
Polymerisierbares Komposit-Tintensystem zur Herstellung dünner dielektrischer Schichten mittels Tintenstrahldruck

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

angenommene

DISSERTATION

von

M. Sc. Timo Reinheimer

Tag der mündlichen Prüfung: 22.09.2021

Referent: Prof. Dr. Michael J. Hoffmann

Korreferent: Prof. Dr. Helmut Ehrenberg

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die wörtlich und inhaltlich übernommenen Stellen als solche kenntlich gemacht und die Satzung des KIT zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis in der jeweils gültigen Fassung beachtet habe.

Karlsruhe, 18.10.2021

Timo Reinheimer

Vorwort

Als Erstes möchte ich mich recht herzlich bei Herrn Prof. Dr. Michael J. Hoffmann für die Übernahme des Referats und die Unterstützung und hilfreichen Tipps während meiner Arbeit bedanken. Mein Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. Helmut Ehrenberg für die Übernahme des Korreferats und Herrn Prof. Dr.-Ing. Xu Cheng für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfung.

Ein weiterer Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Förderung im Rahmen des Projektes „Aufbau organisch-anorganischer Komposit-Dickschichtkondensatoren mittels Inkjet-Druck“ (1636/1-3).

Morten danke ich für die hervorragende Vorarbeit und die intensive – wenn auch sehr kurze – Einarbeitung. Dies hat das Gelingen meiner Arbeit (fast) zum Selbstläufer gemacht.

Nun möchte ich mich beim gesamten Institut des IAM-ESS für die tolle Zusammenarbeit und den stets freundlichen Umgang bedanken. Insbesondere gilt mein Dank hierbei Joe, der meine Arbeit stets gefördert und durch zahlreiche Hilfestellungen vorangebracht hat. Auch möchte ich mich für das große entgegengebrachte Vertrauen und die Wertschätzung bedanken, wodurch ich sehr viele Freiräume hatte. Bei Margret möchte ich mich ebenfalls besonders bedanken, da sie auf jede meiner Fragen im Labor eine Antwort hatte und durch ihre besonders freundliche Art zu einem äußerst guten Arbeitsklima beigetragen hat. Marcus danke ich für die Unterstützung am Ionenätzer und Kevin für die REM-Aufnahmen sowie den täglichen Laborquatsch und den gelungenen Florida-Trip. Raheleh und Vanessa danke ich für die Durchführung der XPS-Messungen und Udo für die vielen Beschichtungen meiner Substrate. Bei Ulrike bedanke ich mich für die netten Bürogespräche, die Abwechslung in den Alltag gebracht haben. Allen weiteren KollegInnen danke ich ebenso nochmals für die Unterstützung.

Meinen Studenten Julia und Peter danke ich für die gute Laborarbeit und meiner Masterandin Viktoria für die Anfertigung ihrer sehr gelungenen Masterarbeit. Außerdem danke ich Herrn Holger Maune von der TU Darmstadt für die Bereitstellung der Geräte für die Leckstrommessungen.

Der Wohl größte Dank geht aber an meine Freunde und Familie, die mich während meines gesamten Studiums sowohl unterstützt als auch in schwierigen Zeiten stets aufgemuntert haben. Danke Lars für die unzähligen Küchengespräche, die zur Bewältigung vieler scheinbar unlösbarer Probleme geführt haben. Danke Vika, dass du jeden Tag einen Sonnenstrahl in mein Leben bringst und mich bei und zweitweise auch auf meiner Arbeit unterstützt hast. Durch dich war das Bewältigen der Prüfung deutlich einfacher.

Kurzfassung

Diese wissenschaftliche Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung von hochleistungsfähigen Kondensatoren, die mittels Tintenstrahldruck auf flexible Substrate aufgebracht werden können. Das primäre Ziel liegt hierbei in der Realisierung von Schichtdicken der dielektrischen Schicht von unter einem Mikrometer, unter Verwendung eines Keramik-Polymer-Tintensystems. Durch die Verwendung eines Komposits ist nach Aufbringen der dielektrischen Schicht kein Sintervorgang notwendig, was den Einsatz von polymeren Substraten erlaubt. Die größte Herausforderung liegt im Erreichen einer homogenen Struktur nach dem Trocknen der gedruckten Schicht. Während des Trocknungsprozesses treten bei Verwendung von partikulären Tintensystemen unerwünschte Trocknungseffekte auf, die zu einer stark unregelmäßigen Topographie führen. Der wichtigste Effekt ist hierbei der *coffee stain effect* (CSE), der eine Partikelbewegung zum Rand der gedruckten Struktur herbeiführt. Das hier entwickelte Tintensystem kann diesen Effekt gezielt unterdrücken und ermöglicht so den Druck dünner, homogener Schichten. Hierfür wurde ein polymerisierbares Tintensystem entwickelt, dass durch eine eintretende Vernetzungsreaktion und einen schnellen Viskositätsanstieg der eigentlichen Partikelbewegung, bedingt durch den CSE, entgegenwirkt. Die hergestellte Tinte besteht aus oberflächenmodifiziertem Barium-Strontium-Titanat, Polyethylenglykol-Diacrylat als polymeren Quervernetzer, einem thermischen Azo-Initiator und Butyldiglykol sowie Isopropanol als Lösemittel. Durch zahlreiche Oszillationsmessungen und die Analyse der Topographie gedruckter Tropfenstrukturen konnte eine erfolgreich stattfindende Polymerisation gezeigt werden. Die hierfür entscheidenden Parameter wurden analysiert und optimiert, mit unterstützenden Messungen per Röntgenphotoelektronenspektroskopie und Infrarotspektroskopie. Im nächsten Schritt wurde das entwickelte Verfahren zur Herstellung von vollständig gedruckten Kondensatoren verwendet. Hierbei konnten Schichtdicken der dielektrischen Schicht von 900 nm auf Silberelektroden und 700 nm auf Goldelektroden (aufgesputtert) erreicht werden. Mit einer Permittivität von circa 40 entspricht dies Kapazitäten von 424 bzw. 500 pF/mm². Im letzten Teil der Arbeit wurde außerdem noch die Möglichkeit eines mehrlagigen Drucks zum Erhöhen der Kapazität bei gleichbleibender Fläche demonstriert. Hierbei wurden drei dielektrische Schichten übereinander realisiert, die durch Silberelektroden separiert vorliegen. Mit einem entsprechenden Drucklayout konnte so eine Parallelschaltung generiert werden, die eine Kapazität von bis zu 855 pF/mm² mit sich bringt.

Abstract

This scientific work deals with the production of high-performance capacitors that can be applied to flexible substrates using inkjet printing. The primary goal is to achieve layer thicknesses of the dielectric layer of less than one micrometer using a ceramic-polymer ink system. By using a composite, no sintering process is necessary after the printing of the dielectric layer, which enables the use of polymeric substrates. The greatest challenge is to achieve a homogeneous structure after drying a printed layer. Whenever particulate ink systems are used, undesired drying effects can occur, which lead to a highly uneven topography. The most important effect is the coffee stain effect (CSE), which causes particles to move towards the edge of the printed structure. The developed ink system can suppress this effect in a targeted manner and thus enables the printing of thin, homogeneous layers. For that, a polymerizable ink system was developed that counteracts the actual particle movement caused by the CSE through a cross-linking reaction and a rapid increase in viscosity. The ink system consists of surface-modified barium strontium titanate, polyethylene glycol diacrylate as a polymeric crosslinking agent, a thermal azo initiator and butyl diglycol as well as isopropanol as solvents. Through numerous oscillation measurements and the analysis of the topography of printed drop structures, a successful polymerization could be proven. The crucial parameters for this were analyzed and optimized, with supporting measurements by X-ray photoelectron spectroscopy and infrared spectroscopy. In the next step, the developed process was used to manufacture fully printed capacitors. Layer thicknesses of the dielectric layer of 900 nm on silver electrodes and 700 nm on gold electrodes (sputtered) could be achieved. With a permittivity of around 40, this leads to capacitances of 424 or 500 pF/mm². In the last part of the thesis, the possibility of multilayer printing to increase the capacitance with the same area was demonstrated. Here, three dielectric layers were created one above the other, separated by silver electrodes. With a suitable print layout, it was possible to generate a parallel-connection with a capacitance of up to 855 pF/mm².

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	1
2.	Stand der Technik.....	4
2.1	Tintenstrahldruck	4
2.1.1	DoD-Tintenstrahldruck	4
2.1.2	Tintenanforderungen und Trocknungsverhalten.....	6
2.2	Kondensatoren	9
2.2.1	Kapazität	9
2.2.2	Lade- und Entladeverhalten	10
2.2.3	Verhalten im Wechselstromkreis.....	11
2.2.4	Leckstromverhalten und Durchschlagfestigkeit	12
2.2.5	Reihen- und Parallelschaltung	12
2.3	Dielektrische Komposite.....	13
2.4	Gedruckte Kondensatoren.....	15
2.5	Oberflächenmodifizierte Keramikpartikel	18
2.6	Radikalische Polymerisation.....	20
2.6.1	Initiierung.....	21
2.6.2	Kettenwachstum.....	22
2.6.3	Transferreaktionen	22
2.6.4	Kettenabbruch.....	24
2.6.5	Geschwindigkeit der Gesamtreaktion	24
2.6.6	Copolymerisation.....	25
3.	Experimentalteil.....	27
3.1	Herstellung von nanoskaligem BST	27
3.1.1	Sol-Gel-Synthese	27
3.1.2	Sprühtrocknung und Kalzinierung.....	27
3.1.3	Mahlprozess	28
3.2	Oberflächenmodifizierung von BST.....	28
3.2.1	Oxidation mit Wasserstoffperoxid.....	29
3.2.2	Silanisierung mit 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat (TMSPMA)	29
3.3	Tintenherstellung	29
3.3.1	Keramische Dispersion	29
3.3.2	Polymerlösungen	30
3.3.3	Komposittinten.....	30
3.4	DoD-Tintenstrahldruck	31
3.4.1	Silbertinte.....	31
3.4.2	Komposittinten.....	32
3.4.3	Kondensatoraufbau	32

3.5	Elektrodenanfertigung per Sputtern	32
3.5.1	Gold	32
3.5.2	Indiumzinnoxid (ITO).....	33
3.6	Charakterisierungsmethoden.....	33
3.6.1	Pulver und Dispersionen	33
3.6.2	Gedruckte Schichten und Kondensatoren.....	35
4.	Tintenentwicklung	37
4.1	Synthese oberflächenmodifizierter Keramikpartikel	37
4.2	Druckfähige Tinte	42
4.3	Polymerisationsverhalten	43
4.3.1	Generelle Polymerisierbarkeit	43
4.3.2	Spektroskopische Untersuchung.....	48
4.3.3	Einfluss der Temperatur.....	52
4.3.4	Einfluss des Quervernetzers.....	54
4.3.5	Einfluss des Initiators.....	58
5.	Einlagige Kondensatoren	61
5.1	Validierung der Permittivität	61
5.2	Vollständig gedruckte Kondensatoren	63
5.3	Variation der Kompositzusammensetzung	65
5.4	Variation der unteren Elektrode	70
6.	Mehrlagige Kondensatoren.....	79
6.1	Aufbau.....	79
6.2	Dielektrische Eigenschaften.....	82
7.	Zusammenfassung und Ausblick.....	88
	Literaturverzeichnis.....	93
	Abbildungsverzeichnis	105
	Tabellenverzeichnis	112
	Anhang	114
	Eigene Publikationen	131

1. Einleitung

Modernste elektronische Komponenten entspringen zunehmend dem Bereich der gedruckten Elektronik, dessen Markt in den kommenden Jahren ein enormes Potential vorausgesagt wird. Die dahinterliegenden Verfahren sind nicht nur kostengünstig, sondern zeichnen sich auch durch eine geringe Komplexität aus.^[1] Schon 2019 belief sich der Umsatz im Bereich der gedruckten, flexiblen Elektronik auf 37,1 Mrd. US-\$, wobei der Großteil auf Displays zurückzuführen ist. Weitere wichtige Bereiche sind Sensoren, *Radio Frequency Identification tags* (RFID-Chips), Batterien und E-Textilien, die gerade noch am Beginn der Entwicklung stehen und ein enormes Steigerungspotential aufweisen. In den nächsten zehn Jahren wird beispielsweise allein für faltbare OLED-Displays ein Marktwachstum von 2 auf 20 Mrd. US-\$ erwartet und völlig neue Märkte werden eröffnet, wie etwa für *Energy Independent Electric Vehicles*.^[2] Hiermit bezeichnet man Land-, Luft-, und Wasserfahrzeuge, die die benötigte Energie selbst erzeugen können, beispielsweise mit aufgedruckten Photovoltaikanlagen. Der Markt wird hier für 2029 auf 3,8 Mrd. US-\$ geschätzt.^[3,4]

Integraler Bestandteil einer Vielzahl elektronischer Bauteile sind Kondensatoren, welche die wichtigste Komponente zur Energiespeicherung in der elektronischen Schaltungstechnik darstellen.^[5] Ein logischer Schritt ist deshalb auch die Entwicklung vollständig gedruckter, flexibler Kondensatoren. Zurzeit werden die dielektrischen Schichten der Kondensatoren hauptsächlich aus polymeren Materialien^[6,7] hergestellt, wodurch deren Kapazitäten eher gering sind. Um hochleistungsfähige Bauteile zu entwickeln, ist eine Maximierung der Kapazität bei vollständiger Flexibilität notwendig. Dies kann zum einen durch den kombinierten Einsatz von Keramiken und Polymeren für die dielektrische Schicht erreicht werden, da Keramiken eine vielfach höhere Dielektrizitätskonstante besitzen und so zur Erhöhung der Kapazität beitragen. Zum anderen ist die Herstellung extrem dünner Schichten vorteilig, da auch durch einen geringeren Abstand der Elektroden die Kapazität eines Kondensators erhöht wird. Um diese Ziele zu erreichen, hat sich der Tintenstrahldruck als additives Fertigungsverfahren als besonders geeignet herausgestellt.^[7,8] Der Einsatz von partikulären Tinten ist bei geeigneter Tintenentwicklung möglich und die Anforderungen für eine generelle Druckbarkeit der Tinte lassen eine hohe Verdünnung zu, die in Verbindung mit dem Druckprozess die Herstellung extrem dünner Schichten erlaubt. Eine Herausforderung stellen auftretende Trocknungseffekte dar, allen voran der *coffee stain effect* (CSE).^[9] Dieser lässt sich jedoch durch ein geschickt gewähltes Materialsystem unterdrücken.

Die Ziele dieser Arbeit wurden anhand der Vorarbeit von Mikolajek^[10] definiert und streben eine deutliche Steigerung der Leistungsfähigkeit von gedruckten Kondensatoren an. Sowohl die Materialentwicklung, die Tintenherstellung, das Trocknungsverhalten als auch der Druckprozess werden analysiert und infolgedessen der vollständige Prozess bis hin zum fertigen Kondensator durchleuchtet.

Der erste und wichtigste Teil stellt die Materialentwicklung dar. Das häufig verwendete Keramikmaterial Barium-Strontium-Titanat (BST) soll durch Modifizierung der Oberfläche in ein polymerisationsfähiges Pulver überführt werden, das sich in der späteren Tinte in ein organisches Polymer Netzwerk einbauen lässt. Die stattfindende Vernetzungsreaktion in der späteren Tinte kann durch einen rapiden Viskositätsanstieg den CSE verhindern und so zu homogenen Topographien der gedruckten Schichten verhelfen. Zur Herstellung dünner Schichten ist die Unterdrückung des CSE entscheidend, um die Bildung von Fehlstellen zu vermeiden, die zu Kurzschlüssen im fertigen Bauteil führen können. Um eine polymerisierbare Tinte zu erhalten, muss mit dem oberflächenmodifizierten Pulver eine entsprechende Tinte formuliert und das Vernetzungsverhalten analysiert werden. Das Pulver wird hierzu in einem Lösemittel dispergiert und dann mit einer polymeren Lösung, die einen organischen Quervernetzer enthält, gemischt. Unter einem Quervernetzer versteht man hierbei ein Molekül, das mindestens zwei reaktive Gruppen besitzt, die in diesem Fall an einer Polymerisationsreaktion teilnehmen können. Mit Hilfe eines Initiators kann die Reaktion gestartet werden, sodass die Keramikpartikel im Polymer Netzwerk integriert werden. Für die Untersuchungen werden aufgrund der guten Verfügbarkeit und erster positiver Ergebnisse im Entwicklungsprozess verschiedene Polyethylenglykol-Diacrylate (PEG-DA) als Quervernetzer verwendet. Zur Bewertung der Tinten werden die 3D-Topographien gedruckter Schichten herangezogen und zusätzlich der Vernetzungsgrad und die Polymerisationsgeschwindigkeit anhand von Oszillationsmessungen am Rheometer bewertet.

Mit dem besten Tintensystem sollen im zweiten Teil nun Kondensatoren mit Schichtdicken des Dielektrikums von unter einem Mikrometer realisiert werden. Hierbei kommen auch verschiedene Materialien als untere bzw. obere Elektrode zum Einsatz, was sich auf die Leistungsfähigkeit auswirken kann. Druckfähige Tinten werden hierbei für Silber und *Carbon Nanotubes* (CNT) verwendet, während Gold und Indiumzinnoxid (ITO) über ein Sputterverfahren aufgebracht werden können. Des Weiteren wird das gewählte Kompositsystem hinsichtlich eines geeigneten Verhältnisses von Keramik zu Polymer untersucht. Die Leistungsfähigkeit der Kondensatoren wird über zahlreiche dielektrische Messungen bewertet und versucht, diese hinsichtlich der Kapazität und des Verlustfaktors zu

optimieren. Zusätzlich wird auch das Leckstromverhalten inklusive der Durchschlagfestigkeit untersucht.

Der dritte Teil stellt den Abschluss dieser Arbeit dar und demonstriert die Möglichkeit, Mehrlagenkondensatoren zu drucken. Durch ein geeignetes Drucklayout wird eine Parallelschaltung von mehreren dielektrischen Schichten konstruiert, wodurch sich die Kapazitäten der einzelnen Schichten addieren und somit eine Erhöhung der Kapazität bei gleichbleibender effektiver Kondensatorfläche erreicht wird.

2. Stand der Technik

2.1 Tintenstrahldruck

Der maskenlose Tintenstrahldruck zählt zu den additiven 3D-Druckverfahren, auch wenn hierüber nur selten große, dreidimensionale Gegenstände hergestellt werden. Die gedruckten Komponenten werden aber Schicht für Schicht – sprich additiv – hergestellt, sodass sich jede Dimension einzeln kontrollieren lässt. Gegenüber anderen Druckverfahren zeichnet sich der Tintenstrahldruck vor allem durch seine äußerst hohe Materialflexibilität aus, verbunden mit einer optimalen Ressourcenausnutzung. Das Verfahren lässt sich im industriellen Maßstab verwenden und es können komplexe Tintensysteme eingesetzt werden, weshalb es schon lange als gut integrierbares Drucksystem bei der Herstellung elektronischer Komponenten verwendet wird. Die zugrundeliegende Drucktechnik für den Tintenstrahldruck ist simpel, stellt aber einige Ansprüche an die rheologischen Eigenschaften der Tinten und deren Trocknungsverhalten. Viele Drucker verwenden ein piezoelektrisches *Drop-on-Demand* (DoD) System, welches im Weiteren erläutert wird, um hieraus die Tintenanforderungen abzuleiten.^[11,12]

2.1.1 DoD-Tintenstrahldruck

Die Ausbildung eines Tropfens mit einem piezoelektrischen DoD-Tintenstrahldrucker lässt sich über das Anlegen eines elektrischen Impulses steuern.^[13] Die Tinte befindet sich hierfür in einer Kapillare, die verschiedene Durchmesser haben kann, welcher sich für den Druck mit partikulären Tinten meist in einem Bereich von 10–100 µm befindet. Um ein kontinuierliches Herauslaufen der Tinte aus der Druckdüse zu verhindern, muss ein leichter Unterdruck von circa 10 mbar an das Tintenreservoir angelegt werden (**Abbildung 2-1**). Dies kann mit der hiermit verbundenen Pumpe realisiert werden, über die außerdem auch Druck aufgebaut werden kann, um die Kapillare zu Beginn mit Tinte zu befüllen. Der Piezoaktor dehnt sich beim Anlegen einer Spannung aus, wodurch ein einzelner Tropfen der in der Kapillare befindlichen Tinte durch die entstehende Druckwelle herausgedrückt wird. Der Impuls kann über eine Software gesteuert und beeinflusst werden, unter Vorgabe der Spannung, der Impulsdauer und der Frequenz. Im gewissen Rahmen können so Tinten mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften verwendet werden, bei dennoch stabiler Tropfenbildung.^[14] Der Tropfen kann mittels Hochgeschwindigkeitskamera kontrolliert werden, um die bestmöglichen Impulseinstellungen für eine Tinte zu finden. Die notwendigen Anforderungen an die Tinten werden im nachfolgenden Kapitel dargelegt.

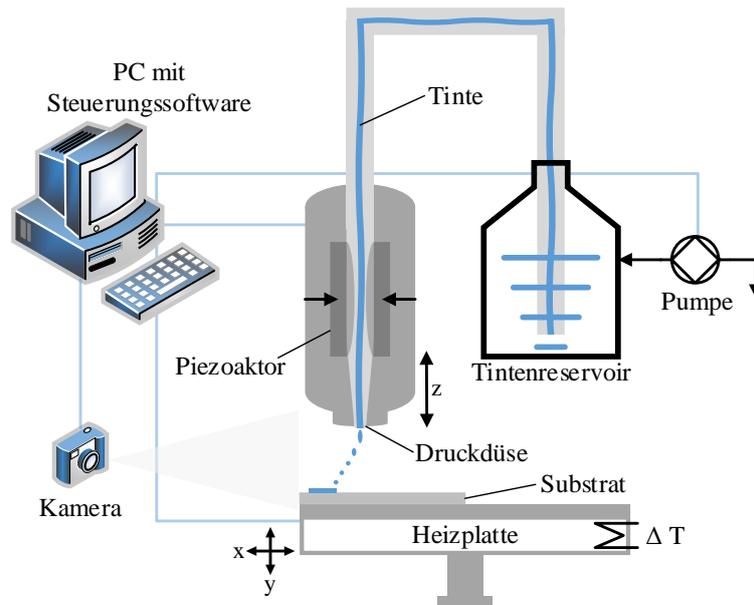


Abbildung 2-1. Übersichtsbild eines DoD-Tintenstrahl-drucksystems, bestehend aus einem Druckkopf, einem Tintenreservoir, einem PC mit angeschlossener Kamera und einer beheizbaren Platte zur Platzierung des zu bedruckenden Substrats.

Eine Aufnahme der Tropfenbildung einer Tinte mit einer entsprechenden Kamera ist in **Abbildung 2-2** gezeigt, wobei mit *Zeit* hier die Zeit nach Auslösen des Piezoimpulses gemeint ist. Generell lässt sich die Tropfenbildung in fünf Teilschritte eingrenzen.^[14] Zunächst wird durch Ausdehnen des Piezoaktors Tinte aus der Düse herausgedrückt, welche sich dann ähnlich einem langgezogenen Tropfen dehnt, jedoch ohne sich dabei von der Düse abzulösen.

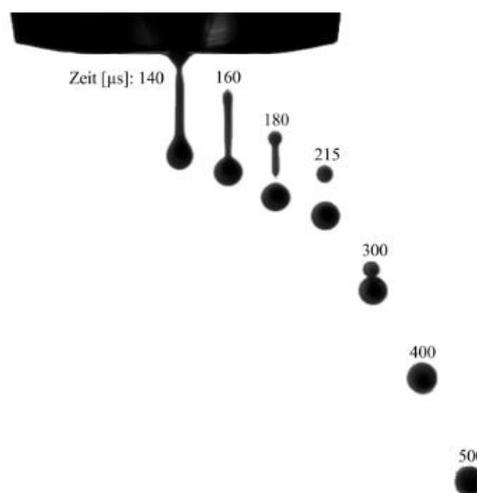


Abbildung 2-2. Tropfenbildung einer Tinte an der Druckdüse eines Tintenstrahl-druckers, aufgenommen mit einer Hochgeschwindigkeitskamera zum angegebenen Zeitpunkt, nach Auslösen des Piezoimpulses.

Nun verengt sich die langgezogene Flüssigkeitssäule nahe der Düse und löst sich im Weiteren vollständig ab. Nach dem Ablösen findet eine sprunghafte Annäherung des abgelösten Flüssigkeitsfadens hin zum vorderen Ende der Flüssigkeitssäule statt, getrieben durch die damit verbundene Reduktion der Oberflächenenergie. Im Zuge dieser rapiden Annäherung bilden sich nun zwei Tropfen aus, wobei dem großen Haupttropfen ein deutlich kleinerer Tropfen hinterherfliegt, den man als Satellitentropfen bezeichnet. Im letzten Schritt verbindet sich der Satellitentropfen nun wieder mit dem Haupttropfen, wobei die hierdurch entstehende überschüssige Oberflächenenergie in kinetische Oszillationsenergie umgewandelt wird. Diese wird durch den viskosen Flüssigkeitstropfen wieder abgebaut, sodass am Ende ein stabiler Tropfen vorliegt. Jeder einzeln generierte Tropfen wird auf dem gewünschten Substrat exakt platziert, welches sich auf einer beheizbaren Platte befindet. Der Druckkopf kann nur in z-Richtung justiert werden, während die Platte mit dem Substrat in x- und y-Richtung bewegt wird, um so das über die Software hinterlegte Drucklayout zu erstellen. Eine homogene Fläche entsteht durch das Zusammenlaufen der einzelnen Tropfen und einer anschließenden Trocknung durch Verdampfen des Lösemittels. Über den gewählten Tropfenabstand kann die Dicke der gedruckten Schicht beeinflusst werden, wobei jede Tinte einen unterschiedlichen maximalen Tropfenabstand besitzt. Über diesen Abstand hinaus entsteht keine zusammenhängende Fläche mehr und es werden nur Einzeltropfen platziert.^[15]

2.1.2 Tintenanforderungen und Trocknungsverhalten

Das Ziel beim Bedrucken eines Substrates ist es, nach dem Trocknungsprozess eine fehlerfreie und homogene Oberfläche der gedruckten Struktur zu erhalten. Vor allem beim Einsatz von partikulären Tinten ist dies nicht immer einfach, da unerwünschte Trocknungseffekte auftreten können. Um dies zu verhindern, müssen sowohl die Druckparameter als auch die rheologischen Eigenschaften der Tinte genauestens eingestellt werden. Für partikuläre Tinten sind außerdem die Partikelgröße und die Stabilität der Tinte von großer Bedeutung. Im Folgenden werden daher die wichtigsten Punkte zur Partikelgröße und Tintenstabilität, den fluidmechanischen Eigenschaften und dem Trocknungsverhalten herausgearbeitet.

Partikelgröße und Tintenstabilität

Um ein Verstopfen der Druckdüse zu verhindern, sollten die verwendeten Partikel in einer Tinte mindestens zwanzigmal kleiner sein als der verwendete Düsendurchmesser.^[16] Die Wahl einer geeigneten Mühle zum Zerkleinern der Partikel ist daher entscheidend. Zum Herstellen einer Nanodispersion können Planeten-Kugelmühlen oder Rührwerkskugelmühlen unter Verwendung geeigneter Mahlkugeln und einem organischen Dispersionsmittel verwendet

werden. Die Kontrolle der erreichten Partikelgröße kann beispielsweise über Laserbeugung, ein Rasterelektronenmikroskop oder auch über Röntgenzentrifugation^[17] erfolgen. Wichtig ist außerdem die Verwendung eines geeigneten Dispergators,^[18] der verhindert, dass die fein verteilten Partikel während der Lagerung sedimentieren^[19] oder agglomerieren.^[20]

Fluidmechanische Eigenschaften

Die entscheidenden physikalischen Größen, die zur Gewährleistung einer stabilen Tropfenbildung eingestellt werden müssen, sind die Viskosität, die Dichte und die Oberflächenspannung. Über diese Größen lassen sich dimensionslose Kennzahlen bestimmen, die aus der Strömungsmechanik bekannt sind und entsprechend die Eigenschaften einer Strömung beschreiben können. Die zwei wichtigsten Kennzahlen sind die Reynolds-Zahl Re , die den Übergang einer laminaren zur turbulenten Strömung beschreibt, sowie die Weber-Zahl We , die wiederum ein Maß für die Tropfenverformung ist.^[21] Um im gut kontrollierbaren laminaren Bereich zu liegen werden Werte von $1 < Re < 2000$ angestrebt. Mit der Weber-Zahl lässt sich mit Hilfe einer weiteren dimensionslosen Kennzahl, der Euler-Zahl Eu , der erzielte Tropfendurchmesser ausrechnen.

Um die Tropfenbildung beim Tintenstrahldruck zu beschreiben, wurde auf Basis der beiden eben vorgestellten Kennzahlen eine weitere dimensionslose Größe eingeführt. Die so genannte Ohnesorge-Zahl^[22] setzt We und Re ins Verhältnis, sodass sich der folgende Zusammenhang ergibt:

$$Oh = \frac{\sqrt{We}}{Re} = \frac{\sqrt{\frac{u^2 d \rho}{\sigma}}}{\frac{u d \rho}{\eta}} = \frac{\eta}{\sqrt{\sigma \rho d}} \quad (2.1)$$

η , ρ und σ sind die Viskosität, die Dichte und die Oberflächenspannung der Suspension, u ist die Strömungsgeschwindigkeit und d der Düsendurchmesser. Diese Kennzahl hat zum einen den Vorteil, dass die Tropfengeschwindigkeit nicht bekannt sein muss und zum anderen, dass sie einen genauen Bereich zwischen $0,1 < Oh < 1$ angibt, in dem eine stabile Tropfenbildung gewährleistet werden kann. Ist Oh kleiner als 0,1 bilden sich ausschließlich Satellitentropfen aus und ist Oh größer als 1 findet keine Tropfenablösung statt. Dieses relativ eng gesetzte Fenster erschwert die Tintenherstellung und schränkt die Wahl der Lösemittel deutlich ein, da viele Lösemittel zu niedrige Viskositäten und Oberflächenspannungen aufweisen. Die Zugabe solcher Lösemittel ist dann nur in sehr geringem Maße möglich.

Trocknungsverhalten

Ist eine stabile Tropfenbildung gewährleistet, muss der wohl kritischste Punkt beim Drucken einer Struktur untersucht werden. Dieser liegt im Trocknen der verwendeten Tinte, da durch unerwünschte Trocknungseffekte unebene Strukturen mit Rissen und/oder Löchern entstehen können, die eine sinnvolle Verwendung der Tinte verhindern. Je dünner eine gedruckte Schicht ist, desto kritischer sind die auftretenden Effekte, die sich oft nur schwer kontrollieren lassen. Bei der Trocknung durch Verdampfen des Lösemittels kann die Trocknungsdauer nur über die Temperatur beeinflusst werden, weshalb es entscheidend ist, die Tintenzusammensetzung von Anfang an bezüglich des Trocknungsverhaltens zu optimieren. Um eine geeignete Zusammensetzung zu finden, sollte zunächst der kritische Trocknungseffekt analysiert werden, welcher bei partikulären Tinten der CSE ist. Dieser tritt auf, wenn die Kontaktlinie zwischen Tinte und Substrat festgehalten wird, der Kontaktwinkel über null Grad beträgt und die Trocknung durch Verdampfen des Lösemittels erreicht wird.^[9] Ein schematischer Ablauf^[23] nach erfolgreichem Aufbringen der Tinte auf einem Substrat und stattfindender Trocknung ist in **Abbildung 2-3** gezeigt.

Die eben beschriebenen Bedingungen für das Auftreten des CSE sind beim Tintenstrahldruck keramischer Dispersionen grundsätzlich erfüllt, was eine Partikelwanderung zum äußeren Rand durch einen fortwährenden Lösemittelstrom zur Folge hat, sodass eine konkave Ringstruktur nach erfolgter Trocknung entsteht. Diese ungewünschte Struktur kann Risse und/oder Löcher aufweisen und soll daher möglichst vermieden werden. Hierzu existieren etliche Ansätze, die meist aber nur für bestimmte Tinten und Substrate einsetzbar sind. Hierzu gehören die Elektrobenetzung oder die Verwendung eines sehr glatten Substrates – was jeweils zu einer sich bewegenden Kontaktlinie führt –, der Zusatz eines hochmolekularen Polymers, die Verwendung speziell geformter Partikel oder die Ausnutzung des Marangoni Effekts, der einen dem Partikelstrom des CSE entgegengesetzten Strom erzeugt.^[24–31]

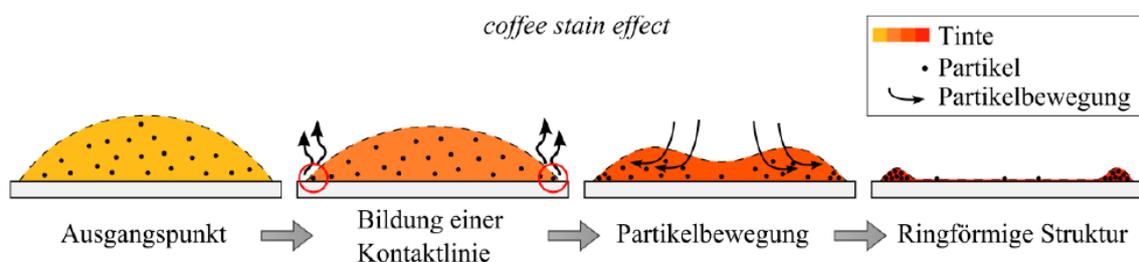


Abbildung 2-3. Schematischer Ablauf des CSE beim Trocknen einer partikulären Tinte durch Verdampfen des Lösemittels.^[23]

Ein weiterer origineller Ansatz ist das schnelle Erreichen eines Viskositätsanstiegs der Tinte während des Trocknens, der beispielsweise durch Verwendung von leichtflüchtigen Lösemitteln oder polymerartigen Bindern erreicht werden kann.^[17] Eine weitere denkbare Möglichkeit einen solchen Viskositätsanstieg zu erzielen, wäre die Verwendung speziell oberflächenmodifizierter Partikel in der Tinte. Entsprechende Modifikationsmöglichkeiten für Keramikpartikel werden in Kapitel 2.5 besprochen.

2.2 Kondensatoren

Kondensatoren sind passive elektronische Bauelemente, die im Allgemeinen dem Speichern von Energie dienen und hierbei zu den elektrischen Energiespeichern zählen. Andere Arten der Energiespeicherung sind beispielsweise:

- elektrochemische Speicher wie Batterien oder Superkondensatoren
- rein chemische Speicher wie Wasserstoff, der aus überschüssiger Solar- oder Windenergie per elektrolytischer Spaltung von Wasser gewonnen wird
- mechanische Speicher wie Pumpspeicher
- oder thermische Speicher wie die Verwendung von Erdwärme.^[32]

Die meisten der gerade genannten Energiespeicher dienen der längerfristigen Speicherung größerer Mengen an elektrischer Energie, die später wieder an anderer Stelle verwendet werden. Kondensatoren werden hingegen vornehmlich in der elektronischen Schaltungstechnik eingesetzt, da sie extrem schnelle Lade- und Entladezyklen besitzen und somit zur Glättung elektrischer Spannung, zum Sperren von Gleichspannung und zum Entstören elektrischer Anlagen eingesetzt werden können. Die wichtigsten Kenngrößen und Eigenschaften von Kondensatoren werden nachfolgend wiedergegeben.^[5,33]

2.2.1 Kapazität

Die einfachste Form eines Kondensators stellt ein Plattenkondensator dar, der aus zwei Elektroden, getrennt durch einen Isolator, besteht. Die beiden Elektroden dienen hierbei als Anschlüsse, sodass sich im Gleichstromkreis ein elektrisches Feld im Isolator ausbildet. Der Isolator wird auch als Dielektrikum bezeichnet und bestimmt neben dem Abstand d der Elektroden und der effektiven Fläche A des Kondensators, maßgeblich dessen Kapazität C . Jedes als Dielektrikum eingesetzte Material besitzt eine stoffabhängige relative Permittivität ϵ_r , die die Kapazität des Kondensators beeinflusst:

$$C = \varepsilon_0 * \varepsilon_r * \frac{A}{d} \quad (2.2)$$

Die Verwendung eines Materials mit hoher Permittivität ist demnach äußerst erstrebenswert, ebenso wie die Herstellung extrem dünner Schichten. Bei ε_0 handelt es sich um die elektrische Feldkonstante. Die angelegte Spannung U an einem Kondensator steht zudem in linearem Zusammenhang mit der gespeicherten Ladung Q :

$$Q = C * U \quad (2.3)$$

Wieviel Spannung an einen Kondensator angelegt werden kann, ist deshalb eine wichtige Fragestellung, die in Kapitel 2.2.4 behandelt wird.^[5,33]

2.2.2 Lade- und Entladeverhalten

Beim Anschluss eines Kondensators an eine Gleichspannung fließt ein exponentiell abnehmender Ladestrom. Nach nur wenigen Millisekunden ist der Kondensator so annähernd bis auf Höhe der Gleichspannungsquelle aufgeladen und besitzt fortan einen fast unendlich großen Widerstand, wodurch der Stromkreis unterbrochen ist. Die Ladezeit eines Kondensators wird hierbei über die Zeitkonstante τ angegeben und ist abhängig vom Widerstand und der Kapazität. Nach $5 \cdot \tau$ sind 99,3 % der Ladespannung erreicht, wobei der Kondensator auch nach unterbrochener Verbindung zur Spannungsquelle geladen bleibt. Erst durch Anschluss eines Verbrauchers fließt ein Entladestrom, der ebenfalls wieder nach $5 \cdot \tau$ zu 99,3% abgeschlossen ist. Die Speicherung der elektrischen Ladung beruht hierbei auf dem gegenpoligen Aufladen der Elektroden, durch einen Elektronenfluss vom Minuspol auf die eine Elektrode und einem Abfließen der Elektronen zum Pluspol von der anderen Elektrode. Zwischen den Elektroden entsteht so ein elektrisches Feld, dessen Feldstärke proportional zur aufgebauten Spannung ist. Das Dielektrikum zwischen den Elektroden kann polarisiert werden, was eine Ladungsverschiebung im Material erzeugt, die wiederum zu einem zusätzlichen Verschiebungsstrom führt. Je besser sich das Material polarisieren lässt, desto höher ist der Verschiebungsstrom und desto höher ist auch die Kapazität des Kondensators. Die Höhe der Polarisierbarkeit eines Materials drückt sich folglich in der im vorherigen Kapitel erwähnten relativen Permittivität aus. Die verschiedenen möglichen Polarisationsarten, je nach verwendetem Material, werden in Kapitel 2.3 erläutert.^[5,33]

2.2.3 Verhalten im Wechselstromkreis

Wird ein Wechselstrom an einen Kondensator angelegt, so ist der Kondensator leitend, da in jeder Periode ein Lade- und Entladeprozess des Kondensators stattfindet. Hierdurch fließt ein Wechselstrom zwischen den beiden Elektroden hin und her, der mit steigender Frequenz f und größerer Kapazität zunimmt.^[5,33] Bei der Charakterisierung eines Kondensators per Impedanzspektroskopie wird dessen kapazitiver Wechselstromwiderstand gemessen, den man auch kapazitive Impedanz nennt. Ein Widerstand R gibt im Allgemeinen die Fähigkeit eines Netzwerkelements an, das Fließen eines elektrischen Stroms I zu unterdrücken und ist über das Ohm'sche Gesetz definiert:

$$R = \frac{U}{I} \quad (2.4)$$

Dieses gilt jedoch nur für einen idealen Widerstand, bei dem Strom und Spannung in Phase sind. Wird ein idealer Widerstand durch einen idealen Kondensator ersetzt, so liegt eine Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung durch den Lade- und Entladevorgang vor. Bei einer sinusförmig angelegten Spannung am Kondensator eilt der Strom der Spannung dann um genau 90° voraus. Die Gesamtimpedanz $Z^*(t)$ ergibt sich aus dem Verhältnis zwischen Eingangsspannung $U(t)$ und gemessenem Ausgangsstrom $I(t)$ über die Zeit t :

$$Z^*(t) = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{U_A \sin(\omega t)}{I_A \sin(\omega t + \varphi)} = Z_A \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)} \quad (2.5)$$

Die Phase des Stroms ist außerdem um den Verschiebungswinkel φ zur Phase der Spannung verschoben. Über die Eulersche Formel kann die Impedanz transformiert und mit Hilfe komplexer Zahlen ausgedrückt werden:

$$\underline{Z} = \frac{U}{I} = Z_A(\cos \varphi + j \sin \varphi) = Z_{RE} + jZ_{IM} \quad (2.6)$$

Hieraus wird ersichtlich, dass die komplexe Impedanz aus einem Real- (Z_{RE}) und einem Imaginärteil (Z_{IM}) besteht. Für einen Kondensator entfällt der Realteil aufgrund der Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung, sodass die kapazitive Impedanz \underline{Z} nur aus dem Imaginärteil besteht, wobei X_C den kapazitiven Widerstand darstellt:

$$\underline{Z}_C = jX_C = \frac{1}{j\omega C} = \frac{1}{j * 2\pi f * C} \quad (2.7)$$

Aus einer Impedanzmessung lässt sich folglich die Kapazität eines Kondensators bei einer bestimmten Frequenz f bzw. Kreisfrequenz ω bestimmen. Zudem kann der Verlustfaktor D angegeben werden, der ein Maß für den Verlust eines realen Kondensators ist:

$$D = \tan(\delta) = \tan(90^\circ - \varphi) = \frac{1}{Q} \quad (2.8)$$

Dieser Verlust entsteht hauptsächlich durch die Umwandlung elektrischer Energie in thermische Energie durch Erwärmen des Dielektrikums. Der Verlustwinkel δ berechnet sich durch Subtraktion des Verschiebungswinkels φ von den idealen 90° . Ein idealer Kondensator hat demnach keine Verluste, die manchmal auch über den reziproken Wert des Verlustfaktors als Güte Q angegeben werden.^[34]

2.2.4 Leckstromverhalten und Durchschlagfestigkeit

Reale Kondensatoren sind keine perfekten Isolatoren, sodass sie auch bei angelegter Gleichspannung einen sehr geringen Strom durchlassen, der auch als Leckstrom bezeichnet wird. Die Höhe des Leckstroms sollte im Bereich von wenigen Mikroampere liegen, um einen erhöhten Stromverbrauch und ein Erwärmen des Bauteils zu verhindern. Der Leckstrom wird beim Erhöhen der angelegten Spannung zunehmend größer, wobei zu Beginn nur ein sehr leichter Anstieg zu erwarten ist, bis schließlich ein rapider Anstieg stattfindet, bis hin zum vollständigen Durchschlagen des Kondensators. Ein Durchschlag ist meist irreversibel, sodass der Kondensator fortan einen Kurzschluss verursacht. Die Durchschlagspannung ist ein wichtiger Kennwert, der meist auf die Schichtdicke des Dielektrikums bezogen wird und als sogenannte Durchschlagfestigkeit in $V/\mu\text{m}$ angegeben wird. Prinzipiell sollte die Durchschlagfestigkeit unabhängig von der verwendeten Schichtdicke sein, bei sehr dünnen Schichten sind allerdings höhere Werte zu erwarten.^[35] In diesem Zusammenhang spielen auch die verwendeten Elektroden eine große Rolle, sodass diese bei Messungen immer mit angegeben werden sollten.^[5,33]

2.2.5 Reihen- und Parallelschaltung

Wie in **Abbildung 2-4** (links) zu sehen, werden bei einem Einzelkondensator im Gleichstromkreis zwei gegenpolige Elektroden durch das Dielektrikum getrennt. Werden n Kondensatoren in Reihe geschaltet, so berechnet sich die Gesamtkapazität aus dem Kehrwert der Summe der reziproken Einzelwerte. Die Gesamtkapazität ist hierdurch kleiner als jede Einzelkapazität:

$$C_{ges} = \frac{1}{\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} + \dots + \frac{1}{C_n}} \quad (2.9)$$

Für zwei in Reihe geschaltete Kondensatoren kann dies beispielsweise durch zwei untere gegenpolige Elektroden und einer oberen Verbindungselektrode, die durch das Dielektrikum abgetrennt ist, realisiert werden (Abbildung 2-4, rechts).

Bei n parallel geschalteten Kondensatoren addieren sich die Einzelkapazitäten hingegen zur Gesamtkapazität, sodass der Wert mit jedem dazukommenden Kondensator steigt:

$$C_{ges} = C_1 + C_2 + \dots + C_n \quad (2.10)$$

Für eine solche Parallelschaltung müssen alle gleichartigen Anschlüsse eines Kondensators miteinander kontaktiert sein, wie in Abbildung 2-4 (Mitte) für zwei parallelgeschaltete Kondensatoren gezeigt ist. Hier sind die oberste und unterste Elektrode gleichpolig verbunden, während die mittlere Elektrode gegenpolig angeschlossen ist und jeweils durch ein Dielektrikum von den beiden anderen Elektroden getrennt vorliegt.^[5,33]

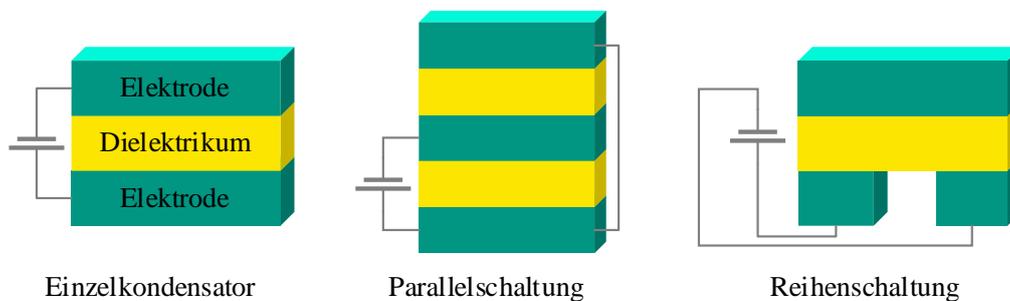


Abbildung 2-4. Schaltung von Kondensatoren im Gleichstromkreis: Einzelkondensator, Parallel- und Reihenschaltung.

