektrode (Silverjet DGP 40LT-15C) unten. a) & d) Lichtmikroskopaufnahmen; b) & e) Topographie und c) & f) jeweils drei dazugehörige Profildaten.....78
Abbildung 5.6:	Berechnete Leitfähigkeit gedruckter Elektroden in Abhängigkeit der einstündigen Temperaturbehandlung. Untere Elektrode einlagig und obere Elektrode zweilagig.79
Abbildung 5.7:	Verlustfaktor $\tan \delta$ gedruckter Kondensatoren mit Tinte B4 und unterschiedlicher Elektrodengröße bzw. effektiver Kondensatorfläche.80

- Abbildung 5.8:** Zeitaufgelöste Tropfenablösung der BST/PMMA-Komposittinten A4 (a), B4 (b) und C4 (c)..... 81
- Abbildung 5.9:** Topographie gedruckter Linien der Tinte B4 ($\varphi_{\text{BST}} = 0,5$) in Abhängigkeit des Tropfenabstands p bei einer Trocknungstemperatur von $T = 60^\circ\text{C}$ (links) und zugehörige Profile (rechts)..... 83
- Abbildung 5.10:** Topographieaufnahme einer mit einem Tropfenabstand von $p = 70\ \mu\text{m}$ gedruckten und bei $T = 60^\circ\text{C}$ getrockneten $5 \times 5\ \text{mm}^2$ BST/PMMA-Fläche der Tinte B4 ($\varphi_{\text{BST}} = 0,5$) (links) und typische Strukturprofile für Schichten der Tinten A4, B4 und C4 (rechts)..... 84
- Abbildung 5.11:** Topographieaufnahme eines vollständig gedruckten Kondensators vor der Temperaturbehandlung, dessen dielektrische Schicht mit Tinte C4 ($\varphi_{\text{BST}} = 0,33$) und einem Tropfenabstand von $p = 65\ \mu\text{m}$ bei $T = 60^\circ\text{C}$ hergestellt wurde (links) und ein dazugehöriges Querschnittsprofil (rechts)..... 85
- Abbildung 5.12:** Querschliffe gedruckter Kondensatoren mit unterschiedlicher BST/PMMA-Zusammensetzung unter Verwendung der BST-D1 Dispersion und nach Durchführung der Impedanz-Charakterisierung. (BST-Anteil im Komposit: A4: $\varphi_{\text{BST}} \approx 0,67$, B4: $\varphi_{\text{BST}} \approx 0,51$ und C4 $\varphi_{\text{BST}} \approx 0,33$)..... 86
- Abbildung 5.13:** Frequenzabhängiger Verlauf der Permittivität ε_r (links) und des Verlustfaktors $\tan \delta$ (rechts) der A-, B- und C-Schichten mit BST-D1, gemessen bei $T = 20^\circ\text{C}$. Soll-Anteil BST im Komposit: A4: $\varphi_{\text{BST}} = 0,67$, B4: $\varphi_{\text{BST}} = 0,50$ und C4: $\varphi_{\text{BST}} = 0,33$ 87
- Abbildung 5.14:** Temperaturabhängiger Verlauf der Permittivität ε_r und des Verlustfaktors $\tan \delta$ der A-, B- und C-Schichten mit BST-D1. Soll-Anteil BST im Komposit: A4: $\varphi_{\text{BST}} = 0,67$, B4: $\varphi_{\text{BST}} = 0,50$ und C4: $\varphi_{\text{BST}} = 0,33$ 89
- Abbildung 5.15:** Abhängigkeit der Schichthöhe gedruckter BST/PMMA-Flächen der Tinte B4 ($\varphi_{\text{BST}} = 0,5$) vom gewählten Tropfenabstand p mit $p_x = p_y$ und $T = 60^\circ\text{C}$ 91
- Abbildung 5.16:** Abhängigkeit der Kapazität C gedruckter Kondensatoren mit der Fläche $A = 4\ \text{mm}^2$ von der Schichtdicke d und der Permittivität des Dielektrikums bei der Frequenz $f = 1\ \text{kHz}$. $\varepsilon_r(\text{A}) = 43$, $\varepsilon_r(\text{B}) = 30$ und $\varepsilon_r(\text{C}) = 20$ 92
- Abbildung 5.17:** Frequenzabhängiger Verlauf der Permittivität ε_r (links) und des Verlustfaktors $\tan \delta$ (rechts) der A-, B- und C-Schichten mit BST-D2, gemessen bei $T = 20^\circ\text{C}$. BST-Soll-Anteil im Komposit: A4: $\varphi_{\text{BST}} = 0,67$, B4: $\varphi_{\text{BST}} = 0,50$ und C4: $\varphi_{\text{BST}} = 0,33$ 94
- Abbildung 5.18:** Querschliffe gedruckter Kondensatoren mit unterschiedlicher BST/PMMA-Zusammensetzung, unter Verwendung der BST-D2 Dispersion und nach Durchführung der Charakterisierung mittels Impedanz..... 94

Abbildung 5.19:	Vergleich der Oszillationsmessungen (Vorgabe: Kreisfrequenz $\omega = 10 \text{ s}^{-1}$) der Tinten C3 und C4 hergestellt mit BST-D1 sowie der Tinte C4 mit BST-D2 nach Verdampfung des BUT-Anteils bei $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$95
Abbildung 5.20:	InLens-REM Bilder einer A4-Schicht (links) und einer B4-Schicht (rechts) mit BST-D2.96
Abbildung 5.21:	Vergleich der theoretischen Werte nach den vier Modellen von Jayasundere, Lichtenecker, Sherman und Looyenga mit verschiedenen Ausgangswerten für ϵ_{BST} mit den Messwerte für die Permittivität der BST/PMMA-Schichten mit unterschiedlichen Partikelgrößen und Zusammensetzungen bei $f = 1 \text{ kHz}$ und $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$99
Abbildung 6.1:	Übersicht aktueller und zukünftiger Arbeiten auf Basis der vorliegenden Arbeit: a) Gedruckte Kondensatoren mit Tinte B4 für Zugversuche; b) Kapazität in Abhängigkeit der Dehnung; c) Schaltplan des integrierten Bauteils; d) Erste Demo-Schaltung mit zwei gedruckten Kondensatoren; e) Beispiel für eine chemische Vernetzung des zuvor oberflächenmodifizierten BST; f) Schema eines gedruckten Multilagen-Kondensators.105
Abbildung A 1:	REM-Aufnahmen der unterschiedlich gesinterten BST-Ausgangspulver.138
Abbildung A 2:	Röntgendiffraktogramme der BST-Partikel der bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ getrockneten BST-Dispersionen.138
Abbildung A 3:	Scherratenabhängiger Verlauf der Viskosität der verwendeten PMMA-Lösungen ⁴ mit M15 (links) und der unterschiedlichen BST-Dispersionen (rechts).139
Abbildung A 4:	Differentielle (q_3) und kumulative (Q_3) Partikelgrößenverteilung der Dispersion BST-D1, der Dispersion von BST in IPA zur Erhöhung der Konzentration und der hergestellten BST-D1-V13 Dispersion.139
Abbildung A 5:	Scherratenabhängiger Verlauf der Viskosität der frisch hergestellten Komposittinten bei $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$140
Abbildung A 6:	Zeitaufgelöste Tropfenablösung der BST/PMMA-Komposittinten C1 (a), C2 (b) und C3 (c).141
Abbildung A 7:	2D-Profil eines gedruckten Tropfens der Dispersion BST-D1 mit $n = 256$ getrocknet bei $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$141
Abbildung A 8:	Vergleich des scherratenabhängigen Verlaufs der Viskosität zweier PMMA-Lösungen mit 15 Vol.-% PMMA in Abhängigkeit vom Lösemittel bei $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$142

Abbildung A 9:	Auswertung der Kontaktwinkelmessung von PMMA-V15 in BDG auf PET bei $T = 60^\circ\text{C}$	142
Abbildung A 10:	Querschliff REM-Aufnahmen eines gedruckten Tropfens der Tinte A3 mit $n = 256$ und einer Trocknung bei $T = 60^\circ\text{C}$	143
Abbildung A 11:	Querschliff REM-Aufnahmen eines gedruckten Tropfens der Tinte B3 mit $n = 256$ und einer Trocknung bei $T = 60^\circ\text{C}$	143
Abbildung A 12:	Topographie gedruckter Tropfen der Tinten A2 und A2 100% PMMA M35 bei $T = 60^\circ\text{C}$	144
Abbildung A 13:	Linearer Fit an die Werte der Strukturqualität der bei $T = 60^\circ\text{C}$ getrockneten Tropfen in Abhängigkeit von der PMMA-Stoffmengenkonzentration c [$\times 10^{-3}$ mol/l] der untersuchten Tinten ohne Butanon.	144
Abbildung A 14:	Vergleich der Oszillationsmessungen (Vorgabe: Kreisfrequenz $\omega = 10\text{ s}^{-1}$) der Dispersion BST-D1 und der Sekundärdispersion von PMMA (15 Vol.-% PMMA in BDG) bei $T = 60^\circ\text{C}$	145
Abbildung A 15:	Topographie gedruckter Tropfenstrukturen der Tinten A3, B3 und C3 mit 7,5 Vol.-% Feststoff ($\varphi_{\text{BST}} + \varphi_{\text{PMMA}}$), einer Zusammensetzung BDG zu BUT von ca. 1 : 1 in Abhängigkeit der Einzeltropfenanzahl n und der Trocknungstemperatur T	146
Abbildung A 16:	Linearer Fit an die Werte der Strukturqualität der bei $T = 40^\circ\text{C}$ getrockneten Tropfen in Abhängigkeit von der PMMA-Stoffmengenkonzentration c [$\times 10^{-3}$ mol/l] der untersuchten Tinten ohne Butanon.	147
Abbildung A 17:	Linearer Fit an die Werte der Strukturqualität der bei $T = 80^\circ\text{C}$ getrockneten Tropfen in Abhängigkeit von der PMMA-Stoffmengenkonzentration c [$\times 10^{-3}$ mol/l] der untersuchten Tinten ohne Butanon.	147
Abbildung A 18:	Charakterisierung der Temperaturabhängigkeit der scherratenabhängigen Viskosität der Kompositintinten A, B und C 1 und 3 ohne BUT (Zusammensetzung vgl. Tabelle 4.5).	148
Abbildung A 19:	Lichtmikroskopaufnahmen oberer Elektroden der Silverjet DGP 40LT-15C Tinte nach dem Druck (a und b) und nach der Temperaturbehandlung (c)..	149
Abbildung A 20:	Aufbau gedruckter Tropfen zu Linien und Flächen.	149
Abbildung A 21:	Topographie gedruckter Tropfen der Tinten A4, B4 und C4 in Abhängigkeit der Tropfenanzahl n bei $T = 60^\circ\text{C}$	149
Abbildung A 22:	Scherratenabhängiger Viskositätsverlauf der Tinten A4, B4 und C4 nach Verdampfung des BUT-Anteils bei $T = 60^\circ\text{C}$. Links mit BST-D1 und rechts mit BST-D2.	150

Abbildung A 23:	Profile zweier B4-Schichten mit $p = 80 \mu\text{m}$ 1-lagig und 2-lagig getrocknet bei $T = 60^\circ\text{C}$	150
Abbildung A 24:	REM-Aufnahmen gedruckter Kondensatoren mit den Tinten A4, B4 und C4 unter Verwendung der Dispersion BST-D1 zur Auswertung der Porosität sowie des Keramikanteils der gedruckten Schichten nach der Temperaturbehandlung und der Impedanzmessung.....	151
Abbildung A 25:	REM-Aufnahmen gedruckter Kondensatoren mit den Tinten A4, B4 und C4 unter Verwendung der Dispersion BST-D2 zur Auswertung der Porosität sowie des Keramikanteils der gedruckten Schichten nach der Temperaturbehandlung und der Impedanzmessung.....	152
Abbildung A 26:	Temperaturabhängiger Verlauf der Permittivität ϵ_r und des Verlustfaktors $\tan \delta$ der A-, B- und C-Schichten mit BST-D2. Soll-Anteil BST im Komposit: A4: $\varphi_{\text{BST}} = 0,67$, B4: $\varphi_{\text{BST}} = 0,50$ und C4: $\varphi_{\text{BST}} = 0,33$	153
Abbildung A 27:	Vergleich zwischen den theoretischen Werten nach dem Säulen- und dem Schichtmodell mit verschiedenen Ausgangswerten für ϵ_{BST} und den Messwerten für die Permittivität der BST/PMMA- Schichten mit unterschiedlichen Partikelgrößen und Zusammensetzungen bei $f = 1 \text{ kHz}$ und $T = 20^\circ\text{C}$	154
Abbildung A 28:	Schematische Darstellung unterschiedlicher Zustände einer Polymerkette in Lösung mit Längenbeschreibung (a), einer einzelnen BST-Kugel und der Annahme einer Bedeckung der BST-Oberfläche mit Polymerketten (b).	155
Abbildung A 29:	Schematische Darstellung der BST-Partikel und der PMMA-Ketten beim Druckprozess und während des Trocknungsprozess im Restlösemittel BDG unter „Netzwerksausbildung“ durch hydrophobe Wechselwirkungen.	157
Abbildung A 30:	Schematische Darstellung der Linienkontur.	159
Abbildung A 31:	Gemessene Breite der mit Tinte B4 gedruckten Linien und Vergleich zur berechneten Breite.	159
Abbildung A 32:	Auswertung der Kontaktwinkelmessung von Tinte B4 ohne BUT auf PET bei $T = 60^\circ\text{C}$	159