2.3 Dielektrische Komposite

Als Dielektrikum in Kondensatoren werden häufig Komposite eingesetzt, bestehend aus einem keramischen sowie einem polymeren Material. Wie bereits in Kapitel 2.2.2 erläutert, ist ein Dielektrikum ein Isolator, in dem eine Polarisierung durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes stattfindet. Hierbei wird hauptsächlich zwischen drei Polarisationsarten unterschieden, die aufgrund von Trägheitseffekten dem elektrischen Wechselfeld jeweils nur bis zu einer bestimmten Grenzfrequenz folgen können. Eine Beschreibung der Polarisationsarten, sowie das Vorkommen unter Angabe der Grenzfrequenz wird in **Tabelle 2-1** gegeben. Unter einer Frequenz von 1 MHz können abhängig vom Material alle gezeigten Effekte stattfinden und tragen in ihrer Summe zur Gesamtpolarisation des Materials bei. Die Elektronen- sowie die Ionenpolarisation haben generell nur einen kleinen Effekt, sodass Polymere im Allgemeinen eher niedrige Permittivitäten aufweisen, wobei polare Polymere^[36] höhere Werte als Unpolare zeigen. Hohe Permittivitäten sind vor allem bei Stoffen zu erwarten, die eine

Orientierungspolarisation zeigen. Die wichtigsten Vertreter hierbei sind Ferroelektrika, die aufgrund ihrer Struktur permanente Dipole aufweisen, die sich bei Anlegen eines äußeren Feldes ausrichten lassen. Bei Keramiken wie Niobaten und Titanaten liegen die Elementarzellen in einer verzerrten tetragonalen Perowskit-Struktur vor, wodurch das Zentralatom verschoben vorliegt und ein permanentes Dipol induziert wird. Auch Polymere, wie Polyvinylidenfluorid (PVDF)^[37] und dessen Copolymere,^[37–39] können aufgrund ihrer kristallinen Struktur ferroelektrisch sein und zeigen eine erhöhte Permittivität.^[5,40]

Tabelle 2-1. Auftretende Polarisationsarten in verschiedenen Dielektrika, unter Angabe der jeweiligen Grenzfrequenz.^[5,40]

Polarisationsart	Beschreibung	Vorkommen	Grenzfrequenz
Elektronenpolarisation	Deformation der Elektronenhülle, durch Verschiebung der Elektronen und Protonen innerhalb eines Atoms	In allen Isolatoren (Polymere, Keramiken, ...)	1 PHz
Ionenpolarisation	Deformation des Kristallgitters, durch Verschiebung von positiven und negativen Ionen innerhalb eines Gitters	In Ionenkristallen (Salze, Keramiken, ...)	10 THz
Orientierungspolarisation	Ausrichtung bereits vorhandener Dipole, parallel zum elektrischen Feld	In Dipolstrukturen (H ₂ O, Ferroelektrika, ...)	1 MHz

Wenngleich Polymere nur verhältnismäßig niedrige Permittivitäten zeigen, sind sie aufgrund ihrer außerordentlich guten Prozessierbarkeit dennoch von großer Bedeutung, wie in Kapitel 2.4 noch näher dargelegt wird. Um ihre Permittivität zu erhöhen, können Keramiken auch als Füllstoffe eingesetzt werden, um Komposite zu bilden.^[41–46] Diese lassen sich anhand ihres Konnektivitätstyps^[47] einteilen, von denen drei wichtige Typen^[43,45,48] das Säulenmodell (1-3), das Schichtmodell (2-2) und das Partikelmodell (0-3) sind (**Abbildung 2-5**). Die Abhängigkeit der Permittivität vom Keramikanteil kann hierfür wiederum anhand von Modellvorstellungen betrachtet werden, beispielsweise nach Sherman et al.^[48] Während die Permittivität beim Säulenmodell proportional zum Fülleranteil steigt und so auch bei geringen Anteilen schon eine entsprechende Erhöhung der Permittivität erzielt werden kann, sind beim Schicht- und Partikelmodell erst höhere Keramikanteile wirklich hilfreich, wie aus den Kurvenverläufen aus **Abbildung 2-5** hervorgeht. Beim Partikelmodell sind die feinen Partikel zufällig in der Polymermatrix verteilt, was zum Beispiel durch Herstellen einer stabilen Dispersion der Materialien erreicht werden kann. Die einfache Möglichkeit der Herstellung dieses Konnektivitätstyps macht dessen Verwendung besonders interessant. Für das Partikelmodell existieren neben dem eben vorgestellten Modell von Sherman et al.^[48] noch weitere Modelle,^[48–51] die ebenso angewendet werden können, sofern die Permittivitäten der beiden reinen Materialien bekannt sind. Das Modell von Looyenga^[51] wurde bereits für gedruckte

Komposite verwendet und ist für die vorliegende Arbeit daher besonders relevant.^[42] Die Berechnung der effektiven Permittivität ε_{Eff} erfolgt dabei ausgehend von der Permittivität der Keramik ε_K , des Polymers ε_P und des Keramikanteils φ_K über folgende Gleichung:

$$\varepsilon_{Eff} = \left[\left(\varepsilon_K^{\frac{1}{3}} - \varepsilon_P^{\frac{1}{3}} \right) \varphi_K + \varepsilon_P^{\frac{1}{3}} \right]^3 \quad (2.11)$$

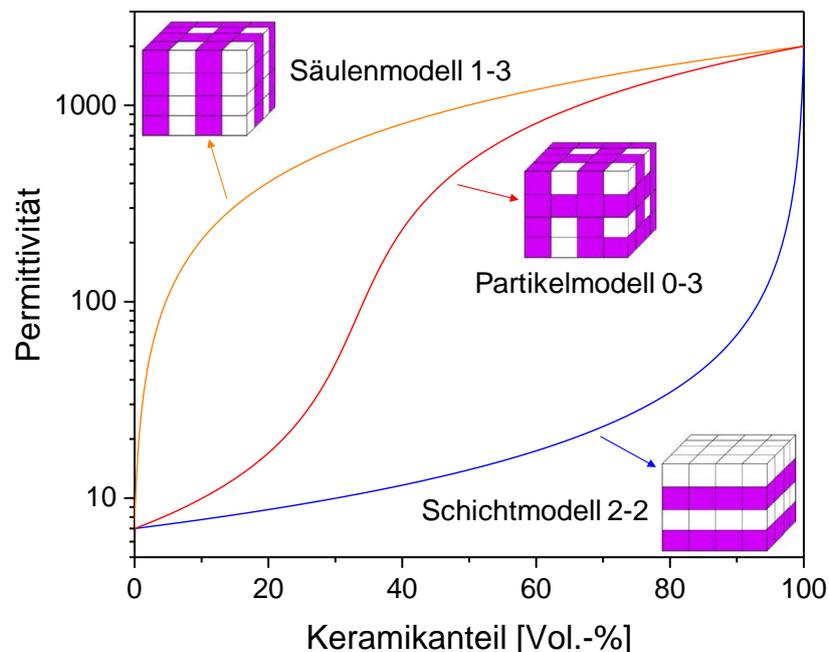


Abbildung 2-5. Modellverlauf der Permittivität in Abhängigkeit des Keramikanteils für verschiedene Konnektivitätsmodelle, ausgehend von einem Polymer mit $\varepsilon = 7$ und einer Keramik mit $\varepsilon = 2000$.^[45,48]

2.4 Gedruckte Kondensatoren

Der Fokus in diesem Kapitel liegt auf der Wiedergabe von Literaturarbeiten auf dem Gebiet der per Tintenstrahldruck hergestellten Kondensatoren, um die Möglichkeiten und Grenzen aufzuzeigen. Hierdurch ist eine Einordnung der vorliegenden Arbeit möglich und die Notwendigkeit eines neuen Tintensystems wird dargelegt. Neben dem Tintenstrahldruck gibt es eine Vielzahl weiterer Drucktechnologien, die teils ebenfalls zur Herstellung von Kondensatoren verwendet werden und andere Vor- und Nachteile mit sich bringen. Hierzu gehören das *Direct Ink Writing*,^[41] das *Aerosol Jet Printing*^[52] oder der Siebdruck.^[53] Da die Hauptunterschiede in der Tintenbeschaffenheit sowie der realisierbaren Schichtdicke liegen, werden diese Methoden nicht weiter betrachtet.

Wie bereits in Kapitel 2.3 angesprochen wurde, ist die Verwendung von Kompositen besonders interessant, um die jeweils vorteiligen Eigenschaften von Polymeren und Keramiken zu

verbinden. Beim Tintenstrahldruck können mit Polymertinten extrem dünne Schichten erreicht werden, die sehr gute dielektrische Eigenschaften aufweisen. Einziges Manko ist hierbei die geringe Permittivität der Materialien, die beim Druck eines Kondensators eine noch höher erreichbare Kapazität verhindert. Durch Verwendung von Keramiken als Füllmaterial kann die Kapazität jedoch enorm gesteigert werden. Auch die Verwendung von reinen Keramiken ist möglich, je nach verwendetem Substrat. Ein Überblick über die Möglichkeiten und einschlägige Ergebnisse zeigt **Tabelle 2-2**.

Tabelle 2-2. Charakteristika tintenstrahlgedruckter Kondensatoren aus der Literatur, mit einem Dielektrikum aus einem Polymer, einer Keramik oder einem Komposit.

Dielektrikum	Anteil [Vol.-%] (Ker. : Pol.)	Substrat	Schichtdicke [μm]	Permittivität (Frequenz)	Kapazität [pF/mm ²]	Sinter-/Härtungs- temperatur [°C]
PVP ^[54]		PET	0,07	3,9 (100 kHz)	200	130
PMMA + BPMA ^[55]		Glas	0,6	≤ 3 (1 MHz)	42	50
PBPDA ^[56]		Polymer	0,355	0,5 (3 MHz)	13	50
BST ^[57]		MgO	0,42	1000 (1 MHz)	21100	1100
BT + PVP ^[58]	20:80	PI	1	7,4 (20 kHz)	62	210
BST + PMMA ^[42]	66,6:33,3	PET	6	42 (1 kHz)	58	120
BT + GPTES:Ti-Butoxid ^[59]	40:60	PET	7 \pm 2,5	90 \pm 32 (1 kHz)	114	150
BT-Hybridharz ^[60]	64*	Al ₂ O ₃	15	75 (1 MHz)	44	280

* Packungsdichte des BT-Pulvers [%]

Graddage et al.^[54] haben einen Kondensator gedruckt, dessen Dielektrikum und Substrat jeweils aus einem Polymer bestehen. Als Dielektrikum wurde Polyvinylpyrrolidon (PVP) verwendet, welches eine relativ geringe Permittivität von 3,9 aufweist. Durch Ausnutzen des CSE wird eine extrem dünne Schicht von nur 70 nm erreicht, die trotz der geringen Permittivität des Materials zu einer hohen Kapazität des Kondensators führt. Das verwendete Substrat aus Polyethylenterephthalat (PET) zeichnet sich durch eine gute Oberflächenbeschaffenheit, sowie eine gute Wärmebeständigkeit aus und ist zudem transparent.^[61,62] Die verwendete Nachbehandlungstemperatur von 130 °C ist für das Substrat daher noch unkritisch und wird zum Sintern der Silberpartikel benötigt, da die verwendete Silbertinte nur so eine ausreichende Leitfähigkeit aufweist.

Auch Ge et al.^[55] und Liu et al.^[56] haben reine Polymere zur Herstellung des Dielektrikums verwendet und konnten jeweils sehr dünne Schichten unter einem Mikrometer erreichen. Zur Aushärtung ist lediglich eine geringe Temperatur von 50 °C notwendig. Auch hier werden aufgrund der niedrigen Permittivitäten der Materialien aber nur relativ geringe Kapazitäten erreicht.

Im Gegensatz hierzu haben Kaydanova et al.^[57] eine rein keramische Schicht als Dielektrikum verwendet, die auf ein ebenfalls rein keramisches Substrat gedruckt wurde. Das verwendete ferroelektrische BST besitzt eine äußerst hohe Permittivität und es kann zudem eine sehr dünne Schicht realisiert werden, wodurch sich eine ebenfalls sehr hohe Kapazität ergibt. Hierfür wurde jedoch keine partikuläre Tinte verwendet, sondern eine Sol-Gel-Lösung, die erst nach dem Drucken durch einen Sintervorgang bei 1100 °C zur Keramik umgewandelt wurde. Hierfür ist zwingend der Einsatz von hitzebeständigen Substraten notwendig, die dann aber anders als ihre polymeren Vertreter nicht flexibel sind. Zusammen mit der hohen benötigten Prozesstemperatur stellt dies einen großen Nachteil dar, der die Verwendungsmöglichkeit des gedruckten Kondensators stark limitiert. Interessant ist hingegen die demonstrierte Steuerbarkeit des BST, was eine Anwendung als Varaktor ermöglicht.^[41,63,64]

Als dritte Möglichkeit bietet sich nun die Verwendung eines Komposits an, mit dem Ziel dünne Schichten mit dennoch hohen Permittivitäten drucken zu können. Kang et al.^[58] haben Bariumtitanat (BT) und PVP zum Drucken einer Kompositschicht mit einer Dicke von nur einem Mikrometer verwendet. Hierbei ist dem Polymer aber nur ein geringer Anteil von 20 Vol.-% BT zugesetzt, was die Permittivität lediglich von 3,9 auf 7,4 erhöht. Diese geringe Erhöhung ist auf Grundlage des 0-3 Partikelmodells^[43,45] zu erwarten gewesen, wie in Kapitel 2.3 dargelegt wurde. Mikolajek et al.^[42] haben in ihrer Schicht aus BST und Polymethylmethacrylat (PMMA) hingegen einen deutlich höheren Keramikanteil von 66,6 Vol.-% verwendet, was die deutlich höhere Permittivität von 42 erklärt. Dennoch sind die gezeigten Kapazitäten aufgrund der unterschiedlichen Schichtdicken nahezu identisch. Dies zeigt die große Herausforderung, bei Verwendung von partikulären Tinten mit hohem Partikelanteil, dünne und homogene Schichten zu erreichen.

Lehnert et al.^[59] ist es möglich gewesen, durch Drucken eines Sol-Gel-Matrix-Komposits mit BT-Partikeln sehr hohe Permittivitäten zu erreichen, was zu hohen Kapazitäten bei mittleren Schichtdicken führte. Die gedruckten Schichten zeigen allerdings eine hohe Oberflächenrauheit, weshalb sie nur bedingt zur Herstellung vollständig gedruckter Kondensatoren geeignet sind.

Auch Lim et al.^[60] haben BT-Partikel mit einer bimodalen Partikelgrößenverteilung eingebettet in ein Hybridharz verwendet, um eine hohe Packungsdichte und eine sehr hohe Permittivität von 75 zu erzielen. Auch hier kann jedoch aufgrund einer Schichtdicke von 15 µm keine hohe Kapazität des Kondensators erreicht werden.

Zusammengefasst ist es weiterhin sehr schwierig mit einer partikulären Tinte eine dielektrische Schicht mit hoher Permittivität unter einem Mikrometer Dicke auf ein flexibles Substrat zu drucken. Um dieses herausfordernde Ziel zu erreichen, bedarf es einem neuen Tintensystem, dass vor allem den CSE erfolgreich unterdrücken kann. Dieser ist bei stärker verdünnten Tintensystemen besonders stark ausgeprägt. In diesem Zusammenhang könnte eine Oberflächenmodifikation der keramischen Pulverpartikel hilfreich sein, die nun im nächsten Kapitel diskutiert wird.

2.5 Oberflächenmodifizierte Keramikpartikel

Die Oberflächenmodifizierung von Keramikpartikeln zur Herstellung von Kompositen mit verbessertem Dispersionsverhalten findet breite Anwendung. Durch eine bessere Konnektivität an den Grenzflächen der Keramikpartikel zum Polymer lassen sich zudem die Permittivität, der dielektrische Verlust und die mechanischen Eigenschaften eines Komposits optimieren.^[65] Oftmals werden so genannte *core-shell* Strukturen hergestellt, bei denen die Keramikpartikel mit einem Polymer beschichtet sind. Auch die direkte Verwendung von modifizierten Partikeln in einem Komposit wurde untersucht und verbesserte Eigenschaften im Vergleich mit nicht modifizierten Partikeln erreicht. Verschiedene Ansätze und Möglichkeiten hierzu werden nachfolgend dargelegt und sind anhand von BT als Beispiel in **Abbildung 2-6** gezeigt.

Eine sehr einfache Form der Modifizierung ist die Oxidation von Keramikpartikeln mit Wasserstoffperoxid, um OH-Gruppen auf der Oberfläche zu generieren und somit die Polarität der Oberfläche zu erhöhen. Zhou et al.^[66] berichten verbesserte dielektrische Eigenschaften beim Einsatz von hydroxyliertem BT (BT-OH) in einem Komposit mit PVDF, da die Hydroxylgruppen Wasserstoffbrückenbindungen mit den Fluoratomen des Polymers ausbilden. Auch Ho et al.^[67] berichten von einer erhöhten Adsorptionsrate von Polyvinylalkohol auf BT-OH-Partikeln, wenngleich die modifizierten Partikel zu stärkerer Agglomeration neigen. Der Einsatz von Silanen wurde ebenso untersucht, da sich diese über ihre Ethoxy- oder Methoxy-Gruppen einfach auf eine polare Oberfläche aufbringen lassen und zudem eine Vielzahl an Verbindungen existiert, was die gezielte Modifizierung der Oberfläche mit einer reaktiven Gruppe ermöglicht. Dang et al.^[68] modifizierten die Oberfläche von BT mit einem Silan, das eine Amino-Gruppe enthält, die in einem Komposit mit PVDF eine starke Interaktion eingeht und so die dielektrischen Eigenschaften verbessert. Auch Fan et al.^[69] untersuchten dieses System, verwendeten allerdings bereits BT-OH, sodass mehr Silan auf der Oberfläche gebunden werden kann.

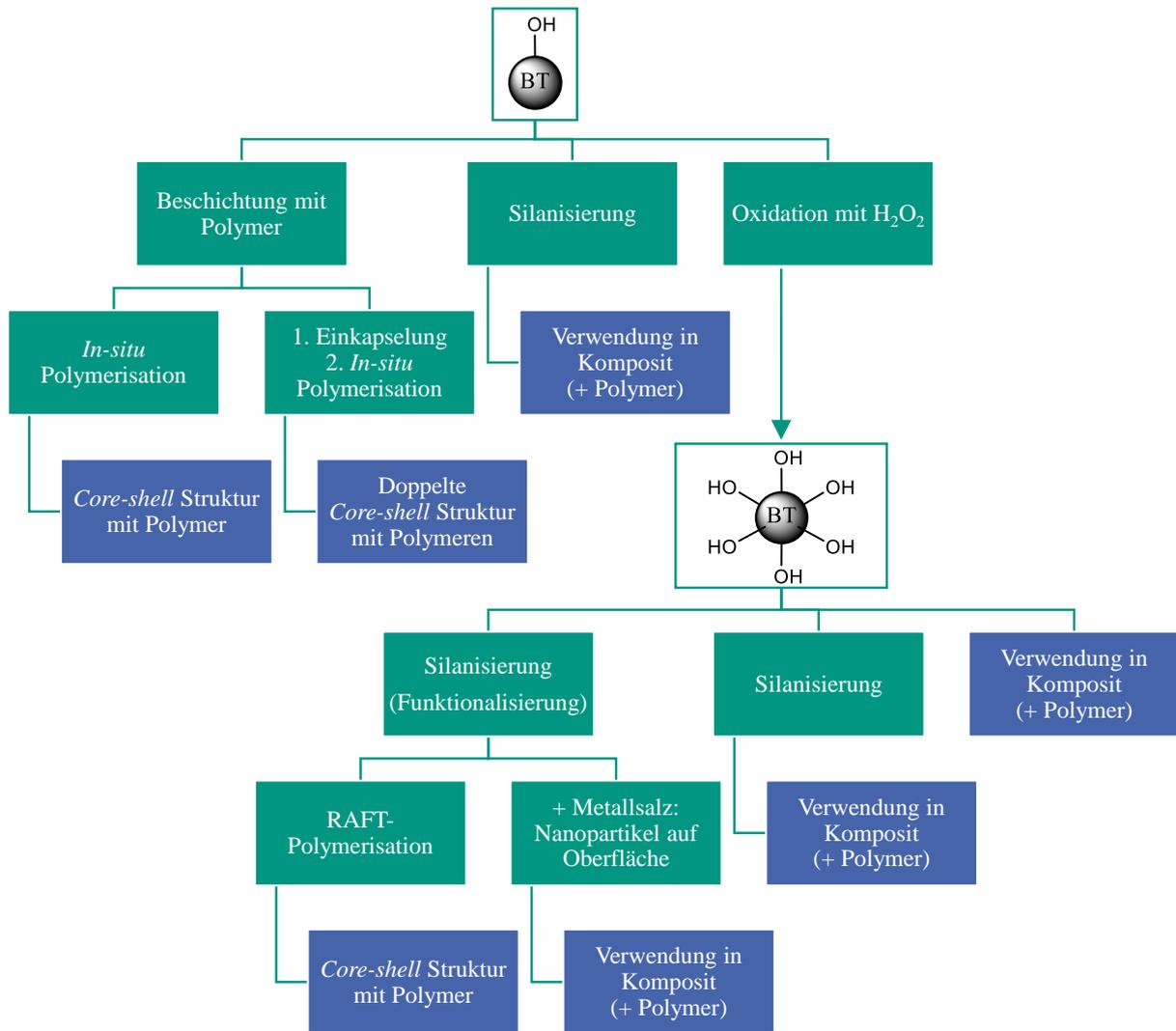


Abbildung 2-6. Übersicht zu verschiedenen Möglichkeiten der Oberflächenmodifizierung von Keramikpartikeln zur direkten Verwendung in einem Komposit oder zur Herstellung von *core-shell* Strukturen, anhand des Beispiels von BT.^[36,66–74]

Die Arbeit zeigt, dass das Silan auf der Oberfläche Vernetzungen ausbildet und eine erhöhte Kompatibilität mit PVDF besteht, wobei das resultierende Komposit zudem eine erhöhte Durchschlagfestigkeit aufweist. Xie et al.^[70] stellten eine *core-Satellite* Struktur mit feinen Silbernanopartikeln auf der Oberfläche von BT her, in dem sie die Oberfläche des BT-OH mit einem Silan mit Thiol-Gruppe modifizierten, welche mit Silbernitrat reagieren kann. Auch hier werden verbesserte dielektrische Eigenschaften bei der Verwendung der modifizierten Partikel in einem Komposit mit PVDF erreicht. Yang et al.^[71] hingegen stellten eine *core-shell* Struktur durch eine radikalische Polymerisation auf der Oberfläche her. Hierzu wird BT-OH zunächst mit einem Silan mit Aminogruppe modifiziert, um im nächsten Schritt ein Trithiocarbonat als so genannten *Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer-Agent (RAFT-Agent)* aufzubringen. Der *RAFT-Agent* dient als Ausgangspunkt für eine radikalische Polymerisation

mit Styrol, um schlussendlich Polystyrol auf der Oberfläche zu synthetisieren. Das Material wird ohne weitere Zugabe eines Polymers als Komposit verwendet und zeigt gute dielektrische Eigenschaften. Eine ähnliche Modifikation wird auch von Yu et al.^[74] durchgeführt, die Aluminiumoxidpartikel zunächst ebenfalls mit einem Silan mit Aminogruppe modifizieren, um dann mit einem entsprechenden Amid per Polykondensation ein verzweigtes Polyamid auf der Oberfläche zu generieren. Hierdurch wird ein verbessertes Dispersionsverhalten der Partikel beim Einbetten in ein Epoxidharz erreicht.

Auch ohne eine anfängliche Modifikation mit einem Silan ist es möglich, die Partikeloberfläche mit Polymeren zu beschichten, wobei hier keine chemische Bindung vorliegt. Dang et al.^[72] synthetisierten in einer *in-situ* Polymerisationsreaktion ein Polyimid während der Anwesenheit von BT-Partikeln, sodass eine *core-shell* Struktur mit verbesserten Eigenschaften entsteht. Popielarz et al.^[36] verwendeten lösliche Di- und Triacrylate, um eine Dispersion mit BT-Partikeln herzustellen, die sich unter Einwirkung von UV-Licht mit einem Initiator durch eine radikalische Polymerisationsreaktion aushärten lässt. Xie et al.^[73] bringen zunächst eine dünne Schicht Polydopamin auf BT-Partikel auf, die dann im nächsten Schritt mit modifiziertem PVDF in einer Dispersion verarbeitet werden. Das zuvor modifizierte PVDF kann mit einem radikalischen Initiator ausgehärtet werden, wobei dessen Quervernetzung zu einer sehr homogenen Dispersion mit guten dielektrischen Eigenschaften führt. Die Einkapselung mittels Polydopamin sorgt bereits für eine verbesserte Kompatibilität der Partikel mit PVDF und es liegt schlussendlich eine *core-shell* Struktur mit doppelter Beschichtung vor.

Wie in diesem Kapitel dargelegt wurde, ist die Anwendung einer Oberflächenmodifizierung für dielektrische Komposite sehr weit verbreitet und bereits gut untersucht. Die beschriebenen Komposite wurden allerdings alle über Formpressen oder einfache Mischverfahren mit anschließendem Aushärten des Komposits hergestellt. Über die Herstellung eines reaktiven Keramiktintensystems für den Tintenstrahldruck wurde indes noch nicht berichtet. Da die radikalische Polymerisationsreaktion einen wichtigen Bestandteil bei den Oberflächenmodifizierungen darstellt und auch in dieser Arbeit verwendet wird, werden im nächsten Kapitel die Grundlagen dieser Polymerisationsart beschrieben.

2.6 Radikalische Polymerisation

Die ablaufenden Reaktionen während einer radikalischen Polymerisation sind sehr umfangreich und folgen einem immer gleichen Schema zum Aufbau eines Polymers. Zunächst erfolgt der Initiatorzerfall mit anschließendem Kettenstart, danach das Kettenwachstum und zum Schluss die Terminierung durch Rekombination oder Disproportionierung. Während des

Kettenwachstums können zudem noch verschiedene Transferreaktionen auftreten. Die grundlegenden Reaktionsgleichungen hierzu werden anhand des Beispiels eines Kohlenwasserstoffpolymers wiedergegeben und die zusätzliche Komplexität von Copolymerisationen erläutert.^[75,76]

2.6.1 Initiierung

Zum Start der radikalischen Polymerisation wird stets ein Initiator benötigt, der zu einem oder zwei Radikalen zerfällt, die anschließend die Polymerisation starten können. Die beiden am häufigsten verwendeten Verbindungen hierfür sind Peroxide und Azoverbindungen, deren Zerfall thermisch oder durch Einwirkung von UV-Licht initiiert werden kann.^[77] Ein Beispiel für einen Azo-Initiator ist AIBN (Azo-bis-isobutyronitril), der bei ausreichender Zufuhr von thermischer Energie unter Abspaltung eines Stickstoffmoleküls zwei Radikale bildet (**Abbildung 2-7**).

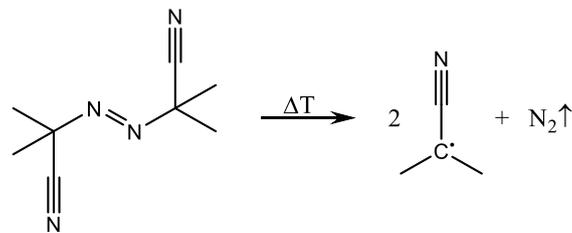


Abbildung 2-7. Thermischer Zerfall des Azo-Initiators AIBN zu zwei Radikalen unter Freisetzung von gasförmigem Stickstoff.

Für den Geschwindigkeitskoeffizienten k wird beim Zerfall eines Initiators I_2 die sogenannte Initiatoreffektivität f berücksichtigt (**Abbildung 2-8**, oben). Diese ist ein Maß dafür, wie viele der entstandenen Initiatorradikale $I\cdot$ tatsächlich einen Kettenstart initiieren. Der Faktor f ist unter anderem von der Durchmischung im Reaktionsgefäß und der Viskosität der Reaktionsmischung abhängig. Auch die Monomerkonzentration spielt hierbei eine Rolle, da als Nebenreaktion auch die Rekombination zweier Initiatorradikale auftreten kann, sofern diese nicht schnell genug auf ein Monomer treffen.

Reagiert ein entstandenes Initiatorradikal zum Kettenstart mit einem Monomer M (**Abbildung 2-8**, unten), wird formal die Radikalfunktion auf das Monomer übertragen, sodass das hierbei entstandene Radikal $R_1\cdot$ mit weiteren Monomeren unter Ausbildung einer Radikalkette $R_s\cdot$ reagieren kann. Das Initiatorradikal verbleibt demnach an einem Kettenende, was durch die äußerst geringe Konzentration jedoch die Eigenschaften des fertigen Produkts nicht beeinflusst.^[75,76]

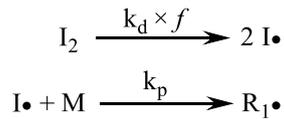


Abbildung 2-8. Initiatorzerfall und Kettenstart durch Reaktion eines beim Zerfall entstandenen Initiatorradikals mit einem Monomer.

2.6.2 Kettenwachstum

Das Kettenwachstum, sprich die Anlagerung von weiteren Monomeren an die radikalische Kette, kann näherungsweise als kettenlängen- und umsatzunabhängig angenommen werden. Somit wird es durch die Reaktionsgleichung in **Abbildung 2-9** hinreichend genau beschrieben. Dieser Art der Wachstumsreaktion steht das Stufenwachstum gegenüber, das jedoch vornehmlich bei Kondensations- oder Additionspolymerisationen auftritt. Hier reagieren auch bereits gebildete Oligomere untereinander und der Polymerisationsgrad kann entsprechend steil ansteigen. Die entstehenden Polymere weisen meist eine lineare Molekularstruktur auf, wobei auftretende Transferreaktionen Kettenverzweigungen verursachen können, wie im nächsten Kapitel erläutert wird. Werden jedoch Monomere mit mehr als einer Doppelbindung verwendet, führt dies immer zur Bildung von verzweigten Polymerketten, wobei verschiedene Molekularstrukturen erhalten werden können. Hierbei wird zwischen Kamm-, Baum-, und Sternpolymeren unterschieden.^[75,76]

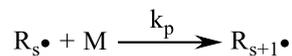


Abbildung 2-9. Kettenwachstum durch Reaktion einer radikalischen Kette der Länge s mit einem Monomer.

2.6.3 Transferreaktionen

Transfer zu niedermolekularen Spezies: Hierunter versteht man die Übertragung der Radikalfunktion auf ein Monomer oder den Molmassenregler X durch Aufnahme eines H-Atoms. Bei der Übertragung auf das Monomer entsteht wieder eine Radikalspezies $R_1\cdot$ und ein Polymer mit endständiger Doppelbindung P_s (**Abbildung 2-10**). Molmassenregler können der Reaktionslösung extra zugesetzt werden, um die entstehende Kettenlänge bis Kettenabbruch zu steuern, aber auch Lösemittel können teilweise als Molmassenregler fungieren. Durch stattfindende Transferreaktionen können Polymere mit abweichender Endgruppe entstehen, wenn das entstandene Radikal $X\cdot$ weiterreagiert.

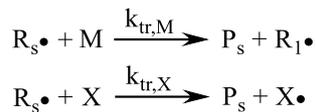


Abbildung 2-10. Niedermolekularer Transfer der Radikalfunktion auf ein Monomer oder Molmassenregler.

Transfer zu hochmolekularen Spezies: Beim Transfer zu hochmolekularen Spezies wird zwischen inter- und intramolekularen Varianten unterschieden. Der intramolekulare Transfer der Radikalfunktion durch *Forward-* oder *Backward-Biting* führt zu Kurzkettenverzweigungen im Polymer, wie in den beiden Reaktionsgleichungen in **Abbildung 2-11** gezeigt ist.

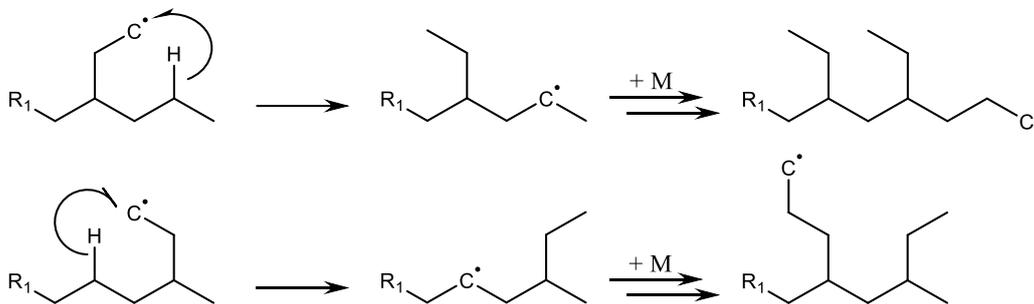


Abbildung 2-11. *Forward-Biting* (oben) und *Backward-Biting* (unten) durch Wanderung eines H-Atoms zur Radikalfunktion. Durch die Reaktion mit weiteren Monomeren entstehen Kurzkettenverzweigungen.

Ein intermolekularer Transfer der Radikalfunktion erfolgt hingegen auf ein bereits fertiggestelltes Polymer P_r , sodass ein sekundäres Polymerradikal $R_{r,sek} \bullet$ entsteht. Da die Radikalfunktion sich nun an einer beliebigen Stelle der Polymerkette befindet, entstehen bei weiterer Anlagerung von Monomeren Langkettenverzweigungen (**Abbildung 2-12**).



Abbildung 2-12. Transfer zu hochmolekularen Spezies, bei denen durch weitere Anlagerung von Monomeren an das sekundäre Polymerradikal Langkettenverzweigungen entstehen.

Das entstandene sekundäre Radikal kann alternativ auch eine Folgereaktion eingehen, die sich *β -Scission* nennt. Hierbei wird ein H-Atom wieder intramolekular übertragen, das zwei Kohlenstoffatome von der Radikalfunktion entfernt ist. Dabei wird ein Fragment mit einer Doppelbindung abgespalten und die Polymerkette somit verkürzt, wie in der Reaktionsgleichung in **Abbildung 2-13** zu erkennen ist.^[75,76]

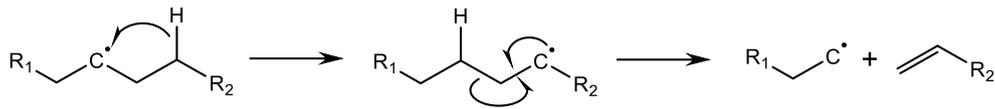


Abbildung 2-13. Transferreaktion und Kettenabbruch durch β -Scission, bei der ein Polymer mit endständiger Doppelbindung entsteht.

2.6.4 Kettenabbruch

Ein Kettenabbruch erfolgt entweder durch Rekombination oder Disproportionierung, wie in **Abbildung 2-14** dargestellt. Bei der Rekombination zweier Polymerradikale $R_s\cdot$ und $R_r\cdot$ entstehen hochmolekulare Polymere P_{s+r} , die keine Doppelbindung und Radikalfunktionalität mehr enthalten. Bei der Disproportionierung hingegen bildet sich bei einem der beiden Polymere eine endständige Doppelbindung aus und die Molmassen der Polymere bleiben erhalten. Hierbei verschwindet die Radikalfunktionalität ebenfalls bei beiden entstandenen Polymeren.^[75,76]

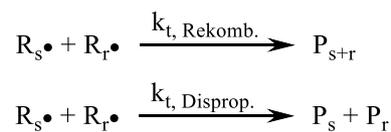


Abbildung 2-14. Kettenabbruch durch Rekombination oder Disproportionierung.

2.6.5 Geschwindigkeit der Gesamtreaktion

Werden nur die Initiierung, das Kettenwachstum und der Kettenabbruch berücksichtigt, so ist die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion v_{ges} neben den Geschwindigkeitskonstanten abhängig von der Wurzel der Initiorkonzentration und der Monomerkonzentration.

$$v_{ges} = k_p \left(\frac{f k_d}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} [I]^{\frac{1}{2}} [M] \quad (2.12)$$

Bei höheren Temperaturen steigt die Geschwindigkeit im Allgemeinen an, wobei der Polymerisationsgrad sinkt. Hierbei können aber auch die Transferreaktionen beeinflusst werden, was zu abweichenden Ergebnissen führen kann. Bei der Bildung von größeren Polymerknäueln während der Reaktion kann eine vorliegende Diffusionslimitierung die Wahrscheinlichkeit für das Stattfinden einer Abbruchreaktion senken. Ein Polymerradikal kann dann auch alternativ eine Abbruchreaktion mit einem Initiatorradikal eingehen, was zu einer langsameren Polymerisation und niedrigerem Polymerisationsgrad führen würde. Um dem entgegen zu wirken, wird meist ein großer Monomerüberschuss verwendet. Hierdurch kann jedoch der sogenannte Geleffekt, auch Trommsdorff-Norrish-Effekt genannt, auftreten. Da die

Monomere sich weiterhin frei bewegen können, ist das Kettenwachstum nicht von der Diffusionslimitierung betroffen und die Polymerisationsgeschwindigkeit sowie der -grad nehmen sogar zu. Auch das Lösemittel selbst kann einen Effekt auf die Polymerisation haben,^[78] wobei vor allem die Abbruchreaktion aufgrund veränderter Diffusionskonstanten beeinflusst wird.^[75,76]

2.6.6 Copolymerisation

Bei Copolymerisationen laufen die vorgestellten Reaktionsschritte gleichermaßen ab. Aufgrund der verschiedenen Monomere wird das Aufstellen der Kinetik jedoch deutlich komplexer. Für zwei Monomere ergeben sich hieraus im sogenannten Terminal-Modell^[79] vier unterschiedliche Wachstumsschritte, wie in den Reaktionsgleichungen in **Abbildung 2-15** dargestellt.

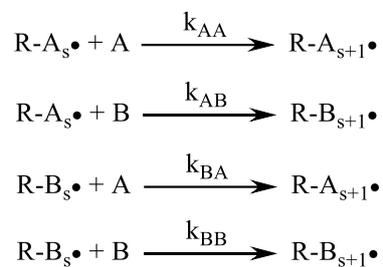


Abbildung 2-15. Terminal-Modell für Copolymerisationen.

In der Literatur wird beschrieben, dass durch dieses Modell der reale Verlauf einer Copolymerisation nicht hinreichend genau dargestellt werden kann. Daher wurde das Modell erweitert, sodass nun nicht nur die letzte Spezies der radikalischen Kette, sondern auch die vorletzte Spezies mitberücksichtigt wird. Dieses Modell wird als *Penultimate-Modell*^[79] bezeichnet und beinhaltet entsprechend 8 Reaktionsgleichungen für das Kettenwachstum. Hierdurch ist es möglich, den Umsatz und die Reaktionsgeschwindigkeit gleichzeitig vorherzusagen.^[75,76]

Copolymere (CP) werden anhand ihrer Molekularstruktur in vier verschiedene Arten unterteilt:

- Statistische CP: Monomer A und B liegen zufällig verteilt in der Kette vor
- Alternierende CP: Monomer A und B wechseln sich regelmäßig in der Kette ab
- Block-CP: Monomer A und B treten abwechselnd in großen Blöcken auf
- Pfropf-CP: Weist eine Kammstruktur auf; Hauptkette meist statistisch verteilt oder Homopolymer

Auch mit anorganischen Nanopartikeln sind entsprechende Polymerisationsreaktionen möglich. Die Kontrolle über die entstehende Polymerstruktur und die Reaktionskinetik sind

schwierig, lassen sich aber auch hier unter bestimmten Voraussetzungen kontrollieren und vorhersagen.^[80] Meist werden jedoch zusätzlich zu den anorganischen Partikeln auch organische Monomere verwendet. Eine besondere Bedeutung kommt hierbei den Pfropfcopolymeren zu, deren Herstellung oft zur Modifizierung von Nanopartikeln verwendet wird. Einige Beispiele hierfür wurden bereits in Kapitel 2.5 erläutert.^[36,71-74] Auch beim Tintenstrahldruck wurden bereits lineare und sternförmig synthetisierte Polymere in Tinten verwendet und miteinander verglichen.^[81]

3. Experimentaltteil

3.1 Herstellung von nanoskaligem BST

Die Herstellung des nanoskaligen Keramikpulvers erfolgt mittels Sol-Gel-Synthese, anschließender Sprühtrocknung, Kalzinierung des *Precursor*-Pulvers und einem Mahlprozess in einer Rührwerkskugelmühle.

3.1.1 Sol-Gel-Synthese

Die Synthese von BST mit der stöchiometrischen Zusammensetzung $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ erfolgt über ein bereits etabliertes Sol-Gel-Verfahren.^[82] Ein typischer Ansatz zur Herstellung von circa 135 g Keramikpulver im Batchverfahren mit den in **Tabelle 3-1** gezeigten Edukten wird wie folgt durchgeführt:

In einen wasserfreien 6 L-Reaktor werden 107,8 g Bariumacetat und 60,3 g Strontiumacetat Hemihydrat in 1801,5 g konzentrierte Essigsäure bei Raumtemperatur (RT) unter Stickstoffatmosphäre zugegeben. Das Gemisch wird über Nacht gerührt, um ein vollständiges Lösen der Salze zu gewährleisten. Anschließend werden 199,8 g Tetraisopropylorthotitanat und 3274,0 g *Millipore*-Wasser zugegeben und für 10 min gerührt. Das entstandene Sol wird mit einem PTFE-Membranfilter mit einer Porengröße von 1 μm filtriert, um eine klare, farblose Lösung zu erhalten.

Tabelle 3-1. Edukte der Sol-Gel-Synthese zur Herstellung von 135 g BST-Pulver nach Sprühtrocknung und Kalzinierung.

Edukt	Reinheit [%]	M [g/mol]	n [mol]	m [g]	Lieferant
Bariumacetat	$\geq 99,0$	255,42	0,42	107,8	Merck
Strontiumacetat Hemihydrat	$\geq 99,0$	214,72	0,28	60,3	Alfa Aesar
Tetraisopropylorthotitanat	97,0	284,22	0,70	199,8	Aldrich
Essigsäure (100 %)	$\geq 99,8$	60,05	30,00	1801,5	VWR
Gereinigtes Wasser		18,00	181,89	3274,0	Millipore

3.1.2 Sprühtrocknung und Kalzinierung

Das hergestellte Sol wird mittels Sprühtrockner (MM-HAT-ex Dryer, GEA Niro, Dänemark) getrocknet, um ein feines *Precursor*-Pulver in zwei Fraktionen zu erhalten. Hierfür wird die Lösung mit ca. 50 mL/min per Schlauchpumpe in den Sprühkopf befördert, dessen Zentrifugalzerstäuberrad mit 2,6 bar Stickstoff angetrieben wird und einen feinen Flüssigkeitsnebel erzeugt. Die feinen Tröpfchen werden durch einen heißen Stickstoffstrom

(50 m³/h) im Sprühturm getrocknet, wobei die Eingangstemperatur auf 250 °C geregelt wird, was eine Ausgangstemperatur zwischen 110 °C und 120 °C zur Folge hat. Die Grobfraction wird direkt am unteren Ende des Turms aufgefangen, während die Feinfraction über den abgehenden Stickstoffstrom mittels Zyklon abgeschieden wird. Die beiden vereinten Fractionen (~ 250 g) werden im Rohofen (CTF1600, Heraeus, Hanau) bei 1100 °C mit einer Heizrate von 5 K/min und 2 h Haltezeit kalziniert. Die Ausbeute bezogen auf den *Precursor* beträgt circa 54 % (~ 135 g).

3.1.3 Mahlprozess

Zunächst wird das Pulver in kleinen Fractionen für je ca. 5 min in einer Mörsermühle (Pulverisette 2, Fritsch, Idar-Oberstein) vorgemahlen, um ein Verstopfen der nachfolgend verwendeten Mühle zu verhindern. Mittels Rührwerkskugelmühle (MicroCer®, NETZSCH-Feinmahltechnik, Selb) wird das dispergierte Pulver so lange gemahlen, bis eine Partikelgröße von ≤ 200 nm vorliegt. Hierfür werden 325 g Isopropanol (IPA) in der Mühle vorgelegt und mittels Schlauchpumpe kontinuierlich durch den Mahlraum befördert. Dieser wird zuvor mit 60 mL ZrO₂-Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 200 μ m befüllt und bei einer Drehzahl von 3000 min⁻¹ betrieben. In die gekühlte Lösemittelvorlage werden langsam 130 g Pulver zugegeben (28,6 Gew.-%), wobei die Mahlkugeln sowie grobes Pulver durch ein 100 μ m Sieb im Mahlraum zurückgehalten werden. Nach vollständiger Zugabe benötigt der Mahlvorgang ca. 45 min bis zum Erreichen der gewünschten Partikelgröße, die mittels Laserbeugung verifiziert wird. Die Dispersion wird am Mahlkopfausgang entnommen und mittels Rotationsverdampfer bei 60 mbar und 40 °C einrotiert. Das noch feuchte Pulver wird bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank (VTS) über Nacht getrocknet, damit im nächsten Schritt eine Oberflächenmodifizierung vollzogen werden kann.

Eine Ausnahme stellt die Tinte mit nicht oberflächenmodifiziertem BST dar. Hier wird das Pulver zur direkten Verwendung in der entsprechenden Menge Butyldiglykol (BDG) gemahlen, sodass sich ein Volumenanteil des Pulvers von 8,5 Vol.-% ergibt. Die hergestellte Dispersion wird dann wie in Kapitel 3.3.3 beschrieben verwendet.

3.2 Oberflächenmodifizierung von BST

Die Oberflächenmodifizierung des BST-Pulvers erfolgt durch Oxidation in Wasserstoffperoxid und einer anschließenden Silanisierung, zur Funktionalisierung der Oberfläche. Die Synthesen erfolgen hierbei in Anlehnung an eine Arbeit von Xie et al.^[70]

3.2.1 Oxidation mit Wasserstoffperoxid

50 g BST werden im 1 L Dreihals-Rundkolben mit 250 mL H₂O₂ (30 %-ig) versetzt und für 30 min unter starker Gasentwicklung mittels KPG-Rührer gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für 30 min im Ultraschallbad behandelt, wobei sich die Suspension erwärmt und schäumt. Anschließend wird die Suspension langsam im Ölbad auf 60 °C erhitzt und über Nacht gerührt. Nach Abkühlen auf RT wird der Feststoff abzentrifugiert und zwei Mal mit je 60 mL H₂O gewaschen. Das feuchte Pulver (BST-OH) wird bei 80 °C im VTS über Nacht getrocknet.

3.2.2 Silanisierung mit 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat (TMSPMA)

Zunächst wird der 1 L Dreihals-Rundkolben mittels Schlenk-Technik unter Argon gesetzt. Hierzu wird der Kolben drei Mal abwechselnd mit Vakuum beaufschlagt und mit Argon geflutet. Anschließend werden 70 g BST-OH mit 550 mL trockenem Toluol unter Argongegenstrom vorgelegt und mit 7 g TMSPMA versetzt. Das Gemisch wird für 30 min im Ultraschallbad suspendiert und die Suspension über Nacht bei 100 °C unter Rühren erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird der Feststoff abzentrifugiert und 2-mal mit je 275 mL Toluol gewaschen. Das feuchte Pulver (BST-Si) wird bei 80 °C im VTS über Nacht getrocknet.

3.3 Tintenherstellung

Die Herstellung einer Komposittinte erfolgt durch das jeweilige Mischen einer Polymerlösung in IPA mit einer keramischen Dispersion in BDG und zusätzlichem BDG zur Verdünnung. Außerdem wird für die polymerisierbaren Tinten ein Initiator verwendet. Die einzelnen Prozessschritte werden nachfolgend anhand der meist verwendeten Tinte (Standardtinte) dargelegt.

3.3.1 Keramische Dispersion

Das oberflächenmodifizierte BST-Si-Pulver wird erneut mittels Rührwerkskugelmühle zerkleinert und dispergiert. Die Mahlung erfolgt unter gleichen Bedingungen wie zuvor, unter Verwendung von 65 g BST-Si, 200 mL IPA und 3,25 g eines Alkylphosphats als Dispergator (KM 3004, Zschimmer & Schwarz, Lahnstein). Diese kann theoretisch auch direkt in BDG erfolgen, jedoch ist die benötigte Menge zu gering, um die Mühle betreiben zu können. Um die gewünschte Konzentration von 10 Gew.-% in BDG einzustellen, wird zunächst der Massenanteil der abgefüllten Dispersion per thermogravimetrischer Analyse (TGA) bestimmt. Hierzu werden circa genau 1 g der Dispersion im Tiegel eingewogen und bei 800 °C für 30 min

im Kammerofen massenkonstant getrocknet. Mit dem errechneten Massenanteil und bekanntem Gesamtgewicht der Dispersion kann nun die benötigte Menge BDG zur Suspension zugegeben werden. Durch anschließendes Einrotieren des IPA bei 60 mbar und 40 °C wird so ein Lösemitteltausch vollzogen. Bei einer erneuten TGA hat sich gezeigt, dass der Massenanteil jedoch 8,5 statt 10 Gew.-% beträgt, was auf restliches IPA in der Dispersion zurückzuführen ist. Die erhaltene Dispersion wird ohne weitere Behandlung in den Tinten verwendet und zeigt auch nach 3-monatiger Lagerung auf einem Schüttelbrett keine Sedimentation (Kontrolle per TGA).

3.3.2 Polymerlösungen

Die verwendeten Polymere werden entsprechend den Angaben zu einem bestimmten Volumenanteil (meist 20 Vol.%) in IPA gelöst. Bei allen Lösungen ist eine vollständige Lösbarkeit des Polymers gegeben. Diese werden vor Verwendung mit einer 0,5 µm- Filterspritze filtriert, um eventuelle Verunreinigungen zu entfernen, die den Druckkopf verstopfen könnten. In den meisten verwendeten Tinten wird Polyethylenglykol-Diacrylat (PEG-DA) mit einem Zahlenmittel M_n von 700 als Polymer eingesetzt. Es besitzt eine hohe Reaktivität für radikalische Polymerisationen und ist zudem auch mit unterschiedlichen Zahlenmitteln verfügbar.

3.3.3 Kompositttinten

Für jede verwendete Kompositttinte wird die keramische Dispersion mit der entsprechenden Polymerlösung gemischt, mit dem Lösemittel BDG auf einen Gesamtfeststoffanteil $\varphi_{Gesamt, verdünnt}$ von 10 Vol.-% verdünnt und gegebenenfalls mit einem Initiator versetzt. Die benötigten Mengen an Dispersion und Polymerlösung ergeben sich aus dem gewünschten Volumenverhältnis von Keramik zu Polymer, welches bei der Standardtinte 1:1 beträgt. Detaillierte Angaben zu den verwendeten Tinten befinden sich zur besseren Übersicht im jeweiligen Kapitel des Ergebnisteils und zusammengefasst im Anhang in **Tabelle A 1**. Eine Beispielrechnung für die Standardtinte ist nachfolgend gezeigt:

Gegeben: *BST-Si Dispersion in BDG mit 8,5 Vol.-%, Dichte: 1,34 g/cm³*

PEG-DA 700 Lösung in IPA mit 20 Vol.-%, Dichte: 0,86 g/cm³

Zur Herstellung von **2 mL Tinte** (+ Verdünnung mit BDG, Dichte: 0,96 g/cm³) und einem Volumenverhältnis von BST-Si:Polymer von 1:1 werden folgende Mengen eingewogen:

$$\mathbf{1,88\text{ g BST-Si Dispersion}} \rightarrow V_{BST-Si} = \frac{1,88\text{ g}}{1,34\text{ g/cm}^3} * 0,085 = 0,12\text{ mL}$$

$$+0,51 \text{ g Polymerlösung} \rightarrow V_{\text{Polymer}} = \frac{0,51 \text{ g}}{0,86 \text{ g/cm}^3} * 0,2 = 0,12 \text{ mL}$$

$$\varphi_{\text{Gesamt}} = \frac{0,12 \text{ mL} + 0,12 \text{ mL}}{2 \text{ mL}} * 100 = 12 \%$$

$$+0,37 \text{ g BDG} \rightarrow \varphi_{\text{Gesamt, verdünnt}} = \frac{0,12 \text{ mL} + 0,12 \text{ mL}}{2 \text{ mL} + \frac{0,37 \text{ g}}{0,96 \text{ g/cm}^3}} * 100 = 10 \%$$

Die Tinte besitzt somit eine Dichte ρ von $1,20 \text{ g/cm}^3$, eine gemessene Oberflächenspannung σ von $26,9 \text{ mN/m}$ und eine gemessene Viskosität η von $7,7 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. Die Messungen von η und σ sind in **Abbildung A 1** im Vergleich zur keramischen Dispersion gezeigt. Die Ohnesorge-Zahl beträgt für einen $70 \text{ }\mu\text{m}$ Druckkopf $Oh = 0,16$.

3.4 DoD-Tintenstrahldruck

Für den Druck der Tinten wird ein piezoelektrischer DoD-Tintenstrahldrucker (Autodrop Professional MD-802, Microdrop Technologies GmbH, Norderstedt) verwendet, der einen Piezoimpuls durch Variation der Spannungsamplitude von $0\text{--}255 \text{ V}$ und einer Impulsdauer von $0\text{--}255 \text{ }\mu\text{s}$ erzeugen kann. Die Frequenz wird auf 500 Hz eingestellt. Mittels auslöseverzögerter Kamera und Stroboskopdiode lässt sich die Tropfenablösung verfolgen, sodass die Amplitude und die Impulsdauer so variiert werden können, dass für alle verwendeten Tinten ein stabiler Tropfen, $500 \text{ }\mu\text{s}$ nach Auslösen des Piezoimpulses, am unteren Rand des Kamerabildes erscheint. Die verwendete Software misst hierfür eine Tropfengeschwindigkeit von $1,9 \text{ m/s}$. Am Tintenreservoir wird ein Unterdruck von $\Delta p = -10 \text{ mbar}$ eingestellt und der Druckkopf auf $25 \text{ }^\circ\text{C}$ beheizt. Als zu bedruckendes Substrat wird ein PET-Substrat (Melinex® ST506TM, DuPont) mit einer Dicke von $175 \text{ }\mu\text{m}$ verwendet, das eine Temperaturstabilität bis $140 \text{ }^\circ\text{C}$ aufweist.

3.4.1 Silbertinte

Alle verwendeten Elektroden werden mit der Silbertinte *Silverjet DGP-40LT-15C* (Aldrich) gedruckt, die sich speziell für den Druck auf PET-Substrate eignet und für eine gute Leitfähigkeit nur eine Sintertemperatur von $100\text{--}150 \text{ }^\circ\text{C}$ benötigt. Eine Temperatur von $120 \text{ }^\circ\text{C}$ und eine Dauer von einer Stunde haben sich als optimal erwiesen, um eine gute Leitfähigkeit zu erhalten, ohne dass eine Verformung oder Trübung des PET-Substrates auftritt. Der beheizbare *MD-K-140* Druckkopf hat einen Düsendurchmesser von $100 \text{ }\mu\text{m}$. Beim Druck wird die beheizbare Platte des Druckers auf $80 \text{ }^\circ\text{C}$ geregelt und ein Tropfenabstand von $130 \text{ }\mu\text{m}$ für die unterste Elektrode und $100 \text{ }\mu\text{m}$ für alle weiteren Elektroden verwendet.

3.4.2 Komposittinten

Für die Komposittinten wird ein beheizbarer *MD-K-140* Druckkopf mit einem Düsendurchmesser von 70 µm verwendet, um dünnere Schichten realisieren zu können. Der Tropfenabstand wird zwischen 70–90 µm variiert und die beheizbare Platte des Druckers auf 70 °C geregelt. Die gedruckten Kompositschichten benötigen keinen Sintervorgang und werden auf der Substratplatte getrocknet. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die obere Elektrode nur eine gute Leitfähigkeit zeigt, wenn nach dem Druck der Kompositschicht das bedruckte Substrat zusätzlich für 20 h bei 90 °C im VTS getrocknet wird.

3.4.3 Kondensatoraufbau

Zum Druck eines vollständigen Kondensators wird eine untere Elektrode (8 x 2 mm²) gedruckt, eine Kompositschicht (5 x 5 mm²) darüber und eine obere Elektrode überkreuz (2 x 8 mm²), sodass diese die untere nicht kontaktiert (siehe Abbildung 5-1). Die effektive Kondensatorfläche beträgt somit 4 mm².

Die mehrlagigen Kondensatoren besitzen im Prinzip einen gleichen Aufbau mit denselben Maßen, sodass die überkreuz gedruckten Elektroden abwechselnd nach jeder Kompositschicht gedruckt werden (siehe Abbildung 6-1). Zusätzlich zu den normalen Kompositschichten werden vor dem Druck noch vier kleinere Kästchen um die Elektrode als Stützstruktur gedruckt (ab der zweiten Kompositschicht). Die Stützstrukturen werden mit einem Tropfenabstand von $p = 100 \mu\text{m}$ gedruckt, sodass die Dicke in etwa dem Randbereich der Elektrode entspricht, was eine ebene Fläche vor dem Druck der eigentlichen Schicht gewährleistet. Nach jeder gedruckten Schicht, mit Ausnahme der ersten Elektrode, wird das bedruckte Substrat für 20 h bei 90 °C im VTS getrocknet.

3.5 Elektrodenanfertigung per Sputtern

3.5.1 Gold

Die 2 x 8 mm² Goldelektroden werden mit einer Kathodenzerstäubungsanlage (Z 400, Leybold, Hanau) bei einem Basisdruck von $5 \cdot 10^{-6}$ mbar und einer Sputterleistung von 80 W aufgebracht. Um eine Haftung der 100 nm dicken Goldschicht auf dem PET-Substrat zu gewährleisten, wird vorher eine 10 nm dicke Titanschicht aufgebracht. Für die Elektroden wurde eine Maske angefertigt, sodass das Layout den gedruckten Silberelektroden entspricht.

3.5.2 Indiumzinnoxid (ITO)

Die 2 x 8 mm² ITO-Elektroden sind ebenfalls über Sputterdeposition hergestellt, die Substrate wurden jedoch direkt vom Hersteller (Kintec, Japan) im gewünschten Layout bezogen. Daher unterscheidet sich auch das verwendete PET-Substrat, zu dem es keine genauen Daten gibt. Es scheint jedoch beschichtet zu sein und/oder ist porös, was das Bedrucken erschwert.

3.6 Charakterisierungsmethoden

Die Analyse der Pulver, Dispersionen, gedruckten Schichten und fertigen Kondensatoren erfolgt anhand einer Vielzahl von verschiedenen Charakterisierungsmethoden, die nachfolgend beschrieben werden.

3.6.1 Pulver und Dispersionen

Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Beugungswinkel der Pulver werden mittels XRD an einem *D5000-Diffraktometer* (Siemens, München) mit Kupferanode in einem Winkelbereich von $2\theta = 10\text{--}90^\circ$, mit einer Schrittweite von $0,04^\circ$, einer Messzeit von 4 s und einer Rotationsgeschwindigkeit von 15 min^{-1} bestimmt. Als Strahlungsquellen werden $K_{\alpha 1}$ und $K_{\alpha 2}$ ($\lambda = 1,5406$ bzw. $1,5444\text{ \AA}$) verwendet. Die Beschleunigungsspannung der Röntgenröhre beträgt 40 kV und die Stromstärke 40 mA.

Stickstoffphysisorption

Die spezifische Oberfläche der Pulver wird mittels Stickstoffphysisorption bestimmt. Die Messungen werden an einem *Gemini VII 2390a* (Micromeritics, Aachen) Oberflächenanalysator durchgeführt und über das Mehrpunkt-Verfahren nach Brunauer, Emmet und Teller (BET) ausgewertet. Hierfür wird eine Adsorptionsisotherme im Bereich $p/p_0 = 0,05\text{--}0,3$ anhand von 5 Messpunkten erstellt. Die Proben werden vor der Analyse für 24 h bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ unter Hochvakuum ausgeheizt und anschließend bei 77 K untersucht.

Laserbeugung

Die Partikelgrößenverteilung hergestellter Pulver und Dispersionen wird über Laserbeugung mit dem Laser-Streulichtspektrometer *LA-950* (Horiba, Kyoto, Japan) bestimmt. Die Proben werden während der Messung in der Messzelle durch Rühren in IPA dispergiert. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe der Mie-Theorie und einem Brechungsindex für BST von 2,41.

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Der Feststoffgehalt der hergestellten Dispersionen, sowie der Massenanteil an organischem Material der oberflächenmodifizierten Pulver wird mittels thermogravimetrischer Analyse bestimmt. Die Analysen erfolgen durch thermische Behandlung der jeweiligen Probe in einem Kammerofen unter Druckluft und einer Aufheizrate von 10 K/min bis 800 °C mit einer Haltezeit von 30 min. Für Pulver wird eine Menge von circa 0,5 g und für Dispersionen eine Menge von circa 1 g per Analysewaage im 10 mL Tiegel eingewogen und nach der Behandlung im Ofen entsprechend zurückgewogen, um den Masseverlust zu bestimmen.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Bindungsenergien fester und flüssiger Proben werden mit Hilfe eines *K-Alpha* XPS-Systems (Thermo Fisher Scientific, East Grinstead, U.K.) ermittelt, unter Verwendung einer mikrofokussierten monochromatischen Al K α Röntgenquelle mit einer Spotgröße von 400 μm . Um ein Aufladen der Probe zu verhindern, wird eine Ladungskompensation eingesetzt, unter Verwendung von Elektronen mit 8 eV und niedrig-energetischen Argon-Ionen. Die Spektren wurden mit Hilfe von einem oder mehreren Voigt-Profilen angepasst. Als Referenz wurde der C 1s Peak von Kohlenwasserstoff auf 285,0 eV gesetzt, welcher über die bekannten Photoelektronen-Peaks von metallischem Cu, Ag und Au kontrolliert wurde. Die Messunsicherheit für Peaks mit hoher Intensität und/oder klarer Auftrennung beträgt $\pm 0,1$ eV. Zur Quantifizierung werden die Scofield-Sensitivitätsfaktoren^[83] und die effektive Absorptionslänge von Photoelektronen verwendet, welche über den TPP-2M Standard-Formalismus^[84] berechnet wurden. Alle Proben werden unter Argon hergestellt und gelagert und die Pulver zuvor bei 80 °C unter Vakuum getrocknet.

Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR-Spektroskopie)

Alle flüssigen sowie festen Proben werden mit einem FT-IR-Spektrometer *Vertex 70v* (Bruker, Billerica, USA) untersucht. Hierfür wird je nach Art der Probe ein anderer Aufsatz verwendet, wobei jeweils ein, in abgeschwächter Totalreflexion (ATR) gemessenes, Transmissionspektrum in einem Wellenzahlbereich von 4000–600 cm^{-1} aufgenommen wird. Vor jeder Messung wird ein Hintergrundspektrum aufgenommen und vom eigentlichen Absorptions-Schwingungs-Spektrum abgezogen. Jede Messung besteht hierbei aus einer Mittelung von 20 Einzelspektren.

Viskosimetrie

Die Viskosität der hergestellten Tinten wird mit Hilfe eines Rotationsviskosimeters *Physica MCR 300* (Anton Paar, Graz, Österreich) bestimmt. Es wird eine Kegel-Platte-Messgeometrie mit $\alpha = 2^\circ$ verwendet, mit einem Kegeldurchmesser von 25 mm. Die Rotationsmessungen erfolgen scherraten gesteuert im Bereich von $\dot{\gamma} = 1\text{--}1000\text{ s}^{-1}$ bei $20\text{ }^\circ\text{C}$, wobei die schlussendlichen Werte in der vorliegenden Arbeit bei einer Scherrate von 1000 s^{-1} angegeben werden. Die Oszillationsversuche zur Untersuchung des Polymerisationsverhaltens der Tinten werden mit dem gleichen Aufbau durchgeführt, jedoch bei $70\text{ }^\circ\text{C}$. Hierfür erfolgt eine Messung über die Zeit, bei einer Frequenz von 1 Hz und einer Deformation von 0,04 %.

Tensiometrie

Die Oberflächenspannung der Tinten wird mittels eines *Force Tensiometer K100* (Krüss, Hamburg) bestimmt. Für die Messungen wird eine angeraute Platinplatte mit 40,2 mm benetzter Länge und einer Eindringtiefe von 1,0 mm, bei einer Probenmenge von 1,2 mL verwendet. Gemessen wird die wirkende Zugkraft beim Kontakt der Platte mit der Grenzfläche.

Kontaktwinkelmessungen

Die Messung des Kontaktwinkels wird mit einem optischen Kontaktwinkelmessgerät *OCA 20* (Dataphysics, Filderstadt) durchgeführt. Der Kontaktwinkel wird hierbei aus dem Schattenwurf eines sitzenden Tropfens berechnet (*Sessile Drop Methode*), der über eine 0,41 mm dünne Kanüle platziert wird. Eine Kurve wird über die Laplace-Young-Gleichung an die Tropfenkontur angenähert und der Kontaktwinkel als Schnittwinkel mit der Substratoberfläche berechnet. Die Messungen werden auf einer beheizbaren Bodenplatte bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt und über 2 Messungen gemittelt.

3.6.2 Gedruckte Schichten und Kondensatoren

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie werden die Schichtdicken der gedruckten Kondensatoren ermittelt und deren Mikrostruktur untersucht. Die Kondensatoren werden hierfür mittels Skalpell zerteilt und die Schnittstelle mit feinem Schleifpapier (P 360) bearbeitet. Mit dem Ionenstrahlätzsystem *EM TIC 3X* (Leica Microsystems, Wetzlar) werden die Proben dann für 7 h bei 6 kV geätzt. Die mikroskopischen Aufnahmen werden mit einem Rasterelektronenmikroskop *Supra 55* (Zeiss, Oberkochen) unter Verwendung eines AsB-Detektors oder Inlens-Detektors angefertigt.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Eine Analyse der elementaren Zusammensetzung einer Probe wird per EDX mittels eines *Ultim® Extreme* (Oxford Instruments, Tubney Woods, U.K.) durchgeführt. Das Gerät ist im REM integriert, sodass die Bilder hierfür übertragen und entsprechend analysiert werden können. Die Auflösung bei der Elementanalyse bei 4 kV beträgt ≤ 10 nm. Im Falle von Silber wird nur die L-Linie ausgewertet.

Topographiebestimmung

Die Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit anhand von 3D-Topographien gedruckter Strukturen erfolgt mit dem Weißlichtinterferometer *MicroProf® 300* (Fries Research & Technology, Bergisch Gladbach) unter Verwendung eines chromatischen Sensors (CWL 300) mit einem Arbeitsbereich von 300 μm . Die Aufnahme gedruckter Tropfen wird mit einer lateralen Auflösung von 10 μm durchgeführt und die Aufnahme gedruckter Flächen mit einer lateralen Auflösung von 15 μm . Die Oberflächenrauheit wird mit der Software FRT Mark III nach DIN EN ISO 4287 bestimmt.

Lichtmikroskopie

Eine optische Bewertung der Schichtqualität des gesamten Kondensators erfolgt mit einem digitalen Lichtmikroskop *VHX-500FD* (Keyence, Neu-Isenburg). Als Telezoom-Optik wird ein *VH-Z20R* Objektiv mit einer 20 bis 200-fachen Vergrößerung verwendet.

Impedanzspektroskopie

Die Kapazität und der Verlustwinkel eines gedruckten Kondensators werden mit einem Impedanz-Analysator *E4980AL* (Keysight Technologies GmbH, Böblingen) bestimmt. Die Messung erfolgt bei einer Spannung von 1 V und einer Frequenz von 200 kHz, wobei für jeden einzelnen Kondensator 5 Messungen gemittelt werden.

Leckstromverhalten und Durchschlagfestigkeit

Das Leckstromverhalten gedruckter Kondensatoren wird mit einer *Precision Source/Measure Unit B2911A* (Keysight Technologies GmbH, Böblingen) bestimmt. Hierfür werden der Widerstand und der Strom bei einer angelegten Gleichspannung gemessen. Die angelegte Spannung beträgt zunächst 2 V und wird in 0,5 V-Schritten bis zum Durchschlag des jeweiligen Kondensators erhöht, der bei einem Leckstrom von > 1 mA erreicht ist. An diesem Punkt wird die Durchschlagfestigkeit definiert, angegeben in Volt pro Mikrometer Schichtdicke.

4. Tintenentwicklung

Der erste Schritt für eine erfolgreiche Realisierung des Druckens von Kompositschichten mit Dicken von unter einem Mikrometer ist die Entwicklung eines polymerisierbaren Tintensystems. Hierbei sollen vernetzbare Keramikpartikel durch eine Oberflächenmodifikation hergestellt werden, die beim Drucken einer hiermit entwickelten Tinte kovalent im Polymernetzwerk gebunden werden. Des Weiteren soll gezeigt werden, dass so die Ausbildung des CSE verhindert wird und hierdurch homogene Oberflächen gedruckter Strukturen erreicht werden. Das entwickelte Tintensystem wird außerdem auf seine bestmöglichen Parameter untersucht, durch Variation des verwendeten Quervernetzers, des Initiators, der Drucktemperatur, des Lösemittels und der gewählten Feststoffkonzentration in der Tinte.

4.1 Synthese oberflächenmodifizierter Keramikpartikel

Zunächst wird BST mit der Zusammensetzung $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ nach einem am Institut bereits etablierten Sol-Gel-Verfahren^[82] hergestellt. Das über Sprühtrocknung erhaltene *Precursor*-Material wird für zwei Stunden bei 1100 °C kalziniert und anschließend in einer Rührwerkskugelmühle mit 200 µm ZrO_2 Mahlkugeln in IPA gemahlen, bis die Partikelgröße bei 39–197 nm liegt (Median: 69 nm). Die Partikelgrößenverteilung wird hierfür mittels Laserbeugung bestimmt, wird aber für die fertige Dispersion erneut überprüft (Kap. 4.2). Die gewünschte chemische Zusammensetzung wird für jeden hergestellten BST-Ansatz über XRD verifiziert, wobei keine Fremdphasen detektiert wurden. Ein typisches Diffraktogramm ist in **Abbildung A 2** gezeigt, das mit Literaturdaten übereinstimmt.^[85,86] Zudem wird ein IR-Spektrum des Pulvers aufgenommen, um ebenso organische Verunreinigungen ausschließen zu können. Im Zuge dessen wurde festgestellt, dass hierbei auch sehr geringe Mengen an restlichem BaCO_3 im Pulver sichtbar werden, die bei einer unvollständigen Kalzination noch vorhanden sein können (**Abbildung A 3**). Im XRD sind solche geringen Mengen nur sehr schwer erkennbar.^[85,87] Wurde eine Restmenge an BaCO_3 detektiert, wird das Pulver erneut bei 1100 °C kalziniert, sodass anschließend keine entsprechende Bande mehr sichtbar ist.

Mit dem hergestellten nanoskaligen Pulver wird eine zweistufige Oberflächenmodifizierung durchgeführt, um eine radikalisch polymerisierbare Gruppe auf der Oberfläche aufzubringen. Zunächst wird das Pulver mit Wasserstoffperoxid oxidiert, um eine möglichst hohe Anzahl an OH-Gruppen auf der Oberfläche zu generieren, die im nächsten Schritt mit TMSPMA umgesetzt werden (**Abbildung 4-1**, oben). Diese Silanverbindung enthält eine reaktive

Methacrylat-Gruppe, die eine radikalische Vernetzung der Partikel in der späteren Tinte ermöglicht. Während die Oxidationsreaktion an Luft durchgeführt werden kann, muss die Silanisierung unbedingt unter Schutzgasatmosphäre und unter Ausschluss von Wasser erfolgen. Die Methoxy-Gruppen des Silans können andernfalls mit Wasser in einer Substitutionsreaktion^[88] reagieren. Hierbei werden die Methoxy-Gruppen durch Hydroxy-Gruppen ersetzt und es entsteht Methanol. Da Hydroxy-Gruppen wesentlich reaktiver sind, kann die Silanverbindung sich in Folge dessen selbst vernetzen und liegt dann nicht mehr als einzelne Verbindung auf der Oberfläche vor (Abbildung 4-1, unten). Diese Reaktion ist allerdings unerwünscht, sodass auch dem fertig modifizierten Pulver Wasser ferngehalten werden muss.

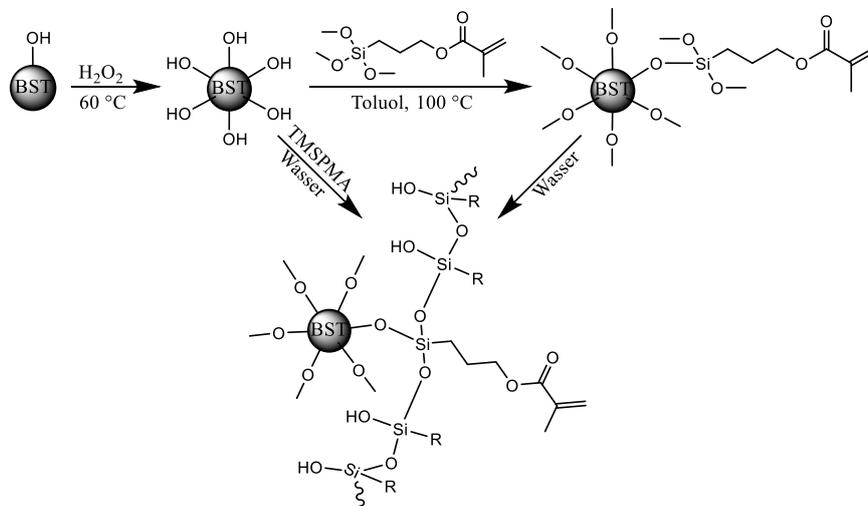


Abbildung 4-1. Zweistufige Oberflächenmodifizierung der BST-Partikel: 1. Oxidation mit H₂O₂; 2. Silanisierung mit TMS-PMA in Toluol. Bei Anwesenheit von Wasser während oder nach der Silanisierung, kann eine ungewünschte Vernetzung des TMS-PMA stattfinden.

Der per TGA bestimmte Massenanteil der organischen Verbindung auf dem Keramikpulver beträgt nur 0,4 %, was eine Analyse mit üblichen spektroskopischen Methoden wie der IR-Spektroskopie erschwert. Die eigentlich sehr intensive IR-Bande der C=O-Valenzschwingung von TMS-PMA ($\sim 1720 \text{ cm}^{-1}$)^[88-90] ist auf dem Pulver nicht zu erkennen (**Abbildung A 4**), weshalb das Spektrum nicht zur Analyse herangezogen wird. Nach Aufbringen von TMS-PMA auf eine Pulver-Oberfläche kann die Bande auch leicht verschoben vorliegen ($\pm 10 \text{ cm}^{-1}$), jedoch tritt auch hier keine Bande auf.^[91-93] Der Grund für die schwache Intensität bzw. die geringe Menge an TMS-PMA ist die spezifische Oberfläche (4,8 m²/g) des Pulvers. Unter Annahme runder BST-Partikel mit einem Durchmesser von 69 nm (Median der Laserbeugung) kann mit Hilfe der spezifischen Oberfläche und der bestimmten Menge von 0,4 Gew.-% TMS-PMA näherungsweise die Oberflächenbelegung berechnet werden. Diese beträgt 0,5 nm²

(9526 TMSPMA-Moleküle pro Partikel) und liegt in guter Näherung zu erreichten Werten aus der Literatur.^[94] Die Oberfläche des Pulvers kann daher als nahezu vollständig belegt angesehen werden und um mehr TMSPMA binden zu können, müsste diese vergrößert werden. In späteren Versuchen (Kapitel 4.3.2) wird gezeigt, dass die Spektren dispergierter Proben wesentlich deutlichere Banden im IR-Spektrum zeigen. Die Partikel liegen dann nicht agglomeriert vor und die Oberfläche ist besser zugänglich. Bei der ersten Modifizierungsstufe (BST-OH) kann ebenso ein geringer Massenverlust von 0,3 % festgestellt werden, wobei auch hier im IR-Spektrum keine Änderung im Bereich der eigentlich intensiven OH-Bande detektiert werden kann. Eine kovalente Bindung zwischen der Silanverbindung und dem Keramikpulver kann jedoch qualitativ über XPS nachgewiesen werden. Die gemessenen Bindungsenergien sind in **Tabelle 4-1** aufgelistet und die relevanten Spektren in **Abbildung 4-2** gezeigt.

Tabelle 4-1. Bindungsenergien (BE) und Atomkonzentrationen der identifizierten chemischen Zusammensetzung von TMSPMA, BST und BST-Si, die je über 5 hochauflösende XPS-Messungen erhalten werden.

		TMSPMA		BST		BST-Si	
		Atom-%	BE [eV]	Atom-%	BE [eV]	Atom-%	BE [eV]
Si 2s	Si (TMSPMA)	11,5	153,8	-	-	3,5	153,2
C 1s	C-C/C-H	42,3	285,0	40,3	285,0	22,7	285,0
	C-O-C	11,1	286,6	6,8	286,4	7,1	286,6
	O-C=O	6,0	288,9	4,5	288,8	4,9	288,9
O 1s	M-O	-	-	19,2	529,3	15,0	529,2
	M-OH	-	-	3,6	530,4	12,4	530,4
	O-C=O/Si-O	21,3	532,3	6,1	531,9	11,9	532,0
	C-O-C	6,3	533,5	3,8	533,5	4,0	533,4
Ba 3d _{5/2}	Ba-O	-	-	2,5	778,4	1,7	778,3
	Ba(OH)₂	-	-	0,9	780,0	2,3	779,7
		-	-	-	-	0,4	780,9
Sr 3d _{5/2}	Sr-O	-	-	3,7	132,9	3,6	132,8
		-	-	-	-	0,8	133,9
Ti 2p _{3/2}	Ti-O	-	-	7,4	458,2	7,6	458,0
		-	-	-	-	0,9	459,3
	Satellit	-	-	-	-	1,1	471,0

Zunächst wird TMSPMA als Ausgangsverbindung untersucht, um die gefundenen Bindungsenergien mit denen auf BST-Si vergleichen zu können. Die Bindungsenergien von TMSPMA stimmen mit Literaturwerten^[95-97] überein und sollten im Falle einer erfolgreichen Oberflächenmodifizierung auf dem BST-Si-Pulver wiederzufinden sein. Um dies zu überprüfen, wird zunächst auch reines BST analysiert.

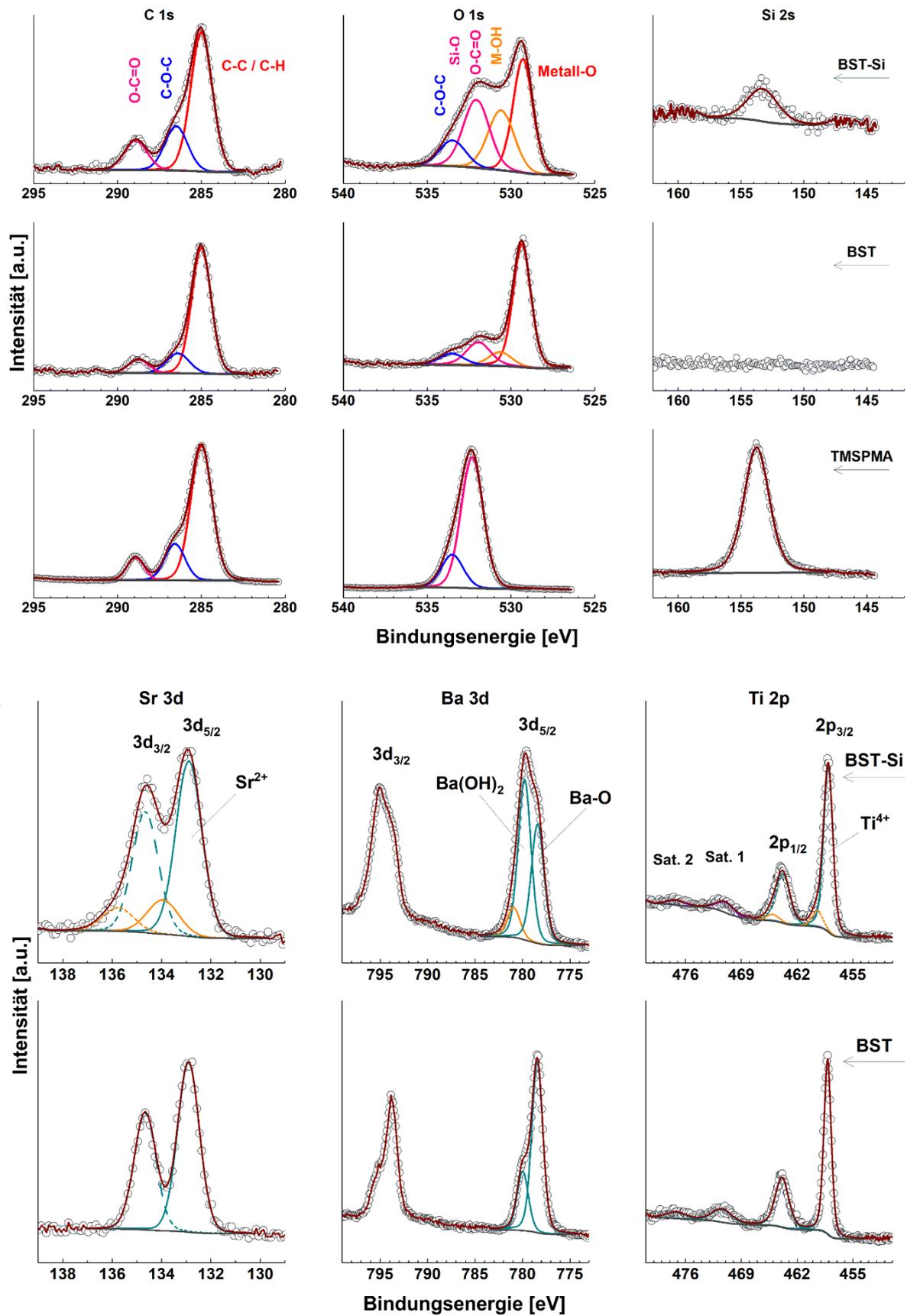


Abbildung 4-2. Oben: C 1s, O 1s, und Si 2s Spektren von TMSPMA, BST und BST-Si. Unten: Sr 3d, Ba 3d und Ti 2p Spektren von BST und BST-Si. Anmerkung: Si 2s wurde statt Si 2p aufgrund von einer Überlappung verwendet.

Als deutlichster Unterschied ist hierbei zu erkennen, dass kein Silizium auf BST zu finden ist, während bei BST-Si ein deutliches Signal auftritt. Hierdurch kann bereits eine erfolgreiche Modifizierung angenommen werden. Die sonstigen, relevanten Bindungsenergien von TMSPMA (C 1s: C–O–C @ 286,6 eV und O–C=O @ 288,9 eV; O 1s: O–C=O @ 532,3 eV und C–O–C @ 533.5 eV) sind hingegen ebenso in schwacher Intensität bei reinem BST zu finden. Die Detektion solch dünner, kohlenstoffhaltiger Schichten (*Adventitious Carbon*) tritt bei einer oberflächensensitiven XPS-Messung häufig als Verunreinigung auf.^[98] Bei BST-Si sind die entsprechenden Signale jedoch mit deutlich höherer Intensität zu sehen, was gegen eine reine Kontamination und für eine erfolgreiche Modifizierung spricht. Für das reine BST-Pulver sind die gefundenen Bindungsenergien von Ti^{4+} ($2p_{3/2}$, 458,2 eV), Ba^{2+} ($3d_{5/2}$, 778,4 eV) und Sr^{2+} ($3d_{5/2}$, 132,9 eV) im Einklang mit der Literatur.^[99–103] Im Falle von Barium wurde außerdem ein zusätzliches Signal bei 780,0 eV detektiert, was von BaCO_3 oder Ba(OH)_2 auf der Oberfläche stammen kann.^[100–102,104] Wie bereits erwähnt wurde, kann bei einer unvollständigen Kalzination noch BaCO_3 im Pulver vorhanden sein. Da dieses jedoch nicht im IR-Spektrum zu sehen ist und auch kein Carbonat-Signal im C 1s Spektrum (erwartet bei $\sim 289,7$ eV^[104]) gefunden werden kann, muss das Signal von Ba(OH)_2 stammen. Vergleicht man die Ba 3d Spektren von BST-Si und BST ist zu sehen, dass das Signal von Ba(OH)_2 (780,0 eV) im Vergleich zum Signal von Ba-O (778,4 eV) bei BST-Si deutlich an Intensität gewonnen hat, was durch die Oxidationsreaktion mit H_2O_2 im Zuge der Oberflächenmodifizierung erklärt werden kann.

Da auch nach erfolgreicher Oberflächenmodifizierung auf dem BST-Si-Pulver die Barium-, Strontium- und Titan-Signale zu sehen sind, bedeckt die organische Schicht entweder die Oberfläche nicht durchgängig oder ist zumindest dünner als ~ 10 nm, da dies der Informationstiefe von XPS entspricht. Die detektierten Bindungsenergien für Ba, Sr und Ti in BST-Si sind identisch zu denen von BST, wobei in allen Fällen noch ein weiteres Signal bei höheren Bindungsenergien auftaucht. Diese sind vermutlich auf eine nicht ausreichende Ladungskompensation während der Messung zurückzuführen, was bei sehr schlecht leitenden Oberflächen auftreten kann.^[105] Die Oberflächenleitfähigkeit scheint somit durch die Modifizierung gesenkt worden zu sein.

Insgesamt konnte eine erfolgreiche Modifizierung der Oberfläche des BST-Pulvers mit TMSPMA per XPS gezeigt werden, wodurch mit diesem Pulver eine Polymerisationsreaktion durchführbar sein sollte. Das Polymerisationsverhalten des Pulvers wird anhand von hergestellten Tinten in Kapitel 4.3 ausführlich analysiert.

4.2 Druckfähige Tinte

Das oberflächenmodifizierte Pulver soll nun zu einer druckfähigen, polymerisierbaren Tinte für den Tintenstrahldruck verarbeitet werden. Zunächst wird das Pulver hierfür nach der Synthese erneut in der Rührwerkskugelmühle verarbeitet, da nur so Agglomerate aufgebrochen werden können und eine stabile Dispersion erhalten wird. Eine einfachere Variante, wie die Dispergierung mittels Ultraschallsonotrode, konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden. Auch durch die Zuhilfenahme von Mahlkugeln während einer Ultraschallbehandlung, wie in der Literatur beschrieben, konnte keine stabile Dispersion hergestellt werden.^[106,107]

Die Mahlung des Pulvers in IPA mit einem anschließenden Lösungsmittelwechsel auf BDG resultiert in einer stabilen 8,5 Vol.-% Dispersion. Die Partikelgrößenverteilung dieser Dispersion wurde mittels Laserbeugung überprüft und ist in **Abbildung A 5** zu sehen. Die Dispersion ist bereits ohne weitere Zusätze druckfähig ($Oh = 0,25$ für 70 μm Druckkopf) und durch das aufgebrauchte Silan wäre eine Vernetzung der Partikel unter Verwendung eines Initiators theoretisch möglich. Erste Vorversuche haben jedoch gezeigt, dass der Zusatz eines polymeren Quervernetzers unerlässlich ist, um ein Partikelnetzwerk auszubilden. Gründe hierfür können zum einen die geringe Menge an organischem Material auf dem Pulver sein und zum anderen kann eine sterische Hinderung vorliegen, da die Kohlenstoffkette der Silanverbindung ohne die Methacrylat-Gruppe nur aus 3 C-Atomen besteht. Die Methacrylat-Gruppen finden so nur schwierig räumlich zueinander, da die C-C Bindungslänge nur 1,54 Å beträgt^[108] und die Partikel somit gegenüber extrem groß sind. Daher wird der Tinte das Polymer PEG-DA700 zugesetzt, welches aufgrund zweier freier Acrylat-Gruppen als Quervernetzer fungieren kann, um das in **Abbildung 4-3** gezeigte Partikelnetzwerk auszubilden.

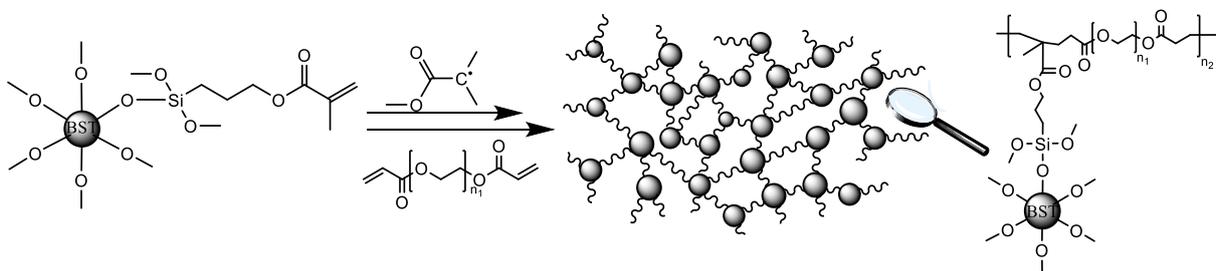


Abbildung 4-3. Ausbildung eines Partikelnetzwerkes mit dem oberflächenmodifizierten Keramikpulver (BST-Si) und einem polymeren Quervernetzer (PEG-DA700) unter Zugabe eines Initiators (V-601) mit dargestellter Radikalstruktur.