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Vergleich der Permittivität verschiedener Komposite mit PMMA-Matrix aus der Literatur.	12
Tabelle 3.1:	Edukte für die Synthese des BST-Pulvers.	26
Tabelle 3.2:	Edukte und Einwaage für die Dispersionsherstellung.	27
Tabelle 3.3:	Berechnete Zusammensetzungen der verwendeten Tinten zur Untersuchung des Trocknungsverhaltens in Kapitel 4.	28
Tabelle 3.4:	Berechnete Zusammensetzungen der verwendeten Tinten zur Herstellung gedruckter Kondensatoren in Kapitel 5.	28
Tabelle 4.1:	Fluidmechanische Eigenschaften der BST/PMMA-Tinten A,B und C 1–3. ...	44
Tabelle 4.2:	Übersicht der ermittelten Werte für Re , We und Oh und die verwendeten Druckparameter.	45
Tabelle 4.3:	Berechnete Zusammensetzungen der untersuchten BST-Dispersionen und Werte für f_n	50
Tabelle 4.4:	Berechnete Zusammensetzungen der PMMA-Lösungen und Werte für f_n	51
Tabelle 4.5:	Berechnete Zusammensetzungen der untersuchten Tinten A, B und C 1–3 nach der Verdampfung des jeweiligen BUT-Anteils.	55
Tabelle 5.1:	Fluidmechanische Eigenschaften und Druckparameter der Komposittinten A4, B4 und C4.	82
Tabelle 5.2:	Bildanalyse der Schichtstrukturen der Tinten A4, B4 und C4 mit BST-D1 hinsichtlich Porosität sowie BST- und Organik-Anteil nach der Temperaturbehandlung von 120 °C für 1 h.	86
Tabelle 5.3:	Erzielte min. und max. Werte für die Schichtdicken, respektive Kapazitäten der Kondensatoren der Tinten A4, B4 und C4 mit BST-D1.	92
Tabelle 5.4:	Bildanalyse der dielektrischen Schichtstrukturen der Tinten A4 und B4 mit BST-D2 hinsichtlich Porosität sowie BST- und Organik-Anteil.	97
Tabelle A.1:	Zusammensetzung und fluidmechanische Eigenschaften der keramischen Dispersionen.	135
Tabelle A.2:	Zusammensetzung und fluidmechanische Eigenschaften der PMMA-Lösungen.	135

Tabelle A.3:	Matrix-Darstellung der jeweils verwendeten BST-Dispersion und PMMA-Lösung in den untersuchten Kompositintinten.	136
Tabelle A.4:	Berechnete Zusammensetzungen der Tinten A4, B4 und C4 mit BST-D1 nach der Verdampfung des jeweiligen BUT-Anteils.	136
Tabelle A.5:	Berechnete Zusammensetzungen der Tinten mit Nummer 4 unter Verwendung der BST-Dispersion D2 zur Untersuchung des Einflusses der Partikelgröße.	137
Tabelle A.6:	Übersicht der Werte für Re , We und Oh und der verwendeten Druckparameter der in Kapitel 5.6.2 eingesetzten Tinten mit der Dispersion BST-D2.	137
Tabelle A.7:	Zusammenhang des Tropfenabstands, der Tropfenanzahl und des gedruckten Volumens.	160
Tabelle A.8:	Berechnung des gedruckten Gesamtvolumens für kleinere Druckköpfe.	160

Anhang

A1 Formelzeichen und Abkürzungen

Physikalische Größen und Einheiten

α	Winkel	
β	Tropfenverhältnis	
$\dot{\gamma}$	Scherrate	
δ	Phasenwinkel	
η	Viskosität	
θ	Kontaktwinkel	
π	Kreiszahl	Wert: 3,14
ρ	Dichte	
σ_x	Oberflächenspannung	
σ	elektrische Leitfähigkeit	
φ_x	Volumenanteil	
φ	Phasenwinkel	
χ_e	Elektrische Suszeptibilität	
ω	Kreisfrequenz	
A	Fläche	
C	Kapazität	
c	Konzentration	
D	Diffusionskoeffizient	
d	Durchmesser	
ϵ_0	Elektrische Feldkonstante	Wert: $8,85 \cdot 10^{12}$ F/m
ϵ_r	relative Permittivität eines Materials	
ESR	Ersatzreihenwiderstand	
g	Erdbeschleunigung	Wert: $9,81$ m/s ²

f	Frequenz	
f_n	Normierungsfaktor für Tropfenanzahl	
F_{vdw}	Van-der-Waals Kraft	
h	Höhe	
H_K	Hamaker-Konstante	
I	Stromstärke	
K	Kelvin	
k_B	Boltzmann-Konstante	Wert: $1,381 \cdot 10^{-23}$ J/K
l	Länge	
m	Masse	
M_c	kritisches Molekulargewicht	
M_w	Molekulargewicht	
	M15 = 15.000 g/mol	
	M35 = 35.000 g/mol	
n	Tropfenanzahl	
N_A	Avogadro-Konstante	Wert: $6,022 \cdot 10^{23}$ mol ⁻¹
Oh	Ohnesorge-Zahl	
P	Polarisation	
p	Tropfenabstand	
p_x	Druck	
Pe	Péclet-Zahl	
Q_3	kumulatives Volumen der Partikelgröße	
q_3	differentielles Volumen der Partikelgrößenanalyse	
R	elektrischer Widerstand	
r	Radius	
Re	Reynolds-Zahl	
RT	Raumtemperatur	

t	Zeit
T	Temperatur
T_c	Curie-Temperatur
$\tan \delta$	Verlustfaktor
T_{Sdp}	Siedetemperatur
U	Spannung
v	Geschwindigkeit
We	Weber-Zahl
x	Abstand
\underline{Z}	Komplexe Impedanz
Z	Impedanz

Abkürzungen

BaAc	Bariumacetat
BDG	Butyldiglycol
BET	Brunauer, Emmett und Teller (Oberflächemessung durch Gasadsorption)
BST	Barium-Strontium-Titanat
BT	Bariumtitanat
BUT	Butanon
CL	Kontaktlinie
CNT	<i>Carbon Nanotubes</i>
DOD	<i>Drop-On-Demand</i>
IDC	Interdigitalkondensator (engl. Interdigital Capacitor)
ITO	Indiumzinnoxid
MIM	<i>Metal-Insulator-Metal</i>
MMA	Methylacrylsäuremethylester
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethyldioxythiophen)-poly(styrensulfonat)
PET	Polyethylenterephthalat
PMMA	Polymethylmethacrylat
PP	Polypropylen
PVC	Polyvinylchlorid
PVDF	Polyvinylidenfluorid
REM	Rasterelektronenmikroskop
SLS	Statische Lichtstreuung
SrAc	Strontiumacetat
ST	Strontiumtitanat
TG	Thermogravimetrie
TiTP	Titanisopropanolat
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl. X-ray diffractometry)

A2 Experimentelle Daten

A 2.1 Tabellarische Übersichtsdaten

Zusammensetzungen der verwendeten keramischen Dispersionen

Tabelle A.1: Zusammensetzung und fluidmechanische Eigenschaften der keramischen Dispersionen.

	φ_{BST} [Vol.-%]	$\varphi_{\text{Dispergator}}$ [Vol.-%]	φ_{BDG} [Vol.-%]	ρ [g/cm ³]	η [mPa·s] ^{†‡}	σ [mN/m] [†]
BST-D1	10	2	90	1,41	12,1	30,22
D1-V7,5	7,5	1,6	90,9	1,30	10,0	30,51
D1-V6,5	6,5	1,4	91,8	1,27	9,5	30,81
D1-V5,0	5	1	94	1,18	8,9	30,80
D1-V13	13	2,8	84,2	1,57	20,0	29,83
BST-D2	9	2,0	89,0	1,39	10,3	30,51

[†] $T = 20^\circ\text{C}$ [‡] $\dot{\gamma} = 1000 \text{ s}^{-1}$

Zusammensetzungen der verwendeten PMMA-Lösungen

Tabelle A.2: Zusammensetzung und fluidmechanische Eigenschaften der PMMA-Lösungen.

	$M_w(\text{PMMA})$ [g/mol]	φ_{PMMA} [Vol.-%]	φ_{BUT} [Vol.-%]	ρ [g/cm ³]	η [mPa·s] ^{†‡}	σ [mN/m] [†]
PMMA-V20		20	80	0,884	7,6	26,08
PMMA-V15		15	85	0,864	3,3	25,94
PMMA-V13,5		13,5	86,5	0,858	2,8	25,78
PMMA-V10	15.000	10	90	0,845	1,9	25,22
PMMA-V7,5		7,5	92,5	0,835	1,4	25,18
PMMA-V7		7	93	0,833	1,4	25,18
PMMA-V5		5	95	0,825	1,2	25,14
PMMA-V10	35.000	10	90	0,845	4,5	25,54

[†] $T = 20^\circ\text{C}$ [‡] $\dot{\gamma} = 1000 \text{ s}^{-1}$

Matrix-Darstellung der jeweiligen Tintenherstellung

Tabelle A.3: Matrix-Darstellung der jeweils verwendeten BST-Dispersion und PMMA-Lösung in den untersuchten Komposittinten.

	BST-V5	BST-V6,5	BST-V7,5	BST-V10	BST-V13
PMMA-V5				A1	
PMMA-V7					A3
PMMA-V7,5			B1		
PMMA-V10	C1			A2 / B3	
PMMA-V13,5		C3			
PMMA-V15			B2	A4	
PMMA-V20	C2			B4 / C4	

Zusammensetzungen Tinten aus Kapitel 5 ohne BUT-Anteil

Tabelle A.4: Berechnete Zusammensetzungen der Tinten A4, B4 und C4 mit BST-D1 nach der Verdampfung des jeweiligen BUT-Anteils.

Tinte	Verhältnis BST : PMMA	$\varphi_{\text{BST} + \text{PMMA}}$ [Vol.-%]	φ_{BST} [Vol.-%]	φ_{PMMA} [Vol.-%]	$\varphi_{\text{Dispergator}}$ [Vol.-%]	φ_{BDG} [Vol.-%]
A4	2 : 1	14,04	9,36	4,68	2,01	83,95
B4	1 : 1	17,88	8,94	8,94	1,92	80,20
C4	1 : 2	24,63	8,21	16,42	1,76	73,61

Zusammensetzungen der Tinten mit Nummer 4 und Dispersion BST-D2

Tabelle A.5: Berechnete Zusammensetzungen der Tinten mit Nummer 4 unter Verwendung der BST-Dispersion D2 zur Untersuchung des Einflusses der Partikelgröße.

Tinte	Verhältnis BST : PMMA	φ_{BST} [Vol.-%]	φ_{PMMA} [Vol.-%]	$\varphi_{\text{Dispergator}}$ [Vol.-%]	φ_{BDG} [Vol.-%]	φ_{BUT} [Vol.-%]
A4 _{BST-D2}	2 : 1	6,9	3,5	1,5	68,5	19,6
B4 _{BST-D2}	1 : 1	6,2	6,2	1,4	61,4	24,8
C4 _{BST-D2}	1 : 2	4,7	9,5	1,1	46,7	38,0

Fluidmechanische Eigenschaften und Druckparameter der Nummer 4 Tinten mit BST-D2

Tabelle A.6: Übersicht der Werte für Re , We und Oh und der verwendeten Druckparameter der in Kapitel 5.6.2 eingesetzten Tinten mit der Dispersion BST-D2.

Tinte	Druckkopf $d_{\text{Düse}}$ [μm]	Re^\dagger	We^\dagger	Oh	Druckparameter ‡	
					U_{Piezo} [V]	t_{Piezo} [μs]
A4 _{BST-D2}	100	38,5	16,7	0,11	104	35
B4 _{BST-D2}	100	32,8	16,4	0,12	90	34
C4 _{BST-D2}	100	34,3	15,5	0,11	105	35

† Annahme: $\nu \approx 2 \text{ m/s}$ und Messparameter: $T = 20 \text{ °C}$, $\gamma = 1000 \text{ s}^{-1}$

‡ Für alle Tinten gleich: $f = 500 \text{ Hz}$, $T_{\text{Druckkopf}} = 25 \text{ °C}$ und $p_{\text{Gefäß}} = -10 \text{ mbar}$

A 2.2 Experimentelle Ergänzungen

REM-Aufnahmen der gesinterten BST-Pulver

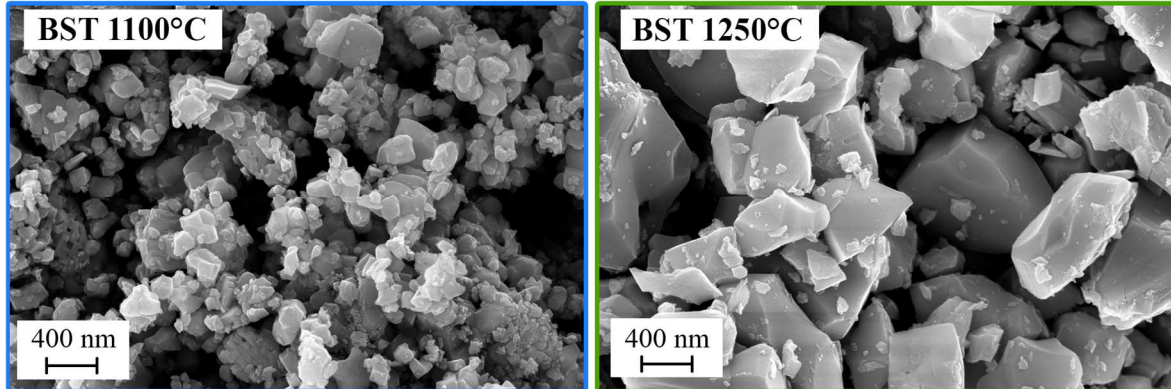


Abbildung A 1: REM-Aufnahmen der unterschiedlich gesinterten BST-Ausgangspulver.