Die hiermit hergestellte druckfähige Tinte besitzt einen Gesamtfeststoffanteil von 10 Vol.-% mit gleichen Anteilen an Keramik und Polymer, dispergiert bzw. gelöst in IPA und BDG. Zum Erhalt wird die BST-Si-Dispersion mit einer 20 Vol.-%igen Polymerlösung gemischt und anschließend mit BDG verdünnt. Die Verdünnung wird größtmöglich gewählt, um dünne Strukturen drucken zu können, aber noch im druckbaren Bereich zu bleiben. Die Druckfähigkeit ist mit einer Ohnesorge-Zahl von 0,16 für einen 70 µm Druckkopf gerade noch gewährleistet. Diese Tinte mit der in **Tabelle 4-2** gezeigten Zusammensetzung wird als Standardtinte bezeichnet und dient als Grundlage für alle durchgeführten Versuche und Untersuchungen hinsichtlich des Polymerisationsverhaltens im nächsten Kapitel. Nach dem Mischen der Keramikdispersion und der Polymerlösung kann auch mit IPA statt BDG auf 10 Vol.-% verdünnt werden, was ebenfalls in den nächsten Kapiteln diskutiert wird.

Tabelle 4-2. Tintenzusammensetzungen der verwendeten Standardtinte mit BDG oder IPA verdünnt, unter Angabe der Volumenanteile und der Konzentration des Initiators.

Tinte	φ_{Keramik} [Vol.-%]	φ_{Polymer} [Vol.-%]	φ_{IPA} [Vol.-%]	φ_{BDG} [Vol.-%]	Initiator	$\beta_{\text{Initiator}}$ [mg/mL]
Standard	5,0	5,0	28,9	61,1	V-601	1
Mit IPA verdünnt	5,0	5,0	45,0	45,0	V-601	1

4.3 Polymerisationsverhalten

In diesem Kapitel wird die Polymerisationsfähigkeit der hergestellten Tinte unter Beweis gestellt und die hierbei entscheidenden Parameter aufgezeigt. Hierfür werden zum einen Oszillationsversuche am Rheometer durchgeführt, bei denen der Viskositätsverlauf über die Zeit beobachtet werden kann und zum anderen werden die Topographien gedruckter Strukturen auf PET untersucht. Zusätzlich werden zur ergänzenden Untersuchung spektroskopische Messungen mittels IR-Spektroskopie herangezogen.

4.3.1 Generelle Polymerisierbarkeit

Als Erstes soll eine generelle Polymerisierbarkeit der vorgestellten Standardtinte im Vergleich zur identischen Tinte mit nicht oberflächenmodifiziertem Pulver überprüft werden. Zusätzlich wird diese Tinte auch ohne Initiator eingesetzt, um dessen Effekt zu verdeutlichen. In einem Oszillationsversuch am Rheometer werden die komplexen Viskositäten und Verlustfaktoren der Tinten bei 70 °C gemessen (**Abbildung 4-4**). Die Temperatur wurde auf Grundlage der 10-Stunden-Halbwertstemperatur des Initiators V-601 gewählt, die bei 66 °C (in Toluol) liegt.^[109]

Die Tinte mit nicht oberflächenmodifiziertem BST und ohne Initiator (orange) zeigt keine Reaktivität, was anhand der gleichbleibenden komplexen Viskosität η^* und einem Verlustfaktor nahe Eins über die gesamte Versuchsdauer ersichtlich ist. Der Verlustfaktor $\tan \delta$ gibt das Verhältnis von Verlustmodul G'' zu Speichermodul G' an und ist ein Maß für das viskose Verhalten.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (4.1)$$

Ein Wert größer Eins liegt bei einer niederviskosen Probe (Sol) vor, während ein Wert kleiner Eins einen starken Gelcharakter indiziert. Im Bereich nahe Eins, also bei etwa gleichen Werten für den Verlust- und Speichermodul, findet generell der Sol-Gel Übergang statt.^[110]

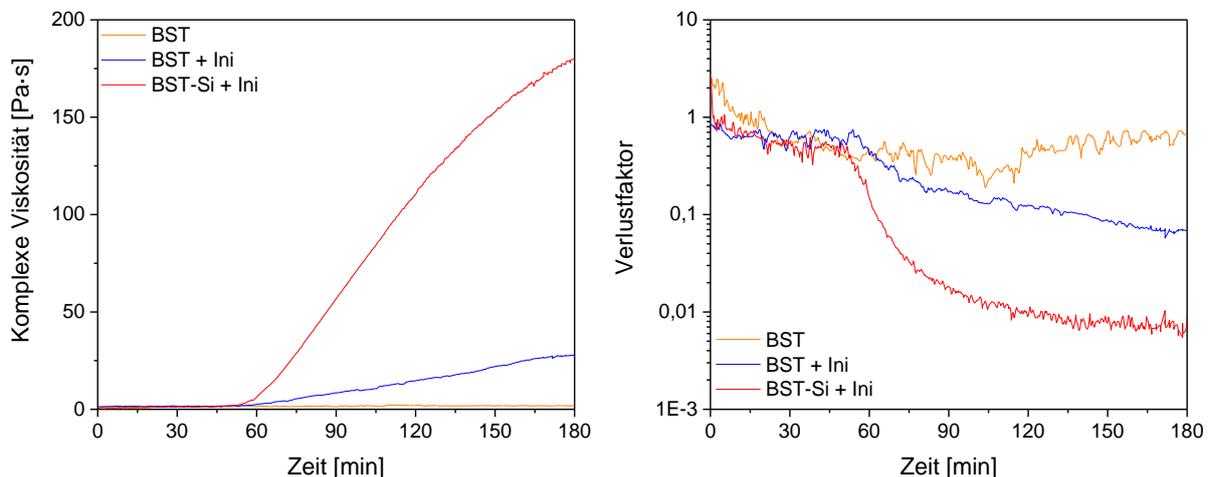


Abbildung 4-4. Komplexe Viskositäten (links) und Verlustfaktoren (rechts) der drei verwendeten Tintensysteme gemessen über die Zeit. Orange: Tinte mit nicht modifiziertem BST ohne Initiator; Blau: Tinte mit nicht modifiziertem BST mit Initiator und Rot: Standardtinte mit BST-Si und Initiator.

Da der Verlustfaktor auch bei der Tinte ohne eine einsetzende Polymerisation nahe Eins liegt, deutet dies auf starke physikalische Wechselwirkungen zwischen den Partikeln und dem verwendeten Polymer hin. Wird dieser Tinte ein Initiator zugesetzt (blau), so ist ein Anstieg der komplexen Viskosität nach circa 60 min zu erkennen. Auch der Verlustfaktor sinkt nach dieser Zeit unter einen Wert von Eins und zeigt somit den Gelcharakter dieser Tinte. Diese moderate Gelierung ist auf die alleinige Vernetzung des verwendeten Quervernetzers zurückzuführen, der durch das Initiatorradikal in einer radikalischen Polymerisationsreaktion umgesetzt wird. Wird jedoch das oberflächenmodifizierte BST in der Tinte verwendet (rot), findet nach ungefähr gleicher Zeit ein deutlich stärkerer Anstieg der komplexen Viskosität statt und der Verlustfaktor sinkt im Vergleich zur vorherigen Tinte nochmals um den Faktor 10. Die

Vernetzungsreaktion der Partikel läuft somit erfolgreich ab und diese sind nun kovalent in der Polymermatrix gebunden und nicht nur in selbiger eingebettet. Dies kann eventuelle Verbesserungen der dielektrischen Eigenschaften mit sich bringen.^[65] Der gezeigte Viskositätsanstieg soll beim Drucken dieser Tinte nun die Entstehung des CSE verhindern. Da beim Drucken deutlich geringere Volumina vorliegen und das Lösemittel zusätzlich schnell abdampfen kann, ist ein Viskositätsanstieg hier deutlich schneller zu erwarten. Die starke Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Konzentration wurde bereits in Kapitel 2.6 diskutiert. Um dies auch in einem Oszillationsversuch zu zeigen, wurden zwei verschieden konzentrierte Lösungen des Polymers PEG-DA700 untersucht (**Abbildung 4-5**). Während bei hoher Konzentration bereits nach circa 11 min eine starke Polymerisation einsetzt, bleibt der Viskositätsanstieg bei geringer Konzentration fast gänzlich aus. Die kurzen Trocknungszeiten beim Drucken einer Struktur sollten also dennoch eine Vernetzung der Partikel zulassen.

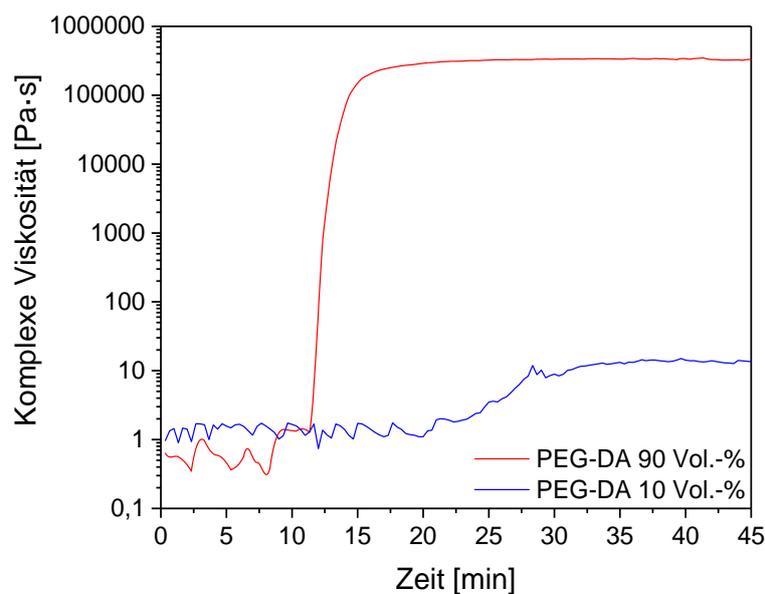


Abbildung 4-5. Einfluss der Polymerkonzentration auf den Verlauf der komplexen Viskosität bei der Polymerisation von PEG-DA700 im Rheometer, mit Konzentrationen von 10 und 90 Vol.-% des Polymers in IPA.

Zur Analyse des Trocknungsverhaltens der Tinte werden wieder die drei zuvor verwendeten Tinten eingesetzt und Tropfenstrukturen gedruckt, die jeweils aus n Einzeltropfen bestehen, platziert auf denselben Punkt. Das PET-Substrat wird hierbei auf 70 °C erhitzt, was der Temperatur der Oszillationsversuche entspricht. Die sich ergebende Oberflächenbeschaffenheit eines Tropfens nach der Trocknung wird mittels Weißlichtinterferometer analysiert, sodass eine dreidimensionale Abbildung sowie das dazugehörige Oberflächenprofil als Maß für die

Beschaffenheit der jeweiligen Topographie herangezogen werden kann (**Abbildung 4-6**). Die Tropfenstrukturen der BST-Tinte ohne Initiator zeigen wie erwartet ein starkes Verlaufen der Tinte, was sich auch in den dazugehörigen konkaven Höhenprofilen widerspiegelt, die typisch für den CSE sind. Bessere Strukturen werden bereits bei Einsatz eines Initiators in dieser Tinte erreicht, wobei dies wieder auf die einsetzende Polymerisation des Quervernetzlers zurückzuführen ist. Vor allem der große Tropfen aus $n = 256$ Einzeltropfen ist deutlich weniger verlaufen und somit schneller fest geworden.

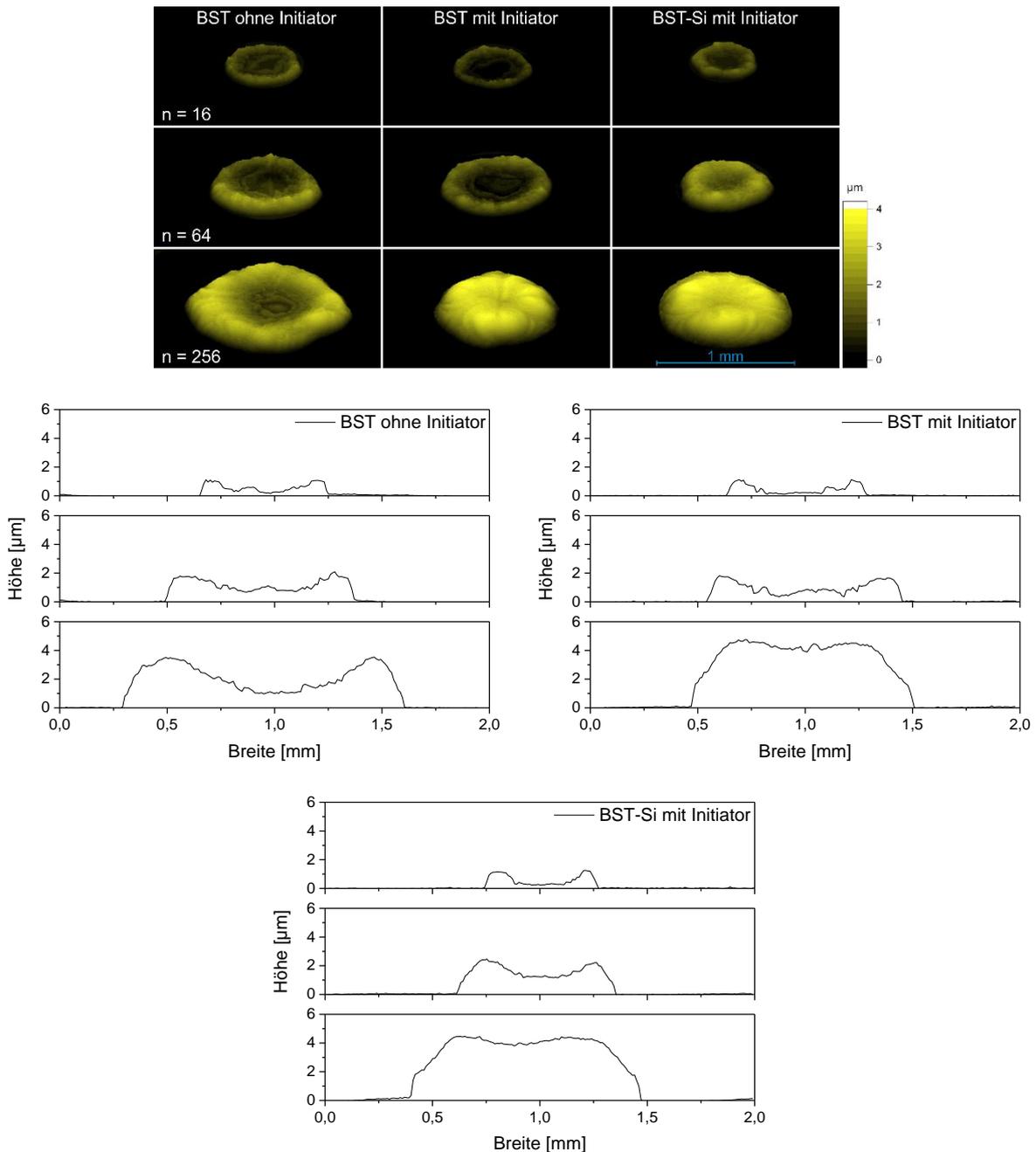


Abbildung 4-6. 3D-Topographien und die dazugehörigen Höhenprofile gedruckter Tropfenstrukturen bestehend aus n Einzeltropfen, mit den drei verwendeten Tintensystemen.

Dennoch weisen alle Tropfenstrukturen bei dieser Tinte starke Unregelmäßigkeiten auf, die beim späteren Drucken von dielektrischen Schichten in Kondensatoren zu Kurzschlüssen führen können. Die besten Strukturen werden mit der Standardtinte mit oberflächenmodifiziertem BST-Si-Pulver erreicht. Obwohl sich auch hier noch leichte Randerhöhungen zeigen, ist ein Großteil der Tropfenstrukturen sehr gleichmäßig und eben, was für den Druck dielektrischer Schichten optimal ist. Das Tropfenprofil wird außerdem mit steigender Tropfenanzahl besser, was darauf hindeutet, dass die Polymerisation etwas Zeit benötigt. Trocknet die Struktur zu schnell, wie bei den kleineren Tropfen, wird der CSE wieder stärker. Diese These konnte bestätigt werden, indem die Tintenzusammensetzung der Standardtinte abgeändert wurde und ein Teil des schwerflüchtigen BDG durch leichtflüchtiges IPA ersetzt wurde. Die Tinte mit dann 45,0 statt 28,9 Vol.-% IPA (vgl. Tabelle 4-2) trocknet schneller, die Polymerisationsdauer sinkt und der CSE ist auch bei $n = 256$ Tropfen zu erkennen (**Abbildung A 6**). Die gezielte Untersuchung weiterer möglicher Parameter, die Einfluss auf die Struktur eines getrockneten Tropfens nehmen, folgt in den Kapiteln 4.3.3–4.3.5.

Für das Drucken größerer, homogener Flächen mit der Standardtinte sollte die Polymerisation schnell genug stattfinden, bevor das Lösemittel vollständig verdampft ist. Zur Demonstration werden $5 \times 5 \text{ mm}^2$ große Flächen mit zwei verschiedenen Tropfenabständen von $p = 90$ und $130 \text{ }\mu\text{m}$ gedruckt, wie sie auch für spätere Kondensatoren eingesetzt werden sollen. Wie aus **Abbildung 4-7** hervorgeht, werden für beide verwendeten Tropfenabstände sehr dünne und homogene Topographien erhalten, jeweils dünner als ein Mikrometer. Bei beiden Flächen ist ein jeweils sehr schmaler Randbereich zu erkennen, mit einer starken Strukturerrhöhung. Dies könnte durch eine anfängliche Partikelbewegung verursacht werden, wenn die Polymerisation noch nicht gestartet ist oder die Viskosität noch nicht hoch genug war. Die weiteren Untersuchungen in diesem Kapitel sollen hierzu noch Aufschluss geben. Für den späteren Druck von Kondensatoren ist ein erhöhter Randbereich jedoch nicht störend, da dieser nicht zur effektiven Kondensatorfläche gehört. Ein Tropfenabstand von $90 \text{ }\mu\text{m}$ führt zu einer 900 nm dicken Schicht (Oberflächenrauheit: 57 nm), während ein Tropfenabstand von $130 \text{ }\mu\text{m}$ zu einer 400 nm dicken Schicht (Oberflächenrauheit: 23 nm) auf PET führt. Die zu erwartende Schichtdicke d in Abhängigkeit des verwendeten Tropfenabstandes p kann mit Hilfe der gedruckten Tropfenanzahl n beim jeweiligen Tropfenabstand berechnet werden. Als Beispiel: Für eine Fläche von $5 \times 5 \text{ mm}^2$ werden bei einem Tropfenabstand von $90 \text{ }\mu\text{m}$ 3136 Tropfen benötigt, während für einen Abstand von $130 \text{ }\mu\text{m}$ entsprechend nur 1521 Tropfen benötigt werden.

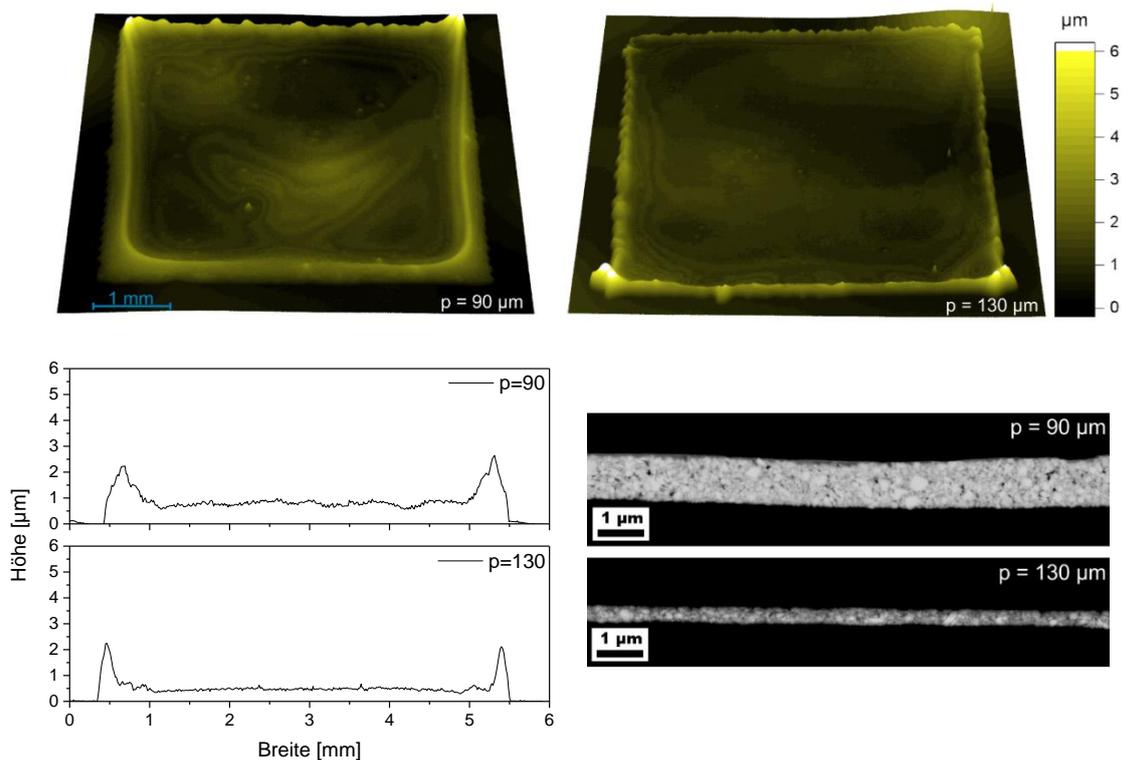


Abbildung 4-7. 3D-Topographien (oben), Höhenprofile (links unten) und REM-Aufnahmen (rechts unten) zweier gedruckter 5x5 mm² Flächen mit der Standardtinte auf PET, gedruckt mit Tropfenabständen von 90 und 130 μm.

Mit der aus dem REM-Bild bestimmten Schichtdicke einer der beiden Schichten, kann über einen Dreisatz so die zu erwartende Schichtdicke für einen beliebigen Tropfenabstand ausgerechnet werden:

$$d_{p=130\mu m} = \frac{d_{p=90\mu m}}{n_{p=90\mu m}} * n_{p=130\mu m} = \frac{900 \text{ nm}}{3136} * 1521 = 436 \text{ nm} \quad (4.2)$$

Die berechnete Schichtdicke von 436 nm für einen Tropfenabstand von 130 μm stimmt gut mit der tatsächlich bestimmten Schichtdicke im REM von 400 nm überein.

4.3.2 Spektroskopische Untersuchung

In diesem Kapitel wird das Polymerisationsverhalten des Komposits mittels IR-Spektroskopie untersucht. Hierdurch soll erörtert werden, ob das oberflächengebundene TMSPMA und der verwendete Quervernetzter (PEG-DA) beim Drucken vollständig auspolymerisieren. Um Fehlinterpretationen aufgrund von Bandenüberlagerungen zu vermeiden, werden zunächst alle Einzelsubstanzen inklusive der verwendeten Lösemittel untersucht. Anschließend wird die Polymerisation an reinem PEG-DA700 geprüft, das in einem Rheometerversuch

auspolymerisiert wird. Erst zum Schluss wird die BST-Si-Tinte untersucht und mit einer gedruckten Schicht auf PET verglichen.

Das Spektrum zwischen $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ von TMSPMA, bei dem die gefundenen Banden sehr gut mit Literaturdaten^[88,88–90] übereinstimmen, ist in **Abbildung 4-8** (oben) gezeigt. Die markantesten Banden können demnach den in **Tabelle 4-3** aufgelisteten Molekülschwingungen zugeordnet werden. Das Auftreten der Si–O–Si-Schwingung (1060 cm^{-1} ; Abbildung 4-8, unten rechts) zeigt, dass das TMSPMA sich teilweise bereits selbst vernetzt hat. Hierfür reichen bereits geringste Mengen an Wasser aus, die auch während der Analyse aufgenommen worden sein können. Da die Substanz aber unter Schutzgas gelagert und auch bei der Synthese unter Schutzgas gehandhabt wird, sollten nur sehr geringe Mengen an Oligomeren vorliegen. Der *Fingerprintbereich* ($\leq 1500\text{ cm}^{-1}$) ist im Allgemeinen schwierig zu interpretieren^[111] und wird im Folgenden nicht weiter betrachtet.

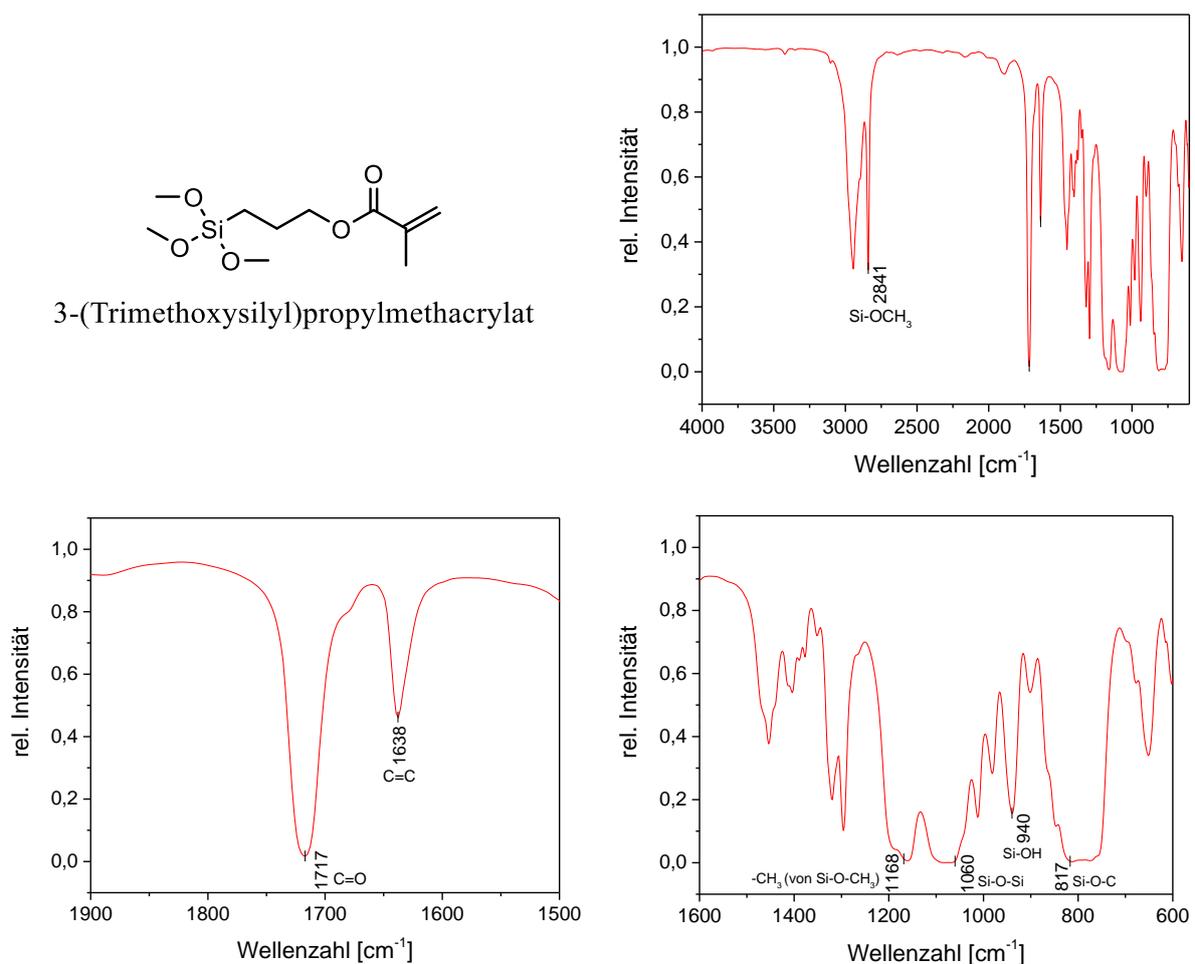


Abbildung 4-8. Strukturformel von TMSPMA und die dazugehörigen IR-Spektren, bei denen die relevanten Molekülschwingungen den entsprechenden Banden zugeordnet sind.

Tabelle 4-3. Zuordnung der Molekülschwingungen zu den analysierten Banden von TMSPMA in Abbildung 4-8.^[88-90]

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Zuordnung
817	ν_s (Si-O-C)
940	ν (Si-OH)
1060	ν_{as} (Si-O-Si)
1168	-CH ₃ <i>rocking</i> von Si-OCH ₃
1638	ν (C=C)
1717	ν (C=O)
2841	ν_s (CH ₃) von Si-OCH ₃

Die intensive Valenzschwingung von C=O (1717 cm⁻¹; Abbildung 4-8, unten links) kann am einfachsten identifiziert werden und soll daher später als Nachweis für TMSPMA verwendet werden. Zudem ist die Valenzschwingung der C=C-Bindung (1638 cm⁻¹) von großem Interesse, da anhand dieser der Fortschritt der Polymerisation bewertet werden kann. Ist hier keine Bande mehr zu erkennen, wurden alle Doppelbindungen umgesetzt und die Polymerisation ist vollständig abgelaufen. Folglich ist der Bereich zwischen 1900–1500 cm⁻¹ zur Bewertung polymerisierter Proben ausreichend, sodass die Banden der Lösemittel nur in diesem Bereich angeschaut werden. In der Standardtinte kommen als Lösemittel IPA und BDG zum Einsatz, wobei zusätzlich ein Dispergator enthalten ist, der ebenfalls Banden erzeugen kann. Wenngleich die Lösemittel in den betrachteten, auspolymerisierten Schichten vollständig verdampft sein sollten, können kleine Restmengen nicht ausgeschlossen werden und auch Restmengen des Dispergators (Alkylphosphat) können in der Schicht verbleiben. Wie **Abbildung 4-9** zu entnehmen ist, treten im relevanten Spektralbereich jedoch keine störenden Banden auf.

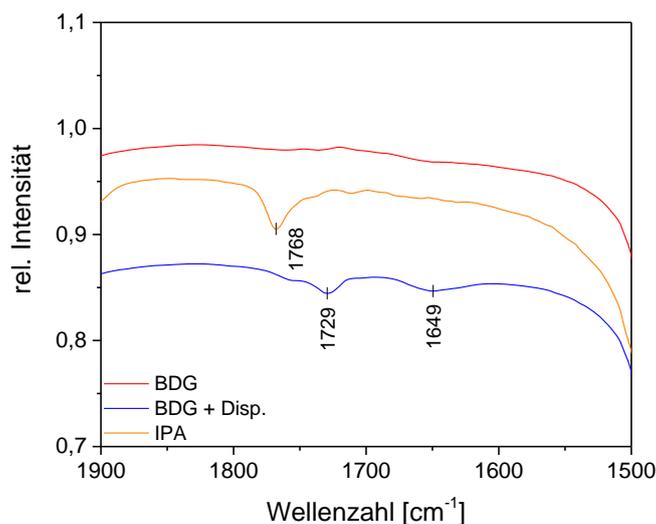


Abbildung 4-9. IR-Spektren der verwendeten Lösemittel im relevanten Spektralbereich der Banden des TMSPMA.

Während bei BDG keine Banden zu erkennen sind, zeigt IPA eine schwache Bande bei 1768 cm^{-1} und der Dispergator zeigt zwei schwache Banden bei 1729 und 1649 cm^{-1} . Bei einer angegebenen Auflösung von $0,4\text{ cm}^{-1}$ des verwendeten Spektrometers,^[112] liegen diese jedoch jeweils weit genug von der C=O- und C=C-Bande des TMSPMA entfernt und fallen durch die schwachen Intensitäten zudem kaum ins Gewicht.

Zur qualitativen Analyse des Umsatzes bei der Polymerisation des Quervernetzers PEG-DA700 mit Initiator bei 70 °C , wird das Spektrum des Startmaterials gelöst in IPA (90 Vol.-%) mit einem Spektrum einer im Rheometer auspolymerisierten Schicht verglichen (**Abbildung 4-10**, oben).

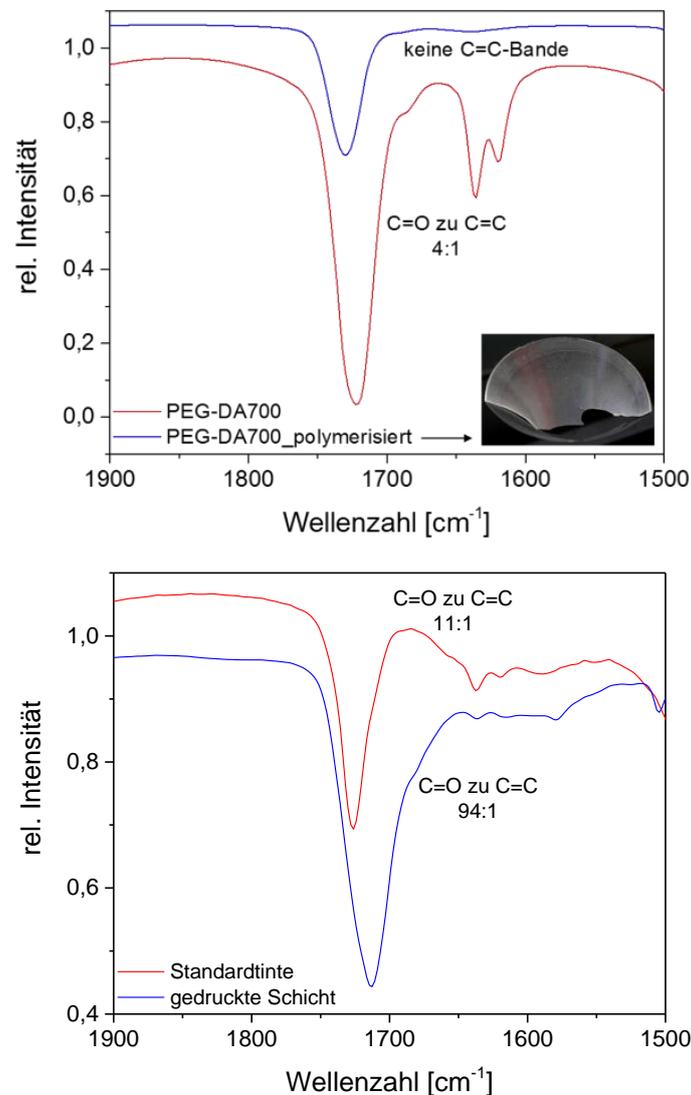


Abbildung 4-10. IR-Spektren von PEG-DA700 (90 Vol.-% in IPA) und einer im Rheometer auspolymerisierten Schicht hiervon. Das leicht transparente, auspolymerisierte Polymer ist rechts unten gezeigt (oben). IR-Spektren der Standardtinte und einer hiermit gedruckten Schicht auf PET bei 70 °C und einem Tropfenabstand von $p = 90\text{ }\mu\text{m}$ (unten).

Die Rheometer-Probe wurde bei 70 °C auspolymerisiert, was zu einer transparenten Schicht geführt hat, die ebenfalls in Abbildung 4-10 gezeigt ist. Die gefundenen Intensitäten der C=O- und der C=C-Bande können ins Verhältnis gesetzt werden, wodurch eine semiquantitative Auswertung möglich ist. Die hierzu verwendeten Integrationsgrenzen und die interpolierte Basislinie sind in **Abbildung A 7** beschrieben. Das Intensitätsverhältnis von C=O zu C=C im Ausgangsmaterial beträgt 4:1, wobei das tatsächliche Verhältnis laut Strukturformel bei 1:1 liegen sollte. Dies ist auf generell unterschiedliche Intensitäten der beiden Molekülschwingungen zurückzuführen, die für C=O besonders stark zu erwarten sind.^[113] Bei der auspolymerisierten Schicht ist hingegen keine C=C-Bande integrierbar, sodass eine nahezu vollständige Polymerisation angenommen werden kann. Die deutlich geringere Intensität der C=O-Bande bei der auspolymerisierten Schicht ist auf die feste Probenform zurückzuführen.^[113]

Zuletzt wird die Standardtinte vor der Polymerisation und anhand einer hiermit gedruckten Schicht auf PET untersucht. Vorab wurde auch eine reine Dispersion des BST-Si Pulvers in BDG untersucht, um zu sehen, ob hier die Banden des TMSPMA zu erkennen sind. Wie in Kapitel 4.1 erläutert wurde, sind bei der Untersuchung des Pulvers in fester Form keine Banden zu erkennen, die dispergierte Probe zeigt hingegen eine schwache Intensität der C=O-Bande, während die C=C-Bande kaum zu erkennen ist (**Abbildung A 8**). Die analysierten Banden in Abbildung 4-10 (unten) von C=O und C=C der Standardtinte und der gedruckten Schicht stammen daher maßgeblich von PEG-DA700. Das Verhältnis von C=O zu C=C beträgt bei der reinen Tinte 11:1 und weicht somit vom bestimmten Verhältnis bei reinem PEG-DA700 ab. Die Abweichung kann aufgrund der erschwerten Integration entstanden sein. Um diese möglichst gering zu halten, wurden identische Integrationsgrenzen gewählt, jedoch kann die interpolierte Basislinie einen anderen Verlauf zeigen (**Abbildung A 9**). Eindeutig ist jedoch die sehr starke Abnahme der C=C-Bande bei der gedruckten Schicht, wo das Verhältnis nun 94:1 beträgt. Aufgrund dieses Spektrums kann eine fast vollständige Polymerisation der Materialien in der Tinte angenommen werden.

4.3.3 Einfluss der Temperatur

Da die Wahl der Temperatur zum Beheizen des PET-Substrates während des Druckens nur aufgrund der 10-Stunden-Halbwertstemperatur des Initiators V-601 auf 70 °C festgelegt wurde, soll der Einfluss dieser auf das Trocknungsbild untersucht werden. Bei höherer Temperatur sollte die Polymerisation zwar schneller ablaufen, jedoch trocknet die Struktur dann auch schneller, sodass die letztliche Auswirkung sich aus dem Zusammenspiel dieser beiden

Faktoren ergibt. Zur Analyse der sich ergebenden 3D-Topographien beim Drucken wird die Substrattemperatur während des Druckens zwischen 50–90 °C variiert und anhand der bereits bekannten Tropfenstrukturen verglichen. Wie in **Abbildung 4-11** zu sehen ist, werden die besten Strukturen bei 60 und 70 °C erhalten. Die erzielten Tropfenbreiten bei gleicher Tropfenanzahl n verringern sich mit steigender Temperatur, was auf die schnellere Trocknung zurückzuführen ist. Hierdurch bleibt den Tropfen beim Trocknen weniger Zeit zur Spreizung. Alternativ könnte sich auch der Kontaktwinkel zwischen Tinte und Substrat verändert haben und zu breiteren Strukturen bei niedrigerer Temperatur führen.^[114]

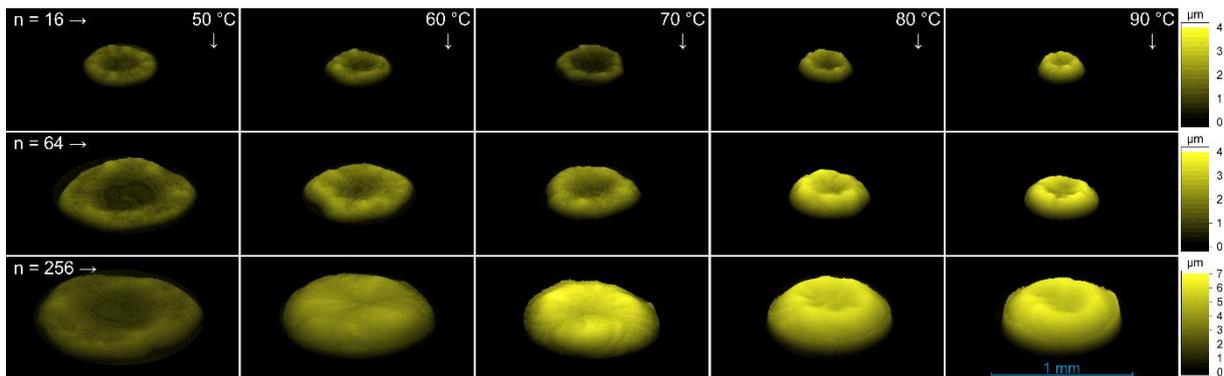


Abbildung 4-11. 3D-Topographien gedruckter Tropfenstrukturen bei Variation der Drucktemperatur zwischen 50–90 °C.

Dies konnte anhand durchgeführter Kontaktwinkelmessungen jedoch nicht bestätigt werden, die in **Abbildung A 10** erläutert werden. Die gemessenen Kontaktwinkel nehmen zwar mit fallender Temperatur leicht ab, jedoch müsste der Rückgang jeweils deutlich größer sein, um die breiteren Strukturen allein durch den Kontaktwinkel erklären zu können.

Bei 50 °C verlaufen die Strukturen sehr stark und ein CSE ist zu erkennen. Dies liegt an einer nicht stattfindenden Polymerisation bei dieser geringen Temperatur, wie aus den Oszillationsmessungen in **Abbildung 4-12** hervorgeht. Möglicherweise ist schon der Zerfall des Initiators stark gehemmt und es kann keine Startreaktion stattfinden. Bei 80 und 90 °C läuft die Trocknung zu schnell ab und die Polymerisation kann nicht folgen. Dass die Polymerisationsgeschwindigkeit aber dennoch mit steigender Temperatur zunimmt, zeigen wiederum die Oszillationsmessungen. Bei 60 °C ist zunächst nur ein minimaler Anstieg zu erkennen, der zudem sehr spät stattfindet. Da die gedruckten Tropfen bei 60 °C aber ein gutes Trocknungsbild zeigen, kann wieder davon ausgegangen werden, dass die Polymerisation aufgrund des Verdampfens des Lösemittels beim Drucken deutlich schneller abläuft und eventuell auch schon ein kleiner Anstieg ausreichend ist. Von 70 bis 90 °C zeigt sich mit steigender Temperatur jeweils ein früherer Beginn der Polymerisation, wobei die Werte für die

erreichte Viskosität sinken. Wie bereits beschrieben wurde, ist dies bei radikalischen Polymerisationen durch eine Temperaturerhöhung im Allgemeinen zu erwarten, da die Geschwindigkeit steigt und der Polymerisationsgrad sinkt. Dieser steht in direktem Zusammenhang mit der Viskosität und kann sowohl von Polymerlösungen, als auch von Polymerschmelzen bestimmt werden.^[115–117] Zudem nimmt die Viskosität generell mit steigender Temperatur ab. Dass die Kurve bei 90 °C plötzlich nochmal einen deutlichen Anstieg zeigt, könnte auf eine zusätzlich einsetzende Vernetzung hindeuten, bei der längere Polymerketten gebildet werden. Wie in Kapitel 2.6 diskutiert wurde, können verschiedene Transferreaktionen durch eine Temperaturänderung unterschiedlich beeinflusst werden und das gebildete Polymer auch in seiner Molekularstruktur stark beeinflussen.

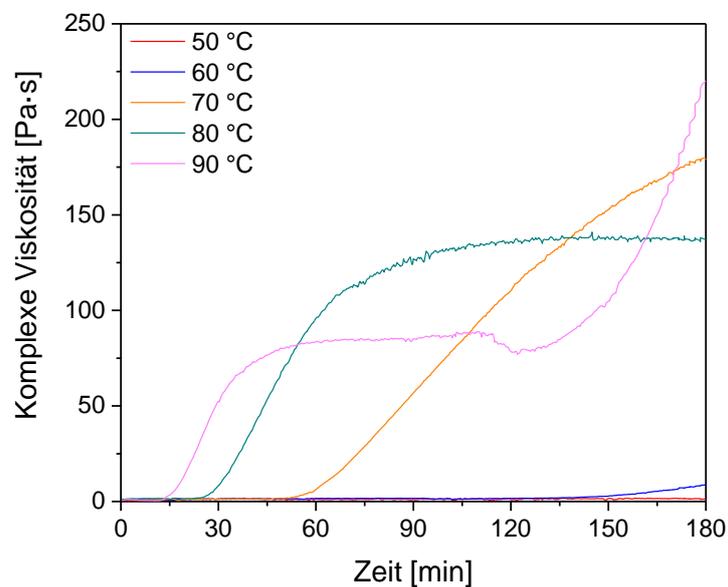


Abbildung 4-12. Komplexe Viskositäten der Standardtinte gemessen bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 50–90 °C über die Zeit.

Für die nachfolgenden Versuche wird weiterhin eine Drucktemperatur von 70 °C verwendet, da hier das Zusammenspiel zwischen Trocknungsdauer und Polymerisationsgeschwindigkeit zu den homogensten Strukturen führt. Dies ist anhand der Höhenprofile der gedruckten Tropfen gut zu erkennen, die in **Abbildung A 11** dargestellt sind.

4.3.4 Einfluss des Quervernetzers

Wie bereits erwähnt wurde, ist eine Vernetzung ohne Einsatz eines Quervernetzers nicht möglich, was unterschiedliche Gründe haben kann. In diesem Kapitel soll der Einfluss der Kettenlänge des verwendeten Quervernetzers auf die Vernetzungsreaktion untersucht werden. Neben einer möglichen Umgehung der sterischen Hinderung zur Vernetzung der Partikel führen längere Polymerketten generell zu höheren Viskositäten und könnten somit die

Oberflächenbeschaffenheit der gedruckten Strukturen verbessern. Dabei sollte beachtet werden, dass auch kurzkettige Quervernetzer zu langkettigen Polymeren in der auspolymerisierten Schicht führen können. Ein Problem stellt die Löslichkeit des Quervernetzers mit zunehmender Kettenlänge dar. So kann schon PEG-DA1000 nur durch Zuhilfenahme von Tetrahydrofuran (THF) gelöst werden und die Verwendung von PEG-DA2000 oder höher ist bereits nicht mehr möglich. Für die Untersuchungen wurden daher EG-DMA1, PEG-DA250, PEG-DA700 und PEG-DA1000 verwendet, deren jeweilige Tintenzusammensetzung in **Tabelle 4-4** gezeigt wird. Hierbei sollte erwähnt werden, dass sich bei EG-DMA1 Methacrylat-Gruppen statt Acrylat-Gruppen an den beiden Kettenenden befinden, die etwas weniger reaktiv sind. Zur guten Vergleichbarkeit werden für die Tinten gleiche Volumenanteile an Polymer und Keramik verwendet, was nur im Falle des PEG-DA1000 aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht möglich war, sodass der Gesamtfeststoffgehalt von 10 Vol.-% hier nicht ganz erreicht wird.

Tabelle 4-4. Tintenzusammensetzungen der verwendeten Tinten mit verschiedenen Quervernetzern. Aufgrund schlechter Löslichkeit in IPA muss für PEG-DA1000 THF verwendet werden und der Gesamtfeststoffgehalt ist niedriger.

Polymer (Quervernetzer)	Φ_{Keramik} [Vol.-%]	Φ_{Polymer} [Vol.-%]	Φ_{IPA} [Vol.-%]	Φ_{BDG} [Vol.-%]	Φ_{THF} [Vol.-%]	Initiator	$\beta_{\text{Initiator}}$ [mg/mL]
EG-DMA1	5,0	5,0	28,9	61,1	/	V-601	1
PEG-DA250	5,0	5,0	28,9	61,1	/	V-601	1
PEG-DA700	5,0	5,0	28,9	61,1	/	V-601	1
PEG-DA1000	4,6	4,6	8,1	41,3	41,4	V-601	1

Wie in **Abbildung 4-13** zu sehen ist, zeigen sich die besten Strukturen nach wie vor mit der Standardtinte, die den Quervernetzer PEG-DA700 enthält. Je niedriger das molare Zahlenmittel M_n ist, desto stärker wird der CSE. Keine Verbesserung kann allerdings mit dem höheren Zahlenmittel von $M_n = 1000$ erreicht werden. Dies liegt aber mit großer Wahrscheinlichkeit an dem geänderten Tintensystem, dass nun einen sehr hohen Anteil an leichtflüchtigen Lösemitteln enthält. Daher trocknet die Tinte extrem schnell, was an den deutlich kleineren Tropfendurchmessern und einem starken CSE zu erkennen ist. Die zugehörigen Tropfenprofile (**Abbildung A 12**) spiegeln selbiges wider.

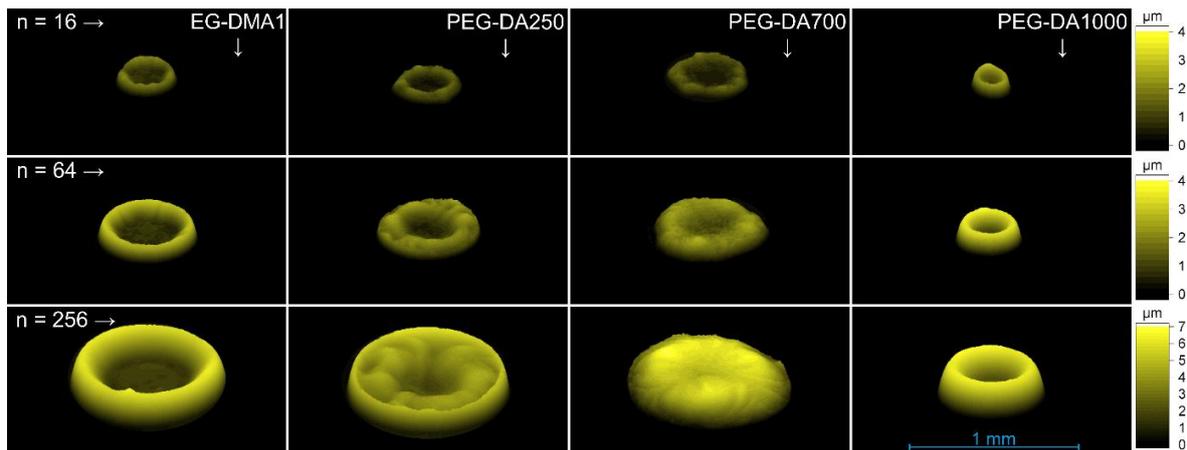


Abbildung 4-13. 3D-Topographien gedruckter Tropfenstrukturen bestehend aus n Einzeltropfen bei Verwendung von unterschiedlichen Quervernetzern in der Tinte.

Eine logische Interpretation der gesehenen 3D-Topographien der Tropfen wäre nun eine spätere bzw. schwächere Polymerisation bei niedriger werdendem Zahlenmittel anzunehmen, was einen geringeren Viskositätsanstieg zur Folge hätte und den CSE begünstigen würde. Wie die dazugehörigen Ergebnisse der Oszillationsmessung in **Abbildung 4-14** allerdings zeigen, ist jedoch genau Gegenteiliges der Fall. Die Kurve von PEG-DA1000 ist hierbei wieder gesondert zu betrachten, da die Tintenzusammensetzung sich unterscheidet. Obwohl hier ein fast identischer Verlauf zu PEG-DA700 zu sehen ist, unterscheiden sich die Tropfenstrukturen aufgrund der zu schnellen Trocknung der Tinte mit THF deutlich.

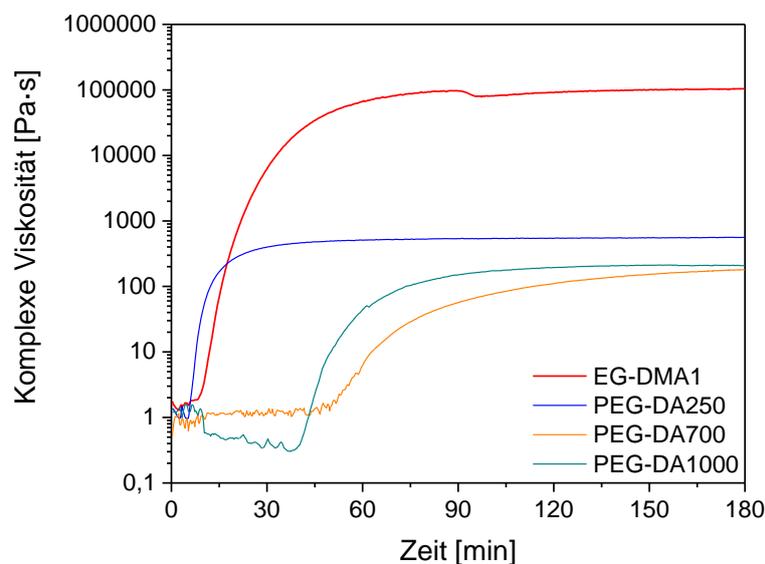


Abbildung 4-14. Komplexe Viskositäten bei Verwendung unterschiedlicher Quervernetzer in der Tinte, gemessen über die Zeit.

Bei den restlichen drei Polymeren findet die Polymerisation mit fallendem Zahlenmittel jeweils früher statt und es wird zudem eine höhere Viskosität erreicht. Dies ist zu erwarten, da gleiche Volumenanteile der Quervernetzer verwendet wurden und somit bei geringerem Zahlenmittel eine höhere Anzahl an Acrylat- bzw. Methacrylat-Gruppen zur Verfügung steht. Somit liegt eine höhere Monomerkonzentration vor, die einen direkten Einfluss auf die Polymerisationsgeschwindigkeit hat, wie in Kapitel 2.6.5 dargelegt wurde. Bei der Vernetzung von ausschließlich langkettigen Polymeren kann zusätzlich eine Diffusionslimitierung vorliegen, die das Kettenwachstum behindert und stattdessen eine Abbruchreaktion begünstigt. Kürzere Polymerketten bzw. Monomere können hingegen leicht auch zu längeren Ketten gelangen, wodurch sich wiederum die Geschwindigkeit sowie der Polymerisationsgrad erhöhen. Hierdurch verändert sich auch die gebildete Netzwerkstruktur mit den BST-Si-Partikeln. Wenn sich lange Polymerketten ohne Vernetzung bilden, stehen nicht nur weniger Vernetzungspunkte für das gleiche Polymervolumen zur Verfügung, sondern die Polymerketten neigen auch zur Bildung von Polymerknäueln (ab Erreichen des kritischen Molekulargewichts M_c).^[118] Die Ausbildung einer dreidimensionalen Netzwerkstruktur mit den BST-Si-Partikeln wird hierdurch deutlich erschwert. Diese Überlegung ist in **Abbildung A 13** nochmals bildlich dargestellt und diskutiert.

Zusammengefasst wird angenommen, dass bei EG-DMA1 eine schlecht ausgebildete Netzwerkstruktur vorliegt, da sich aufgrund des reaktiven Monomers sehr lange Polymerketten gebildet haben. Ohne ein durchgängiges dreidimensionales Netzwerk können die Polymerknäuel und die Partikel trotz eines starken Viskositätsanstieges während der Trocknung nach außen getragen werden. Um diese Annahme weiter zu bekräftigen, wurde das Tintensystem auch mit einer 1:1 Mischung aus PEG-DA700 und EG-DMA1 untersucht. Die dazugehörigen Tropfenstrukturen und Höhenprofile sind im Anhang in **Abbildung A 14** dargestellt. Erwartungsgemäß dominiert der Trocknungseffekt des EG-DMA1, da die kurzkettigen Monomere wieder deutlich längere Polymerketten entstehen lassen und auch mit PEG-DA700 reagieren können. Die Ausbildung einer zusammenhängenden Netzwerkstruktur mit den Partikeln ist daher auch hier nicht gegeben.

Eine zusätzliche Erklärung für den stärker werdenden CSE bei EG-DMA1 und PEG-DA250, trotz steigender Polymerisationsgeschwindigkeit bzw. steigender komplexen Viskosität, ist eine vorzeitige Beendigung der Polymerisation bevor die Tinte vollständig getrocknet ist. Somit könnte der CSE zum Ende hin wieder regulär stattfinden, da keine Vernetzungsreaktion mehr abläuft, die diesen verhindert. Das zuvor gebildete Polymernetzwerk müsste hierfür mobil im Lösemittel dispergiert bleiben. Um diese These zu prüfen, wird im nächsten Kapitel statt des

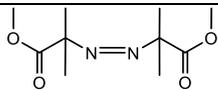
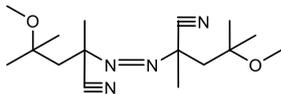
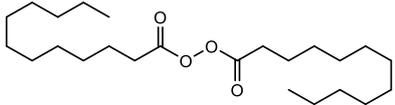
Quervernetzers der Initiator variiert, wodurch sich ebenfalls unterschiedlich schnelle Polymerisationsreaktionen bei gleichem Quervernetzer ergeben sollten.

4.3.5 Einfluss des Initiators

Zuletzt wird noch der Einfluss des Initiators auf das Tintensystem untersucht. Es gibt zahlreiche Initiatoren, die sich auf verschiedene Arten einteilen lassen. Zwei große, bedeutende Gruppen stellen hierbei Peroxide und Azo-Initiatoren dar, die sich beide sowohl thermisch als auch per UV-Licht aktivieren lassen. Im Hinblick auf ihre thermischen Eigenschaften können sie vor allem anhand ihrer 10-Stunden-Halbwertstemperatur und der Geschwindigkeitskonstanten k_d für den Zerfall eingeteilt werden, wobei beide Größen auch vom verwendeten Lösemittel abhängen.^[77,119–121] Auch die gewählte Konzentration spielt eine entscheidende Rolle für die initiierte Polymerisationsreaktion, wobei generell nur sehr geringe Mengen benötigt werden.^[122,123] Welcher Initiator für eine bestimmte Reaktion aber am besten geeignet ist, lässt sich meist nur schwer vorhersagen und muss experimentell untersucht werden.

Für das vorliegende Tintensystem wird neben dem bereits verwendeten Azo-Initiator V-601 ein weiterer Azo-Initiator V-70 verwendet, der folglich eine ähnliche chemische Struktur besitzt, dafür aber eine deutlich geringere 10-Stunden-Halbwertstemperatur von nur 30 °C aufweist. Zudem wird Lauroylperoxid (LP) als Vertreter der Peroxide eingesetzt, welcher mit 62 °C eine ähnliche 10-Stunden-Halbwertstemperatur wie V-601 besitzt. Ein Überblick zu den verwendeten Initiatoren inklusive der jeweiligen Strukturformel ist in **Tabelle 4-5** gegeben.

Tabelle 4-5. Übersicht der verwendeten Initiatoren mit Angabe der 10-Stunden-Halbwertstemperatur, der Strukturformel und des Herstellers.

Initiator	Hersteller	10h-Halbwertstemperatur	Chemischer Name	Strukturformel
V-601	Wako	66 °C (in Toluol) ^[109]	Dimethyl 2,2'-azobis(2-methylpropionat)	
V-70	Wako	30 °C (in Toluol) ^[109]	2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril)	
LP	Aldrich	62 °C (in Benzol) ^[77]	Dilauroylperoxid	

Während bei den beiden Azo-Initiatoren beim Radikalzerfall Stickstoff frei wird und so zwei Kohlenstoffradikale $R_3-C\cdot$ entstehen, spaltet sich das Peroxid an der Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung, sodass zwei Sauerstoffradikale $R-O\cdot$ entstehen. Daher können sich auch bei gleicher

Halbwertstemperatur zwischen einem Azo-Initiator und einem Peroxid deutlich unterschiedliche Reaktivitäten ergeben. Während von den Initiatoren V-70 und V-601 je nur 1 mg/mL der Tinte zugesetzt werden, muss das Peroxid mit einer Konzentration von 10 mg/mL verwendet werden, um überhaupt eine Vernetzungsreaktion zu initiieren.

Vergleicht man die erhaltenen Tropfenstrukturen in **Abbildung 4-15**, so zeigt immer noch die Tinte mit dem Initiator V-601 die homogensten Strukturen. Die Tropfenstrukturen bei V-70 sehen ähnlich aus, zeigen aber dennoch starke Unebenheiten und sind am Rand dicker, was auch die zugehörigen Tropfenprofile zeigen (**Abbildung A 15**). Da die Polymerisationsreaktion bei V-70 aufgrund der niedrigeren Halbwertstemperatur deutlich schneller abläuft (**Abbildung 4-16**), kann angenommen werden, dass die Vernetzung zu schnell abgeschlossen ist und im Anschluss der CSE wieder stattfinden kann. Auch hier kann sich aufgrund einer höher erreichten Viskosität die Netzwerkstruktur verändert haben, wodurch eine höhere Mobilität im Lösemittel während des Trocknens vorgelegen haben kann. Reaktionsgeschwindigkeit und Trocknungsdauer müssen daher gut aufeinander abgestimmt sein.

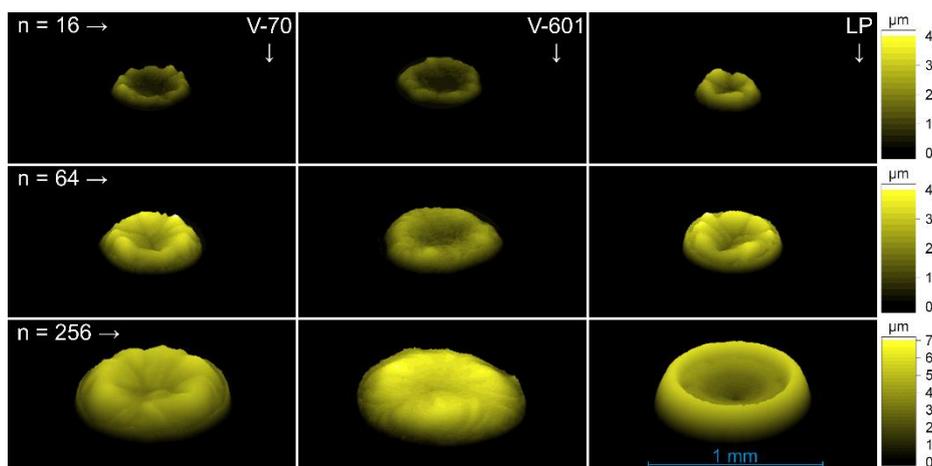


Abbildung 4-15. 3D-Topographien gedruckter Tropfenstrukturen bestehend aus n Einzeltropfen bei Verwendung von unterschiedlichen Initiatoren in der Tinte.

Wie bei den Oszillationsmessungen in **Abbildung 4-16** zu sehen ist, läuft die Reaktion mit LP zwar etwas schneller ab als mit V-601, jedoch ist die erreichte Viskosität äußerst gering. Da hier nur eine schwache Netzwerkstruktur zu erwarten ist, kann der CSE wieder stattfinden. Der Randbereich ist deutlich erhöht und in der Mitte ist sogar ein Loch zu erkennen. Sowohl die Geschwindigkeit der Polymerisationsreaktion, als auch die erreichte Viskosität bzw. die ausgebildete Netzwerkstruktur sind für das entstehende Trocknungsbild folglich mitentscheidend.

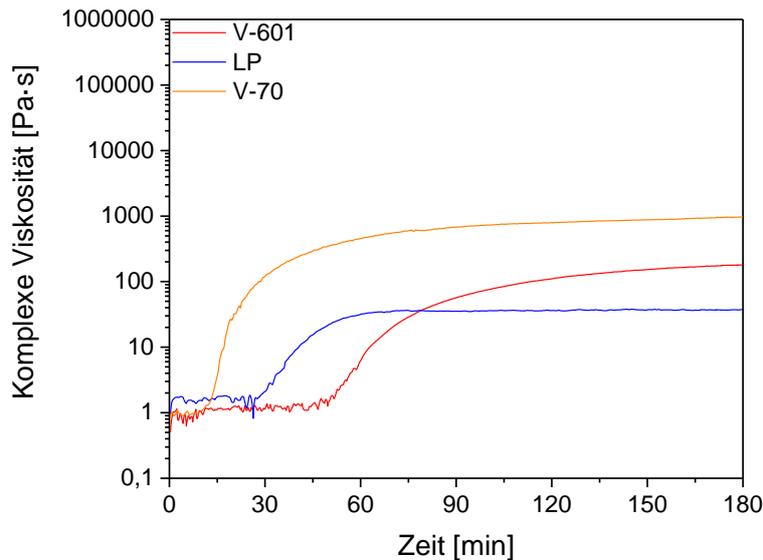


Abbildung 4-16. Komplexe Viskositäten bei Verwendung unterschiedlicher Initiatoren in der Tinte, gemessen über die Zeit.

Fasst man die Ergebnisse aus den Kapiteln 4.3.3 bis 4.3.5 zusammen, so ergeben sich die jeweiligen Tropfenstrukturen durch das Zusammenspiel der Polymerisationsgeschwindigkeit, der Ausbildung einer Netzwerkstruktur und der Trocknungsdauer der Tinte. Die schlechtesten Trocknungsbilder wurden bei der Verwendung von EG-DMA1 und PEG-DA250 erhalten. Die Polymerisationsgeschwindigkeiten waren hier am höchsten und ungefähr gleich groß, woraus geschlossen werden kann, dass der etwas stärker ausgeprägte Randbereich bei EG-DMA1 durch einen höheren Polymerisationsgrad verursacht wird. Auch Mikolajek^[10] hat bereits beobachtet, dass ein höheres Molekulargewicht des Polymers zu einer Verstärkung des CSE führt. Die einsetzende Verschlaufung der langen Polymerketten und die geringere Anzahl an Vernetzungspunkten führen zu einer weniger ausgeprägten Netzwerkstruktur und einem stattfindenden CSE. Es wird außerdem vermutet, dass eine höhere Geschwindigkeit zu einem früheren Eintreten des CSE führt, sofern die Vernetzungsreaktion dann vor dem Trocknen der Tinte beendet ist. Eine langsamere Reaktionsgeschwindigkeit, wie beim Drucken bei 60 °C mit der Standardtinte, führte hingegen zu einem befriedigenden Trocknungsbild.

Wie der Versuch mit LP gezeigt hat, ist die Ausbildung einer Netzwerkstruktur aber die Grundvoraussetzung einer homogenen Struktur. In einer idealen Tinte sollte der Vernetzungsgrad daher möglichst hoch sein, wobei die Polymerisationsgeschwindigkeit weder zu hoch noch zu niedrig liegen darf. Diese muss an die Trocknungsdauer angepasst werden, die wiederum von der verwendeten Lösemittelzusammensetzung abhängt.

5. Einlagige Kondensatoren

In diesem Kapitel wird das entwickelte Tintensystem zur Herstellung tintenstrahlgedruckter Kondensatoren verwendet. Einlagig bedeutet hierbei, dass ein einzelner Kondensator gedruckt wird, dessen Dielektrikum durch zwei Elektroden separiert wird. Das Hauptziel ist es, eine gedruckte Kompositschicht von unter einem Mikrometer Dicke zu erzielen. Die Dicke wird anhand von REM-Bildern angefertigter Querschliffe der Kondensatoren bestimmt, was zudem eine Analyse der Mikrostruktur erlaubt. Zur Bestimmung der Schichtdicke wurde jeweils die größtmögliche Vergrößerung gewählt, die nicht mit den gezeigten Bildern übereinstimmen muss. Zur Bewertung der Leistungsfähigkeit der verwendeten Kompositschichten werden die Kondensatoren eingehend hinsichtlich ihrer dielektrischen Eigenschaften untersucht und die Grenzen des Systems aufgezeigt. Das Layout der Kondensatoren wird hierbei stets einheitlich gehalten und ist in **Abbildung 5-1** zu sehen. Die Elektroden sind überkreuz gedruckt, sodass sie sich nicht kontaktieren und sich eine effektive Kondensatorfläche von 4 mm^2 ergibt. Die Kapazität und der Verlustwinkel werden direkt per Impedanzspektroskopie bestimmt, während die Permittivität anschließend mit Hilfe der bekannten effektiven Kondensatorfläche und der bestimmten Schichtdicke über Formel (2.2) berechnet werden kann.

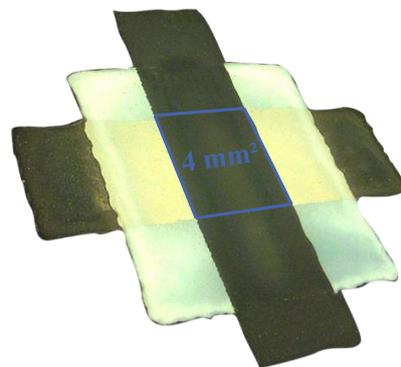


Abbildung 5-1. Mikroskopaufnahme eines typischen Kondensators im Standardlayout mit einer effektiven Kondensatorfläche von 4 mm^2 .

5.1 Validierung der Permittivität

Zunächst wird die Permittivität des Komposits, gedruckt mit der Standardtinte (50 Vol.-% BST-Si/50 Vol.-% PEG-DA; vgl. Tabelle 4-2), anhand verschiedener Schichtdicken validiert. Die verwendete Methodik zum Erhalt der Permittivität kann validiert werden, indem gezeigt wird, dass die Permittivität unabhängig von der erzielten Schichtdicke ist. Als untere Elektrode wird eine aufgesputterte Goldschicht verwendet, welche gegenüber gedruckter Elektroden den Vorteil hat, sehr gleichmäßig zu sein. Hierdurch wird gewährleistet, dass auch die

Kompositschicht gleichmäßig dick wird und die berechneten Permittivitäten entsprechend genau werden. Eine ausführliche Untersuchung des Einflusses der unteren Elektrode auf die Leistungsfähigkeit eines Kondensators erfolgt in Kapitel 5.4. Die obere Elektrode wird hingegen mit einer Silbertinte gedruckt. Zur Variation der Kompositschichtdicke werden eine, zwei oder drei Schichten mit einem jeweiligen Tropfenabstand von $p = 90 \mu\text{m}$ übereinander gedruckt. Alternativ könnte auch der Tropfenabstand variiert werden, jedoch lassen sich so deutlichere Unterschiede erzielen. Wie in **Abbildung 5-2** zu sehen ist, wird auch nach dem Antrocknen einer gedruckten Schicht die nächste Lage problemlos darauf ergänzt, sodass keine Grenzfläche zu erkennen ist. Die bestimmten Schichtdicken und die dielektrischen Eigenschaften der Kondensatoren sind in **Tabelle 5-1** zusammengefasst.

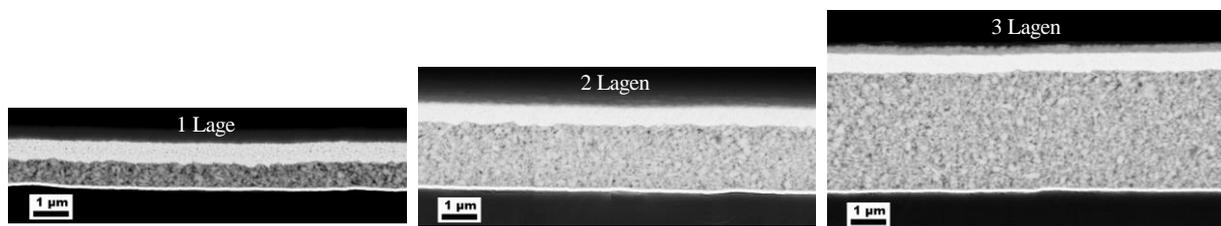


Abbildung 5-2. REM-Aufnahmen ionengeätzter Querschnitte dreier Kondensatoren mit unterschiedlicher Schichtdicke, die über den Druck von einer, zwei oder drei Lagen mit einem Tropfenabstand von je $90 \mu\text{m}$ realisiert wurden.

Tabelle 5-1. Kapazitäten, Verlustfaktoren, Permittivitäten und Schichtdicken der in Abbildung 5-2 gezeigten Kondensatoren. Alle Messungen wurden bei einer Frequenz von 200 kHz durchgeführt und über fünf Messungen pro Probe gemittelt.

Schichten	Kapazität [pF]	Verlustfaktor	Permittivität	Schichtdicke [μm]	Probenanzahl
1 Lage	2000 ± 83	$0,1257 \pm 0,0250$	40 ± 2	0,7	2
2 Lagen	857 ± 35	$0,1132 \pm 0,0041$	44 ± 2	1,8	3
3 Lagen	451 ± 23	$0,1161 \pm 0,0140$	42 ± 2	3,3	3

Die berechneten Permittivitäten der verschiedenen Kondensatoren stimmen sehr gut überein und zeigen die Genauigkeit der Messungen, sowie die reproduzierbare Herstellung dichter, gleichmäßiger Kompositschichten mit dem entwickelten Tintensystem. Der Wert von ~ 40 liegt für das verwendete Komposit im Erwartungsbereich, vergleicht man ihn mit den in Tabelle 2-2 gezeigten Werten. Im Vergleich zu anderen Polymeren besitzt PEG-DA sogar eine relativ hohe Permittivität von circa 10 ,^[36,124] die zu diesem hohen Gesamtwert des Komposits beiträgt. Die Grenzen des Kompositsystems, bezüglich der erreichbaren Permittivität durch Variation des Keramikanteils, werden in Kapitel 5.3 aufgezeigt. Die Verlustfaktoren sind ebenfalls für alle Schichtdicken ähnlich, sodass hier keine Abhängigkeit erkannt werden kann. Andere Studien

zeigten bereits, dass die Schichtdicke besonders bei sehr dünnen Schichten einen Einfluss auf den Verlustfaktor haben kann.^[125,126] Die gemessenen Kapazitäten liegen zwischen 450 und 2000 pF bei Schichtdicken zwischen 3,3 und 0,7 μm . Das Hauptziel der Arbeit, nämlich die Realisierung einer Schichtdicke unter einem Mikrometer, wurde bei dem einlagigen Kondensator somit bereits erreicht. Ordnet man die erzielte Kapazität von 500 pF/mm² bei den Literaturwerten aus Tabelle 2-2 ein, so kann eine Erhöhung um den Faktor 4,4 im Bereich der Komposite festgestellt werden. Da die Herstellung eines vollständig gedruckten Kondensators angestrebt wird, soll die untere Elektrode nun im nächsten Kapitel ebenfalls per Tintenstrahldruck hergestellt werden.

5.2 Vollständig gedruckte Kondensatoren

Zur Herstellung eines vollständig gedruckten Kondensators soll nun auch die untere Elektrode mit einer Silbertinte gedruckt werden. Die sich ergebenden Permittivitäten müssen auch hier identisch zu den im vorherigen Kapitel bestimmten Werten bleiben. Da mit einer REM-Aufnahme immer nur ein kleiner Teil betrachtet werden kann und sich die Schichtdicke nach außen hin ändern kann, besonders wenn die untere Elektrode nicht gleichmäßig ist, könnten hierdurch Abweichungen bei der Berechnung entstehen. Wie anhand der 3D-Topographie in **Abbildung 5-3** zu erkennen ist, wurde die Schicht im relevanten Bereich aber sehr gleichmäßig. Die zu erkennenden, leichten Unregelmäßigkeiten sind hingegen auf die obere Elektrode zurückzuführen. Der Randbereich der Kompositschicht ist stark erhöht, wie schon zuvor festgestellt wurde, jedoch stellt dies für den Druck der oberen Elektrode kein Problem dar. Im oberen Bereich zeigt die Elektrode an dieser Kante zwar Unebenheiten, eine ausreichende Leitfähigkeit über die Kante hinweg ist jedoch gegeben.

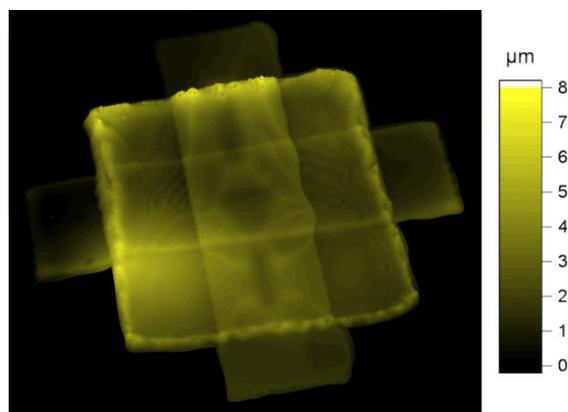


Abbildung 5-3. 3D-Topographie eines vollständig gedruckten Kondensators, bestehend aus zwei Silberelektroden und einer dielektrischen Kompositschicht (gedruckt mit $p = 90 \mu\text{m}$).

Zur Untersuchung der Kondensatoren mit einer gedruckten Silberelektrode als unterster Elektrode werden Kompositschichten mit der Standardtinte und Tropfenabständen von 70, 80 und 90 μm gedruckt (**Tabelle 5-2**). Auch hier sind die erzielten Permittivitäten unabhängig von der Schichtdicke und stimmen mit den validierten Werten des vorherigen Kapitels überein. Dies beweist ebenfalls eine hohe Gleichmäßigkeit der dielektrischen Schicht, die anhand der 3D-Topographie in Abbildung 5-3 bereits gezeigt wurde. Mit kleiner werdendem Tropfenabstand ergibt sich durch das jeweils geringer gedruckte Volumen eine geringere Schichtdicke, die einen minimalen Wert von 0,9 μm erreicht. Ein noch größerer Tropfenabstand führt zu Fehlstellen, die wiederum für einen Kurzschluss des Kondensators sorgen. Mit 900 nm liegt die Schichtdicke aber im angestrebten Bereich, ist jedoch größer als bei einer gedruckten Schicht auf einer Goldelektrode mit gleichem Tropfenabstand. Der Grund hierfür wird noch in Kapitel 5.4 diskutiert. Die Kapazität dieses Kondensators liegt aber mit 424 pF/mm² dennoch um den Faktor 3,7 höher als die gezeigten Kapazitäten von vergleichbaren Komposit-Kondensatoren in Tabelle 2-2. Ausgehend von der Schichtdicke bei einem Tropfenabstand von 90 μm können die zu erwartenden Schichtdicken für 80 μm und 70 μm Tropfenabstand, wie schon in Kapitel 4.3.1 gezeigt wurde, berechnet werden. Der berechnete Wert für 80 μm liegt bei 1139 nm und für 70 μm bei 1488 nm, was sehr gut zu den tatsächlich bestimmten Werten aus den REM-Bildern in **Abbildung 5-4** passt.

Tabelle 5-2. Kapazitäten, Verlustfaktoren, Permittivitäten und Schichtdicken der in Abbildung 5-4 gezeigten Kondensatoren. Alle Messungen wurden bei einer Frequenz von 200 kHz durchgeführt und über fünf Messungen pro Probe gemittelt.

Tropfenabstand [μm]	Kapazität [pF]	Verlustfaktor	Permittivität	Schichtdicke [μm]	Probenanzahl
70	1010 \pm 58	0,0895 \pm 0,0028	43 \pm 2	1,5	6
80	1339 \pm 82	0,1109 \pm 0,0166	42 \pm 3	1,1	7
90	1694 \pm 102	0,1182 \pm 0,0255	43 \pm 2	0,9	10

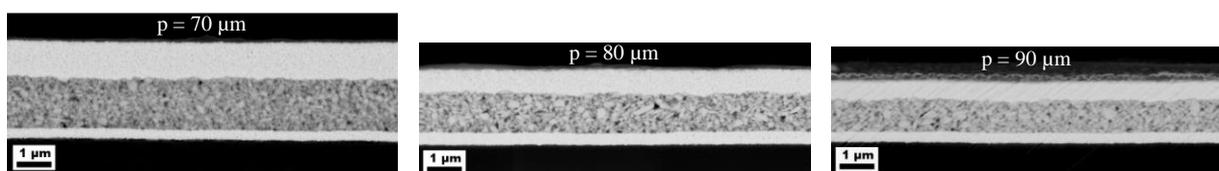


Abbildung 5-4. REM-Aufnahmen ionengeätzter Querschliffe von vollständig gedruckten Kondensatoren mit unterschiedlicher Schichtdicke, die über den Druck mit verschiedenen Tropfenabständen von p = 70, 80 und 90 μm realisiert wurden.

5.3 Variation der Kompositzusammensetzung

Um zu zeigen, welche Möglichkeiten das entwickelte Tintensystem bietet, wird das Volumenverhältnis von Keramik zu Polymer in der Tinte variiert und hiermit das Dielektrikum der Kondensatoren gedruckt. Hierdurch können unterschiedliche Permittivitäten der Kompositschicht erreicht werden, die sich anhand von Modellen beschreiben lassen. Um ein passendes Modell zu finden, werden insgesamt fünf verschiedene Kompositzusammensetzungen untersucht. Zusätzlich kann gezeigt werden, wie sich die Schichtdicke sowie die erreichte Packungsdichte bei gleichbleibendem Tropfenabstand ändern. Erwartungsgemäß sollte ein höherer Polymeranteil zu dünneren Schichten führen, da Polymere eine hohe Packungsdichte aufweisen und so nur wenige oder gar keine Poren zu erwarten sind.^[127] So könnte es möglich sein, mit geringem Keramikanteil dennoch eine hohe Kapazität zu erreichen, wenn die Schicht entsprechend dünn ist und die Permittivität nicht zu weit sinkt. Gleichzeitig kann das Polymer auch bei höherem Keramikanteil mögliche Poren füllen, sodass auch hier eine hohe Packungsdichte erreicht werden kann.^[45,60] Um hohe Pulverpackungsdichten zu erreichen, ist es vorteilhaft Partikel mit einem Formfaktor unter eins oder gar ellipsoidale Partikel zu haben.^[128] Die Form der verwendeten BST-Si-Partikel könnte somit hilfreich sein, da diese deutlich von einer Kugelform abweicht. Eine breite Partikelgrößenverteilung kann ebenfalls vorteilhaft sein. Ein deutlicher Effekt ist bei einer Standardabweichung des Partikelradius von mindestens 15 % zu erkennen.^[129] Für die verwendete BST-Si-Dispersion in den Tinten wurde ein Wert von 15,9 % berechnet (Median: 69 nm; Standardabweichung: 11 nm), sodass auch hierdurch ein Effekt erzielt werden kann.

Die für die Untersuchungen verwendeten fünf Tinten besitzen ein Volumenverhältnis von Keramik zu Polymer von 20:80, 35:65, 50:50, 65:35 und 80:20 (**Tabelle 5-3**).

Tabelle 5-3. Komposittinten mit unterschiedlichen Keramik- und Polymeranteilen, mit einem Gesamtfeststoffanteil von je 10 Vol.-%.

Keramik:Polymer Volumenverhältnis	φ_{Keramik} [Vol.-%]	φ_{Polymer} [Vol.-%]	φ_{IPA} [Vol.-%]	φ_{BDG} [Vol.-%]	Initiator	$\beta_{\text{Initiator}}$ [mg/mL]
20:80	2,0	8,0	35,6	54,4	V-601	1
35:65	3,5	6,5	32,3	57,7	V-601	1
50:50	5,0	5,0	28,9	61,1	V-601	1
65:35	6,5	3,5	25,5	64,5	V-601	1
80:20*	8,0	2,0	17,8	72,2	V-601	1

* Hier wurde statt 20 eine 35 Vol.-%ige PEG-DA Lösung verwendet.

Die Tinten werden jeweils über das Mischen der 8,5 Vol.-%igen BST-Si Dispersion und der 20 Vol.-%igen PEG-DA Lösung erhalten und zur guten Vergleichbarkeit mit BDG auf jeweils 10 Vol.-% Gesamtfeststoffgehalt verdünnt. Im Falle der Tinte mit einem Verhältnis von 80:20, wird eine 35 Vol.-%ige PEG-DA Lösung verwendet, da der Gesamtfeststoffanteil sonst bereits ohne weitere Verdünnung < 10 Vol.-% betragen hätte.

Die Kompositschichten werden mit einem Tropfenabstand von je 70 µm auf eine Silberelektrode gedruckt. Hieraus ergeben sich die in **Abbildung 5-5** gezeigten unterschiedlichen Schichten. Zur Analyse des Porenanteils und der Packungsdichte der einzelnen Komposite werden die REM-Bilder per Bildanalyse untersucht. Während sich der Keramikanteil sehr gut anhand der aufgenommenen REM-Bilder mit dem AsB-Detektor bestimmen lässt, kann hier nicht zwischen Poren und Polymer unterschieden werden. Daher wird zur Sichtung der Poren eine Aufnahme mit dem Inlens-Detektor herangezogen (**Abbildung 5-5**, rechts). Hierauf ist wiederum kein Materialkontrast zwischen Polymer und Keramik zu erkennen, wodurch aber die Poren perfekt sichtbar werden.^[130] Die Bildanalyse zum Keramikanteil ist im Anhang in **Abbildung A 16** gezeigt, während die bestimmten Werte in **Tabelle 5-4** aufgeführt sind. Der Soll- und der Ist-Wert des Keramikanteils beziehen sich hierbei zur Vergleichbarkeit nur auf das Verhältnis von Keramik zu Polymer, ohne einen möglichen Porenanteil zu berücksichtigen. Das bestimmte Keramikvolumen aus der Bildanalyse berücksichtigt hingegen die Poren, wodurch dieses synonym zur Packungsdichte ist. Das Polymervolumen wurde hierbei anhand der bestimmten Keramik- und Porenvolumina zurückgerechnet, sodass das Gesamtvolumen 100 % beträgt.

Tabelle 5-4. Ergebnisse der Bildanalyse zum Keramik-, Poren-, und Polymeranteil. Der aus der Bildanalyse bestimmte Keramikanteil repräsentiert die Packungsdichte, während der Ist-Wert sich nur auf das Verhältnis von Keramik zu Polymer bezieht, ohne Berücksichtigung der Poren.

Keramikanteil [Vol.-%] (Soll)	Keramik ¹ [Vol.-%] (Packungsdichte)	Poren ² [Vol.-%]	Polymer ³ [Vol.-%]	Keramikanteil ⁴ [Vol.-%] (Ist)
20	23,87	0,33	75,80	23,95
35	36,12	0,31	63,57	36,23
50	50,03	0,74	49,23	50,40
65	62,20	1,62	36,18	63,22
80	74,12	5,02	20,86	78,04

¹: Bildanalyse des REM-Bildes mit dem AsB-Detektor

²: Bildanalyse des REM-Bildes mit dem Inlens-Detektor

³: Berechnet um mit dem Keramik- und Porenanteil ein Gesamtvolumen von 100 % zu erhalten

⁴: Keramikanteil ohne Berücksichtigung der Poren

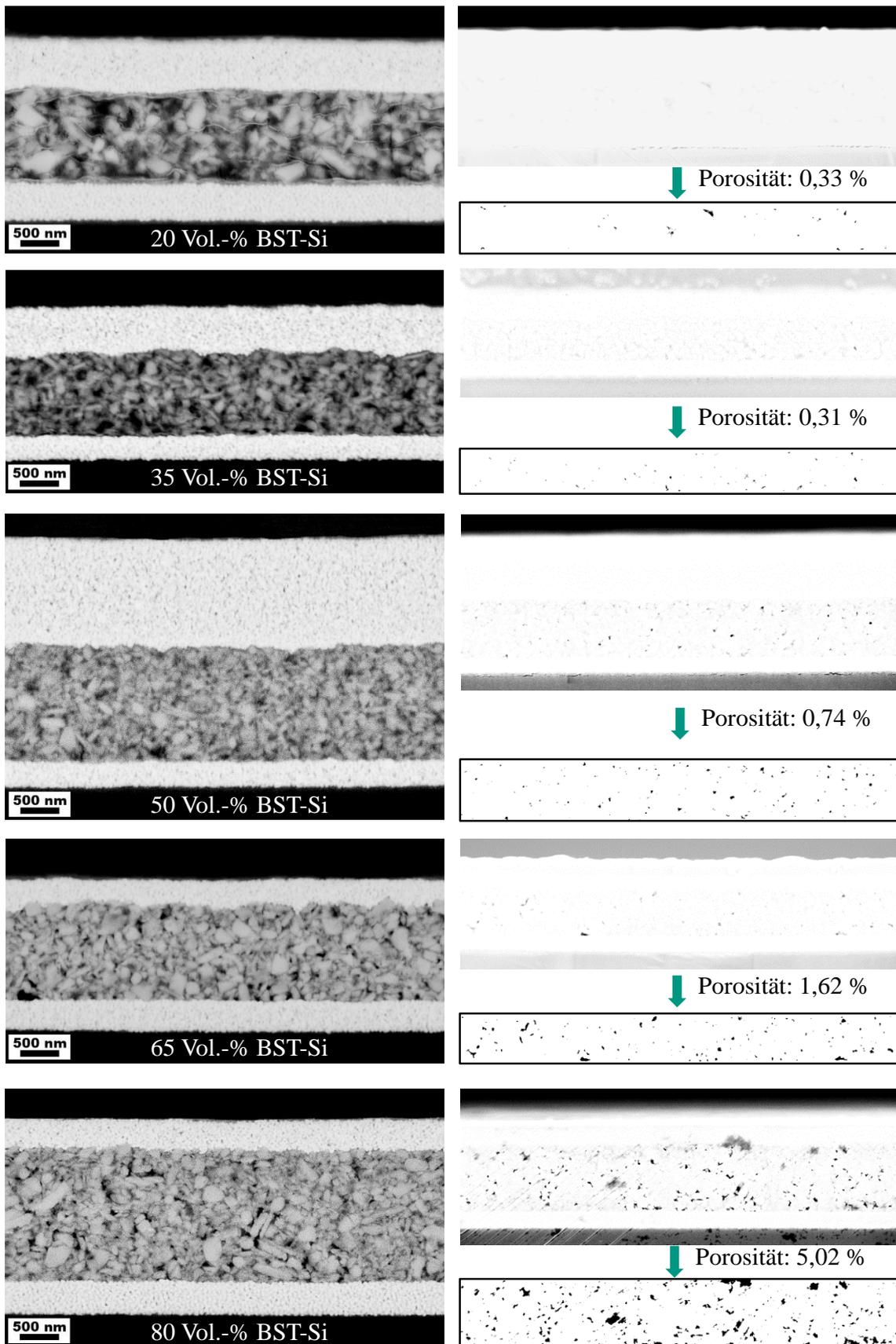


Abbildung 5-5. REM-Aufnahmen (AsB-Detektor) ionengeätzter Querschliffe der Kondensatoren mit einem unterschiedlichen Keramikanteil im Komposit (links) und Porenanalyse des Komposits anhand von REM-Bildern mit dem Inlens-Detektor (rechts).

Das Porenvolumen steigt wie erwartet mit zunehmendem Keramikanteil leicht an, wobei bei 20 und 35 Vol.-% Keramikanteil eine einheitliche Porosität von 0,3 % gefunden wurde. Die Packungsdichten sind folglich für alle Komposite sehr hoch und erreichen im Falle eines Keramikanteils von 80 Vol.-% einen Wert von 74,1 %. Die IST-Werte des Keramikanteils weichen ebenfalls nur gering von den erwarteten Werten ab. Lediglich bei 20 Vol.-% BST-Si tritt eine etwas größere Abweichung von knapp 4 % auf. Diese ist allerdings auf helle Polymerfilamente im REM-Bild zurückzuführen, die bei der Bildanalyse nicht von den Keramikpartikeln unterschieden werden können. Dadurch wird der tatsächliche Keramikanteil etwas überschätzt. Die Schichtdicken nehmen mit steigendem Porenanteil ebenfalls zu, wobei keine generelle Abhängigkeit zu erkennen ist. Die Tinte mit einem Keramikanteil von 65 Vol.-% ist dünner als erwartet geworden. Obwohl hier 1,6 % Poren gefunden wurden, ist die Schichtdicke mit 1,2 μm gleich groß wie bei einem Keramikanteil von 20 und 35 Vol.-%, wo beide Schichten nur einen Porenanteil von 0,3 % zeigen. Der Grund für die geringe Schichtdicke bei 65 Vol.-% BST-Si ist eine starke Randerhöhung der gedruckten Fläche. Bei 50 Vol.-% BST-Si ist die Schichtdicke im Randbereich nur um den Faktor 1,3–1,4 erhöht, während bei 65 Vol.-% BST-Si der Randbereich um den Faktor 4,0–4,3 erhöht ist. Die entsprechenden Höhenprofile sind im Anhang in **Abbildung A 17** dargestellt.