Röntgendiffraktogramme der gemahlene BST-Pulver

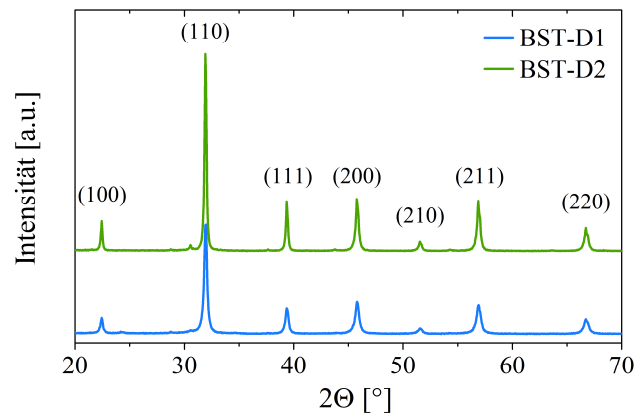


Abbildung A 2: Röntgendiffraktogramme der BST-Partikel der bei 500 °C getrockneten BST-Dispersionen.

Viskositätskurven der verwendeten Ausgangssysteme

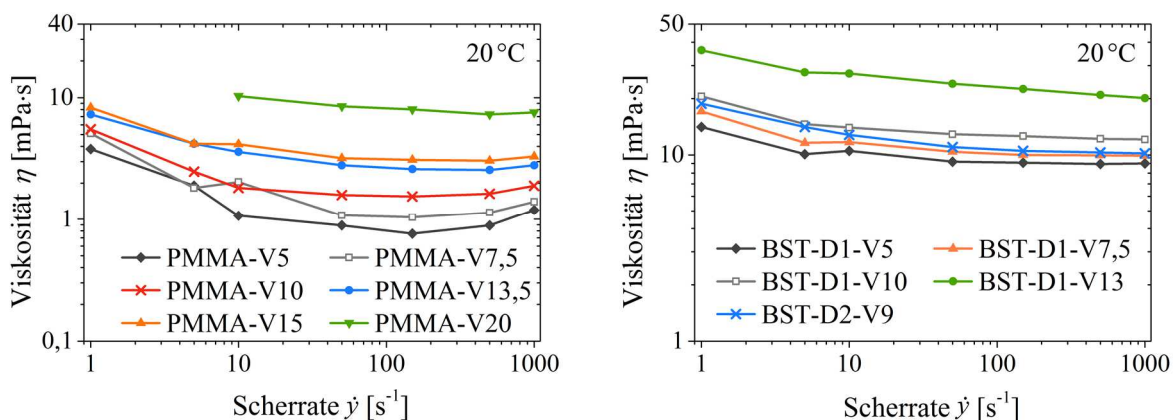


Abbildung A 3: Scherratenabhängiger Verlauf der Viskosität der verwendeten PMMA-Lösungen⁴ mit M15 (links) und der unterschiedlichen BST-Dispersionen (rechts).

Partikelgrößenverteilung unterschiedlicher BST-Dispersionen

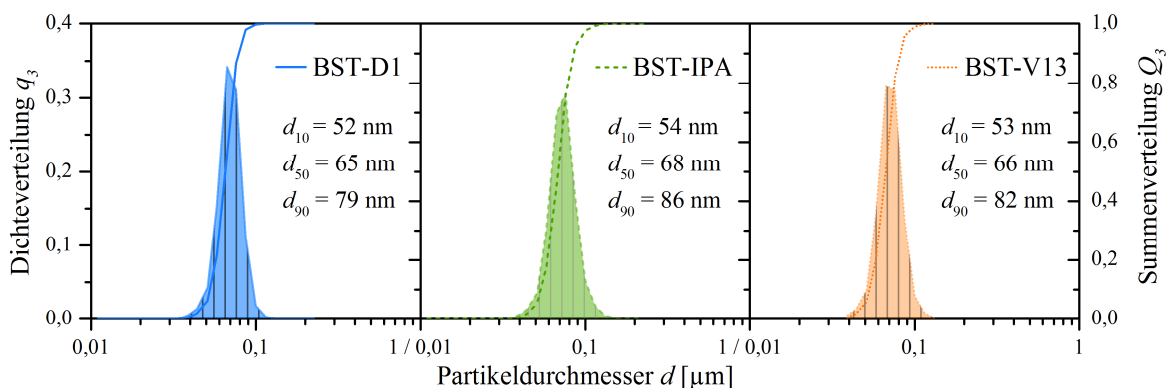


Abbildung A 4: Differentielle (q_3) und kumulative (Q_3) Partikelgrößenverteilung der Dispersion BST-D1, der Dispersion von BST in IPA zur Erhöhung der Konzentration und der hergestellten BST-D1-V13 Dispersion.

⁴ Mit PMMA-V20 konnten bei $\dot{\gamma} < 10 \text{ s}^{-1}$ keine verlässlichen Werte gemessen werden und PMMA-V7 wurde der Übersichtlichkeit wegen nicht mit aufgenommen.

Viskositätskurven der frisch hergestellten BST/PMMA-Tinten

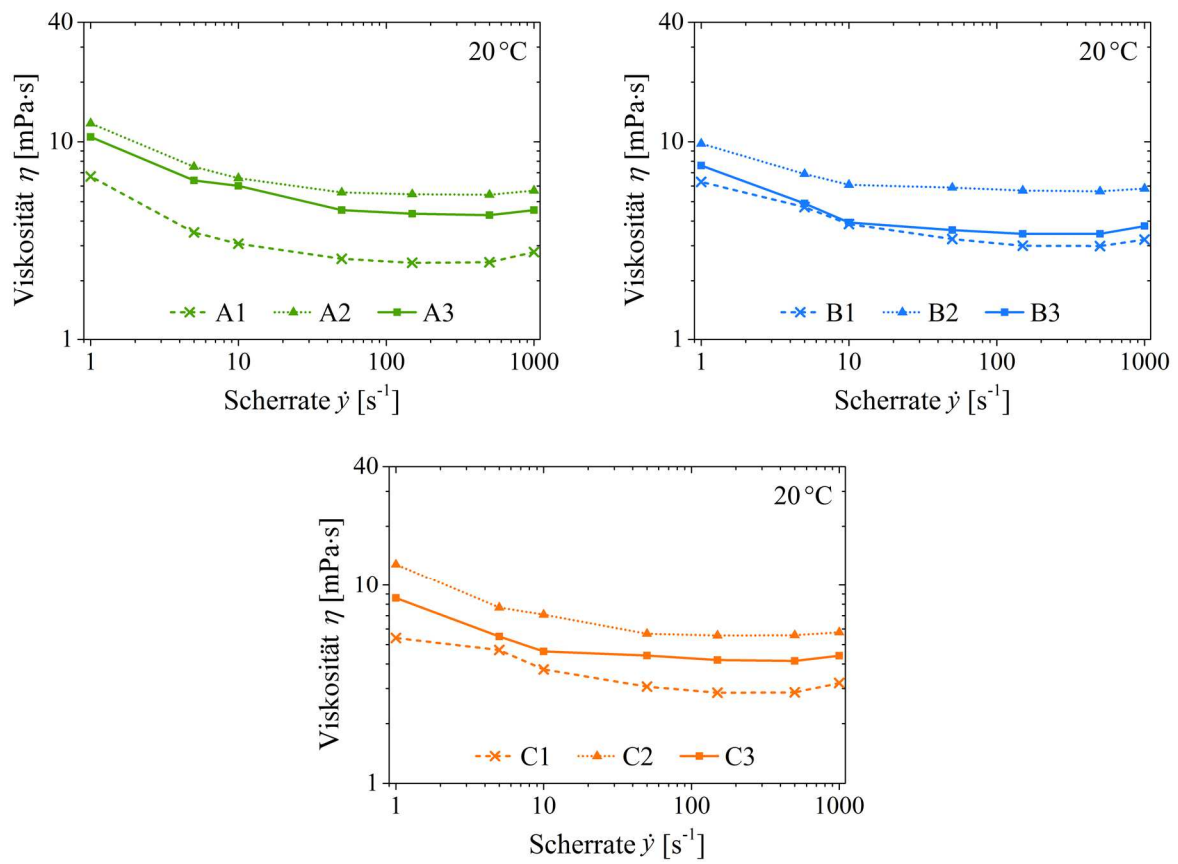


Abbildung A 5: Scherratenabhängiger Verlauf der Viskosität der frisch hergestellten Kompositintinten bei $T = 20^\circ\text{C}$.

Tropfenablösung der Tinten C1, C2 und C3

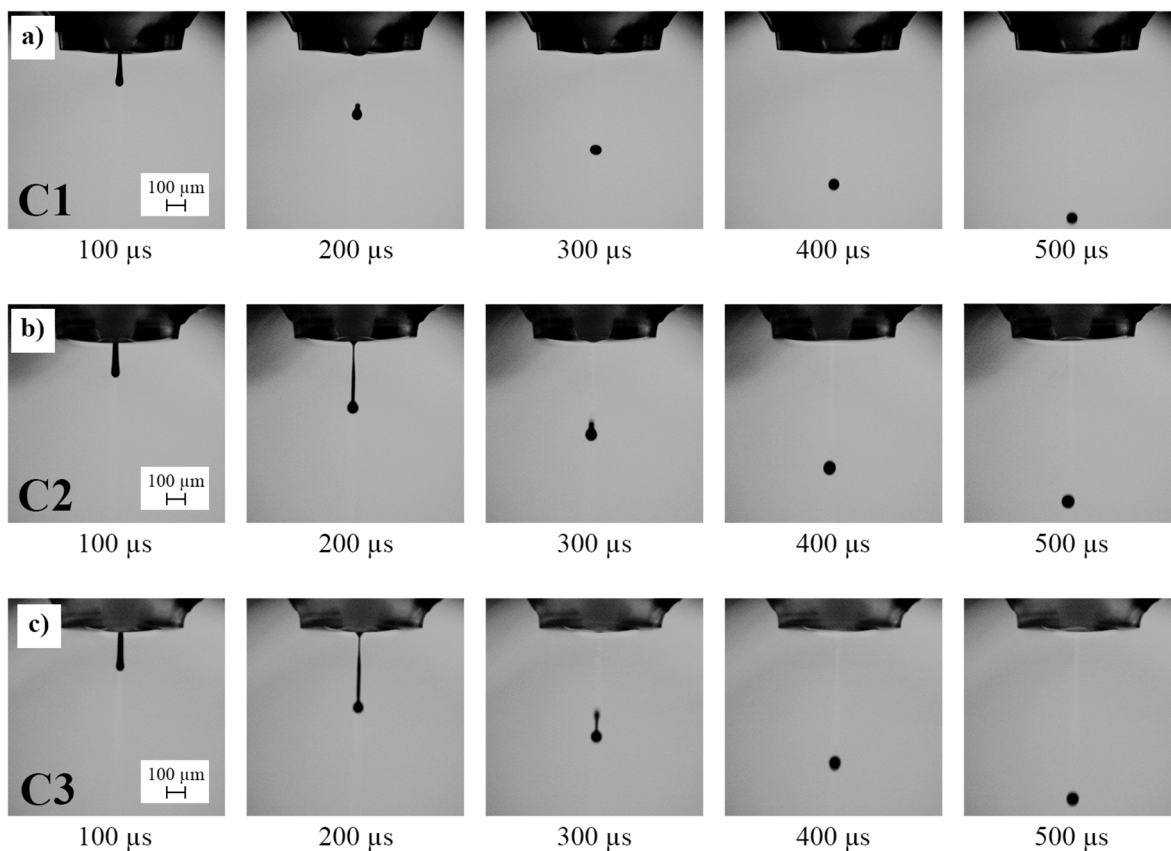


Abbildung A 6: Zeitaufgelöste Tropfenablösung der BST/PMMA-Kompositttinten C1 (a), C2 (b) und C3 (c).

Strukturprofil BST-D1 Tropfen mit $n = 256$

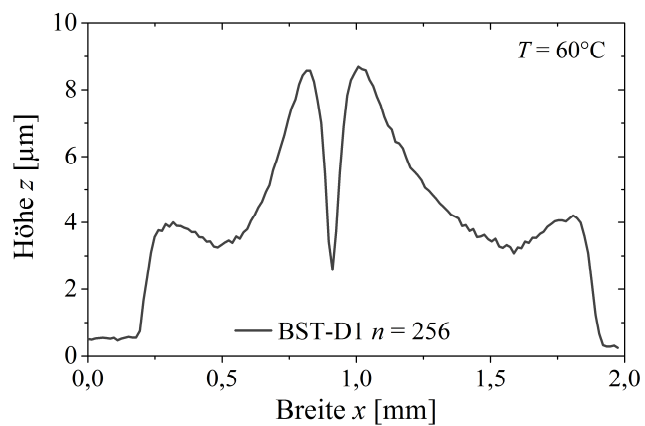


Abbildung A 7: 2D-Profil eines gedruckten Tropfens der Dispersion BST-D1 mit $n = 256$ getrocknet bei $T = 60^\circ\text{C}$.