Wie die berechneten Permittivitäten in **Tabelle 5-5** zeigen, steigen diese mit zunehmendem Keramikanteil von 20 bis 69 an, was aufgrund der höheren Permittivität der Keramik im Vergleich zum Polymer zu erwarten war. Die Verlustfaktoren verändern sich hierbei nur unwesentlich und liegen für alle Kondensatoren in einem ähnlichen Bereich. Die Höhe der Verluste lässt vermuten, dass diese durch die generelle Beschaffenheit des gedruckten Bauteils zustande kommen, da der Verlustfaktor der beiden reinen Materialien jeweils deutlich niedriger liegt. Bei BST ist dieser abhängig von der Partikelgröße und sollte für das verwendete Nanopulver bei ca. 0,017 liegen (@ 100 kHz).^[131] Für das verwendete Polymer lässt sich der genaue Wert nur schwierig ermitteln, da dieser stark von der Kettenlänge des Polymers abhängig ist. Diese ist jedoch aufgrund der Vernetzungsreaktion im gedruckten Bauteil nicht bekannt und kann für die verschiedenen Tinten sogar variieren. Mit steigender Kettenlänge nimmt der Verlustwinkel generell aber sogar ab und muss deshalb erwartungsgemäß unter 0,05 liegen (@ 100 kHz).^[36,124] Die Leitfähigkeit der Silberelektrode ist ebenfalls hoch genug (Widerstand: 2 Ω) und kann die gemessenen Verluste nicht alleine erklären.

Aufgrund der unterschiedlichen Schichtdicken steigt die Kapazität der Kondensatoren nicht in gleicher Reihenfolge zur Permittivität an. Die geringste Kapazität zeigt zwar der Kondensator mit dem geringsten Keramikanteil, jedoch zeigen die Kondensatoren mit 35 und 50 Vol.-%

Keramikanteil eine fast identische Kapazität von $\sim 1,0$ nF. Die höchste Kapazität zeigt mit $\sim 1,5$ nF zudem der Kondensator mit 65 Vol.-% Keramikanteil, da dieser außergewöhnlich dünn geworden ist. Der Kondensator mit 80 Vol.-% Keramikanteil liegt mit $\sim 1,4$ nF knapp dahinter, da hier die Schichtdicke deutlich angestiegen ist. Zudem sollte erwähnt werden, dass das Drucken mit dieser Tinte schwierig ist, da es durch den hohen Feststoffanteil zur Verstopfung der Druckdüse kommen kann, obwohl die Partikelgröße nicht geändert wurde.

Tabelle 5-5. Kapazitäten, Verlustfaktoren, Permittivitäten und Schichtdicken der in Abbildung 5-5 gezeigten Kondensatoren. Alle Messungen wurden bei einer Frequenz von 200 kHz durchgeführt und über fünf Messungen pro Probe gemittelt.

Keramikanteil [Vol.-%]	Kapazität [pF]	Verlustfaktor	Permittivität	Schichtdicke [μm]	Probenanzahl
20	596 ± 20	$0,0928 \pm 0,0135$	20 ± 1	1,2	2
35	1004 ± 34	$0,1066 \pm 0,0004$	34 ± 1	1,2	4
50	1010 ± 58	$0,0895 \pm 0,0028$	43 ± 2	1,5	6
65	1527 ± 48	$0,0805 \pm 0,0013$	52 ± 2	1,2	2
80	1364	0,1082	69	1,8	1

Die zu erwartende Permittivität in Abhängigkeit des Keramikanteils kann über verschiedene Modelle vorhergesagt werden. Die verschiedenen Modellvorstellungen hierzu wurden bereits in Kapitel 2.3 diskutiert. Für das vorliegende Komposit hat sich das Modell von Looyenga^[51] als sehr gut geeignet herausgestellt. Dieses nimmt eine 0-3 Konnektivität an, wie sie bei den gedruckten Kompositen auch tatsächlich vorliegt. Die Keramikpartikel sind zunächst homogen in der Tinte dispergiert und liegen deshalb auch in der gedruckten Schicht homogen verteilt vor. Zum Erstellen der Looyenga-Kurve in **Abbildung 5-6** (links) wurde für PEG-DA eine Permittivität von 10 angenommen^[36,124] und für BST eine Permittivität von 100. Eine dicht gesinterte BST-Schicht kann zwar Permittivitäten im Bereich von 1000 erreichen,^[57] jedoch kann dies für ein Kompositsystem nicht als Annahme getroffen werden. Sowohl die Porosität als auch die Partikelgröße beeinflussen die maximal erreichbare Permittivität eines solchen Systems. Ein Wert von 100 scheint für die verwendeten BST-Partikel in einer gedruckten Kompositschicht eine gute Näherung zu sein, die bereits von Mikolajek^[42] in einem anderen Tintensystem mit jedoch identischen BST-Partikeln (Zusammensetzung und Größe) verwendet wurde. Wird die Looyenga-Kurve mit diesen Werten erstellt, zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Messwerte und es wird ersichtlich, in welchem Rahmen sich die Permittivität des Komposits überhaupt bewegen kann. Das hohe Bestimmtheitsmaß R^2 von 0,9816 unterstreicht die gute Übereinstimmung der Messwerte mit der modellierten Kurve.

Zum Vergleich ist in **Abbildung 5-6** (rechts) auch die Looyenga-Kurve mit einer Permittivität des BST-Si von 1000 dargestellt. Wie zu erwarten war, weichen alle Messpunkte deutlich von diesem Kurvenverlauf ab.

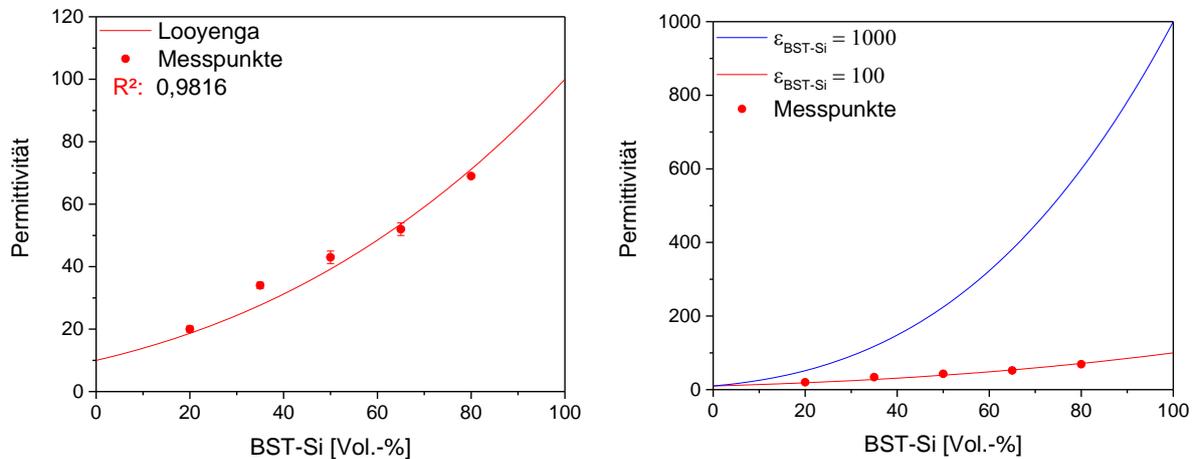


Abbildung 5-6. Links: Modellkurve nach Looyenga^[51] zur Abbildung des Verlaufs der Permittivität in Abhängigkeit des Keramikanteils für das verwendete Kompositsystem. Das Bestimmtheitsmaß R^2 der Messpunkte beträgt 0,9816. Rechts: Looyenga-Kurven mit einer angenommenen Permittivität des BST-Si von 1000 und 100 im Vergleich. Die Messpunkte weichen für $\epsilon_{\text{BST-Si}} = 1000$ deutlich ab.

5.4 Variation der unteren Elektrode

Die Beschaffenheit und Art der Elektroden können bei einem gedruckten Kondensator einen entscheidenden Einfluss auf dessen Leistungsfähigkeit nehmen. Zur detaillierten Analyse werden im Folgenden vier verschiedene Materialien als untere Elektrode eingesetzt, Kondensatoren gedruckt und die dielektrischen Eigenschaften bestimmt. Neben der Kapazität und dem Verlustfaktor werden hierbei zusätzlich das Leckstromverhalten und die Durchschlagfestigkeit bestimmt. Während die Permittivität sich durch die Natur der Elektrode nicht ändern sollte, können der Verlustfaktor und das Leckstromverhalten stark beeinflusst werden.^[35,132,133]

Als untere Elektroden kommen die zuvor verwendeten gedruckten Silberelektroden und die gesputterten Goldelektroden zum Einsatz, sowie zusätzlich gedruckte CNT-Elektroden und gesputterte ITO-Elektroden. Während bei Gold, Silber und CNT das gleiche PET-Substrat verwendet wird, sind die ITO-Elektroden auf einem anderen PET-Substrat aufgebracht, da dieses inklusive der Beschichtung direkt vom Hersteller bezogen wurde. Zum Drucken der Kompositschicht wird wieder die Standardtinte mit einem Tropfenabstand von 70 μm verwendet. Ein optischer Vergleich der vier gedruckten Kondensatoren ist in **Abbildung 5-7**

anhand mikroskopischer Aufnahmen gezeigt. Hierin sind bereits merkliche Unterschiede zu erkennen, die einige spätere Details erklären. Bei der Goldelektrode ist eindeutig zu sehen, dass die Kompositschicht darauf verlaufen ist und somit etwas breiter wurde, was eine dünnere Schichtdicke in der Mitte zur Folge hat. Dieses Verlaufen kann mit dem Kontaktwinkel der Tinte auf der Schicht zusammenhängen. Entsprechende Messungen konnten leider nicht durchgeführt werden, da die Fläche der aufgesputterten Goldelektrode zu klein ist, um den benötigten Tropfen darauf zu platzieren. Die obere Elektrode wurde im Falle von Gold, Silber und ITO immer mit der gleichen Silbertinte gedruckt. Auch hier sind deutliche Unterschiede zu erkennen und eine gleichmäßige Oberfläche konnte nur bei einer unteren Elektrode aus Silber erreicht werden. Bei Gold ist der mittlere Bereich der Elektrode sichtbar uneben, jedoch hat sich dies nicht in der Leitfähigkeit bemerkbar gemacht. Für einen einzelnen Kondensator stellt dies folglich kein Problem dar, das Bedrucken mit einer weiteren Kompositschicht könnte aber schwierig sein. Bei ITO hingegen sieht die vollständige Elektrode uneben aus, selbst an den äußeren Stellen, die sich direkt auf dem PET-Substrat befinden. Daher wird angenommen, dass die Unebenheiten in diesem Fall auch durch das Substrat verursacht werden. Es könnte sich hierbei um ein leicht poröses PET-Substrat handeln und/oder das Substrat ist beschichtet. Leider existieren hierzu keine Herstellerangaben.

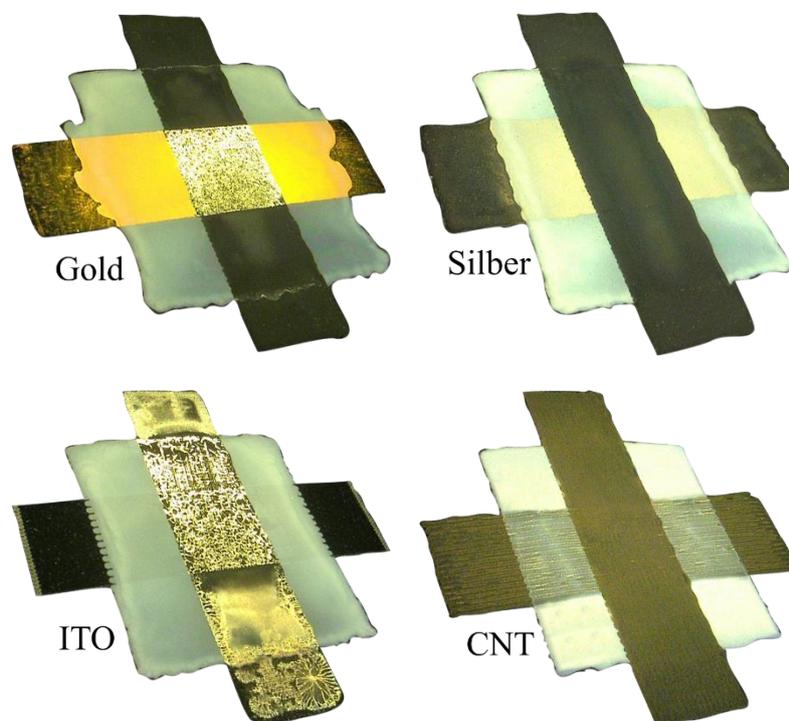


Abbildung 5-7. Mikroskopische Aufnahmen der vier Kondensatoren mit unterschiedlichen unteren Elektroden, bestehend aus Gold, Silber, ITO oder CNT.

Um für eine ausreichende Leitfähigkeit der oberen Elektrode bei ITO zu sorgen, mussten zwei Silberschichten übereinander gedruckt werden. Bei dem Kondensator mit einer unteren Elektrode aus CNT wurde die obere Elektrode hingegen ebenfalls mit der CNT-Tinte angefertigt. Diese zeigt auch eine annehmbare Leitfähigkeit, jedoch ist die Beschaffenheit der unteren Elektrode sehr schlecht. Es entsteht eine regelrechte Rillenstruktur, die sich beim Bedrucken mit dem Komposit auch in selbiger Schicht abzeichnet. Beim Trocknen der Kompositschicht entstehen dadurch Risse, in die die CNT-Tinte beim Drucken der oberen Elektrode reinläuft, wodurch ein Kurzschluss durch Kontaktieren der unteren Elektrode verursacht wird (**Abbildung 5-8**). Da alle CNT-Kondensatoren kurzgeschlossen sind, werden diese im Folgenden nicht mehr weiter berücksichtigt.

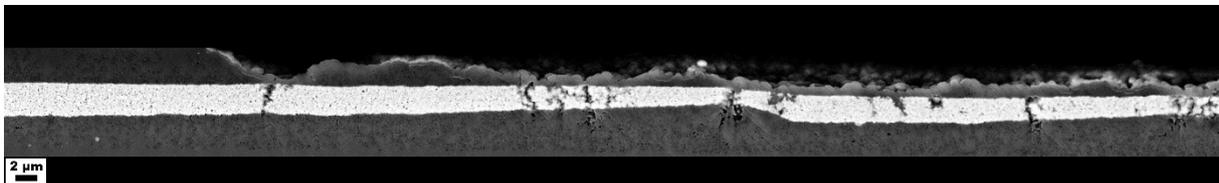


Abbildung 5-8. REM-Aufnahme des ionengeätzten Querschliffes eines CNT-Kondensators. Die Rillenstruktur der unteren Elektrode führt zu Rissen in der Kompositschicht, wodurch die CNT-Tinte bei Bedrucken dieser Schicht an den defekten Stellen reinläuft.

Die dielektrischen Eigenschaften und Schichtdicken der restlichen drei Kondensatorarten sind in **Tabelle 5-6** zusammengefasst und die dazugehörigen REM-Bilder in **Abbildung 5-9** (oben) dargestellt. Die Schicht auf ITO ist unerwartet dünn ausgefallen, was an der sehr ungleichmäßigen Struktur liegen kann, sodass lokal deutlich dickere Schichten entstehen. Die Kapazitäten aller Kondensatoren sind dennoch fast identisch, was zu einer scheinbar niedrigeren Permittivität der Kompositschicht auf ITO führt. Die zu niedrige Permittivität kann durch eine ausgeprägte Delamination der Kompositschicht auf der ITO-Elektrode erklärt werden, wie auf dem REM-Bild in **Abbildung 5-9** (unten) zu erkennen ist. Während des Trocknens der dielektrischen Schicht im Vakuumtrockenschrank entstehen sogar regelrechte Aufwölbungen in der Schicht, die durch verdampfendes Lösemittel verursacht werden können. Hierdurch entstehen große Bereiche die lediglich mit Luft gefüllt sind. Die Aufwölbungen erschweren auch das anschließende Drucken der oberen Elektrode. Diese musste doppelt gedruckt werden, um eine durchgängige, leitfähige Schicht zu erhalten. Der Verlustwinkel der ITO-Kondensatoren ist durch diese unregelmäßige Struktur im Vergleich zu Gold und Silber um den Faktor zwei gestiegen. Auch der deutlich höhere Widerstand von ITO (160Ω) im Vergleich zu Gold (3Ω) und Silber (2Ω) kann zu höheren Verlusten beitragen.

Tabelle 5-6. Kapazitäten, Verlustfaktoren, Permittivitäten und Schichtdicken der Kondensatoren mit unterschiedlichen unteren Elektroden. Alle Messungen wurden bei einer Frequenz von 200 kHz durchgeführt und über fünf Messungen pro Probe gemittelt.

Untere Elektrode	Kapazität [pF]	Verlustfaktor	Permittivität	Schichtdicke [μm]	Probenanzahl
Gold	1000 ± 72	$0,0908 \pm 0,0059$	40 ± 3	1,4	6
Silber	1010 ± 58	$0,0895 \pm 0,0025$	43 ± 2	1,5	6
ITO	1025 ± 70	$0,2161 \pm 0,0067$	35 ± 2	1,2	11

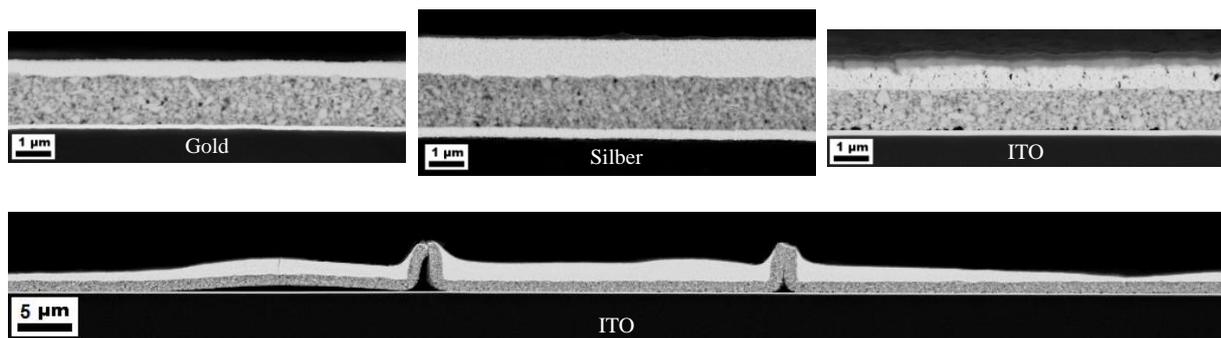


Abbildung 5-9. REM-Aufnahmen ionengeätzter Querschliffe der Kondensatoren mit unterschiedlichen unteren Elektroden. Das untere Bild zeigt eine ausgeprägte Delamination der Kompositschicht auf ITO, die beim Trocknen zu Aufwölbungen der Schicht führt.

Bei den bisherigen dielektrischen Messungen zeigen die Gold- und Silber-Kondensatoren eine ungefähr gleiche Leistungsfähigkeit. Deutliche Unterschiede konnten jedoch bei Durchführung der Leckstrommessungen festgestellt werden. In **Abbildung 5-10** sind die Widerstände (links), sowie die Leckströme (rechts), bei der jeweils angelegten Spannung bezogen auf die Schichtdicke für je sechs Kondensatoren jeden Typs dargestellt. Die angelegte Spannung wird hierfür bei jedem Kondensator ausgehend von 2 V in 0,5 V-Schritten erhöht, bis der Leckstrom $\geq 1 \text{ mA}$ beträgt. Die Anfangswerte für die Widerstände und die Leckströme bei Gold und Silber unterscheiden sich kaum, jedoch ist bei Silber ein rapider Abfall der Widerstände und eine entsprechend deutliche Zunahme der Leckströme beim Erhöhen der Spannung zu erkennen. Der beste Kondensator mit Silber besitzt eine Durchschlagfestigkeit von nur $5,3 \text{ V}/\mu\text{m}$, während der beste Gold-Kondensator eine Durchschlagfestigkeit von $9,3 \text{ V}/\mu\text{m}$ aufweist. Eine mögliche Erklärung für die schlechteren Werte im Falle der Silberelektrode ist die Ausbildung des CSE beim Druck der Silbertinte und die damit verbundene starke Randerhöhung der Elektroden.

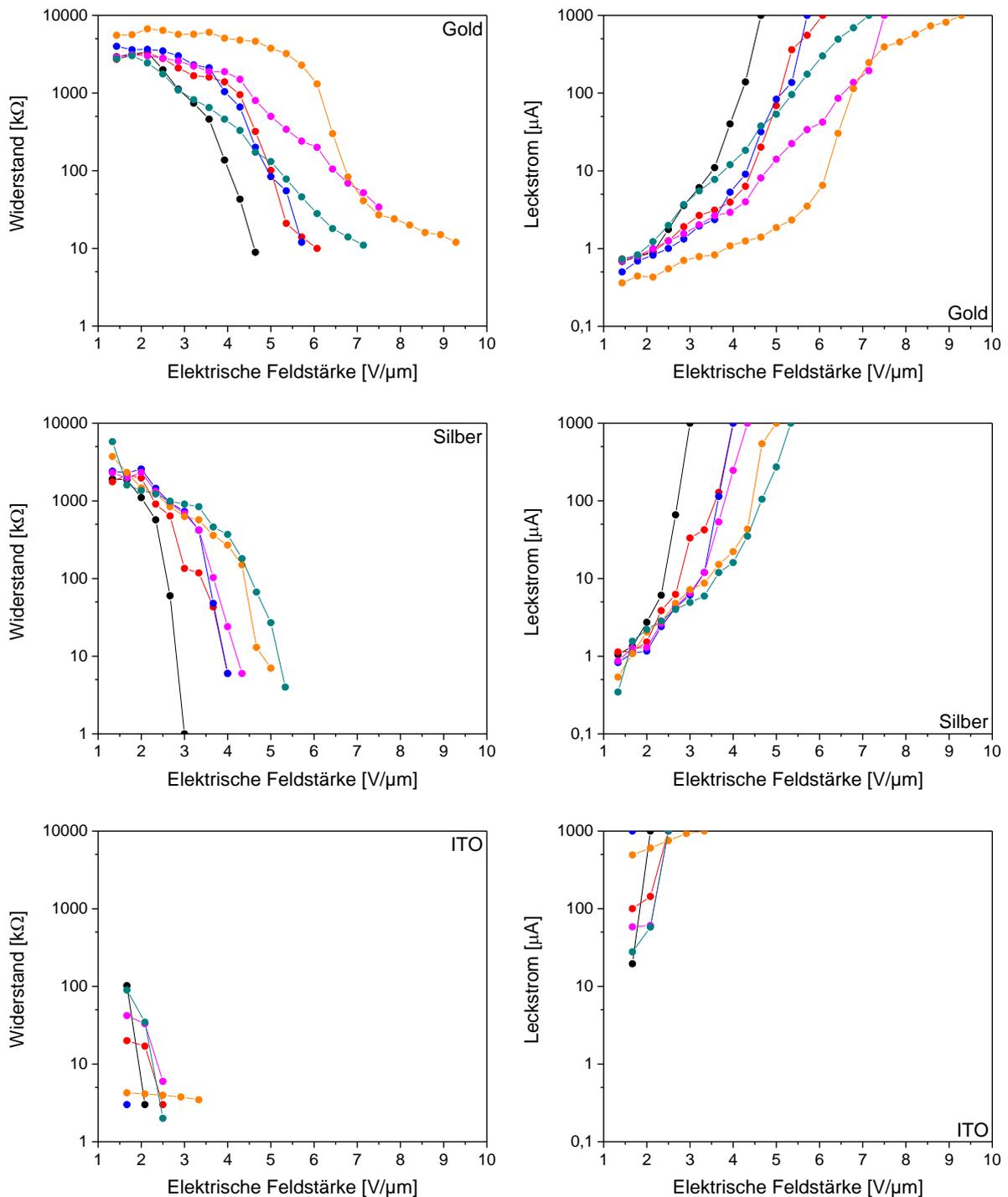


Abbildung 5-10. Leckstrommessungen der Kondensatoren mit einer unteren Elektrode aus Gold, Silber oder ITO. Links sind die Widerstände und rechts die Leckströme über der angelegten elektrischen Feldstärke von je sechs Proben gezeigt.

Um dies zu überprüfen, wird ein REM-Bild des Randbereichs der unteren Elektrode angefertigt. Der Kondensator wird hierzu entlang der gestrichelten Linie geschnitten (**Abbildung 5-11**, oben) und das entsprechende REM-Bild zeigt den Querschnitt des markierten Kondensatorbereichs. Wie in **Abbildung 5-11** (unten) zu erkennen, beträgt die Dicke der Elektrode im

Randbereich 900 nm, statt der eigentlichen Dicke von nur 300 nm im mittleren Bereich des Kondensators (vgl. Abbildung 5-9). Die Dicke der dielektrischen Schicht wird im Randbereich indes deutlich dünner. Bei einer gedruckten Schicht mit einem Tropfenabstand von 70 μm sinkt die Schichtdicke im Vergleich zur Mitte von 1,5 auf 1,0 μm . Im Randbereich kann es aufgrund des deutlich geringeren Abstands der Elektroden folglich schon bei einer geringer angelegten Spannung zu einem Durchbruch kommen. Im Durchschnitt liegt die Durchschlagfestigkeit der Kompositschichten auf Gold bei 6,7 V/ μm , auf Silber bei 4,3 V/ μm und auf ITO bei 2,4 V/ μm . Die angegebene Durchschlagfestigkeit bei Silber bezieht sich hier jedoch auf den mittleren Bereich der effektiven Kondensatorfläche, der eine Kompositschichtdicke von 1,5 μm aufweist. Bezieht man die Größe stattdessen auf die Schichtdicke im Randbereich von 1,0 μm , so beträgt die mittlere Durchschlagfestigkeit 6,5 V/ μm und ist somit nahezu identisch zur gezeigten Durchschlagfestigkeit bei Gold. Daher ist ein Durchschlagen bei Silber in genau diesem Randbereich sehr wahrscheinlich. Die ITO-Kondensatoren zeigen bei den Messungen von Beginn an sehr niedrige Widerstände und entsprechend hohe Leckströme, wobei einer der Kondensatoren sogar bei der Startspannung von 2 V bereits einen Leckstrom über 1 mA gezeigt hat. Die Porenbildung und die Delamination der Kompositschicht scheint hier einen direkten Einfluss zu haben und erklärt somit auch die höheren dielektrischen Verluste.

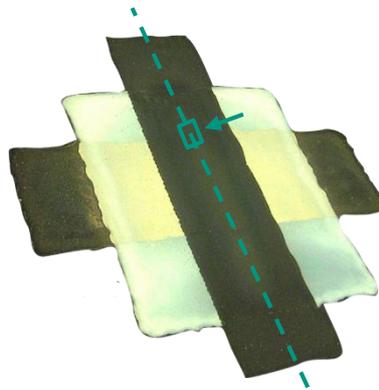


Abbildung 5-11. Mikroskopbild (oben) bei dem die gestrichelte Linie den Schnitt zeigt, der zur Vorbereitung des REM-Bildes gemacht wurde. Das Rechteck stellt den Bereich dar, der im entsprechenden Querschnittsbild (unten) zu sehen ist und der Pfeil zeigt die Blickrichtung. Die Silberschicht ist im Randbereich aufgrund des CSE zunächst deutlich dicker (~ 900 nm), wodurch die Kompositschicht gleichzeitig dünner wird (~ 1 μm).

Verglichen mit der Literatur zeigen die gedruckten Kompositschichten nur eine relativ geringe Durchschlagfestigkeit. Keramiken besitzen eine niedrigere Durchschlagfestigkeit als Polymere, können aber je nach Materialzusammensetzung dennoch hohe Werte erreichen.^[35,134] Auch für entsprechende Komposite wurden bereits sehr hohe Durchschlagfestigkeiten von $> 120 \text{ V}/\mu\text{m}$ gezeigt.^[135] Hierbei muss beachtet werden, dass die Durchschlagfestigkeit generell stark von der Schichtdicke abhängt. Bei Schichtdicken ab circa $20 \mu\text{m}$ sinkt die Durchschlagfestigkeit mit steigender Dicke, was auf einen veränderten Durchschlagmechanismus zurückgeführt werden kann.^[35] Da die gedruckten Schichten aber $< 2 \mu\text{m}$ sind, sollten die Durchschlagfestigkeiten entsprechend hoch liegen. Reines BST besitzt für solch dünne Schichten eine Durchschlagfestigkeit von ungefähr $100 \text{ V}/\mu\text{m}$.^[136] Die Schichten wurden hierbei jedoch per Rotationsbeschichtung aus einer Keramikvorverbindung hergestellt. Die deutlich geringeren Werte bei den hier gedruckten Kompositschichten sind daher auf die Beschaffenheit des gedruckten Bauteils zurückzuführen. Neben den Elektroden können auch mögliche Verunreinigungen und Lufteinschlüsse in der dielektrischen Schicht eine Rolle spielen. Allein die Herstellung unter Reinraumbedingungen könnte zu deutlich besseren Werten für die Durchschlagfestigkeit führen, da so Staubeinschlüsse vermieden werden.^[35,135]

Im Zuge dessen konnte außerdem festgestellt werden, dass alle Kondensatoren nach einem Durchbruch irreversibel geschädigt sind. Um eine mögliche Migration von Silber, Gold oder ITO zu untersuchen, wird ein jeweils durchgeschlagener Kondensator mittels EDX analysiert. Über ein gezieltes Element-Mapping können auch geringe Mengen an leitfähigen Elementen innerhalb der BST-Schicht erkannt werden. Als erstes wird der Kondensator mit einer unteren Silberelektrode untersucht, bei dem bei genauerem Betrachten selbst in der REM-Aufnahme schon kleine hellere Partikel innerhalb der BST-Schicht wahrgenommen werden können (**Abbildung 5-12**). Die EDX-Aufnahmen hierzu zeigen eindeutig, dass es sich hierbei um migriertes Silber in der Schicht handelt. Eine Migration wird generell durch einen elektrochemischen Potentialgradienten getrieben, der beim Anlegen eines elektrischen Feldes erzeugt wird. Die Höhe der elektrischen Feldstärke und die Ionenmobilität sind die Haupteinflussfaktoren bei einer stattfindenden Migration.^[137] Da die Silberpartikel in der Tinte einen sehr geringen Durchmesser ($\leq 50 \text{ nm}$) aufweisen, zeigen diese eine besonders hohe Mobilität im elektrischen Feld.^[138] In der Kompositschicht konnten indes die drei zu erwartenden Elemente Barium, Strontium und Titan detektiert werden, wobei hier an den Stellen der migrierten Silberpartikel Aussparungen zu sehen sind.

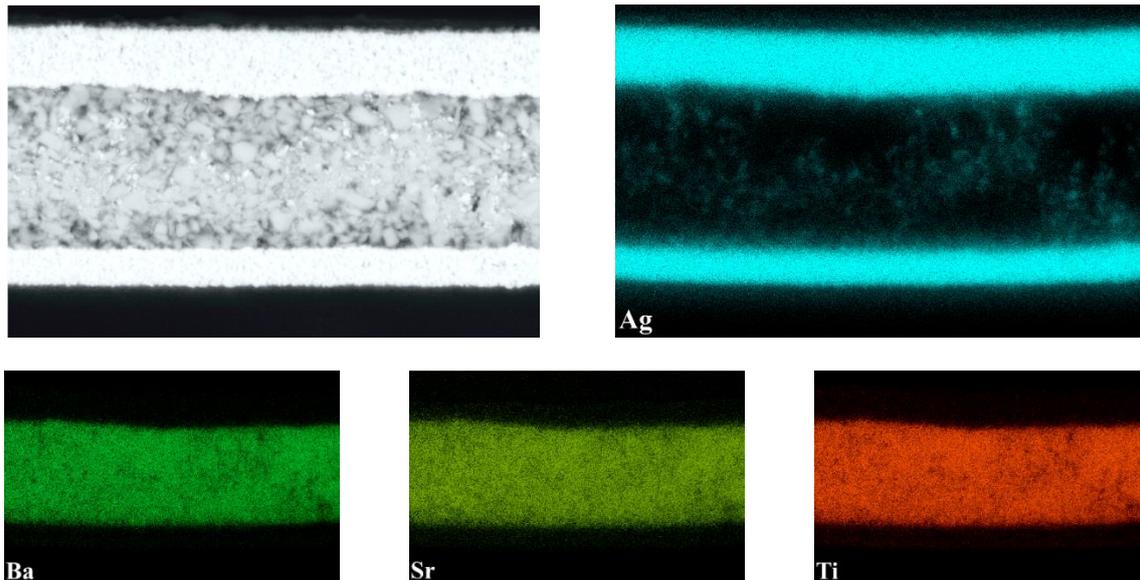


Abbildung 5-12. REM-Aufnahme (links oben) und die daran angefertigten EDX Analysen hinsichtlich Silber, Barium, Strontium und Titan, an einem durchgeschlagenen Kondensator mit einer unteren Silberelektrode.

Interessant ist nun noch die Analyse des Randbereichs dieses Kondensators, der eine dünnere Komposittschicht aufweist und bereits in Abbildung 5-11 gezeigt wurde. Im genannten Bereich in **Abbildung 5-13** ist eine stark ausgeprägte Migration von Silber zu beobachten, die ein früheres Durchschlagen bei geringerem Elektrodenabstand vermuten lässt. Die Menge der migrierten Partikel scheint hier größer zu sein als in der Mitte (vgl. Abbildung 5-12), was durch eine höhere Feldstärke bei der angelegten Spannung erklärt werden kann.

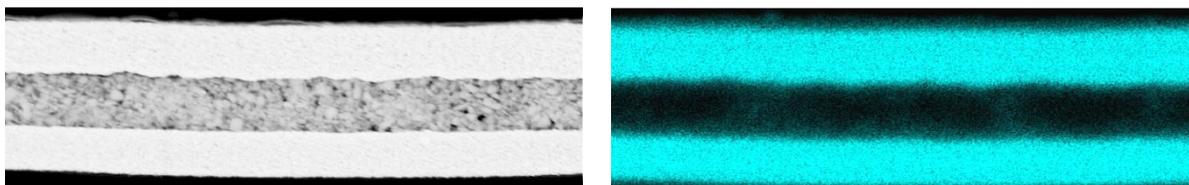


Abbildung 5-13. REM-Aufnahme (links) und EDX-Analyse (rechts) von Silber am Randbereich eines Kondensators mit einer unteren Silberelektrode.

Als nächstes wird der Kondensator mit einer unteren Elektrode aus Gold untersucht, bei dem neben Silber auch Gold in die Komposittschicht migriert sein könnte. Da die Goldschicht durchgängig sehr gleichmäßig ist, wird bei diesem Kondensator nur der Randbereich untersucht, bei dem der Anfang der unteren Elektrode zu erkennen ist. Wie in **Abbildung 5-14** (links) zu sehen ist, können jedoch nur migrierte Silberpartikel in der Komposittschicht entdeckt werden.

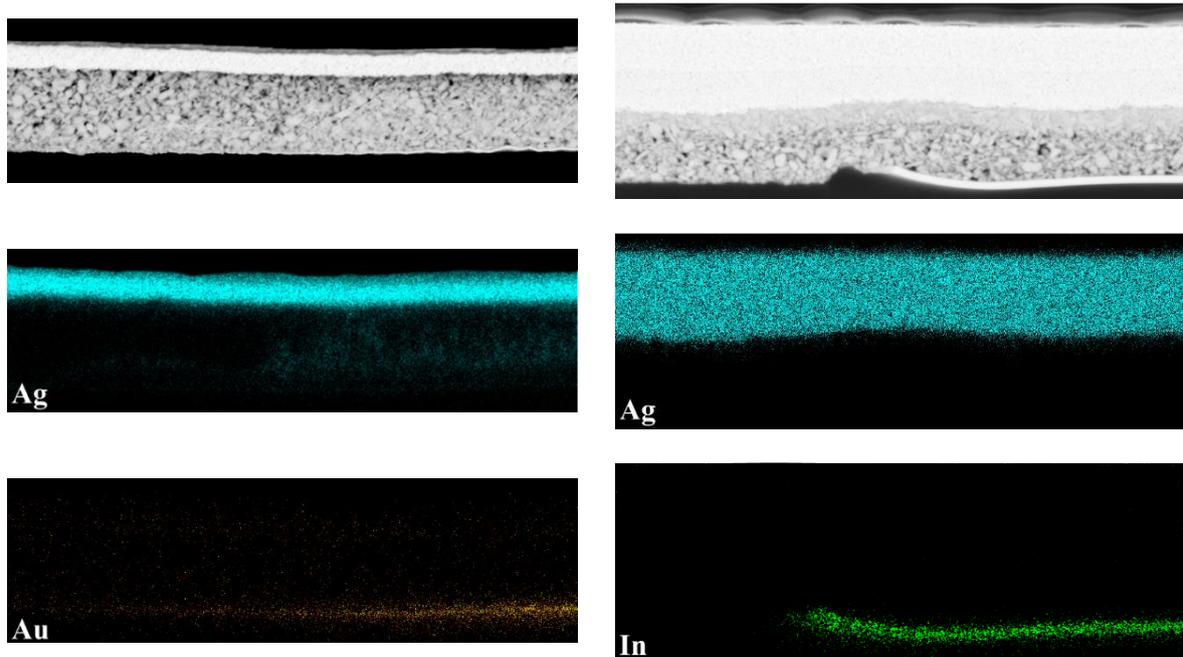


Abbildung 5-14. REM-Aufnahme und die daran angefertigten EDX Analysen hinsichtlich Silber und Gold an einem durchgeschlagenen Kondensator mit einer unteren Goldelektrode (links) und eines durchgeschlagenen Kondensators mit einer unteren ITO-Elektrode mit EDX Analysen hinsichtlich Silber und Indium (rechts).

Die Goldpartikel scheinen nicht zu migrieren, wenngleich über den gesamten Bereich geringe Spuren zu erkennen sind. Diese stammen vom *Besputtern* der Probe vor der Analyse, was zur Unterdrückung einer Aufladung immer durchgeführt werden muss. Dass nur die Silberpartikel migrieren, kann an der deutlich dichteren Goldschicht liegen, bei der keine Einzelpartikel zu erkennen sind. Die Mobilität der Partikel kann dadurch im Vergleich geringer sein. Zudem wird deutlich, dass die Migration von Silber nur in Bereichen mit vorhandener unterer Elektrode stattfindet und nicht überall in der Kompositschicht Silberpartikel zu finden sind. Die Migration kann daher eindeutig auf das Durchschlagen des Kondensators zurückgeführt werden.

Bei den Kondensatoren mit ITO als unterer Elektrode können weder Silber- noch ITO-Partikel in der Kompositschicht gefunden werden (Abbildung 5-14, rechts). Da ITO zu 90 % aus Indium besteht, wird bei der EDX Analyse nur dieses gezeigt und auf die Darstellung von Zinn verzichtet. Dass hier keine Migration zu erkennen ist, liegt vermutlich an der deutlich geringer angelegten Durchschlagspannung. Möglicherweise reicht diese beim Durchschlagen des Kondensators für das Stattfinden einer Migration von Silber noch nicht aus, oder es migrieren deutlich weniger Partikel. Da es generell bei den ITO-Kondensatoren sehr viele Unebenheiten gibt, könnte der Durchschlag auch nur an wenigen Stellen, an denen die obere und untere Elektrode besonders nah aneinander liegen, stattgefunden haben.

6. Mehrlagige Kondensatoren

In diesem Kapitel soll der Druck eines mehrlagigen Kondensators demonstriert werden, wobei mehrlagig hierbei mehrere, separate dielektrische Schichten meint. Durch Wahl eines geeigneten Layouts kann eine Parallelschaltung der Schichten erreicht werden, wodurch sich die einzelnen Kapazitäten addieren. Dies stellt einen weiteren Ansatz zum Erreichen hoher Kapazitäten bei gleichbleibender benötigter Fläche dar. Das Konzept mehrerer parallel geschalteter Schichten wird auch bei *Multilayer Ceramic Capacitors* (MLCCs) verwendet, die auf unterschiedliche Arten gefertigt werden können. Als große Herausforderung wird hierbei die Verarbeitung der Keramikpartikel beschrieben, um möglichst dünne Schichten zu erhalten.^[139,140] Die erfolgreiche Verwendung des Tintenstrahldrucks zur Herstellung solcher MLCCs wurde schon demonstriert.^[141]

Im Rahmen einer Vorarbeit konnte bereits gezeigt werden, dass die Herstellung mehrlagiger Komposit-Kondensatoren prinzipiell möglich ist und das aktuell verwendete Layout sich hierfür ebenfalls gut eignet.^[142] Der detaillierte Aufbau, sowie die dielektrischen Eigenschaften mehrlagiger Kondensatoren werden nachfolgend wiedergegeben.

6.1 Aufbau

Der für die einlagigen Kondensatoren verwendete Aufbau mit gekreuzten Elektroden wird prinzipiell auch für die mehrlagigen Kondensatoren beibehalten, wobei insgesamt drei dielektrische Schichten übereinander realisiert werden sollen, wie in **Abbildung 6-1** dargestellt. Aufgrund der vorherigen Ergebnisse werden nun ausschließlich Silberelektroden verwendet. Mit einer unteren Elektrode aus Gold zeigten sich zwar bessere Durchschlagfestigkeiten, jedoch war die Beschaffenheit der oberen Elektrode schlecht und somit für das Bedrucken mit weiteren Schichten ungeeignet (vgl. Kap 5.4). Um eine Parallelschaltung zu erhalten, muss hierbei darauf geachtet werden, dass nur jede zweite Elektrode miteinander verbunden ist (Abbildung 6-1: 1 und 5a, 3a und 7). Zudem hat sich gezeigt, dass zusätzlich gedruckte Stützstrukturen dabei helfen gleichmäßige und dichte Kompositschichten zu bekommen (Abbildung 6-1: 3b und 5b).^[142] Ohne die verwendeten Stützstrukturen war es hingegen nicht möglich einen mehrlagigen Kondensator, selbst mit nur zwei Lagen, zu realisieren.

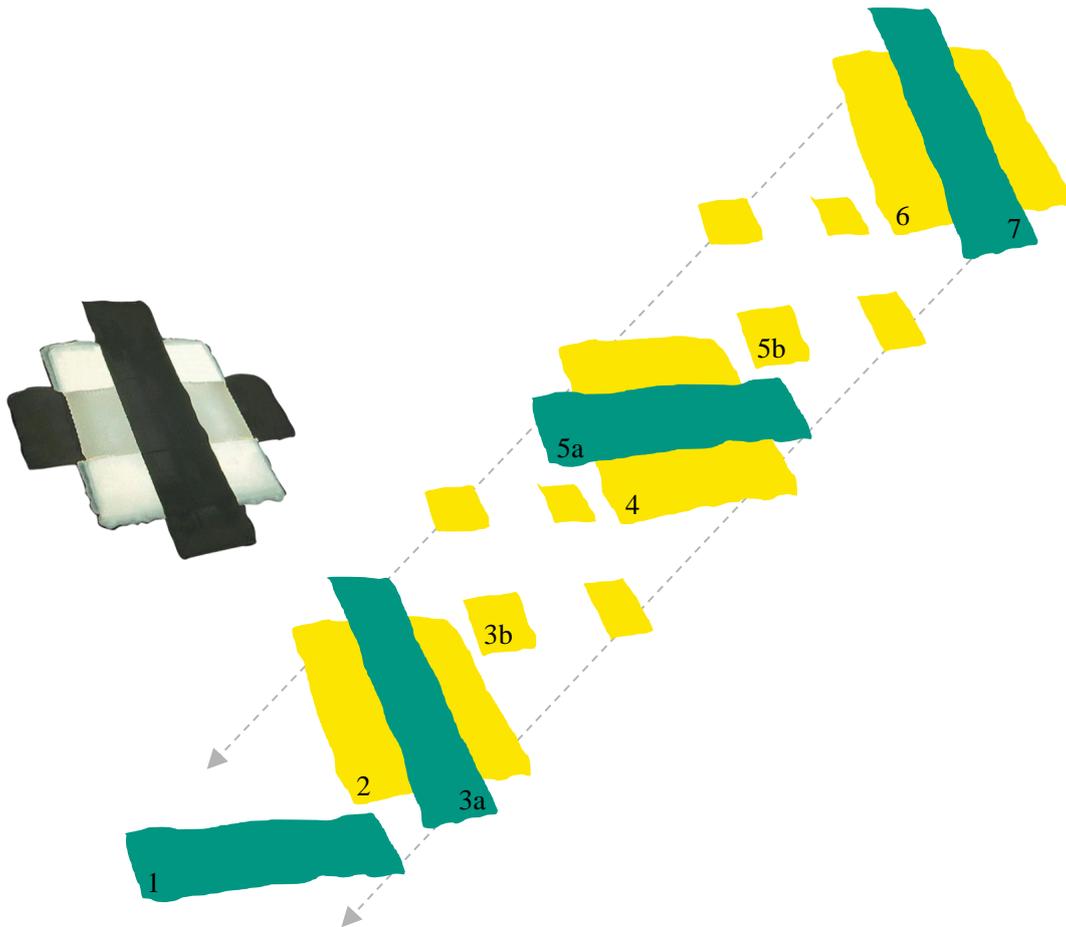


Abbildung 6-1. Mikroskopaufnahme (links) und schematischer Aufbau (rechts) eines mehrlagigen Kondensators mit einer Parallelschaltung dreier dielektrischer Schichten (gelb) und vier Silberelektroden (grün).