Vergleich der Viskosität einer PMMA-V15 Lösung in BUT und in BDG

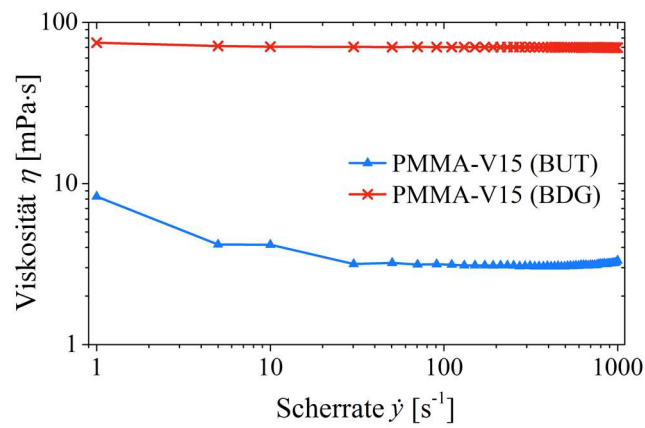


Abbildung A 8: Vergleich des scherratenabhängigen Verlaufs der Viskosität zweier PMMA-Lösungen mit 15 Vol.-% PMMA in Abhängigkeit vom Lösemittel bei $T = 20^\circ\text{C}$.

Kontaktwinkelmessung PMMA-V15 in BDG

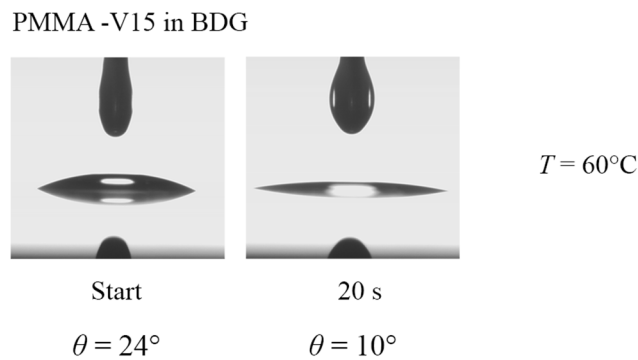


Abbildung A 9: Auswertung der Kontaktwinkelmessung von PMMA-V15 in BDG auf PET bei $T = 60^\circ\text{C}$.

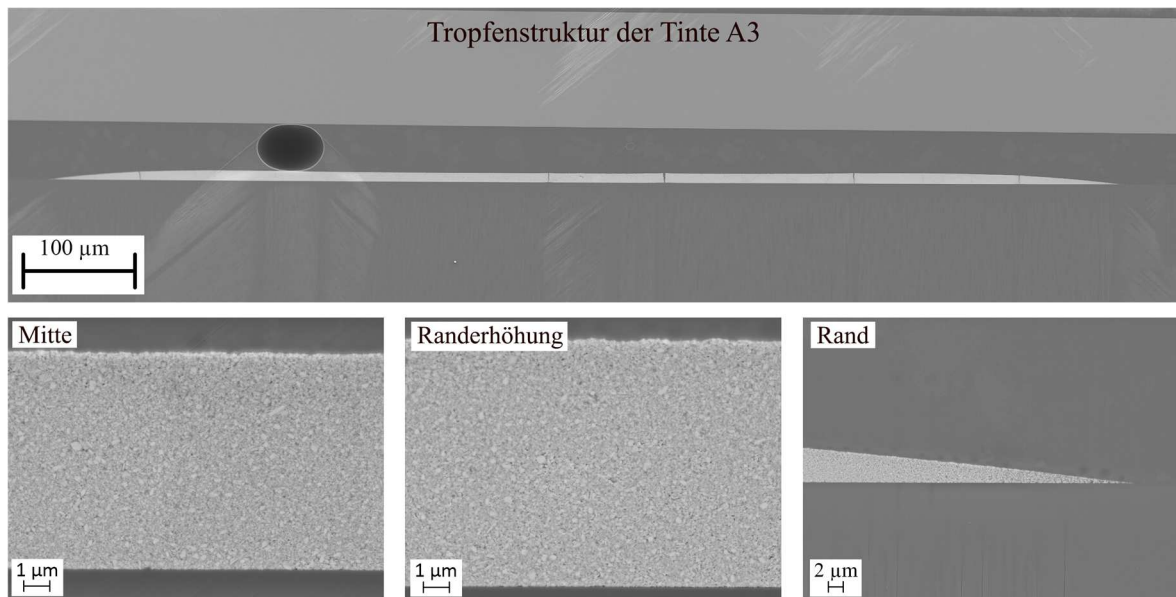
REM-Aufnahmen ionengeätzter Schliffe gedruckter Tropfen der Tinten A3 und B3

Abbildung A 10: Querschliff REM-Aufnahmen eines gedruckten Tropfens der Tinte A3 mit $n = 256$ und einer Trocknung bei $T = 60^\circ\text{C}$.

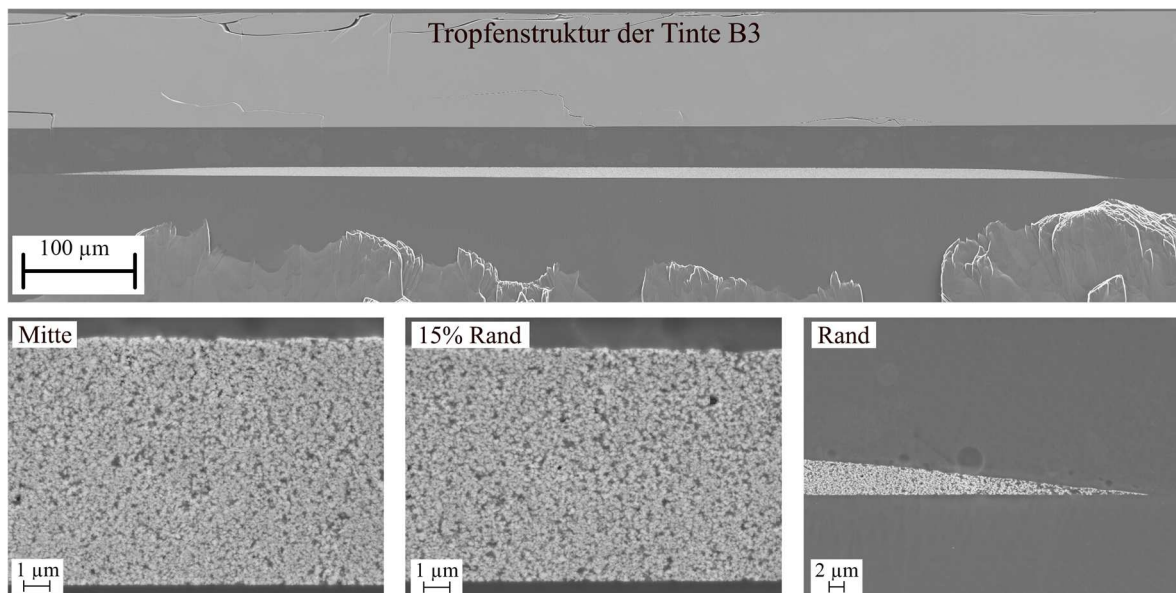


Abbildung A 11: Querschliff REM-Aufnahmen eines gedruckten Tropfens der Tinte B3 mit $n = 256$ und einer Trocknung bei $T = 60^\circ\text{C}$.

Einfluss des PMMA-Molekulargewichts auf das Trocknungsverhalten der Tinte A2

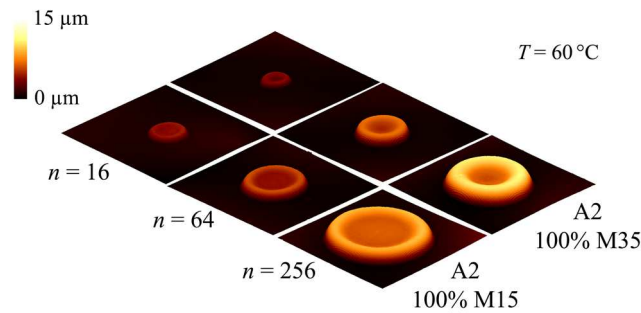


Abbildung A 12: Topographie gedruckter Tropfen der Tinten A2 und A2 100% PMMA M35 bei $T = 60\text{ °C}$.

Linearer Fit an die Werte der Strukturqualität bei $T = 60\text{ °C}$

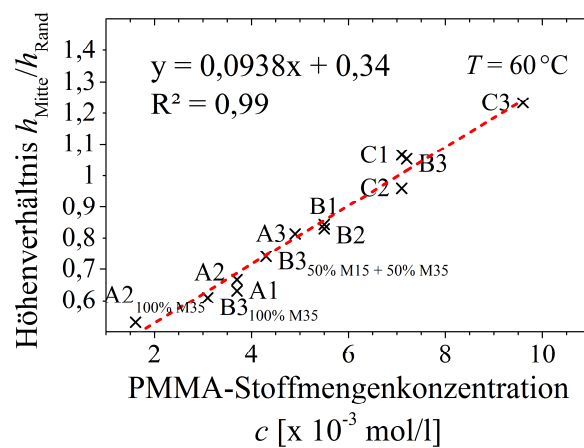


Abbildung A 13: Linearer Fit an die Werte der Strukturqualität der bei $T = 60\text{ °C}$ getrockneten Tropfen in Abhängigkeit von der PMMA-Stoffmengenkonzentration $c [x 10^{-3} \text{ mol/l}]$ der untersuchten Tinten ohne Butanon.

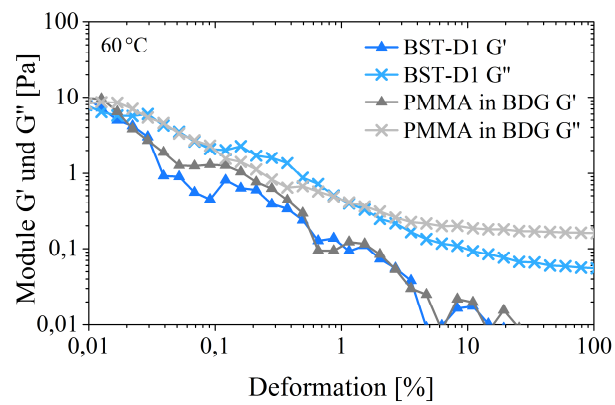
Oszillationsmessungen Dispersion BST-D1 und des PMMA in BDG Systems

Abbildung A 14: Vergleich der Oszillationsmessungen (Vorgabe: Kreisfrequenz $\omega = 10 \text{ s}^{-1}$) der Dispersion BST-D1 und der Sekundärdispersion von PMMA (15 Vol.-% PMMA in BDG) bei $T = 60^\circ\text{C}$.

Temperaturabhängigkeit des Trocknungsverhaltens der Tinten A3, B3 und C3

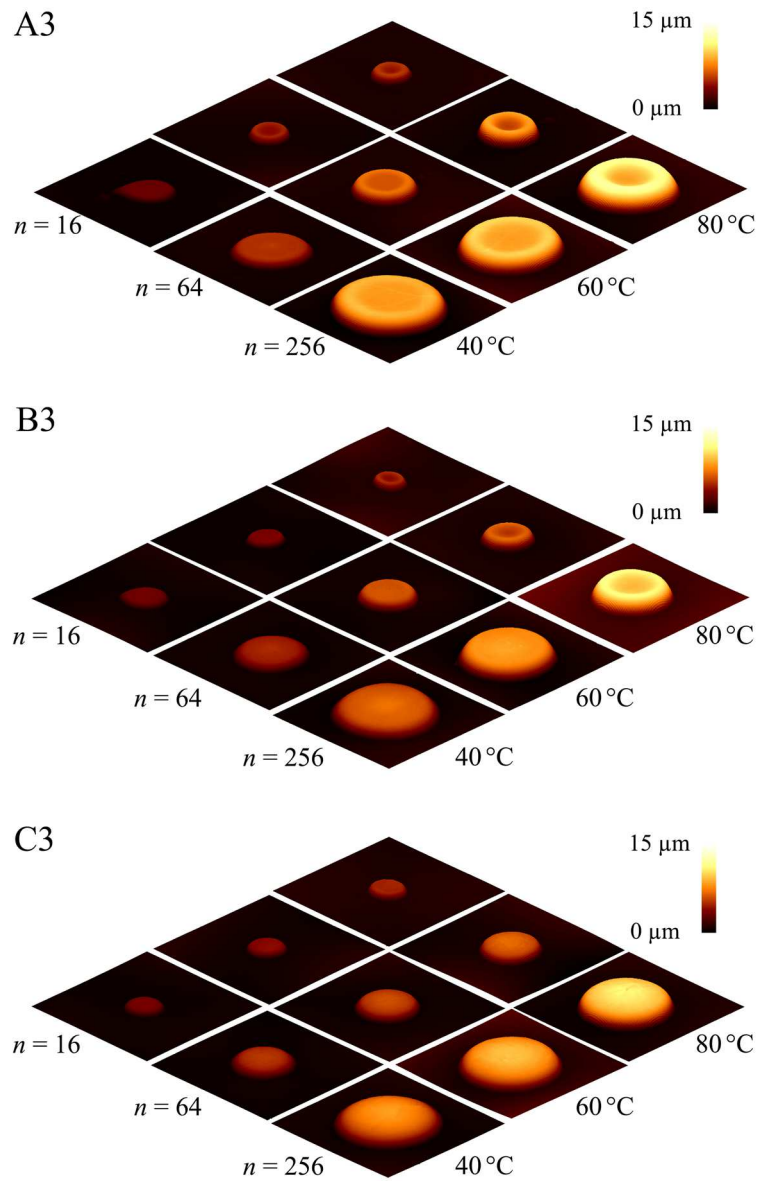


Abbildung A 15: Topographie gedruckter Tropfenstrukturen der Tinten A3, B3 und C3 mit 7,5 Vol.-% Feststoff ($\varphi_{\text{BST}} + \varphi_{\text{PMMA}}$), einer Zusammensetzung BDG zu BUT von ca. 1 : 1 in Abhängigkeit der Einzeltropfenanzahl n und der Trocknungstemperatur T .

Linearer Fit an die Werte der Strukturqualität bei $T = 40^\circ\text{C}$

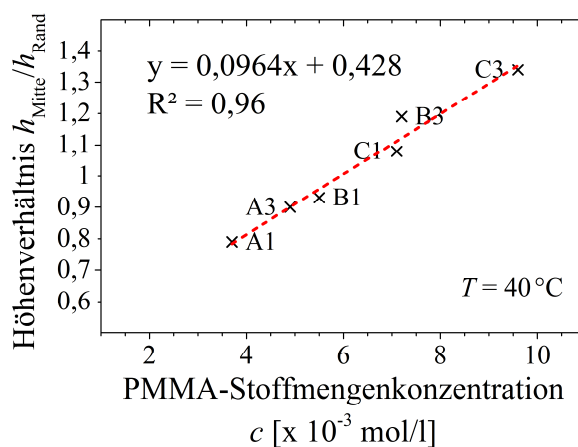


Abbildung A 16: Linearer Fit an die Werte der Strukturqualität der bei $T = 40^\circ\text{C}$ getrockneten Tropfen in Abhängigkeit von der PMMA-Stoffmengenkonzentration c [$\times 10^{-3}$ mol/l] der untersuchten Tinten ohne Butanon.

Linearer Fit an die Werte der Strukturqualität bei $T = 80^\circ\text{C}$

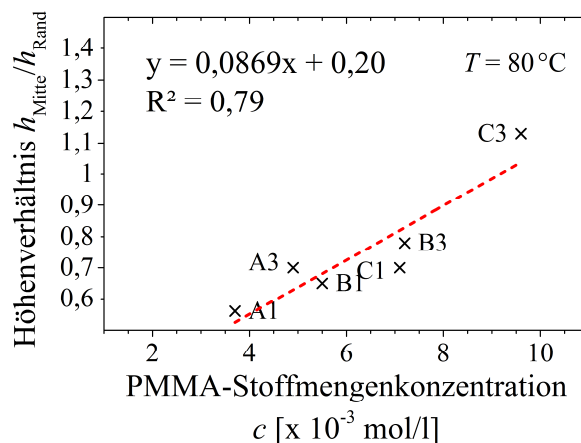


Abbildung A 17: Linearer Fit an die Werte der Strukturqualität der bei $T = 80^\circ\text{C}$ getrockneten Tropfen in Abhängigkeit von der PMMA-Stoffmengenkonzentration c [$\times 10^{-3}$ mol/l] der untersuchten Tinten ohne Butanon.

Temperaturabhängigkeit der Viskosität der A, B und C Tinten mit Nummer 1 und 3

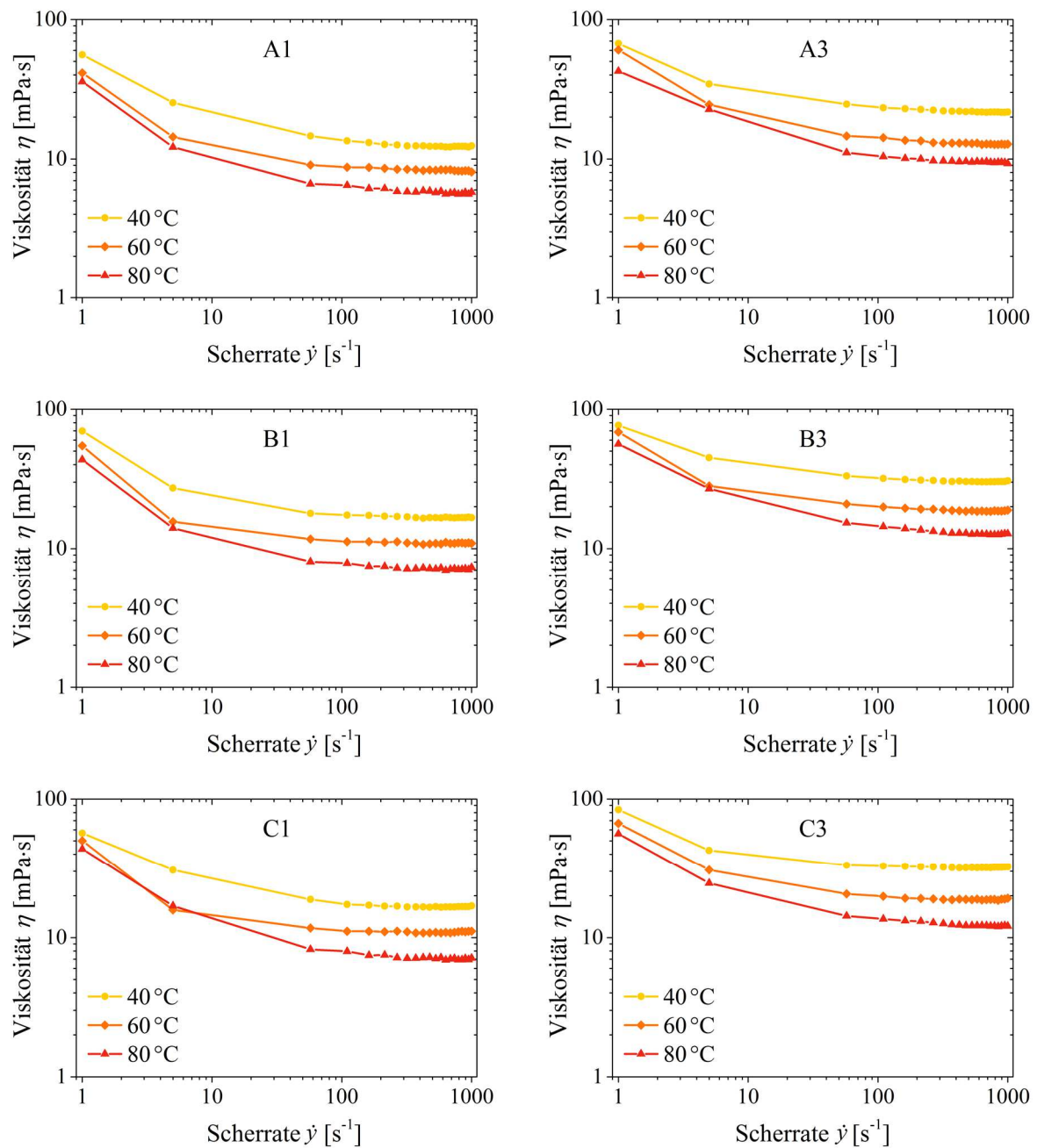


Abbildung A 18: Charakterisierung der Temperaturabhängigkeit der scherratenabhängigen Viskosität der Kompositintinten A, B und C 1 und 3 ohne BUT (Zusammensetzung vgl. Tabelle 4.5).

Aufnahmen gedruckter oberer Elektroden mit Silverjet DGP 40LT-15C Tinte

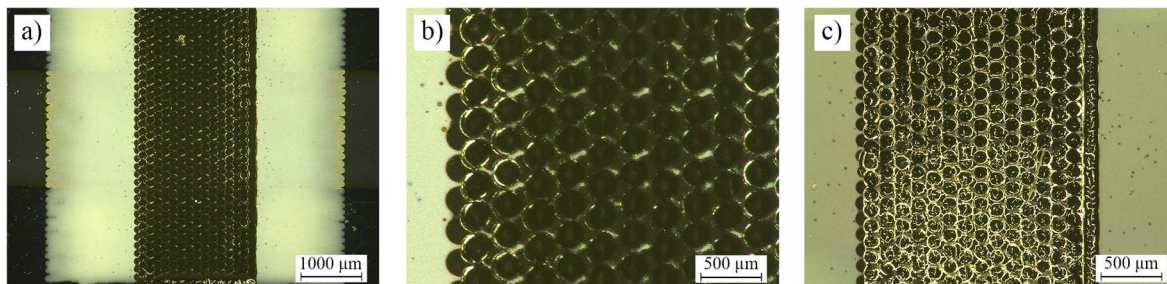
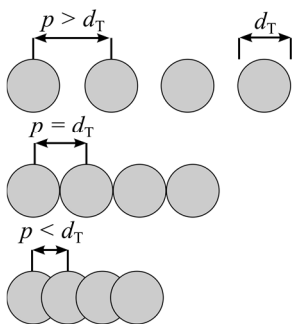


Abbildung A 19: Lichtmikroskopaufnahmen oberer Elektroden der Silverjet DGP 40LT-15C Tinte nach dem Druck (a und b) und nach der Temperaturbehandlung (c).

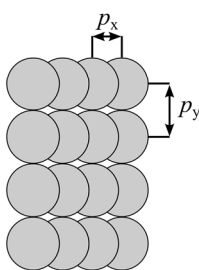
Schematische Darstellung gedruckter Tropfen und deren Aufbau zu Flächen

Liniendruck

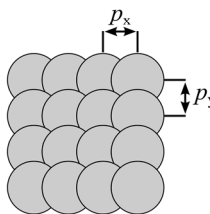


Flächendruck

a) $p_x < d_T \leq p_y$



b) $p_x = p_y < d_T$



c) $p_x = p_y < d_T$
Linien versetzt

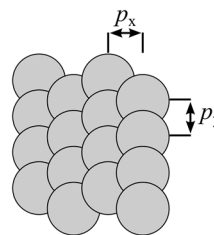


Abbildung A 20: Aufbau gedruckter Tropfen zu Linien und Flächen.

Topographieaufnahmen gedruckter Tropfen der Tinten A4, B4 und C4

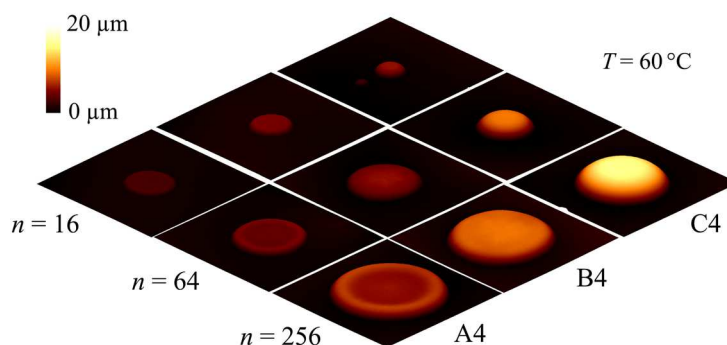


Abbildung A 21: Topographie gedruckter Tropfen der Tinten A4, B4 und C4 in Abhängigkeit der Tropfenzahl n bei $T = 60^\circ\text{C}$.

Scherratenabhängige Viskosität der Tinten A4, B4 und C4 ohne BUT

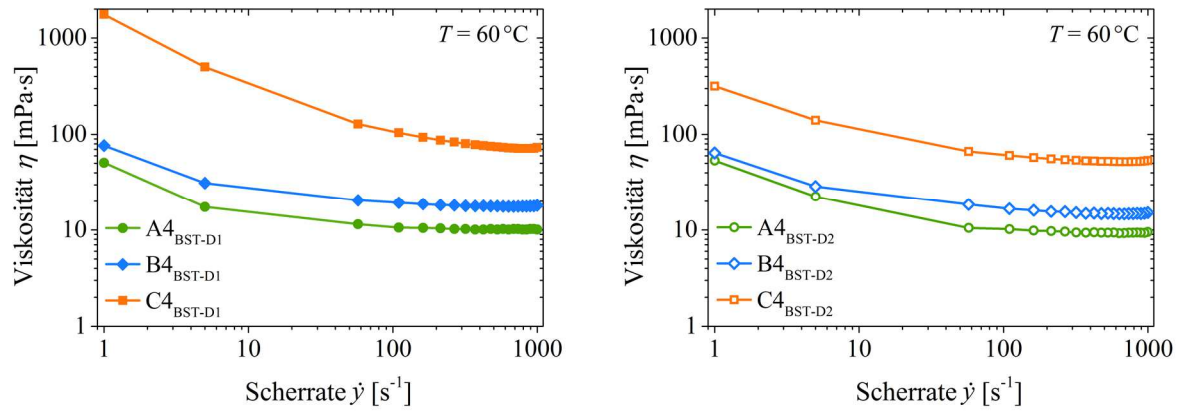


Abbildung A 22: Scherratenabhängiger Viskositätsverlauf der Tinten A4, B4 und C4 nach Verdampfung des BUT-Anteils bei $T = 60^\circ C$. Links mit BST-D1 und rechts mit BST-D2.