Bei diesen Kondensatoren hat sich ausnahmslos ein Kurzschluss gezeigt, wobei in keiner REM-Aufnahme ein Grund hierfür zu erkennen war. Die Kurzschlüsse müssen daher sehr punktuell stattfinden, am wahrscheinlichsten am Randbereich der Elektroden. Hier ist die Kompositschicht aufgrund der Randerhöhung der Elektroden dünner, was bei mehreren Lagen umso stärker zum Tragen kommt. Der entsprechende Bereich der Kompositschicht ist in **Abbildung 6-2** (links) gestrichelt dargestellt und die 3D-Topographie einer gedruckten Silberelektrode mit starker Randerhöhung ist rechts daneben gezeigt. Über diese gestrichelten Flächen muss im nächsten Schritt eine Elektrode gedruckt werden, sodass sich hier keinesfalls Fehlstellen befinden dürfen. Da die unterste Elektrode am dünnsten ist, kann der Übergang mit der Kompositschicht bei der ersten Lage noch problemlos ausgeglichen werden, wie in den vorherigen Kapiteln gezeigt werden konnte. Bei jeder weiteren Lage werden die Stützstrukturen hingegen unbedingt benötigt.

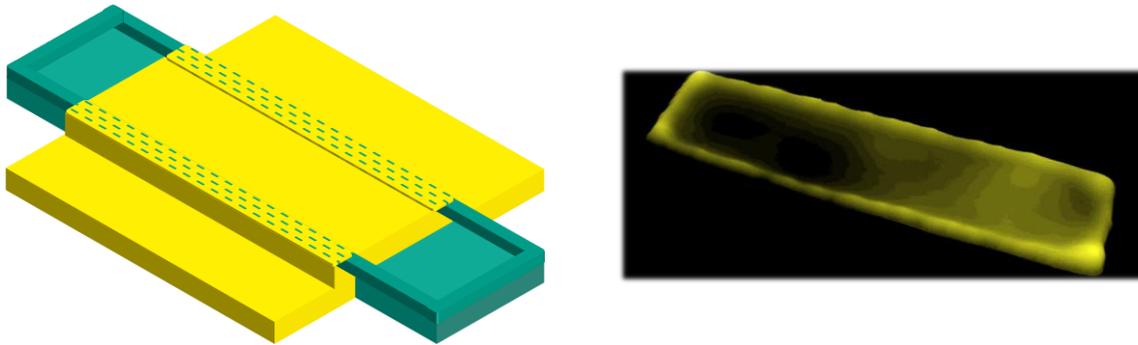


Abbildung 6-2. Schematische Darstellung einer Kompositschicht gedruckt auf eine Elektrode, die eine Randerhöhung zeigt (links). Die gestrichelten Flächen sind die dünnsten Stellen der Kompositschicht und daher am anfälligsten für punktuelle Fehlstellen. 3D-Topographie einer gedruckten Silberelektrode auf PET, die eine starke Randerhöhung zeigt (rechts).

Die Stützstrukturen in Form von vier Quadraten werden daher ab der zweiten Kompositschicht gedruckt und zwar immer direkt vor selbiger. Der gewählte Tropfenabstand von $100\ \mu\text{m}$ mit der Standardtinte soll hierbei zu Dicken führen, die der Randdicke der Elektroden entsprechen, um diese auszugleichen. Die Bereiche der Kompositschicht, unter denen sich die vorherigen Elektroden befinden, werden durch den Druck von Quadraten ausgespart, da hier bereits eine höhere Schichtdicke vorliegt. Dieses Konzept scheint sehr gut aufzugehen, wie anhand der 3D-Topographie eines gedruckten dreilagigen Kondensators in **Abbildung 6-3** zu erkennen ist. Der komplette äußere Bereich, um die effektive Kondensatorfläche herum, wird gleichmäßig zum Rand hin dicker und der mittlere Bereich ($2 \times 2\ \text{mm}^2$) weist eine geringe Oberflächenrauheit von $185\ \text{nm}$ auf. Details hierzu werden noch anhand angefertigter REM-Bilder diskutiert.

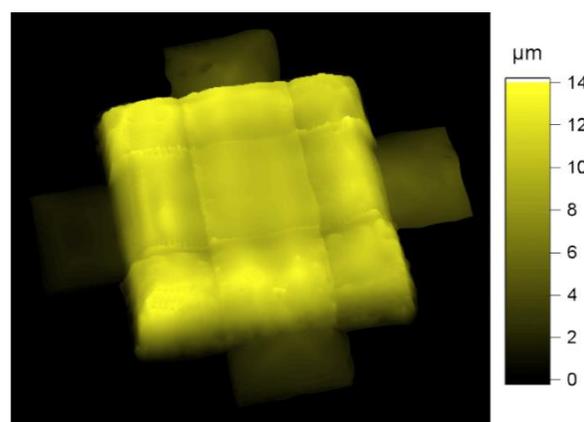


Abbildung 6-3. 3D-Topographie eines vollständig gedruckten Mehrlagenkondensators, mit insgesamt drei parallelgeschalteten, dielektrischen Schichten (gedruckt mit jeweils $p = 70\ \mu\text{m}$).

Für die Elektroden wird keine Stützstruktur gedruckt, da sich hierdurch kein Vorteil gezeigt hat. Die kritischste Stelle für die Elektroden ist der Übergang von der Kompositschicht auf das

PET-Substrat, jedoch reicht der gewählte Tropfenabstand aus, um unabhängig von der Gesamtdicke eine durchgängige Struktur zu erhalten. Der geglückte Übergang der obersten Elektrode von der Kompositschicht auf das PET-Substrat ist sowohl in der topographischen Aufnahme in Abbildung 6-3, als auch in der Mikroskopaufnahme in Abbildung 6-1 zu erkennen. Die Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften erfolgt genau wie bei den einlagigen Kondensatoren. Zur Berechnung der Permittivität bei parallel geschalteten Lagen mit Formel (2.2), wird für die Schichtdicke der Kehrwert der Summe der reziproken Einzelwerte verwendet.

$$d_{ges} = \frac{1}{\frac{1}{d_1} + \frac{1}{d_2} + \dots + \frac{1}{d_n}} \quad (6.1)$$

6.2 Dielektrische Eigenschaften

Auch bei den mehrlagigen Kondensatoren liegt das Hauptaugenmerk auf der Maximierung der Kapazität, sodass es auch hier von Vorteil ist, jede der drei Kompositschichten so dünn wie möglich zu drucken. Insgesamt werden drei verschiedene Kombinationen von Tropfenabständen für das Drucken einer Kompositschicht mit der Standardtinte getestet, mit $p = 70-70-70$, $70-80-80$ und $70-90-90 \mu\text{m}$. Ein gleicher Tropfenabstand kann aufgrund der zusätzlich gedruckten Stützstruktur vor der zweiten und dritten Schicht zu jeweils dickeren Schichten führen. Um jeden der mehrlagigen Kondensatoren sukzessive auf seine dielektrischen Eigenschaften zu überprüfen, wird nach jeder fertiggestellten dielektrischen Schicht, die mit einer Elektrode versehen ist, die Kapazität und der Verlustfaktor gemessen. Da jede gedruckte Schicht bei $90 \text{ }^\circ\text{C}$ für 20 Stunden im Vakuumtrockenschrank getrocknet wird, sind die Leitfähigkeiten der Silberelektroden hierfür ausreichend hoch (Widerstand $< 10 \Omega$). Für die Leitfähigkeit der obersten Elektrode ist es ebenfalls von Vorteil diese bei nur $90 \text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuumtrockenschrank zu trocknen. Wird der Kondensator hingegen bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ für 1 Stunde getrocknet, wie es bei den einlagigen Kondensatoren durchgeführt wurde, zeigt die oberste Elektrode einen Widerstand von $> 10 \text{ M}\Omega$. Ein Grund hierfür kann sein, dass sich die Lösemittelreste bei den mehrlagigen Kondensatoren aufgrund der höheren Gesamtdicke nicht mehr so einfach entfernen lassen.

Zunächst werden die dreilagigen Kondensatoren mit einem jeweiligen Tropfenabstand von $70 \mu\text{m}$ betrachtet, deren dielektrische Eigenschaften mit jeder dazukommenden Schicht in **Tabelle 6-1** gezeigt sind. Die Schichtdicken steigen, wie aufgrund der verwendeten Stützstruktur zu erwarten, bei der zweiten und dritten Schicht an, wobei die zweite Schicht mit

2,0 μm am dicksten geworden ist. Die Schichtdicke der ersten Schicht beträgt 1,2 μm , während die dritte Schicht 1,8 μm dick wurde. Der Porenanteil bleibt für jede Schicht ungefähr gleich groß (0,8–0,9 %), sodass hierdurch keine Änderung der Schichtdicke verursacht worden sein kann (**Abbildung A 18**). Dass die dritte Schicht wieder dünner als die Zweite ist, kann an einem stärkeren Verlaufen der Tinte hin zum Rand liegen, was durch ein Gefälle der Gesamtdicke des Kondensators verursacht werden kann. Der Randbereich wird hierzu noch gesondert untersucht.

Die Kapazität für die erste Schicht wurde insgesamt anhand von 15 Proben bestimmt und zeigt genau wie der Verlustwinkel eine hohe Einheitlichkeit. Die Probenanzahl für die zweite und dritte Lage repräsentieren die Ausfallquote. Nach Dazukommen der zweiten und dritten Lage variiert der Verlustfaktor deutlich stärker. Hier gibt es Proben, die noch einen fast identischen Verlustwinkel wie zuvor zeigen, aber auch Proben die ungefähr eine Verdopplung des Verlustwinkels aufweisen. Prinzipiell ist ein gleichbleibender Verlustwinkel plausibel, da eine Parallelschaltung nicht zu höheren Verlusten führt, die hauptsächlich durch Erwärmen des Dielektrikums entstehen.^[5,33]

Tabelle 6-1. Kapazitäten, Verlustfaktoren, Permittivitäten und Schichtdicken der mehrlagigen Kondensatoren mit einem Tropfenabstand von 70 μm für jede Schicht. Alle Messungen wurden bei einer Frequenz von 200 kHz durchgeführt und über fünf Messungen pro Probe gemittelt.

Tropfenabstände [μm]	Kapazität [pF]	Verlustfaktor	Permittivität	Schichtdicken [μm]	Probenanzahl
70	1188 \pm 31	0,1213 \pm 0,0077	40 \pm 1	1,2	15
70-70	1885 \pm 119	0,1514 \pm 0,0593	40 \pm 3	1,2/2,0	12
70-70-70	2700 \pm 145	0,1754 \pm 0,0338	40 \pm 2	1,2/2,0/1,8	9

Die REM-Aufnahme eines funktionierenden dreilagigen Kondensators zeigt, dass sich alle Schichten perfekt aufeinander addieren lassen, sodass keine Fehlstellen an den Grenzschichten zu erkennen sind (**Abbildung 6-4, rechts**). Der Anstieg der Kapazität mit jeder dazukommenden Schicht ist in der Abbildung links daneben graphisch dargestellt. Die Kapazität wird im Gegensatz zu dem einlagigen Kondensator um erst 697 und dann 815 pF erhöht, was einer Gesamtkapazität von 2700 pF entspricht. Der Ansatz der Realisierung eines mehrlagigen Kondensators zum Erhöhen der Kapazität funktioniert folglich sehr gut, obwohl die Schichten der drei Lagen jeweils dicker sind, als bei dem einlagigen Kondensator mit der höchsten Kapazität. Dies war mit einer Dicke von 700 nm ($p = 90 \mu\text{m}$) der Kondensator mit einer unteren Goldelektrode, der eine Kapazität von 2000 nF gezeigt hat.

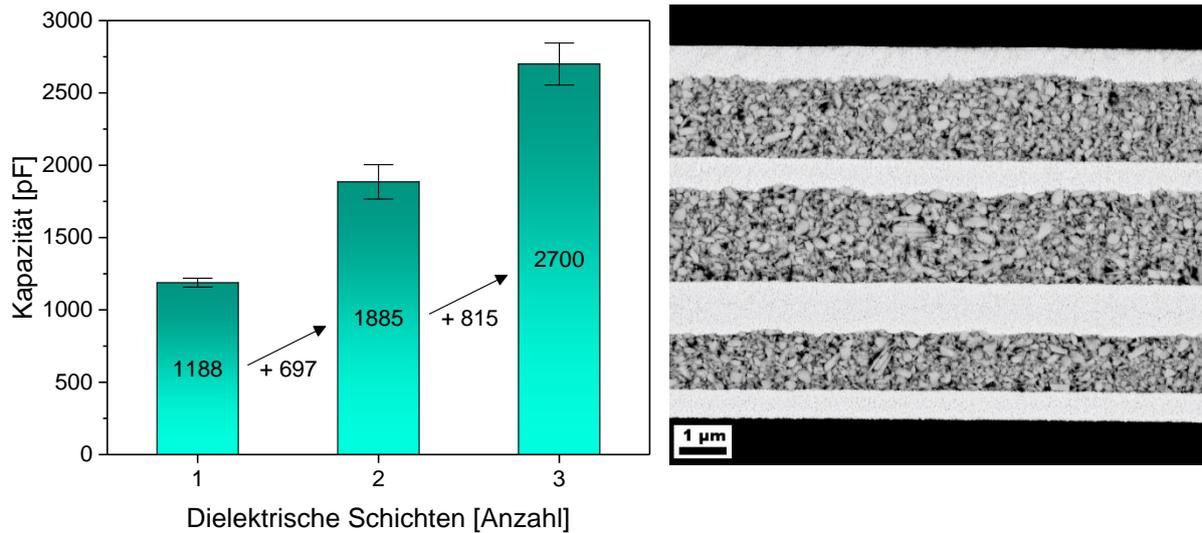


Abbildung 6-4. Steigende Kapazitäten des mehrlagigen Kondensators mit jeder dazukommenden Schicht, mit Tropfenabständen von je 70 μm (links) und REM-Aufnahme des dazugehörigen dreilagigen Kondensators (rechts).

Um den realisierten Aufbau der 3 Kondensatorschichten in einer Parallelschaltung zu zeigen, ist der Randbereich des Kondensators in **Abbildung 6-5** (unten) dargestellt. Der Kondensator wurde hierzu entlang der gestrichelten Linie geschnitten (Abbildung 6-5, oben) und die folgenden REM-Bilder zeigen den Querschnitt des markierten Kondensatorbereichs. Hier ist rechts der Beginn der dritten Elektrode zu sehen, die die erste Elektrode kontaktiert.

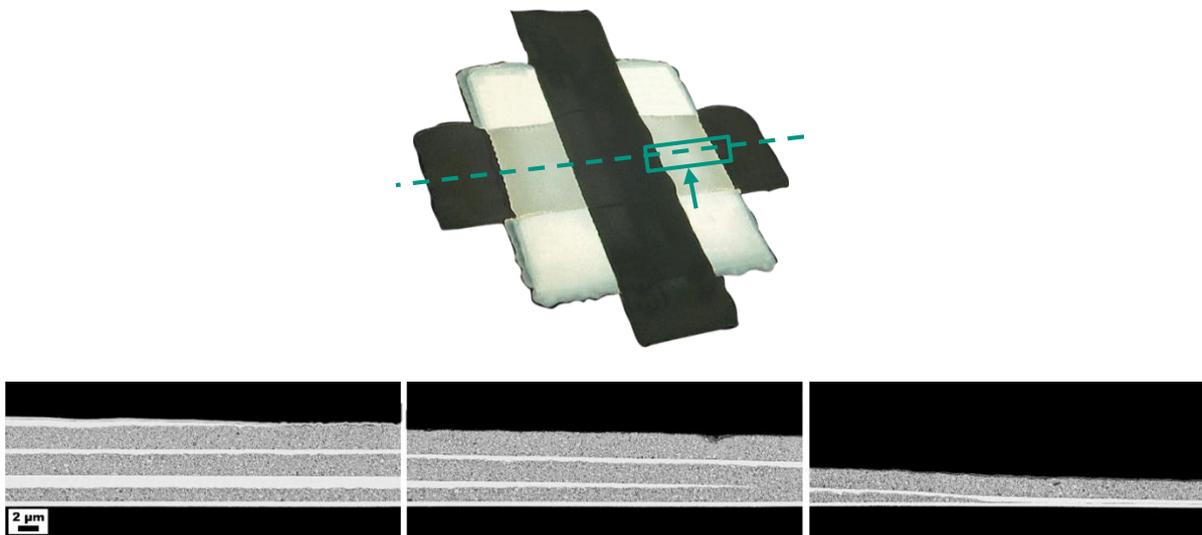


Abbildung 6-5. Mikroskopbild (oben) bei dem die gestrichelte Linie den Schnitt zeigt, der zur Vorbereitung der REM-Bilder gemacht wurde. Das Rechteck stellt den Bereich dar, der in den entsprechenden Querschnittsbildern (unten) zu sehen ist und der Pfeil zeigt die Blickrichtung. Die Anordnung der Schichten zeigt eine erfolgreich gedruckte Parallelschaltung.

Im weiteren Verlauf steigt die Schichtdicke zwischen der ersten und der dritten Elektrode an und der Beginn der zweiten Elektrode ist zu erkennen. Die vierte Elektrode sollte theoretisch am selben Punkt starten, fängt aber erst circa 200 μm später an. Diese kleine Abweichung hat jedoch keinen merklichen Einfluss und kann beispielsweise durch eine leicht veränderte Platzierung des Substrates auf der Heizplatte verursacht worden sein. Die Präzision des Druckers ist deutlich höher, die Abweichung entspricht hier schon dem doppelten verwendeten Tropfenabstand für die Silbertinte. Zusätzlich ist in der Aufnahme zu erkennen, dass die oberste Kompositschicht am Rand sehr dick geworden ist. Dies unterstützt die zuvor getätigte These, dass die Kompositinte bei der dritten Schicht durch ein stärkeres Gefälle zum Rand läuft und so in der Mitte eine etwas dünnere Schicht im Vergleich zur zweiten mit gleichem Tropfenabstand entsteht. Eine Überarbeitung des verwendeten Drucklayouts könnte hierfür Abhilfe verschaffen.

Als nächstes werden mehrlagige Kondensatoren mit Tropfenabständen von 70-80-80 μm gedruckt und wie zuvor analysiert. Die Ausfallquote ist hierbei deutlich höher, sodass nur bei einem einzigen Kondensator alle Schichten intakt sind. Die dielektrischen Eigenschaften der Kondensatoren mit jeder dazukommenden Schicht sind in **Tabelle 6-2** gezeigt. Trotz des größeren Tropfenabstandes ab der zweiten Schicht, ist die zweite Schicht aufgrund der Stützstruktur etwas dicker geworden als die Erste. Die dritte Schicht ist dafür aber dünner geworden und zeigt mit 1,2 μm die geringste Dicke. Diese Tendenz der sich ergebenden Schichtdicken konnte auch schon bei den zuvor gedruckten Kondensatoren beobachtet werden (vgl. Tabelle 6-1). Die Stützstrukturen sorgen also für eine dickere und gleichmäßigere Kompositschicht, jedoch scheint die Unterstützung schon bei der dritten Schicht weniger gut zu funktionieren. So wird die dritte Schicht wieder dünner als die Zweite und es zeigt sich außerdem eine hohe Ausfallquote nach Drucken der dritten Schicht.

Tabelle 6-2. Kapazitäten, Verlustfaktoren, Permittivitäten und Schichtdicken der mehrlagigen Kondensatoren mit einem Tropfenabstand von 70, 80 und 80 μm . Alle Messungen wurden bei einer Frequenz von 200 kHz durchgeführt und über fünf Messungen pro Probe gemittelt.

Tropfenabstände [μm]	Kapazität [pF]	Verlustfaktor	Permittivität	Schichtdicken [μm]	Probenanzahl
70	1118 \pm 64	0,1206 \pm 0,0099	41 \pm 2	1,3	11
70-80	2083 \pm 97	0,0838 \pm 0,0032	41 \pm 2	1,3/1,5	9
70-80-80	3420	0,1447	43	1,3/1,5/1,2	1

Der funktionierende dreilagige Kondensator zeigt mit 3420 pF die am höchsten erreichte Kapazität aller Kondensatoren und besitzt noch einen vergleichbaren Verlustwinkel von

0,1447. Der Anstieg der Kapazitäten über die hinzukommenden Schichten ist in **Abbildung 6-6** (links) gezeigt, mit der dazugehörigen REM-Aufnahme (rechts). Schon mit zwei Schichten hat sich hier eine Kapazität ergeben, die in etwa einem einlagigen Kondensator mit einer Schichtdicke von nur 700 nm entspricht. Die Schichten in der REM-Aufnahme scheinen sich auch hier wieder sehr gut zu ergänzen, was die Frage aufwirft woher die hohe Ausfallquote kommt. Auch hier ist eine punktuelle Fehlstelle am Randbereich der Elektroden am wahrscheinlichsten, wie schon zuvor anhand der Abbildung 6-2 diskutiert wurde. Um die hohe Ausfallquote zu vermeiden, müssen unbedingt Silbertinten entwickelt werden, die keinen oder zumindest einen deutlich schwächeren CSE zeigen.

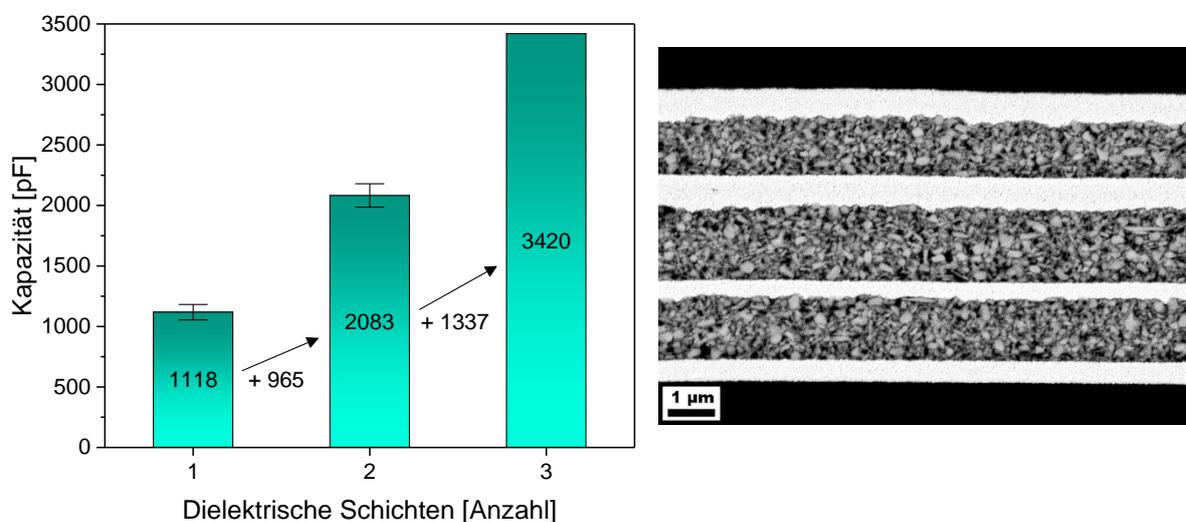


Abbildung 6-6. Steigende Kapazitäten des mehrlagigen Kondensators mit jeder dazukommenden Schicht, mit Tropfenabständen von 70, 80 und 80 μm (links) und REM-Aufnahme des dazugehörigen dreilagigen Kondensators (rechts).

Dieses Problem tritt umso stärker in Vorschein, je dünner die Kompositschichten gedruckt werden. So konnte bei der dritten Kombination von Tropfenabständen von 70-90-90 μm kein dreilagiger Kondensator mit erwartungsgemäßen dielektrischen Eigenschaften hergestellt werden. Wie in **Tabelle 6-3** zu sehen ist, weist die erste Schicht wieder eine gewohnte Permittivität auf, mit gewohntem Verlustwinkel. Die zweite Schicht wurde nur 0,9 μm dünn und hat die Kapazität folglich deutlich erhöht. Die dazugehörige berechnete Permittivität beträgt 46 und liegt somit noch im Erwartungsbereich. Die letzte Schicht wurde nur 0,6 μm dünn, was wieder den Trend der dünneren dritten Schicht im Vergleich zur zweiten Schicht mit gleichem Tropfenabstand zeigt. Diese dünne Schicht erhöht jedoch die Gesamtkapazität um lediglich 1541 pF (**Abbildung 6-7**, links). Berechnet man für diese Schicht einen Erwartungswert für die Kapazität mit einer angenommenen Permittivität von 42, so hätte die

Kapazität um 2479 pF steigen müssen. Die zu niedrig gemessene Kapazität der dreilagigen Kondensatoren kann durch einen Blick auf den Verlustwinkel erklärt werden. Dieser ist drastisch angestiegen, sodass die Kondensatoren bereits formal als defekt angesehen werden können. Die gemessene Kapazität liegt aufgrund dessen niedriger als erwartet.

Tabelle 6-3. Kapazitäten, Verlustfaktoren, Permittivitäten und Schichtdicken der mehrlagigen Kondensatoren mit einem Tropfenabstand von 70, 90 und 90 μm . Alle Messungen wurden bei einer Frequenz von 200 kHz durchgeführt und über fünf Messungen pro Probe gemittelt.

Tropfenabstände [μm]	Kapazität [pF]	Verlustfaktor	Permittivität	Schichtdicken [μm]	Probenanzahl
70	1049 \pm 30	0,1115 \pm 0,0047	41 \pm 1	1,4	11
70-90	3000 \pm 110	0,0885 \pm 0,0024	46 \pm 2	1,4/0,9	3
70-90-90	4541 \pm 14	16,83 \pm 4,34	37 \pm 0	1,4/0,9/0,6	2

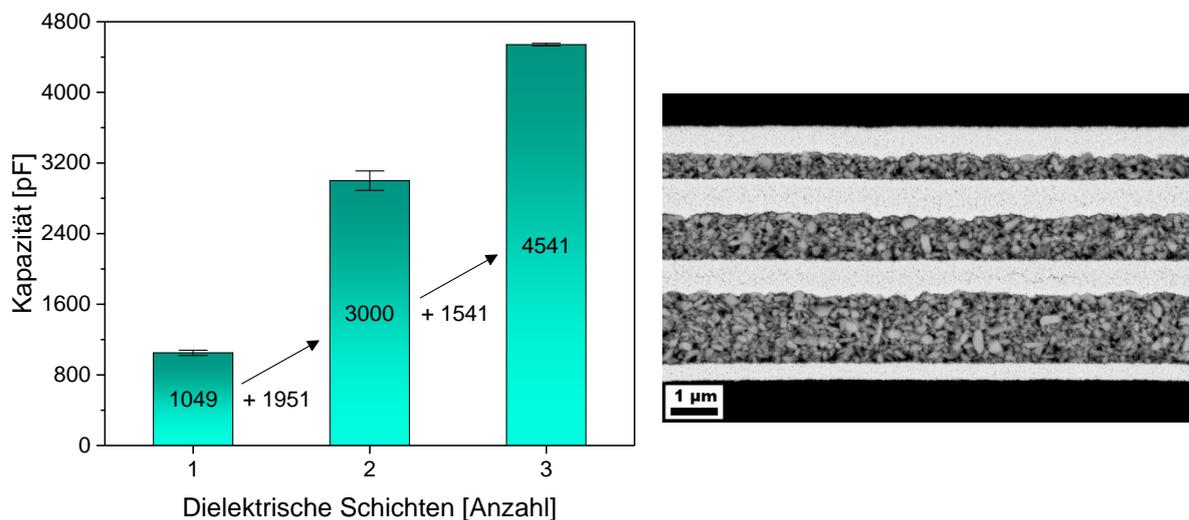


Abbildung 6-7. Steigende Kapazitäten des mehrlagigen Kondensators mit jeder dazukommenden Schicht, mit Tropfenabständen von 70, 90 und 90 μm (links) und REM-Aufnahme des dazugehörigen dreilagigen Kondensators (rechts).

Die extrem dünne dritte Schicht zeigt die aktuelle Anfälligkeit für Kurzschlüsse bei sehr geringen Abständen der Elektroden nochmals auf. Randerhöhungen der Elektrode können hier leicht einen Kurzschluss verursachen oder zumindest zu einem sehr hohen Verlustwinkel des Kondensators führen. Eine gleichmäßigere Elektrode würde das Bedrucken mit dünnen dielektrischen Schichten deutlich vereinfachen. Dass sich generell auch sehr dünne Schichten realisieren lassen, beweist die REM-Aufnahme in Abbildung 6-7. Zusammen mit einem überarbeiteten Drucklayout könnten so in Zukunft auch noch mehr Schichten übereinander gedruckt werden. Liegen die Schichtdicken dann zudem alle unter einem Mikrometer, ließen sich die Kapazitäten nochmals deutlich erhöhen.

7. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden hochleistungsfähige Keramik-Polymer-Kondensatoren auf flexiblen Substraten hergestellt. Die Eigenschaften der vollständig gedruckten, flexiblen Kondensatoren wurden eingehend analysiert und hinsichtlich der Kapazität und des Verlustwinkels optimiert. Insbesondere die Herstellung einer polymerisationsfähigen Keramiktinte hat das Erreichen des herausfordernden Ziels ermöglicht, stattfindende Trocknungseffekte der Tinte zu unterdrücken und so extrem dünne Schichten von unter einem Mikrometer realisieren zu können. Erstmals konnte eine reaktive Keramiktinte für den Tintenstrahl Druck hergestellt werden, die eine organisch-anorganische Netzwerkstruktur unmittelbar während des Druckprozesses aufbaut. Die Partikel sind hiernach nicht nur in einem Polymer eingebettet, sondern liegen kovalent gebunden vor. Durch die verwendeten Materialien in der Tinte und ihrem sehr guten Druckverhalten konnte die Performance der Kondensatoren gegenüber sonstiger Bauteile aus der Literatur enorm gesteigert werden. Der vollständig gedruckte Kondensator mit der höchsten erreichten Kapazität ist unter Angabe seiner dielektrischen Eigenschaften in **Abbildung 7-1** gezeigt.

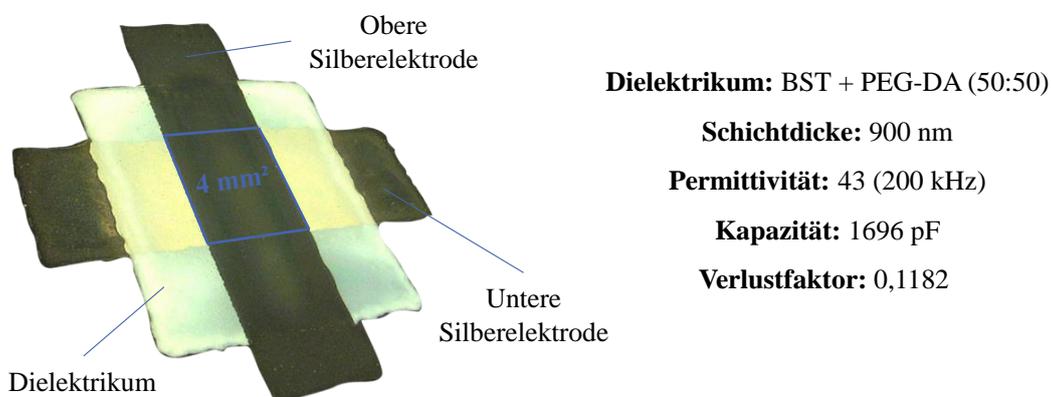


Abbildung 7-1. Mikroskopaufnahme eines vollständig gedruckten Kondensators und Angabe seiner dielektrischen Eigenschaften.

Ordnet man die erzielte Kapazität bei anderen, mittels Tintenstrahl Druck hergestellten Kondensatoren ein, so wurde die Kapazität reiner Polymerkondensatoren um den Faktor ~ 2 übertroffen, obwohl sich hier sehr dünne Schichten realisieren lassen. Die Kapazität vergleichbarer Komposit-Kondensatoren ließ sich gar um den Faktor ~ 4 erhöhen, wie in **Tabelle 7-1** ersichtlich ist. Das entwickelte Tintensystem zeigt schon bei einem Keramikanteil von 50 Vol.-% eine hohe Permittivität und es lassen sich dennoch sehr dünne Schichten realisieren, was zu dieser äußerst hohen Kapazität von 424 pF/mm² im fertigen Bauteil führt.

Tabelle 7-1. Vollständig gedruckte, flexible Kondensatoren auf PET-Substraten aus der Literatur im Vergleich zu dem in dieser Arbeit realisierten Kondensator.

Dielektrikum	Anteil [Vol.-%] (Ker. : Pol.)	Schichtdicke [μm]	Permittivität (Frequenz)	Kapazität [pF/mm ²]
PVP ^[54]		0,07	3,9 (100 kHz)	200
BT + GPTES:Ti-Butoxid ^[59]	40:60	7 \pm 2,5	90 \pm 32 (1 kHz)	114
BST + PEG-DA	50:50	0,9	43 (200 kHz)	424

Als keramische Komponente wird in der entwickelten Tinte BST verwendet, welches über ein Sol-Gel-Verfahren mit anschließender Sprühtrocknung hergestellt wird. Die Reinheit des Pulvers wird über XRD und IR-Spektroskopie verifiziert und dieses anschließend auf eine Partikelgröße von < 200 nm in der Rührwerkskugelmühle gemahlen. Mit diesem nanoskaligen Pulver wird anschließend eine Oberflächenmodifizierung mit einem Silan durchgeführt. Hierzu wird das Pulver zunächst mit Wasserstoffperoxid oxidiert und im nächsten Schritt ein Silan auf die Oberfläche aufgebracht. Hierbei gehen die Methoxy-Gruppen des Silans eine kovalente Bindung mit den OH-Gruppen auf der Pulveroberfläche ein. Das gebundene Silan konnte über XPS-Messungen nachgewiesen werden, während sich die IR-Spektroskopie hierfür als wenig geeignet herausgestellt hat. Die TGA des modifizierten Pulvers zeigt einen Silan-Anteil von nur 0,4 Gew.-%, was die Analyse mit spektroskopischen Methoden erschwert. Da das getrocknete, nanoskalige Pulver zur Agglomeration neigt, wird die zugängliche Oberfläche zusätzlich verkleinert. In dispergierter Form lässt sich die Anwesenheit des Silans auf dem Pulver aber per IR-Spektroskopie nachweisen.

Das aufgebrachte Silan enthält eine Methacrylat-Gruppe, die eine radikalische Vernetzung mit Hilfe eines Initiators zulässt. Die Partikel können sich so über das Silan theoretisch miteinander vernetzen, jedoch unterliegt die direkte Reaktion einer sterischen Hinderung. Um diese Hinderung zu umgehen, wird der Tinte ein polymerer Quervernetzer zugesetzt. Per IR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass der Quervernetzer und das Silan in der Tinte beim Druckprozess fast vollständig umgesetzt werden, sodass sich eine Netzwerkstruktur aufbaut. Die ausgebildete Netzwerkstruktur konnte durch einen rapiden Viskositätsanstieg bei zahlreichen Oszillationsmessungen am Rheometer belegt werden, bei dem die Tinte zusätzlich auf ihre entscheidenden Parameter untersucht wurde. Hier hat sich gezeigt, dass sich das schlussendliche Trocknungsbild einer gedruckten Struktur aus dem komplexen Zusammenspiel zwischen der Polymerisationsgeschwindigkeit, der Trocknungsdauer der Tinte und der Ausbildung einer Netzwerkstruktur ergibt. Die Ausbildung einer durchgängigen, stark vernetzten Struktur zwischen dem Polymer und den Keramikpartikeln ist dabei die wichtigste

Eigenschaft der Tinte. Nur so findet ein ausreichender Viskositätsanstieg statt und die Netzwerkbildung kann dem CSE entgegenwirken. Die Trocknungsdauer der Tinte sollte hierbei an die Polymerisationsgeschwindigkeit angepasst werden. Trocknet die Tinte zu schnell, kann die Vernetzungsreaktion sonst nicht abgeschlossen werden und der CSE kommt wieder zum Tragen. Bei zu schneller Polymerisation des Quervernetzters werden hingegen langkettige Polymere aufgebaut, die nur eine schwache Vernetzung aufweisen. Hierdurch kann der CSE ebenfalls stattfinden, wobei sowohl die gebildeten Polymerknäuel als auch die Partikel an den Rand getragen werden.

Anhand der in Kapitel 4 gewonnen Erkenntnisse wurde als Standardtinte eine Zusammensetzung von 5 Vol.% BST-Si, 5 Vol.-% PEG-DA700 und dem Azo-Initiator V-601 dispergiert bzw. gelöst in BDG und IPA verwendet. Zum Drucken der Kondensatoren mit einer effektiven Fläche von 4 mm² hat sich ein 70 µm Druckkopf bei einer Substrattemperatur von 70 °C als ideal herausgestellt. Die Silberelektroden werden hingegen mit einem 100 µm Druckkopf bei einer Temperatur von 80 °C gedruckt. Da die Silbertinten beim Drucken einen CSE zeigen, der zu leicht unregelmäßigen Strukturen führt, wurde die Permittivität des Komposits zunächst mit Hilfe aufgesputterter Goldelektroden validiert, die nur 100 nm dick sind und zudem sehr gleichmäßig. Durch Herstellung unterschiedlicher Dicken konnte hier eine Permittivität von ~ 42 festgestellt werden. Diese wurde für die vollständig gedruckten Kondensatoren auf Silberelektroden bestätigt. Die leicht unregelmäßigen Strukturen der Silberelektroden beeinflussen die dielektrischen Messungen folglich nicht. Dennoch konnte auf Gold eine dünnere Schicht (700 nm) als auf Silber (900 nm) realisiert werden, weshalb mit dem Gold-Kondensator eine höhere Kapazität von 500 pF/mm² erreicht wurde. Dies ist die höchste gezeigte Kapazität eines einlagigen Kondensators in der vorliegenden Arbeit, der jedoch mit einer aufgesputterten Goldelektrode nicht vollständig gedruckt ist (**Tabelle 7-2**).

Tabelle 7-2. Dielektrische Eigenschaften der wichtigsten, gedruckten Kondensatoren dieser Arbeit. Bis auf den ersten gezeigten Kondensator auf einer aufgesputterten Goldelektrode sind alle anderen Kondensatoren ausschließlich mit gedruckten Silberelektroden versehen.

Dielektrikum	Anteil [Vol.-%] (Ker. : Pol.)	Schichtdicke [µm]	Permittivität (Frequenz)	Kapazität [pF/mm ²]
BST + PEG-DA	50:50	0,7 (auf Gold)	40 (200 kHz)	500
BST + PEG-DA	50:50	0,9	43 (200 kHz)	424
BST + PEG-DA	20:80	1,2	20 (200 kHz)	149
BST + PEG-DA	80:20	1,8	69 (200 kHz)	341
BST + PEG-DA	50:50	1,3/1,5/1,2	43 (200 kHz)	855

Zum Erreichen dünnerer Schichten auf einer gedruckten Silberelektrode ist es unbedingt notwendig den stattfindenden CSE zu unterdrücken oder zumindest zu minimieren. Wie in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, ist der dickere Randbereich der Elektroden für eine geringe Durchschlagfestigkeit der Kondensatoren verantwortlich und verhindert vermutlich auch das Bedrucken mit noch dünneren Schichten. Verwendet man die entwickelte Keramiktinte auf PET, so lassen sich deutlich dünnere Schichten erzielen, die in REM-Aufnahmen eine homogene Struktur ohne Fehlstellen aufweisen. Ein Ansatz für die Unterdrückung des CSE bei den Silbertinten könnte, ähnlich wie bei der Keramiktinte, der Zusatz eines Polymers sein. Leitfähige Polymere zeigen zwar eine eher geringe Leitfähigkeit, die sich mit Hilfe von Silberpartikeln aber deutlich verbessern ließe.^[143] Da Polymere gelöst in der Tinte vorliegen, neigen diese nicht dazu einen CSE aufzuweisen. Auch eine Modifizierung der Silberpartikel und die Herstellung einer reaktiven Tinte wäre denkbar, wurde nach aktuellem Kenntnisstand jedoch noch nicht untersucht.

Um den Bereich der erzielbaren Permittivität mit dem gewählten Kompositsystem aufzuzeigen, wurden verschiedene Verhältnisse von Keramik zu Polymer in den Kondensatoren eingesetzt. Bei einem geringen Keramikanteil von nur 20 Vol.-% liegt die Permittivität bei 20, während diese bei 80 Vol.-% bis auf 69 ansteigt (Tabelle 7-2). Die Abhängigkeit der Permittivität vom Keramikanteil konnte erfolgreich anhand eines Modells von Looyenga beschrieben werden. Eine hohe Permittivität des Komposits durch Erhöhung des Keramikanteils führt aber nur bedingt zu einer hohen Kapazität des Kondensators, da sich mit den entsprechenden Tinten nur schwer dünne Schichten realisieren lassen.

Zum Schluss wurde noch die Möglichkeit des Drucks mehrlagiger Kondensatoren demonstriert, die eine Parallelschaltung der dielektrischen Schichten aufweisen. Hier konnte ein Kondensator mit drei dielektrischen Schichten realisiert werden, der mit 855 pF/mm^2 die mit Abstand höchste Kapazität aller gedruckten Kondensatoren zeigt (Tabelle 7-2). Der Aufbau einer Parallelschaltung stellt somit eine weitere vielversprechende Möglichkeit dar, die Kapazität zu erhöhen. Auch bei den mehrlagigen Kondensatoren stellt das Drucken der Silberelektroden eine große Herausforderung dar. Mit jeder dazukommenden Schicht steigt die Wahrscheinlichkeit, dass sich im dickeren Randbereich der Elektroden Fehlstellen in der darauf gedruckten Kompositschicht bilden. Nur durch das zusätzliche Drucken von Stützstrukturen konnten überhaupt funktionierende dreilagige Kondensatoren realisiert werden. Um in Zukunft noch mehr dielektrische Schichten übereinander realisieren zu können, die alle eine Schichtdicke von unter einem Mikrometer aufweisen, ist sowohl die Entwicklung neuer Silbertinten als auch eine Weiterentwicklung des Druckdesigns notwendig.

Der Anwendung der entwickelten Kondensatoren in flexiblen Bauteilen steht ansonsten nichts mehr im Wege. Die hohen erreichten Kapazitäten machen die Verwendung für viele Bereiche interessant. Eine Implementierung in einen elektrischen Schaltkreis wurde bereits von einer anderen Arbeitsgruppe des KIT demonstriert, die sich in ihren Studien auch mit der mechanischen Stabilität, sowie dem Einfluss von Feuchtigkeit auseinandersetzen.^[144,145]

Eine mögliche weitere Verwendung des hier entwickelten Tintensystems wäre dessen Einsatz in steuerbaren Kondensatoren. Diese werden auch als Varaktoren bezeichnet und dienen vornehmlich der Drahtloskommunikation, beispielsweise in WLAN-Antennen. Hier passen sie die Frequenz in einem Bereich von 2 bzw. 5 GHz gezielt an, um für ein störungsfreies Signal zu sorgen.^[146] Im Vordergrund steht hierbei eine hohe Steuerbarkeit des Varaktors, die durch ferroelektrische Materialien mit hoher Permittivität gegeben ist. BST-Komposite sind daher für Varaktoren sehr gut geeignet, was bereits mehrfach gezeigt wurde.^[41,43,147] Dass in der vorliegenden Arbeit ein hoher Keramikanteil von 80 Vol.-% erzielt werden konnte, macht das entwickelte Kompositsystem äußerst interessant. Eine Verbesserung der Steuerbarkeit könnte noch durch die Verwendung eines ferroelektrischen Polymers statt PEG-DA erzielt werden. Ein Komposit aus BST und PVDF wurde für Varaktoren bereits verwendet, allerdings mit einem geringen Keramikanteil von nur 40 Vol.-%, welches zudem ausgehend von einer einfachen Dispersion ausgehärtet wurde.^[46] Mit dem hier entwickelten reaktiven Tintensystem könnten jedoch deutlich höhere Keramikanteile möglich sein, was die Steuerbarkeit erhöhen würde. Hierfür könnten entsprechende Monomere in PVDF eingebracht werden, die wieder eine radikalische Vernetzung mit den BST-Si-Partikeln erlauben würden.^[148]

Auch könnte eine dritte, leitfähige Phase in das Komposit eingebracht werden. Die grundlegende Idee ist hierbei die Ausbildung eines Mikrokondensatorknetzwerks innerhalb der Kompositstruktur. Um einen möglichst großen Effekt zu erzielen, muss der Anteil dieser leitfähigen Phase nahe dem sogenannten *percolation threshold* liegen. Dieser kann zwar berechnet werden, hängt aber vor allem von der Mikrostruktur ab und sollte daher am besten experimentell bestimmt werden.^[149] An diesem Punkt erfährt die Leitfähigkeit sowie die Permittivität eine enorme Steigerung, wodurch auch eine hohe Steuerbarkeit der Schicht gegeben sein sollte. Reddy et al.^[150] zeigten dies für ein System aus BST und PVDF durch Zugabe von Graphit und Herstellung der Schicht per heiß-isostatischem Pressen. Hierdurch konnten sehr gute Steuerbarkeiten bei dennoch niedrigen Verlusten erreicht werden, trotz eines geringen BST-Anteils von 25 Vol.-%. Die Entwicklung einer druckfähigen Tinte für Varaktoren mit dem hier entwickelten Komposit-Tintensystem scheint daher sehr lohnenswert.