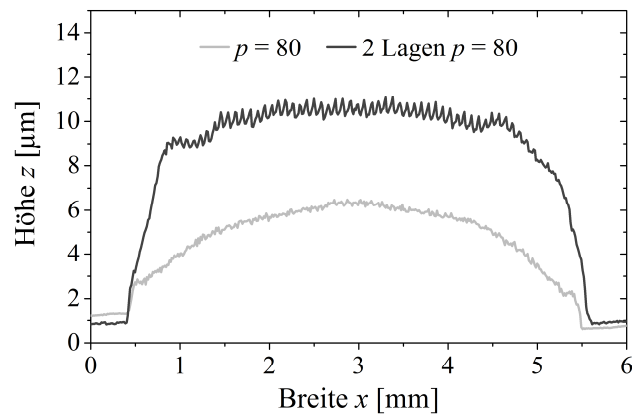
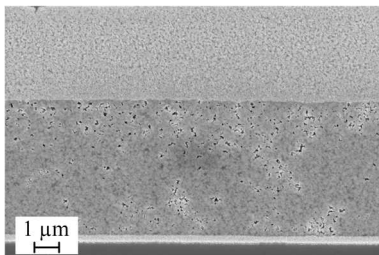
Profil zweier B4-Schichten mit $p = 80 \mu m$ 1-lagig und 2-lagig

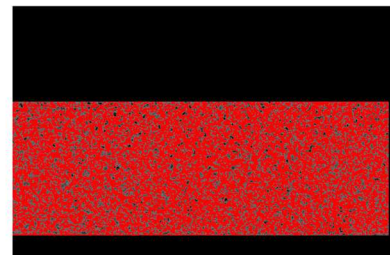
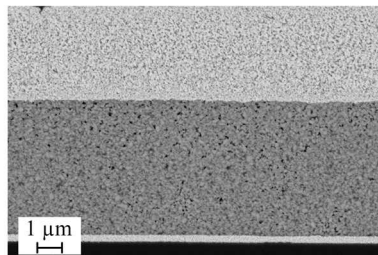
Abbildung A 23: Profile zweier B4-Schichten mit $p = 80 \mu m$ 1-lagig und 2-lagig getrocknet bei $T = 60^\circ C$.

Vergleich der Mikrostruktur der gedruckten Kondensatoren mit BST-D1

A4 mit BST-D1

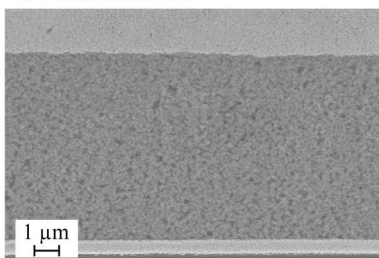


1,2 % Poren

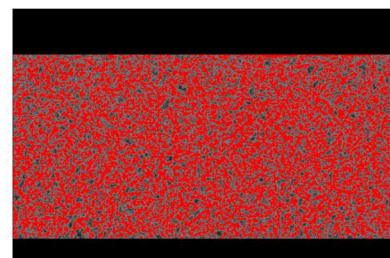
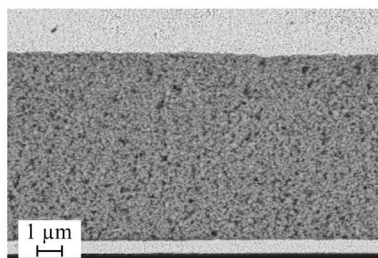


67,3 % Keramik

B4 mit BST-D1

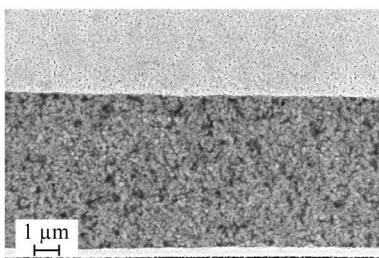


< 0,3 % Poren

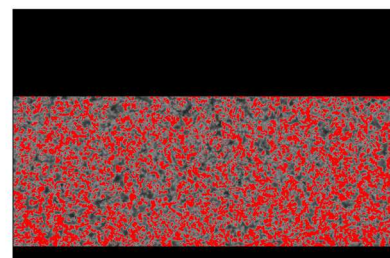
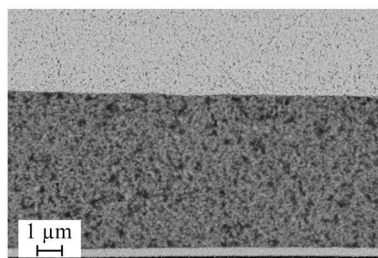


51,6 % Keramik

C4 mit BST-D1



< 0,1 % Poren



33,1 % Keramik

Abbildung A 24: REM-Aufnahmen gedruckter Kondensatoren mit den Tinten A4, B4 und C4 unter Verwendung der Dispersion BST-D1 zur Auswertung der Porosität sowie des Keramikanteils der gedruckten Schichten nach der Temperaturbehandlung und der Impedanzmessung.

Vergleich der Mikrostruktur der gedruckten Kondensatoren mit BST-D2

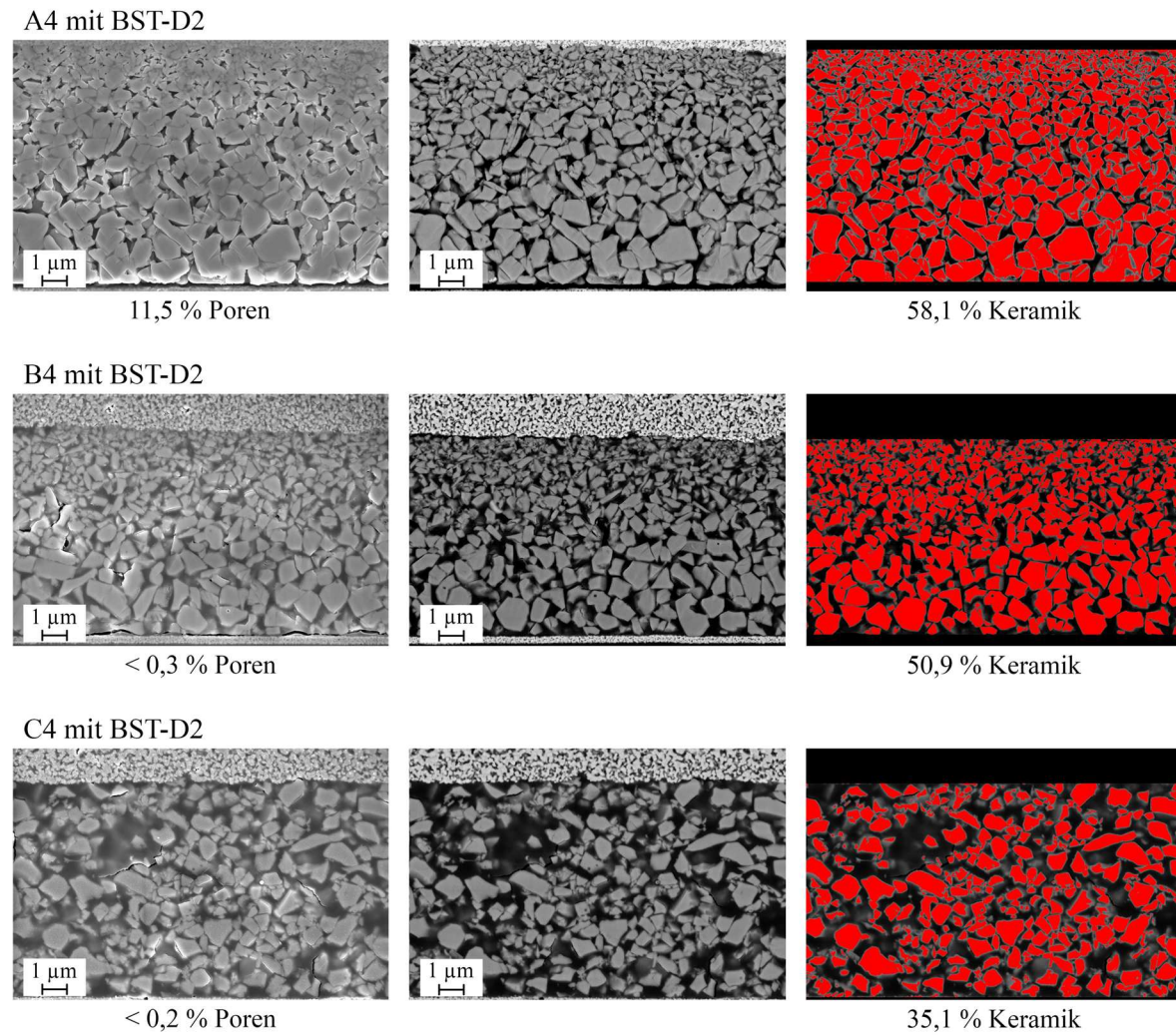


Abbildung A 25: REM-Aufnahmen gedruckter Kondensatoren mit den Tinten A4, B4 und C4 unter Verwendung der Dispersion BST-D2 zur Auswertung der Porosität sowie des Keramikanteils der gedruckten Schichten nach der Temperaturbehandlung und der Impedanzmessung.

Temperaturabhängigkeit der Kondensatoren hergestellt mit BST-D2

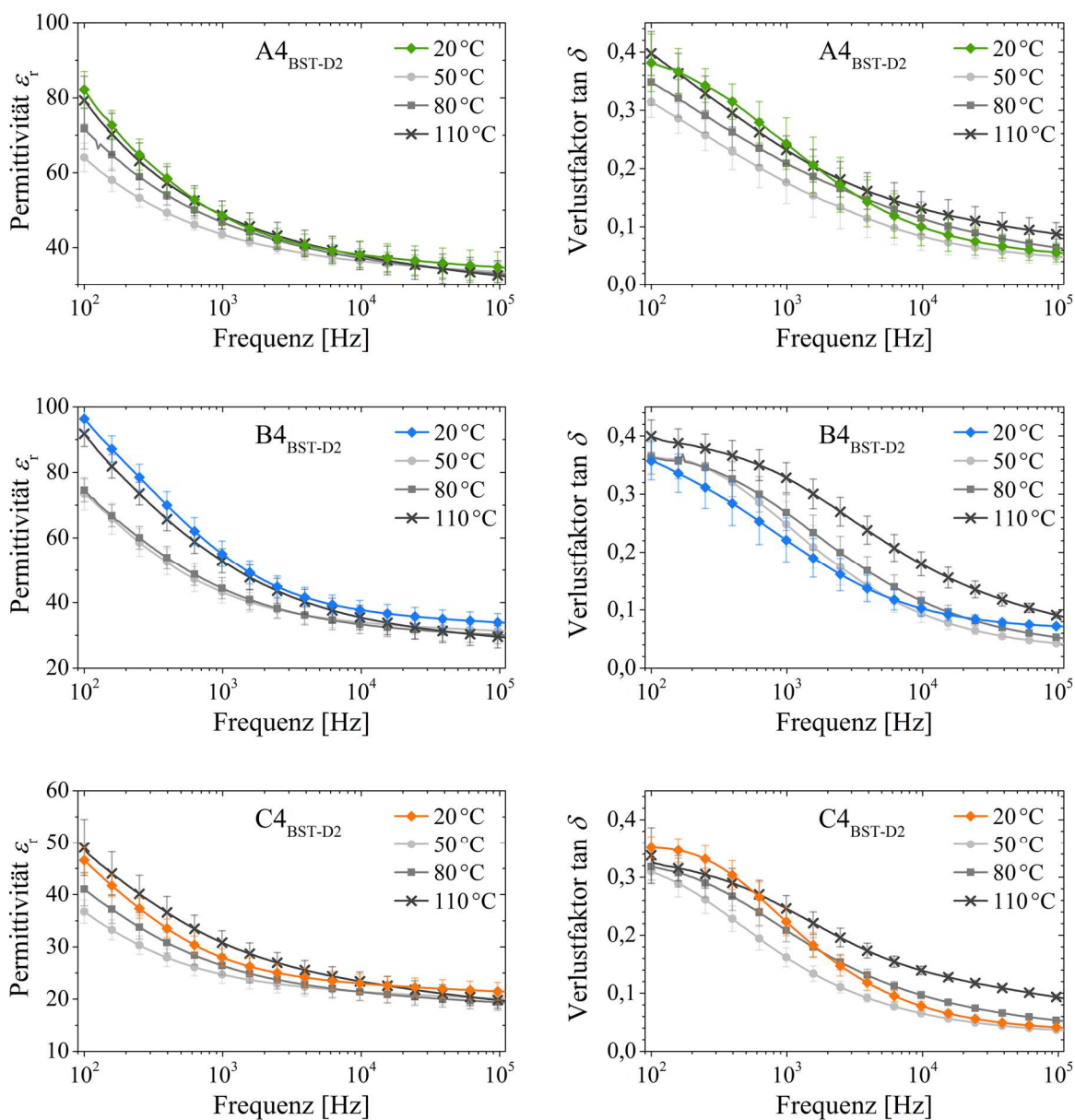


Abbildung A 26: Temperaturabhängiger Verlauf der Permittivität ϵ_r und des Verlustfaktors $\tan \delta$ der A-, B- und C-Schichten mit BST-D2. Soll-Anteil BST im Komposit: A4: $\varphi_{\text{BST}} = 0,67$, B4: $\varphi_{\text{BST}} = 0,50$ und C4: $\varphi_{\text{BST}} = 0,33$.

Vergleich Säulenmodell und Schichtmodell mit experimentellen Ergebnissen

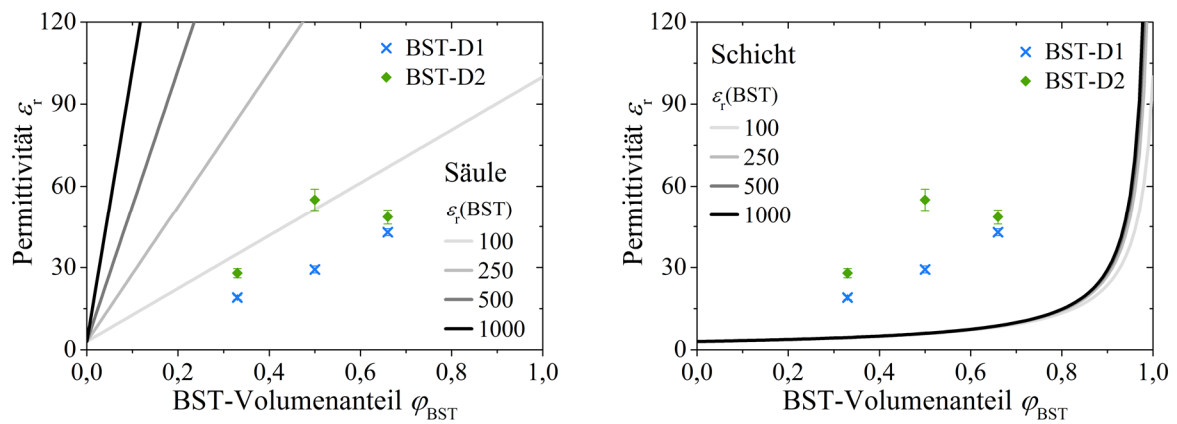


Abbildung A 27: Vergleich zwischen den theoretischen Werten nach dem Säulen- und dem Schichtmodell mit verschiedenen Ausgangswerten für ϵ_{BST} und den Messwerten für die Permittivität der BST/PMMA- Schichten mit unterschiedlichen Partikelgrößen und Zusammensetzungen bei $f = 1 \text{ kHz}$ und $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

A 2.3 Mathematische Betrachtung der Teilchen in BST/PMMA-Tinten

Der Zusammenhang zwischen Trocknungsverhalten und Tintenzusammensetzung der untersuchten BST/PMMA-Tinten Ax, Bx und Cx soll anhand theoretischer Überlegungen verdeutlicht werden. Hierbei spielen speziell das Verhältnis von BST zu PMMA und die Konzentration von PMMA in der Tinte die Hauptrolle.

Die Struktur und Eigenschaften von Polymeren werden vorzugsweise durch Kettenmodelle, wie in Abbildung A 28 a) gezeigt, beschrieben. Die einfachste Form einer langgestreckten Kette ergibt sich für den Fall, dass alle Einheiten in trans-Konformation verknüpft sind. Die Länge einer einzelnen C-C (sp^3-sp^3) Bindung beträgt $0,154 \text{ nm}$.^[158] Durch den Bindungswinkel von $109,47^\circ$ besitzt eine Polyethylen-Wiederholungseinheit (CH_2-CH_2) eine Länge von ca. $l_{\text{WH}} = 0,25 \text{ nm}$.^[202] Diese kann vereinfacht auch für das in der Arbeit verwendete PMMA angenommen werden. Für die Konturlänge l_{Kontur} der gestreckten Kette ergibt sich somit:^[202]

$$l_{\text{Kontur}} = n l_{\text{WH}} \quad (\text{A6.1})$$

Für PMMA mit einem Molekulargewicht von $M_w = 15.000 \text{ g/mol}$, das aus ~ 150 Monomereinheiten aufgebaut ist, ergibt sich somit eine Konturlänge von $l_{\text{Kontur}} = 37,5 \text{ nm}$. Die Annahme einer gestreckten Kette ist jedoch stark vereinfacht und wird für eine realistischere Betrachtung durch statistische Modelle wie den *Random-Walk* ersetzt. Bei der zufälligen Anordnung der einzelnen Kettenglieder wird als Maß für die Länge beispielsweise der Kettenendenabstand R verwendet.

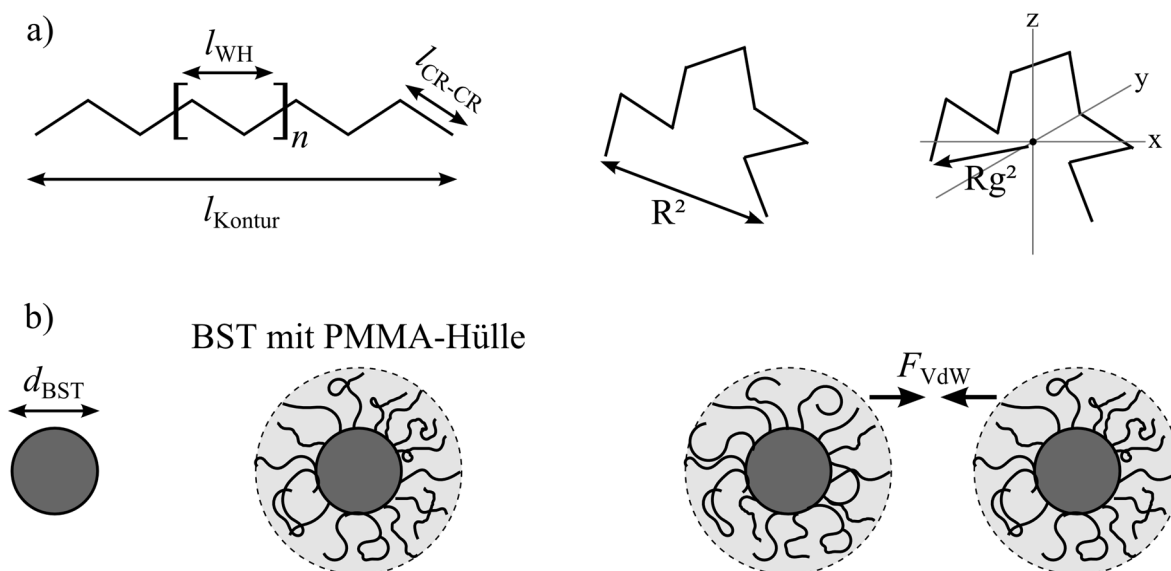


Abbildung A 28: Schematische Darstellung unterschiedlicher Zustände einer Polymerkette in Lösung mit Längenbeschreibung (a), einer einzelnen BST-Kugel und der Annahme einer Bedeckung der BST-Oberfläche mit Polymerketten (b).

Der Kettenendenabstand wird für die Polymerkette im dreidimensionalen Raum aufgrund der Herleitung in der Regel als Quadrat geschrieben. Mit der Anzahl n an Kettengliedern gilt für das gelöste Integral der mittlere Kettenendenabstandsquadrat R^2 :^[202]

$$\langle R^2 \rangle = nl_{WH}^2 \quad (A6.2)$$

Im Falle des eingesetzten PMMA ergibt sich somit ein Kettenendenabstand von $R = 3,1$ nm. Die wichtigste Größe zur Beschreibung der Größe einer Polymerkette ist jedoch der Trägheitsradius. Das Makromolekül besteht aus Massenpunkten (Atomkernen) die um den Schwerpunkt des Systems kreisen. Für den Fall, dass alle Bindungen die gleiche Bindungslänge besitzen und alle Bindungs- und Rotationswinkel erlaubt sind, gilt für den gemittelten quadratischen Trägheitsradius Rg^2 folgender Zusammenhang

$$\langle Rg^2 \rangle = \frac{1}{6}R^2 = \frac{1}{6}nl_{WH}^2 \quad (A6.3)$$

Für das verwendete PMMA kann demnach ein Trägheitsradius von $Rg \approx 1,25$ nm angenommen werden. Eine dreidimensionale Kugel, bestehend aus einer einzelnen PMMA-Kette, hat somit unter der Verwendung von Rg und Gleichung A6.4 eine Querschnittsfläche von $A_{PMMA-Kugel} = 4,9$ nm².

$$A_{Kugel, QS} = \pi r^2 \quad (A6.4)$$

Die eingesetzte BST-Dispersion D1 besitzt eine monomodale, enge Partikelgrößenverteilung im Bereich 40–130 nm, mit einem d_{50} -Wert von 67 nm. Daraus ergibt sich nach Gleichung A6.5 ein durchschnittliches Kugelvolumen von $V_{BST-Kugel} = 1,575 \cdot 10^{-17}$ cm³.

$$V_{BST-Kugel} = \frac{1}{6}\pi d^3 \quad (A6.5)$$

Anhand der Tintenzusammensetzung aus Tabelle 3.3 lässt sich nun die jeweilige Anzahl an BST-Kugeln in einem gedruckten Tropfen mit dem Durchmesser $d_{Tropfen} = 80$ μm der jeweiligen Tinten berechnen. Daneben kann die Anzahl an vorhandenen PMMA-Molekülen eines Tintentropfens berechnet werden. Die Stoffmenge n wird mit Gleichung A6.6 bestimmt.

$$n_{PMMA} = \frac{m}{M} = \frac{V\rho}{M} \quad (A6.6)$$

Aus der Stoffmenge wird mit der Avogadro-Konstanten anschließend die Teilchenanzahl berechnet. Dies führt zu einem Verhältnis der PMMA-Moleküle pro BST-Partikel von 3761 für A, 7523 für B und 15049 für C.

Weiter kann die BST-Kugel Oberfläche mit $A = \pi d^2$ berechnet werden. Hiermit kann nun eine Abschätzung erfolgen, wie viele PMMA-Moleküle in Knäuel-Form, mit einer Querschnittsfläche von $4,9 \text{ nm}^2$, bei einer einfachen, dichten Anlagerung auf die BST-Oberfläche eines Partikels passen würden. Hiernach könnten ca. 2880 PMMA-Knäuel auf ein BST-Partikel angelagert werden. Dies entspricht zwar einer starken Vereinfachung der realen Dispersion, unter Vernachlässigung des vorhandenen Dispergators. Es erlaubt jedoch eine Einschätzung des der verschiedenen Tintenzusammensetzungen und deren BST bzw. PMMA-Anteils. So verfügen die A-Tinten nicht nur über weniger PMMA, sondern vor allem auch über äußerst wenig freie PMMA-Ketten im Lösemittel. Diese sind bei den C-Tinten am zahlreichsten, weshalb sich hier wesentlich leichter Netzwerke bilden können und die BST-Partikel in ihrer Mobilität eingeschränkt werden. Zusätzlich beeinflussen dann der Feststoffgehalt sowie der BUT-Anteil in der Ausgangstinte die relevante Konzentration an freien PMMA-Ketten während der Trocknung.

Die Netzwerkbildung zwischen den mit PMMA belegten BST-Partikeln durch freie PMMA-Ketten ist schematisch in Abbildung A 29 dargestellt. Da BDG für PMMA ein schlechtes Lösemittel ist, wird zudem davon ausgegangen, dass sich die freien PMMA-Moleküle zu größeren „Knäueln“ zusammenlagern, was die Anzahl an freien Ketten weiter reduziert.

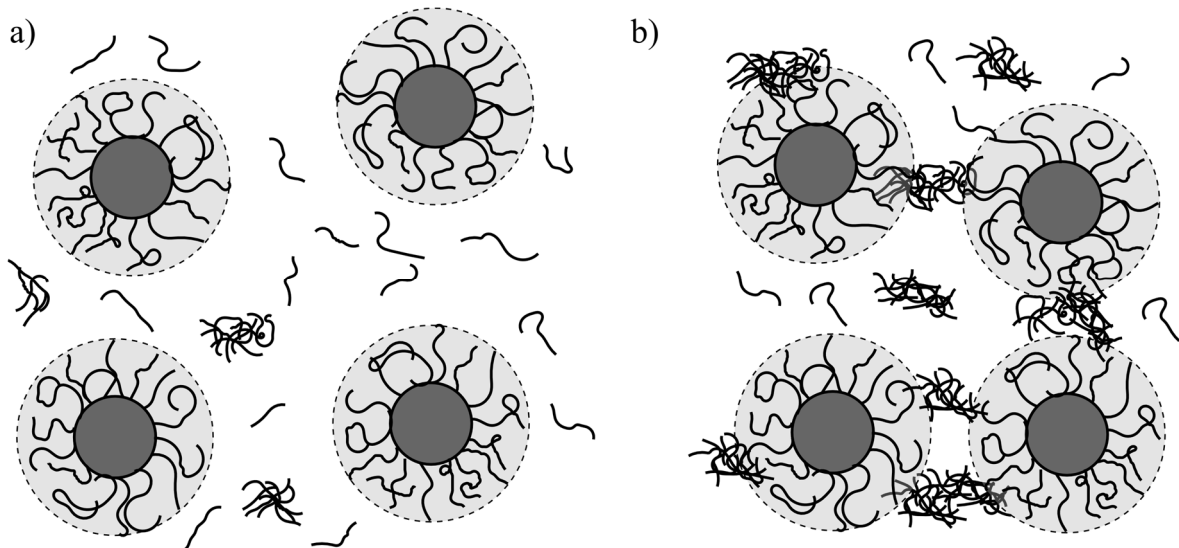


Abbildung A 29: Schematische Darstellung der BST-Partikel und der PMMA-Ketten beim Druckprozess und während des Trocknungsprozess im Restlösemittel BDG unter „Netzwerkbildung“ durch hydrophobe Wechselwirkungen.

A 2.4 Berechnung der Linienbreite

Durch die Verwendung einer geometrischen Beschreibung können die erhaltene Linienbreite d_L bei einem bestimmten Tropfenabstand p und der maximale Tropfenabstand p_{\max} für eine parallele Linie mit minimaler Breite berechnet werden. Die Berechnungen basieren auf der Annahme, dass die Kontaktlinie zwischen dem Substrat und der Suspension festgehalten wird und wurden in der Literatur mit experimentellen Ergebnissen abgeglichen.^[166,167,190]

In Abbildung A 30 ist die Kontur einer Linie schematisch dargestellt. Die Linie wird als Körper mit einer Kreissegment Schnittfläche betrachtet. Des Weiteren werden die Gravitation sowie die Substratraugigkeit vernachlässigt. Für die Fläche A_L des Kreissegments gilt:

$$A_L = \frac{d_L^2}{4} \left(\frac{\theta}{\sin^2 \theta} - \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \right) \quad (\text{A6.7})$$

Unter der Annahme des Volumenerhalts während der Spreitung gilt für das Volumen der Linie $V_L = A_L l$ und für eine Linie bestehend aus Einzeltropfen mit dem Abstand p zusätzlich $V_L = A_L l / p$. Gleichsetzen für zu:

$$\frac{\pi d_0^3}{6p} = \frac{d_L^2}{4} \left(\frac{\theta}{\sin^2 \theta} - \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \right) \quad (\text{A6.8})$$

Die Linienbreite d_L kann mit dem Durchmesser des fliegenden Tropfen d_0 wie folgt berechnet werden:

$$d_L = d_0 \sqrt{\frac{2\pi d_0}{3p \left(\frac{\theta}{\sin^2 \theta} - \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \right)}} \quad (\text{A6.9})$$

Die minimal erzielbare Linienbreite entspricht dem Durchmesser d_T eines Einzeltropfens (vgl. Gl. (4.2)), so dass mit $\beta = d_T / d_0$ für $d_{L,\min} = d_T = \beta d_0$ gilt. Für den Druck einer Linie mit parallelen Kanten und minimaler Breite folgt für den maximalen Tropfenabstand p_{\max} :

$$p_{\max} = \frac{2\pi d_0}{3\beta^2 \left(\frac{\theta}{\sin^2 \theta} - \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \right)} \quad (\text{A6.10})$$

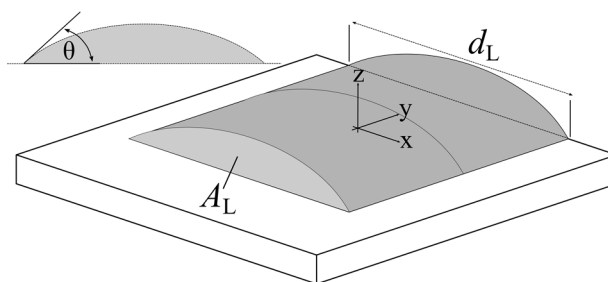


Abbildung A 30: Schematische Darstellung der Linienkontur.

Die berechneten und experimentell ermittelten Werte für die Linienbreite der Tinte B4 in Abhängigkeit des Tropfenabstands und mit einem Kontaktwinkel nach der Spreitung von 17° (siehe Abbildung A 32) sind in Abbildung A 31 gezeigt.

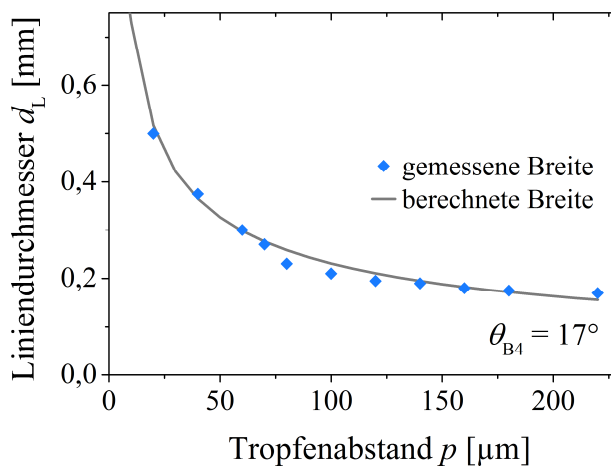


Abbildung A 31: Gemessene Breite der mit Tinte B4 gedruckten Linien und Vergleich zur berechneten Breite.

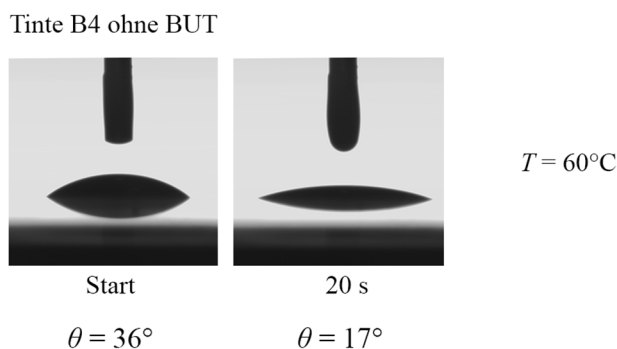


Abbildung A 32: Auswertung der Kontaktwinkelmessung von Tinte B4 ohne BUT auf PET bei $T = 60^\circ\text{C}$

A 2.5 Berechnung der Tropfenanzahl pro Kondensatorfläche

Bei Verwendung eines Druckkopfs mit $d_{\text{Düse}} = 100 \mu\text{m}$ ergeben sich in Abhängigkeit des Tropfenabstands p , mit $p = p_x = p_y$ und mit einem Tropfendurchmesser im Flug von $d_{\text{Tropfen,Flug}} = 80 \mu\text{m}$ die in Tabelle A.7 dargestellte Gesamttröpfenanzahl N_{Tropfen} für eine 25 mm^2 große Fläche und das gedruckte Tintenvolumen V_{Ges} .

Tabelle A.7: Zusammenhang des Tropfenabstands, der Tropfenanzahl und des gedruckten Volumens.

p	Tropfen/Linien	N_{Tropfen}	Menge [%]	$V_{\text{Tropfen}} [\mu\text{l}]$	$V_{\text{Ges}} [\mu\text{l}]$
60	83	6889	100		1,85
65	77	5929	86		1,59
70	71	5041	73		1,35
75	67	4489	65	$2,68 \cdot 10^{-4}$	1,20
80	63	3969	58		1,06
100	50	2500	36		0,67
2x80	63	7938	115		2,13

Reduzierung des verwendeten Düsendurchmessers

Mit den Annahme das $d_{\text{Tropfen,Flug}} = 0,8 \cdot d_{\text{Düse}}$ und $p = p_x = p_y = d_{\text{Tropfen,Flug}}$ kann das gedruckte Gesamtvolumen für kleinere Druckköpfe, auf den Erfahrungen dieser Arbeit, geschätzt werden. Dieses wird dann mit dem Wert für den Tropfenabstand $p = 80 \mu\text{m}$, der in der Arbeit zu den niedrigsten Schichtdicken im Bereich $4\text{--}5 \mu\text{m}$ führte, aus Tabelle A.7 verglichen. Die berechneten Werte sind in Tabelle A.8 dargestellt.

Tabelle A.8: Berechnung des gedruckten Gesamtvolumens für kleinere Druckköpfe.

$d_{\text{Düse}}$	p	Tropfen/Linien	N_{Tropfen}	$V_{\text{Tropfen}} [\mu\text{l}]$	$V_{\text{Ges}} [\mu\text{l}]$	Vergleich [†]
100	80	63	3967	$2,68 \cdot 10^{-4}$	1,06	100 %
70	56	89	7972	$9,19 \cdot 10^{-5}$	0,73	69 %
50	40	125	15625	$3,35 \cdot 10^{-5}$	0,52	49 %
30	24	208	43403	$8,18 \cdot 10^{-6}$	0,36	33 %

[†] Vergleich zu Wert für $p = 80 \mu\text{m}$ mit $d_{\text{Düse}} = 100 \mu\text{m}$ und $d_{\text{Tropfen,Flug}} = 80 \mu\text{m}$ als 100 % Basis.

Eigene Publikationen

Schriftliche Beiträge

- [S1] M. Mikolajek, A. Friederich, C. Kohler, M. Rosen, A. Rathjen, K. Krüger, J. R. Binder. „Direct Inkjet Printing of Dielectric Ceramic/Polymer Composite Thick Films“. *Advanced Engineering Materials* 17 (9), (2015), S. 1294–1301.
- [S2] M. Mikolajek, A. Friederich, W. Bauer, J. R. Binder. „Requirements to Ceramic Suspensions for Inkjet Printing“. *cfi ceramic forum international* 92 (2015), E25–E29.
- [S3] M. Mikolajek, A. Friederich, W. Bauer, J. R. Binder. „Funktioneller Tintenstrahl Druck keramischer Dickschichten: Druckprozess und Suspensionsanforderungen“. *Technische Keramische Werkstoffe* 148. Erg.-Lfg. (2015). Hrsg. von J. Kriegesmann.
- [S4] M. Mikolajek, J. R. Binder. „Tintenstrahl Druck dielektrischer Keramik/Polymer-Kompositdickschichten für flexible Anwendungen“. *Keramische Zeitschrift* 67 (05-06), (2015), S. 296–297.
- [S5] M. Mikolajek, J. R. Binder. „Inkjet Printing of High κ -Dielectric Ceramic/Polymer Composite Thick Films“. *Advanced Manufacturing, Electronics and Microsystems; TechConnect Briefs*, 4 (2016), S. 147–150.
- [S6] M. Mikolajek, M. Muth, P. Hohwieler, M. J. Hoffmann, J. R. Binder. „Control of the Surface Morphology of Ceramic/Polymer Composite Inks for Inkjet Printing“. *Advanced Engineering Materials* 20 (9), (2018).
- [S7] M. Mikolajek, N. Bohn, C. Kohler, M. J. Hoffmann, J. R. Binder. „Fabrication and Characterization of All Inkjet Printed Capacitors Based on Ceramic/Polymer Composite Dielectrics on Flexibles Substrates“. *Submitted*.
- [S8] C. Kohler, M. Nikfalazar, A. Heunisch, B. Schulz, M. Mikolajek, T. Rabe, R. Jakoby, J. R. Binder. „Implementation of Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃-ZnO-B₂O₃ based tunable microwave phase shifters in LTCC technology“ *Applied Ceramic Technology* (2017).
- [S9] M. Nikfalazar, A. Wiens, M. Mikolajek, A. Friederich, C. Kohler, M. Sohrabi, Y. Zheng, D. Kienemund, S. Melnyk, J. R. Binder, R. Jakoby. „Tunable Phase Shifter Based on Inkjet-Printed Ferroelectric MIM Varactors“ *Frequenz* 69 (1-2), (2015), S. 39–46.
- [S10] M. Nikfalazar, C. Kohler, A. Heunisch, A. Wiens, Y. Zheng, B. Schulz, M. Mikolajek, M. Sohrabi, T. Rabe, J. R. Binder, R. Jakoby. „LTCC Phase Shifters Based on Tunable Ferroelectric Composite Thick Films“. *Frequenz*, 69 (11-12), (2015), S. 451–455.

- [S11] M. Nikfalazar, A. Mehmood, M. Sohrabi, M. Mikolajek, A. Wiens, H. Maune, C. Kohler, J. R. Binder, R. Jakoby. „Steerable Dielectric Resonator Phased Array Antenna Based on Inkjet-Printed Tunable Phase Shifter with BST Metal-Insulator-Metal Varactors”. *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters* 15, (2016), S. 877–890.
- [S12] M. Nikfalazar, A. Mehmood, M. Sohrabi, M. Mikolajek, A. Friederich, C. Kohler, A. Wiens, Y. Zheng, H. Maune, J. R. Binder, R. Jakoby. „Low Bias Voltage Tunable Phase Shifter Based on Inkjet Printed BST MIM Varactors for C/X-Band Phased Arrays“. *Proceedings of the European Microwave Conference* (2015).
- [S13] D. Kienemund, M. Nikfalazar, C. Kohler, A. Friederich, A. Wiens, H. Maune, M. Mikolajek, J. R. Binder, R. Jakoby. „Temperature Dependence of a Tunable Phase Shifter based on Inkjet Printing Technology“. *Proceedings of the German Microwave Conference* (2015).
- [S14] A. Rathjen, N. Grauert, M. Mikolajek, A. Friederich, J. R. Binder, K. Krüger. „Electrical Measurement of Ink Sedimentation“. *Proceedings of the Digital Fabrication and Digital Printing Conference* (2014).

Vorträge

- [V1] M. Mikolajek, A. Friederich, W. Bauer, J. R. Binder. „Anforderungen an keramische Suspensionen für den funktionalen Tintenstrahldruck“. *Symposium Verfahrenstechnik* (2014).
- [V2] M. Mikolajek, J. R. Binder. „Herstellung von Keramik/Polymer Komposit-Dickschichten mittels Tintenstrahldruck“. *Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde* (2015).
- [V3] M. Mikolajek, J. R. Binder. „Inkjet Printing of High κ -Dielectric Ceramic/Polymer Composite Thick Films“. *TechConnect World* (2016).

Poster

- [P1] M. Mikolajek, A. Friederich, M. Rosen, A. Rathjen, K. Krüger, J. R. Binder. „Inkjet Printing of Dielectric Ceramic/Polymer Composite Thick-Films for Flexible Applications“. *Printed Electronics Europe* (2014).
- [P2] M. Mikolajek, A. Friederich, A. Rathjen, K. Krüger, J. R. Binder. „Characterization of Inkjet Printed Polymer/Ceramic Composite Thick Films“. *Materials Science and Engineering* (2014).
- [P3] M. Mikolajek, A. Rathjen, K. Krüger, J. R. Binder. „Fabrication of Dielectric Ceramic/Polymer Thick Films via Inkjet Printing for Flexible Applications“. *Jahrestagung der Deutschen Keramischen Gesellschaft* (2015).

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Morten Mikolajek
Geburtsdatum	14. Januar 1987
Geburtsort	Leonberg

Bildungs- und Berufsweg

09/1997–06/2006	Gymnasium Rutesheim, Rutesheim Allgemeine Hochschulreife [Note: 2,4]
10/2007–03/2011	Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf Bachelor of Science Wirtschaftschemie [Note: 1,7]
04/2011–11/2013	Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf Master of Science Chemie [Note: 1,5]
11/2013–09/2017	Karlsruher Institut für Technologie, Eggenstein-Leopoldshafen Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Angewandte Materialien - Keramische Werkstoffe und Technologien (IAM-KWT) Thema der Promotion: <i>Tintenstrahl Druck organisch/anorganischer Komposite</i>