Literaturverzeichnis

- [1] V. Subramanian, J. B. Chang, A. de La Fuente Vornbrock, D. C. Huang, L. Jagannathan, F. Liao, B. Mattis, S. Molesa, D. R. Redinger, D. Soltman et al. Printed electronics for low-cost electronic systems: Technology status and application development. *ESSCIRC 2008 - 34th European Solid-State Circuits Conference, Edinburgh* **2008**, 17–24.
- [2] P. Harrop. Energy Independent Electric Vehicle Technology Roadmap. *World Electric Vehicle Journal* **2016**, 8, 646–649.
- [3] R. Das, X. He, K. Ghaffarzadeh. Printed Organic and Flexible Electronics 2020-2030: Forecasts, Technologies, Markets: *Webinar Slides*, <https://www.idtechex.com/en/research-report/flexible-printed-and-organic-electronics-2020-2030-forecasts-technologies-markets/687> (Aufgerufen am: 09.04.20).
- [4] R. Das. Printed & Flexible Electronics: Growth Opportunities Against the Backdrop of COVID-19, <https://www.idtechex.com/portal.v2/pages/premium-article.asp?articleid=21062&portaltopicid=all> (Aufgerufen am: 07.07.20).
- [5] L. Stiny. *Passive elektronische Bauelemente: Aufbau, Funktion, Eigenschaften, Dimensionierung und Anwendung*, 2. Auflage, Springer Vieweg: Wiesbaden, Germany, **2015**.
- [6] B.-J. de Gans, P. C. Duineveld, U. S. Schubert. Inkjet Printing of Polymers: State of the Art and Future Developments. *Adv. Mater.* **2004**, 16, 203–213.
- [7] P. Calvert. Inkjet Printing for Materials and Devices. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3299–3305.
- [8] M. Singh, H. M. Haverinen, P. Dhagat, G. E. Jabbour. Inkjet Printing-Process and Its Applications. *Adv. Mater.* **2010**, 22, 673–685.
- [9] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, T. A. Witten. Capillary Flow as the Cause of Ring Stains from Dried Liquid Drops. *Nature* **1997**, 389, 827-829.
- [10] M. Mikolajek. Tintenstrahldruck organisch/anorganischer Komposite. *Dissertation, Institut für Angewandte Materialien - Keramische Werkstoffe und Technologien, KIT* **2018**.
- [11] M. P. Browne, E. Redondo, M. Pumera. 3D Printing for Electrochemical Energy Applications. *Chem. Rev.* **2020**, 120, 2783–2810.
- [12] V. Egorov, U. Gulzar, Y. Zhang, S. Breen, C. O'Dwyer. Evolution of 3D Printing Methods and Materials for Electrochemical Energy Storage. *Adv. Mater.* **2020**, 32, e2000556.

- [13] H. P. Le. Progress and Trends in Ink-jet Printing Technology. *J. Imaging Sci. Technol.* **1998**, *42*, 49–62.
- [14] H. Dong, W. W. Carr, J. F. Morris. An experimental study of drop-on-demand drop formation. *Phys. Fluids* **2006**, *18*, 72102.
- [15] D. Soltman, V. Subramanian. Inkjet-printed line morphologies and temperature control of the coffee ring effect. *Langmuir* **2008**, *24*, 2224–2231.
- [16] B. Derby, N. Reis. Inkjet Printing of Highly Loaded Particulate Suspensions. *MRS Bull.* **2003**, *28*, 815–818.
- [17] A. Friederich, J. R. Binder, W. Bauer. Rheological Control of the Coffee Stain Effect for Inkjet Printing of Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **2013**, *96*, 2093–2099.
- [18] S. Farrokhpay. A review of polymeric dispersant stabilisation of titania pigment. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2009**, *151*, 24–32.
- [19] R. H. Davis, A. Acrivos. Sedimentation of Noncolloidal Particles at Low Reynolds Numbers. *Ann. Rev. Fluid Mech.* **1985**, *17*, 91–118.
- [20] E. Allen, P. Smith, J. Henshaw. *A Review of Particle Agglomeration*, AEA Technology plc: Dorchester, England, **2001**.
- [21] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken. *Technische Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2006**.
- [22] J. E. Fromm. Numerical Calculation of the Fluid Dynamics of Drop-on-Demand Jets. *IBM J. Res. Dev.* **1984**, *28*, 322–333.
- [23] M. Mikolajek, A. Friederich, W. Bauer, J. R. Binder. Requirements to Ceramic Suspensions for Inkjet Printing. *Ceram. Forum Int.* **2015**, *3*, E1–E5.
- [24] R. Dou, T. Wang, Y. Guo, B. Derby. Ink-Jet Printing of Zirconia: Coffee Staining and Line Stability. *J. Am. Ceram. Soc.* **2011**, *94*, 3787–3792.
- [25] E. L. Talbot, A. Berson, P. S. Brown, C. D. Bain. Evaporation of Picoliter Droplets on Surfaces with a Range of Wettabilities and Thermal Conductivities. *Phys. Rev. E* **2012**, *85*, 61604–61609.
- [26] L. Cui, J. Zhang, X. Zhang, L. Huang, Z. Wang, Y. Li, H. Gao, S. Zhu, T. Wang, B. Yang. Suppression of the Coffee Ring Effect by Hydrosoluble Polymer Additives. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 2775–2780.

- [27] H. B. Eral, D. M. Augustine, M. H. G. Duits, F. Mugele. Suppressing the Coffee Stain Effect: How to Control Colloidal Self-Assembly in Evaporating Drops Using Electrowetting. *Soft Matter* **2011**, 7, 4954–4958.
- [28] H. Hu, R. G. Larson. Marangoni Effect Reverses Coffee-Ring Depositions. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 7090–7094.
- [29] P. J. Yunker, T. Still, M. A. Lohr, A. G. Yodh. Suppression of the Coffee-Ring Effect by Shape-Dependent Capillary Interactions. *Nature* **2011**, 476, 308–311.
- [30] Y. Zhang, S. Yang, L. Chen, J. R. G. Evans. Shape Changes During the Drying of Droplets of Suspensions. *Langmuir* **2008**, 24, 3752–3758.
- [31] J. Sun, B. Bao, M. He, H. Zhou, Y. Song. Recent Advances in Controlling the Depositing Morphologies of Inkjet Droplets. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 28086–28099.
- [32] P. Kurzweil, O. K. Dietlmeier. *Elektrochemische Speicher: Superkondensatoren, Batterien, Elektrolyse-Wasserstoff, Rechtliche Grundlagen*, Springer Vieweg: Wiesbaden, Germany, **2015**.
- [33] I. R. Sinclair. *Passive components for circuit design*, Newnes: Oxford, Boston, **2001**.
- [34] V. F. Lvovich. *Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena*, John Wiley & Sons: Hoboken, New Jersey, USA, **2012**.
- [35] C. Neusel, G. A. Schneider. Size-dependence of the dielectric breakdown strength from nano- to millimeter scale. *J. Mech. Phys. Solids* **2014**, 63, 201–213.
- [36] R. Popielarz, C. K. Chiang, R. Nozaki, J. Obrzut. Dielectric Properties of Polymer/Ferroelectric Ceramic Composites from 100 Hz to 10 GHz. *Macromolecules* **2001**, 34, 5910–5915.
- [37] A. J. Lovinger. Ferroelectric Polymers. *Science* **1983**, 220, 1115–1121.
- [38] Y. Lu, J. Claude, B. Neese, Q. Zhang, Q. Wang. A modular approach to ferroelectric polymers with chemically tunable curie temperatures and dielectric constants. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8120–8121.
- [39] S.-W. Han, C.-H. Lee, H. Shin, J.-H. Lee, H.-Y. Cha. Investigation of frequency-dependent permittivity tunability of P(VDF-TrFE) metal-ferroelectric-metal capacitor. *Results Phys.* **2019**, 12, 469–470.
- [40] C. B. Carter, M. G. Norton. *Ceramic materials: Science and engineering*, Springer: New York, USA, **2007**.

- [41] M. Haghzadeh, C. Armiento, A. Akyurtlu. All-Printed Flexible Microwave Varactors and Phase Shifters Based on a Tunable BST/Polymer. *IEEE Trans. Microwave Theory Techn.* **2017**, *65*, 2030–2042.
- [42] M. Mikolajek, T. Reinheimer, N. Bohn, C. Kohler, M. J. Hoffmann, J. R. Binder. Fabrication and Characterization of Fully Inkjet Printed Capacitors Based on Ceramic/Polymer Composite Dielectrics on Flexible Substrates. *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 13324–13335.
- [43] H. Wang, F. Xiang, K. Li. Ceramic-Polymer Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃/Poly(Methyl Methacrylate) Composites with Different Type Composite Structures for Electronic Technology. *International Journal of Applied Ceramic Technology* **2010**, *7*, 435–443.
- [44] S.-D. Cho, S.-Y. Lee, J.-G. Hyun, K.-W. Paik. Comparison of theoretical predictions and experimental values of the dielectric constant of epoxy/BaTiO₃ composite embedded capacitor films. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2005**, *16*, 77–84.
- [45] Z.-M. Dang, J.-K. Yuan, J.-W. Zha, T. Zhou, S.-T. Li, G.-H. Hu. Fundamentals, Processes and Applications of High-Permittivity Polymer–Matrix Composites. *Prog. Mater. Sci.* **2012**, *57*, 660–723.
- [46] G. Hu, F. Gao, J. Kong, S. Yang, Q. Zhang, Z. Liu, Y. Zhang, H. Sun. Preparation and dielectric properties of poly(vinylidene fluoride)/Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ composites. *J. Alloys Compd.* **2015**, *619*, 686–692.
- [47] R. E. Newnham, D. P. Skinner, L. E. Cross. Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites. *Mater. Res. Bull.* **1978**, *13*, 525–536.
- [48] V. O. Sherman, A. K. Tagantsev, N. Setter, D. Iddles, T. Price. Ferroelectric-dielectric tunable composites. *J. Appl. Phys.* **2006**, *99*, 74104.
- [49] K. Lichtenecker. Die Dielektrizitätskonstante natürlicher und künstlicher Mischkörper. *Phys. Z.* **1926**, *27*, 115–158.
- [50] N. Jayasundere, B. V. Smith. Dielectric constant for binary piezoelectric 0-3 composites. *J. Appl. Phys.* **1993**, *73*, 2462–2466.
- [51] H. Looyenga. Dielectric Constants of Heterogenous Mixtures. *Physica* **1965**, *31*, 401–406.
- [52] M. Thomas Craton, Y. He, A. Roch, P. Chahal, J. Papapolymerou. Additively Manufactured Interdigitated Capacitors Using Barium Titanate Nanocomposite Inks. *Proceedings of the 49th European Microwave Conference* **2019**, 488–491.

- [53] T. Siponkoski, M. Nelo, J. Peräntie, J. Juuti, H. Jantunen. BaTiO₃-P(VDF-TrFE) composite ink properties for printed decoupling capacitors. *Composites Part B* **2015**, *70*, 201–205.
- [54] N. Graddage, T.-Y. Chu, H. Ding, C. Py, A. Dadvand, Y. Tao. Inkjet Printed Thin and Uniform Dielectrics for Capacitors and Organic Thin Film Transistors Enabled by the Coffee Ring Effect. *Org. Electron.* **2016**, *29*, 114–119.
- [55] Y. Ge, M. Plötner, A. Berndt, A. Kumar, B. Voit, D. Pospiech, W.-J. Fischer. All-Printed Capacitors with Continuous Solution Dispensing Technology. *Semicond. Sci. Technol.* **2017**, *32*, 95012–95017.
- [56] Y. Liu, T. Cui, K. Varahramyan. All-Polymer Capacitor Fabricated with Inkjet Printing Technique. *Solid-State Electron.* **2003**, *47*, 1543–1548.
- [57] T. Kaydanova, A. Miedaner, J. D. Perkins, C. Curtis, J. L. Alleman, D. S. Ginley. Direct-Write Inkjet Printing for Fabrication of Barium Strontium Titanate-Based Tunable Circuits. *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 3820–3824.
- [58] B. J. Kang, C. K. Lee, J. H. Oh. All-Inkjet-Printed Electrical Components and Circuit Fabrication on a Plastic Substrate. *Microelectron. Eng.* **2012**, *97*, 251–254.
- [59] T. Lehnert, P. Herbeck-Engel, J. Adam, G. Klein, T. Kololuoma, M. Veith. Dielectric Properties of a Printed Sol-Gel Matrix Composite. *Adv. Eng. Mater.* **2010**, *12*, 379–384.
- [60] J. Lim, J. Kim, Y. J. Yoon, H. Kim, H. G. Yoon, S.-N. Lee, J.-h. Kim. Improvement on Relative Permittivity of Inkjet-Printed BaTiO₃-Resin Hybrid Film by Manipulating Ceramic Powder Size-Distribution. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2012**, *9*, 199–205.
- [61] M. G. Faraj, K. Ibrahim, M. K. M. Ali. PET as a plastic substrate for the flexible optoelectronic applications. *Optoelectron. Adv. Mater., Rapid Commun.* **2011**, *5*, 879–882.
- [62] DuPont Teijin Films. MELINEX® ST505 data sheet, <https://www.tekra.com/products/films/polyester-films/heat-stabilized-pet/melinex-st505> (Aufgerufen am: 03.04.20).
- [63] A. Friederich, C. Kohler, M. Nikfalazar, A. Wiens, M. Sazegar, R. Jakoby, W. Bauer, J. R. Binder. Microstructure and Microwave Properties of Inkjet Printed Barium Strontium Titanate Thick-Films for Tunable Microwave Devices. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2014**, *34*, 2925–2932.
- [64] C. Kohler, M. Nikfalazar, A. Friederich, A. Wiens, M. Sazegar, R. Jakoby, J. R. Binder. Fully Screen-Printed Tunable Microwave Components Based on Optimized Barium Strontium Titanate Thick Films. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2015**, *12*, E96-E105.

- [65] Z. Pan, L. Yao, J. Zhai, X. Yao, H. Chen. Interfacial Coupling Effect in Organic/Inorganic Nanocomposites with High Energy Density. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1705662–1705668.
- [66] T. Zhou, J.-W. Zha, R.-Y. Cui, B.-H. Fan, J.-K. Yuan, Z.-M. Dang. Improving dielectric properties of BaTiO₃/ferroelectric polymer composites by employing surface hydroxylated BaTiO₃ nanoparticles. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 2184–2188.
- [67] T.-H. Ho, S.-J. Chang, C.-C. Li. Effect of Surface Hydroxyl Groups on the Dispersion of Ceramic Powders. *Mater. Chem. Phys.* **2016**, *172*, 1–5.
- [68] Z.-M. Dang, H.-Y. Wang, H.-P. Xu. Influence of silane coupling agent on morphology and dielectric property in BaTiO₃/polyvinylidene fluoride composites. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 112902.
- [69] Y. Fan, G. Wang, X. Huang, J. Bu, X. Sun, P. Jiang. Molecular Structures of (3-Aminopropyl)trialkoxysilane on Hydroxylated Barium Titanate Nanoparticle Surfaces Induced by Different Solvents and their Effect on Electrical Properties of Barium Titanate Based Polymer Nanocomposites. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *364*, 798–807.
- [70] L. Xie, X. Huang, B.-W. Li, C. Zhi, T. Tanaka, P. Jiang. Core-Satellite Ag@BaTiO₃ Nanoassemblies for Fabrication of Polymer Nanocomposites with High Discharged Energy Density, High Breakdown Strength and Low Dielectric Loss. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 17560–17569.
- [71] K. Yang, X. Huang, L. Xie, C. Wu, P. Jiang, T. Tanaka. Core-Shell Structured Polystyrene/BaTiO₃ Hybrid Nanodielectrics Prepared by In Situ RAFT polymerization. *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 1921–1926.
- [72] Z.-M. Dang, Y.-Q. Lin, H.-P. Xu, C.-Y. Shi, S.-T. Li, J. Bai. Fabrication and Dielectric Characterization of Advanced BaTiO₃/Polyimide Nanocomposite Films with High Thermal Stability. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 1509–1517.
- [73] Y. Xie, Y. Yu, Y. Feng, W. Jiang, Z. Zhang. Fabrication of Stretchable Nanocomposites with High Energy Density and Low Loss from Cross-Linked PVDF Filled with Poly(dopamine) Encapsulated BaTiO₃. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 2995–3005.
- [74] J. Yu, R. Huo, C. Wu, X. Wu, G. Wang, P. Jiang. Influence of interface structure on dielectric properties of epoxy/alumina nanocomposites. *Macromol. Res.* **2012**, *20*, 816–826.
- [75] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier. *Makromolekulare Chemie: Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*, 4. Auflage, Birkhäuser Basel: Basel, **2010**.

- [76] W.-F. Su. *Principles of Polymer Design and Synthesis*, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [77] C. S. Sheppard, V. R. Kamath. The selection and use of free radical initiators. *Polym. Eng. Sci.* **1979**, *19*, 597–606.
- [78] K. Tsutsumi, Y. Tsukahara, Y. Okamoto. Study on the Solvent Effect on Radical Polymerization of Polystyrene Macromonomer. *Polym. J.* **1994**, 13–20.
- [79] T. Fukuda, K. Kubo, Y. Ma. Kinetics of free radical Copolymerization. *Prog. Polym. Sci.* **1992**, *17*, 875–916.
- [80] K. Liu, Z. Nie, N. Zhao, W. Li, M. Rubinstein, E. Kumacheva. Step-growth polymerization of inorganic nanoparticles. *Science* **2010**, *329*, 197–200.
- [81] B.-J. de Gans, L. Xue, U. S. Agarwal, U. S. Schubert. Ink-Jet Printing of Linear and Star Polymers. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 310–314.
- [82] A. Friederich. Untersuchungen zum Einfluss der Prozessführung auf die dielektrischen Hochfrequenzeigenschaften dotierter Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃-Dickschichten. *Diplomarbeit, Institut für Angewandte Materialien - Keramische Werkstoffe und Technologien, KIT* **2010**.
- [83] J. H. Scofield. Hartree-Slater Subshell Photoionization Cross-Sections at 1254 and 1487 eV. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1976**, *8*, 129–137.
- [84] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn. Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths. IX. Data for 41 Elemental Solids over the 50 eV to 30 keV Range. *Surf. Interface Anal.* **2011**, *43*, 689–713.
- [85] M. E. Azim Araghi, N. Shaban, M. Bahar. Synthesis and characterization of nanocrystalline barium strontium titanate powder by a modified sol-gel processing. *Mater. Sci.-Pol.* **2016**, *34*, 79.
- [86] A. Elbasset, F. Abdi, T.-D. Lamcharfi, N.-S. Echatoui. Characterization Micro/Nanostructures of Barium Strontium Titanate. *Orient. J. Chem* **2016**, *32*, 1521–1524.
- [87] A. Ries, A. Z. Simões, M. Cilense, M. A. Zaghete, J. A. Varela. Barium strontium titanate powder obtained by polymeric precursor method. *Mater. Charact.* **2003**, *50*, 217–221.
- [88] U. Lavrencic Stangar, A. Sassi, A. Venzo, A. Zattin, B. Japelj, B. Orel, S. Gross. IR and NMR time-resolved studies on the hydrolysis and condensation of methacryloxyalkylsilanes. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2009**, *49*, 329–335.

- [89] S. Jeong, J. Moon. Fabrication of inorganic–organic hybrid films for optical waveguide. *J. Non-Cryst. Solids* **2005**, *351*, 3530–3535.
- [90] K. Saravanamuttu, X. Min Du, S. I. Najafi, M. P. Andrews. Photoinduced structural relaxation and densification in sol-gel-derived nanocomposite thin films: implications for integrated optics device fabrication. *Can. J. Chem* **1998**, *76*, 1717–1729.
- [91] G. Li, G. Liu, E. T. Kang, K. G. Neoh, X. Yang. pH-Responsive hollow polymeric microspheres and concentric hollow silica microspheres from silica-polymer core-shell microspheres. *Langmuir* **2008**, *24*, 9050–9055.
- [92] I. A. Siddiquey, E. Ukaji, T. Furusawa, M. Sato, N. Suzuki. The effects of organic surface treatment by methacryloxypropyltrimethoxysilane on the photostability of TiO₂. *Mater. Chem. Phys.* **2007**, *105*, 162–168.
- [93] F. M. Wissler, M. Abele, M. Gasthauer, K. Müller, N. Moszner, G. Kickelbick. Detection of surface silanol groups on pristine and functionalized silica mixed oxides and zirconia. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *374*, 77–82.
- [94] A. Möller. Modifizierung anorganischer Oberflächen für Anwendungen in nanostrukturierten Kompositmaterialien. *Dissertation, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover* **2018**.
- [95] F. C. dos Santos, S. V. Harb, M.-J. Menu, V. Turq, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, P. Hammer. On the Structure of High Performance Anticorrosive PMMA–Siloxane–Silica Hybrid Coatings. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 106754–106763.
- [96] M. Fuchs, D. Breitenstein, M. Fartmann, T. Grehl, S. Kayser, R. Koester, R. Ochs, S. Schlabach, D. V. Szabó, M. Bruns. Characterization of Core/Shell Nanoparticle Thin Films for Gas Analytical Applications. *Surf. Interface Anal.* **2010**, *42*, 1131–1134.
- [97] N. Zydziak, C. Hübner, M. Bruns, C. Barner-Kowollik. One-Step Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes (SWCNTs) with Cyclopentadienyl-Capped Macromolecules via Diels–Alder Chemistry. *Macromolecules* **2011**, *44*, 3374–3380.
- [98] T. L. Barr, S. Seal. Nature of the Use of Adventitious Carbon as a Binding Energy Standard. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1995**, *13*, 1239–1246.
- [99] M. C. Biesinger, L. W.M. Lau, A. R. Gerson, R. S.C. Smart. Resolving Surface Chemical States in XPS Analysis of First Row Transition Metals, Oxides and Hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *257*, 887–898.
- [100] T. Tubchareon, S. Soisuwan, S. Ratanathamaphan, P. Praserttham. Effect of Na-, K-, Mg-, and Ga Dopants in A/B-Sites on the Optical Band Gap and Photoluminescence Behavior of [Ba_{0.5}Sr_{0.5}]TiO₃ Powders. *J. Lumin.* **2013**, *142*, 75–80.

- [101] W. H. Zhang, L. Chen, Y. T. Tao, J. Chen, J. X. Zhang. Raman Study of Barium Titanate with Oxygen Vacancies. *Physica B* **2011**, *406*, 4630–4633.
- [102] F. Stemme, H. Geßwein, M. D. Drahus, B. Holländer, C. Azucena, J. R. Binder, R.-A. Eichel, J. Haußelt, M. Bruns. Characterization of Non-Stoichiometric Co-Sputtered $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ Thin Films for Tunable Passive Microwave Applications. *Anal. Bioanal. Chem.* **2012**, *403*, 643–650.
- [103] F. Stemme, M. Bruns, H. Geßwein, M. Schroeder, M. Sazegar, M. D. Drahus, R.-A. Eichel, F. Paul, C. Azucena, J. R. Binder. Fabrication and Characterization of Iron and Fluorine Co-Doped BST Thin Films for Microwave Applications. *J. Mater. Sci.* **2013**, *48*, 3586–3596.
- [104] A. B. Christie, J. Lee, I. Sutherland, J. M. Walls. An XPS Study of Ion-Induced Compositional Changes with Group II and Group IV Compounds. *Appl. Surf. Sci.* **1983**, *15*, 224–237.
- [105] J. B. Metson. Charge Compensation and Binding Energy Referencing in XPS Analysis. *Surf. Interface Anal.* **1999**, *27*, 1069–1072.
- [106] A. Krueger, M. Ozawa, G. Jarre, Y. Liang, J. Stegk, L. Lu. Deagglomeration and functionalisation of detonation diamond. *phys. stat. sol. (a)* **2007**, *204*, 2881–2887.
- [107] Y. Liang, M. Ozawa, A. Krueger. A general procedure to functionalize agglomerating nanoparticles demonstrated on nanodiamond. *ACS Nano* **2009**, *3*, 2288–2296.
- [108] Y. Ishigaki, T. Shimajiri, T. Takeda, R. Katoono, T. Suzuki. Longest C–C Single Bond among Neutral Hydrocarbons with a Bond Length beyond 1.8 Å. *Chem* **2018**, *4*, 795–806.
- [109] Wako Chemicals GmbH. Azo Polymerization Initiators: *Comprehensive Catalog*, <https://labchem-wako.fujifilm.com/us/category/00201.html> (Aufgerufen am: 04.08.20).
- [110] T. G. Mezger. *Das Rheologie Handbuch: Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*, 2nd ed., Vincentz Network: Hannover, Germany, **2006**.
- [111] P. Larkin. *Infrared and Raman spectroscopy: Principles and spectral interpretation*, Second edition, Elsevier: Amsterdam Netherlands, **2018**.
- [112] Bruker Optik GmbH. VERTEX Series, <https://www.bruker.com/de/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-research-spectrometers/vertex-research-ft-ir-spectrometer.html> (Aufgerufen am: 22.06.20).
- [113] T. Hecht. *Physikalische Grundlagen der IR-Spektroskopie*, Springer Fachmedien Wiesbaden: Wiesbaden, **2019**.

- [114] J. D. Bernardin, I. Mudawar, C. B. Walsh, E. I. Franses. Contact angle temperature dependence for water droplets on practical aluminum surfaces. *Int. J. Heat Mass Transfer* **1997**, *40*, 1017–1033.
- [115] S. Ebnessajjad. Introduction to Plastics. *Chemical Resistance of Commodity Thermoplastics*, Elsevier: Amsterdam Netherlands, **2016**.
- [116] W. G. Harland. Relation between Intrinsic Viscosity and Degree of Polymerization. *Nature* **1952**, *4329*, 667.
- [117] B. M. Mandal. *Fundamentals of Polymerization*, World Scientific: Singapur, **2013**.
- [118] R. P. Wool. Polymer entanglements. *Macromolecules* **1993**, *26*, 1564–1569.
- [119] S. Beuermann, M. Buback. Rate coefficients of free-radical polymerization deduced from pulsed laser experiments. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 191–254.
- [120] J.-M. Bessire, B. Boutevin, O. Loubet. Determination of kinetic parameters for isothermal decomposition of azo initiators of polymerization by differential scanning calorimetry. *Polym. Bull.* **1993**, *30*, 545–549.
- [121] G. M. Burnett, G. G. Cameron, S. N. Joiner. Solvent effects on the free radical polymerization of styrene. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1973**, *69*, 322.
- [122] M. S. Kent, A. Faldi, M. Tirrell, T. P. Lodge. Concentration dependence of the rate of polymer-polymer reactions in the dilute regime. *Macromolecules* **1992**, *25*, 4501–4505.
- [123] H. K. Mahabadi, K. F. O'Driscoll. Concentration Dependence of the Termination Rate Constant During the Initial Stages of Free Radical Polymerization. *Macromolecules* **1977**, *10*, 55–58.
- [124] R. J. Sengwa, K. Kaur, R. Chaudhary. Dielectric properties of low molecular weight poly(ethylene glycol)s. *Polym. Int.* **2000**, *49*, 599–608.
- [125] H.-C. Li, W. Si, A. D. West, X. X. Xi. Thickness dependence of dielectric loss in SrTiO₃ thin films. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 464–466.
- [126] K. Natori, D. Otani, N. Sano. Thickness dependence of the effective dielectric constant in a thin film capacitor. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 632–634.
- [127] M. V. Tsilipotkina, A. A. Tager, B. S. Petrov, G. Pustobaeva. Determination of the packing density of solid polymer chains. Determination of the specific surface area of polymers by sorption of nitrogen vapor. *Polym. Eng. Sci.* **1963**, *3*, 157–161.
- [128] A. Donev, I. Cisse, D. Sachs, E. A. Variano, F. H. Stillinger, R. Connelly, S. Torquato, P. M. Chaikin. Improving the density of jammed disordered packings using ellipsoids. *Science* **2004**, *303*, 990–993.

- [129] D. He, N. N. Ekere, L. Cai. Computer simulation of random packing of unequal particles. *Phys. Rev. E* **1999**, *60*, 7098–7104.
- [130] V. N. E. Robinson. Imaging with backscattered electrons in a scanning electron microscope. *Scanning* **1980**, *3*, 15–26.
- [131] S. Tusseau-Nenez, J.-P. Ganne, M. Maglione, A. Morell, J.-C. Niepce, M. Paté. BST ceramics: Effect of attrition milling on dielectric properties. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2004**, *24*, 3003–3011.
- [132] D. Wetz, J. Mankowski, M. Kristiansen. The Impact of Electrode Area and Surface Roughness on the Pulsed Breakdown Strength Water. *2005 IEEE Pulsed Power Conference, Monterey, CA* **2005**, 1163–1166.
- [133] Q. Yang, Y. Jin, W. Sima, M. Liu. Effect of the electrode material on the breakdown voltage and space charge distribution of propylene carbonate under impulse voltage. *AIP Advances* **2016**, *6*, 45215.
- [134] A. K. Yadav, C. Gautam. Dielectric behavior of perovskite glass ceramics. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2014**, *25*, 5165–5187.
- [135] Y. Bai, Z.-Y. Cheng, V. Bharti, H. S. Xu, Q. M. Zhang. High-dielectric-constant ceramic-powder polymer composites. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 3804–3806.
- [136] J. F. Scott, M. Azuma, C. A. Paz de Araujo, L. D. McMillan, M. C. Scott, T. Roberts. Dielectric breakdown in high- ϵ films for ULSI DRAMs: II. barium-strontium titanate ceramics. *Integr. Ferroelectr.* **1994**, *4*, 61–84.
- [137] N. Perez. *Electrochemistry and Corrosion Science*, Springer International Publishing: Schweiz, **2016**.
- [138] A. Schroeder, J. Fleig, H. Drings, R. Wuerschum, J. Maier, W. Sitte. Excess free enthalpy of nanocrystalline silver, determined in a solid electrolyte cell. *Solid State Ionics* **2004**, *173*, 95–101.
- [139] C. Pithan, D. Hennings, R. Waser. Progress in the Synthesis of Nanocrystalline BaTiO₃ Powders for MLCC. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2005**, *2*, 1–14.
- [140] E. Beaudrouet, A. Vivet, M. Lejeune, C. Santerne, F. Rossignol, C. Dossou-Yovo, M. Mougnot, R. Noguera. Stability of Aqueous Barium Titanate Suspensions for MLCC Inkjet Printing. *J. Am. Ceram. Soc.* **2014**, *97*, 1248–1255.
- [141] A. Matavž, A. Benčan, J. Kovač, C.-C. Chung, J. L. Jones, S. Trolier-McKinstry, B. Malič, V. Bobnar. Additive Manufacturing of Ferroelectric-Oxide Thin-Film Multilayer Devices. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 45155–45160.

- [142] V. Baumann. Tintenstrahldruck mehrlagiger Keramik-Kondensatoren auf flexiblen Substraten. *Masterarbeit, Institut für Angewandte Materialien - Energiespeichersysteme, KIT* **2020**.
- [143] J. P. Thomas, M. A. Rahman, S. Srivastava, J.-S. Kang, D. McGillivray, M. Abd-Ellah, N. F. Heinig, K. T. Leung. Highly Conducting Hybrid Silver-Nanowire-Embedded Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) for High-Efficiency Planar Silicon/Organic Heterojunction Solar Cells. *ACS Nano* **2018**, *12*, 9495–9503.
- [144] U. Gengenbach, M. Ungerer, L. Koker, K.-M. Reichert, P. Stiller, S. Allgeier, B. Köhler, X. Zhu, C. Huang, V. Hagenmeyer. Automated fabrication of hybrid printed electronic circuits. *Mechatronics* **2020**, *70*, 102403.
- [145] Z. Chen, M. Mansour, U. Gengenbach, L. Koker. Approaches for Solution-Processed Encapsulation of Printed Medical Wearable Devices. *Curr. Dir. Biomed. Eng.* **2020**, *6*, 3034-3037.
- [146] X. L. Sun, S. W. Cheung, T. I. Yurk. Frequency-tunable Antenna for Dual-band WLAN Applications. *PIERS Proceedings, Kuala Lumpur, Malaysia* **2012**, 819–822.
- [147] E. Hajisaeid, M. Haghzadeh, M. Shone, P. Mooney, A. Panwar, C. Barry, J. Mead, C. Armiento, A. Akyurtlu. Printed tunable frequency selective surface on a developed flexible functionalized ceramic-polymer based substrate. *2016 IEEE International Symposium on Phased Array Systems and Technology (PAST), Waltham, MA* **2016**, 1–5.
- [148] A. Taguet, B. Ameduri, B. Boutevin. Crosslinking of Vinylidene Fluoride-Containing Fluoropolymers. *Crosslinking in Materials Science*, Springer: Berlin, Heidelberg, **2005**.
- [149] C. Pecharromán, J. S. Moya. Experimental Evidence of a Giant Capacitance in Insulator-Conductor Composites at the Percolation Threshold. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 294–297.
- [150] V. A. Reddy, N. Dabra, J. S. Hundal, N. P. Pathak, R. Nath. Tunability in Three-Component Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃-Graphite-Poly(Vinylidene Fluoride) Nano-Composite Films. *Sci. Adv. Mat.* **2014**, *6*, 235–242.
- [151] J. Stringer, B. Derby. Limits to feature size and resolution in ink jet printing. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2009**, *29*, 913–918.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1.	Übersichtsbild eines DoD-Tintenstrahl-drucksystems, bestehend aus einem Druckkopf, einem Tintenreservoir, einem PC mit angeschlossener Kamera und einer beheizbaren Platte zur Platzierung des zu bedruckenden Substrats.....	5
Abbildung 2-2.	Tropfenbildung einer Tinte an der Druckdüse eines Tintenstrahl-druckers, aufgenommen mit einer Hochgeschwindigkeitskamera zum angegebenen Zeitpunkt, nach Auslösen des Piezoimpulses.	5
Abbildung 2-3.	Schematischer Ablauf des CSE beim Trocknen einer partikulären Tinte durch Verdampfen des Lösemittels. ^[23]	8
Abbildung 2-4.	Schaltung von Kondensatoren im Gleichstromkreis: Einzelkondensator, Parallel- und Reihenschaltung.	13
Abbildung 2-5.	Modellverlauf der Permittivität in Abhängigkeit des Keramikanteils für verschiedene Konnektivitätsmodelle, ausgehend von einem Polymer mit $\epsilon = 7$ und einer Keramik mit $\epsilon = 2000$. ^[45,48]	15
Abbildung 2-6.	Übersicht zu verschiedenen Möglichkeiten der Oberflächenmodifizierung von Keramikpartikeln zur direkten Verwendung in einem Komposit oder zur Herstellung von <i>core-shell</i> Strukturen, anhand des Beispiels von BT. ^[36,66-74]	19
Abbildung 2-7.	Thermischer Zerfall des Azo-Initiators AIBN zu zwei Radikalen unter Freisetzung von gasförmigem Stickstoff.	21
Abbildung 2-8.	Initiatorzerfall und Kettenstart durch Reaktion eines beim Zerfall entstandenen Initiatorradikals mit einem Monomer.	22
Abbildung 2-9.	Kettenwachstum durch Reaktion einer radikalischen Kette der Länge s mit einem Monomer.	22
Abbildung 2-10.	Niedermolekularer Transfer der Radikalfunktion auf ein Monomer oder Molmassenregler.	23
Abbildung 2-11.	<i>Forward-Biting</i> (oben) und <i>Backward-Biting</i> (unten) durch Wanderung eines H-Atoms zur Radikalfunktion. Durch die Reaktion mit weiteren Monomeren entstehen Kurzkettenverzweigungen.	23
Abbildung 2-12.	Transfer zu hochmolekularen Spezies, bei denen durch weitere Anlagerung von Monomeren an das sekundäre Polymerradikal Langkettenverzweigungen entstehen.	23
Abbildung 2-13.	Transferreaktion und Kettenabbruch durch β - <i>Scission</i> , bei der ein Polymer mit endständiger Doppelbindung entsteht.	24
Abbildung 2-14.	Kettenabbruch durch Rekombination oder Disproportionierung.....	24
Abbildung 2-15.	Terminal-Modell für Copolymerisationen.	25
Abbildung 4-1.	Zweistufige Oberflächenmodifizierung der BST-Partikel: 1. Oxidation mit H_2O_2 ; 2. Silanisierung mit TMS-PMMA in Toluol. Bei Anwesenheit von Wasser während oder nach der Silanisierung, kann eine ungewünschte Vernetzung des TMS-PMMA stattfinden.	38

Abbildung 4-2.	Oben: C 1s, O 1s, und Si 2s Spektren von TMSPMA, BST und BST-Si. Unten: Sr 3d, Ba 3d und Ti 2p Spektren von BST und BST-Si. Anmerkung: Si 2s wurde statt Si 2p aufgrund von einer Überlappung verwendet.	40
Abbildung 4-3.	Ausbildung eines Partikelnetzwerkes mit dem oberflächenmodifizierten Keramikpulver (BST-Si) und einem polymeren Quervernetzer (PEG-DA700) unter Zugabe eines Initiators (V-601) mit dargestellter Radikalstruktur.	42
Abbildung 4-4.	Komplexe Viskositäten (links) und Verlustfaktoren (rechts) der drei verwendeten Tintensysteme gemessen über die Zeit. Orange: Tinte mit nicht modifiziertem BST ohne Initiator; Blau: Tinte mit nicht modifiziertem BST mit Initiator und Rot: Standardtinte mit BST-Si und Initiator.	44
Abbildung 4-5.	Einfluss der Polymerkonzentration auf den Verlauf der komplexen Viskosität bei der Polymerisation von PEG-DA700 im Rheometer, mit Konzentrationen von 10 und 90 Vol.-% des Polymers in IPA.	45
Abbildung 4-6.	3D-Topographien und die dazugehörigen Höhenprofile gedruckter Tropfenstrukturen bestehend aus n Einzeltropfen, mit den drei verwendeten Tintensystemen.	46
Abbildung 4-7.	3D-Topographien (oben), Höhenprofile (links unten) und REM-Aufnahmen (rechts unten) zweier gedruckter 5x5 mm ² Flächen mit der Standardtinte auf PET, gedruckt mit Tropfenabständen von 90 und 130 μm	48
Abbildung 4-8.	Strukturformel von TMSPMA und die dazugehörigen IR-Spektren, bei denen die relevanten Molekülschwingungen den entsprechenden Banden zugeordnet sind.	49
Abbildung 4-9.	IR-Spektren der verwendeten Lösemittel im relevanten Spektralbereich der Banden des TMSPMA.	50
Abbildung 4-10.	IR-Spektren von PEG-DA700 (90 Vol.-% in IPA) und einer im Rheometer auspolymerisierten Schicht hiervon. Das leicht transparente, auspolymerisierte Polymer ist rechts unten gezeigt (oben). IR-Spektren der Standardtinte und einer hiermit gedruckten Schicht auf PET bei 70 °C und einem Tropfenabstand von $p = 90 \mu\text{m}$ (unten).	51
Abbildung 4-11.	3D-Topographien gedruckter Tropfenstrukturen bei Variation der Drucktemperatur zwischen 50–90 °C.	53
Abbildung 4-12.	Komplexe Viskositäten der Standardtinte gemessen bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 50–90 °C über die Zeit.	54
Abbildung 4-13.	3D-Topographien gedruckter Tropfenstrukturen bestehend aus n Einzeltropfen bei Verwendung von unterschiedlichen Quervernetzern in der Tinte.	56
Abbildung 4-14.	Komplexe Viskositäten bei Verwendung unterschiedlicher Quervernetzer in der Tinte, gemessen über die Zeit.	56
Abbildung 4-15.	3D-Topographien gedruckter Tropfenstrukturen bestehend aus n Einzeltropfen bei Verwendung von unterschiedlichen Initiatoren in der Tinte.	59

Abbildung 4-16.	Komplexe Viskositäten bei Verwendung unterschiedlicher Initiatoren in der Tinte, gemessen über die Zeit.	60
Abbildung 5-1.	Mikroskopaufnahme eines typischen Kondensators im Standardlayout mit einer effektiven Kondensatorfläche von 4 mm ²	61
Abbildung 5-2.	REM-Aufnahmen ionengeätzter Querschliffe dreier Kondensatoren mit unterschiedlicher Schichtdicke, die über den Druck von einer, zwei oder drei Lagen mit einem Tropfenabstand von je 90 µm realisiert wurden.....	62
Abbildung 5-3.	3D-Topographie eines vollständig gedruckten Kondensators, bestehend aus zwei Silberelektroden und einer dielektrischen Kompositschicht (gedruckt mit p = 90 µm).	63
Abbildung 5-4.	REM-Aufnahmen ionengeätzter Querschliffe von vollständig gedruckten Kondensatoren mit unterschiedlicher Schichtdicke, die über den Druck mit verschiedenen Tropfenabständen von p = 70, 80 und 90 µm realisiert wurden.	64
Abbildung 5-5.	REM-Aufnahmen (AsB-Detektor) ionengeätzter Querschliffe der Kondensatoren mit einem unterschiedlichen Keramikanteil im Komposit (links) und Porenanalyse des Komposits anhand von REM-Bildern mit dem Inlens-Detektor (rechts).	67
Abbildung 5-6.	Links: Modellkurve nach Looyenga ^[51] zur Abbildung des Verlaufs der Permittivität in Abhängigkeit des Keramikanteils für das verwendete Kompositsystem. Das Bestimmtheitsmaß R ² der Messpunkte beträgt 0,9816. Rechts: Looyenga-Kurven mit einer angenommenen Permittivität des BST-Si von 1000 und 100 im Vergleich. Die Messpunkte weichen für ε _{BST-Si} = 1000 deutlich ab.	70
Abbildung 5-7.	Mikroskopische Aufnahmen der vier Kondensatoren mit unterschiedlichen unteren Elektroden, bestehend aus Gold, Silber, ITO oder CNT.....	71
Abbildung 5-8.	REM-Aufnahme des ionengeätzten Querschliffes eines CNT-Kondensators. Die Rillenstruktur der unteren Elektrode führt zu Rissen in der Kompositschicht, wodurch die CNT-Tinte bei Bedrucken dieser Schicht an den defekten Stellen reinläuft.....	72
Abbildung 5-9.	REM-Aufnahmen ionengeätzter Querschliffe der Kondensatoren mit unterschiedlichen unteren Elektroden. Das untere Bild zeigt eine ausgeprägte Delamination der Kompositschicht auf ITO, die beim Trocknen zu Aufwölbungen der Schicht führt.	73
Abbildung 5-10.	Leckstrommessungen der Kondensatoren mit einer unteren Elektrode aus Gold, Silber oder ITO. Links sind die Widerstände und rechts die Leckströme über der angelegten elektrischen Feldstärke von je sechs Proben gezeigt.	74
Abbildung 5-11.	Mikroskopbild (oben) bei dem die gestrichelte Linie den Schnitt zeigt, der zur Vorbereitung des REM-Bildes gemacht wurde. Das Rechteck stellt den Bereich dar, der im entsprechenden Querschnittsbild (unten) zu sehen ist und der Pfeil zeigt die Blickrichtung. Die Silberschicht ist im Randbereich aufgrund des CSE zunächst deutlich dicker (~ 900 nm), wodurch die Kompositschicht gleichzeitig dünner wird (~ 1 µm).	75

- Abbildung 5-12.** REM-Aufnahme (links oben) und die daran angefertigten EDX Analysen hinsichtlich Silber, Barium, Strontium und Titan, an einem durchgeschlagenen Kondensator mit einer unteren Silberelektrode.77
- Abbildung 5-13.** REM-Aufnahme (links) und EDX-Analyse (rechts) von Silber am Randbereich eines Kondensators mit einer unteren Silberelektrode. ...77
- Abbildung 5-14.** REM-Aufnahme und die daran angefertigten EDX Analysen hinsichtlich Silber und Gold an einem durchgeschlagenen Kondensator mit einer unteren Goldelektrode (links) und eines durchgeschlagenen Kondensators mit einer unteren ITO-Elektrode mit EDX Analysen hinsichtlich Silber und Indium (rechts).....78
- Abbildung 6-1.** Mikroskopaufnahme (links) und schematischer Aufbau (rechts) eines mehrlagigen Kondensators mit einer Parallelschaltung dreier dielektrischer Schichten (gelb) und vier Silberelektroden (grün).80
- Abbildung 6-2.** Schematische Darstellung einer Kompositschicht gedruckt auf eine Elektrode, die eine Randerhöhung zeigt (links). Die gestrichelten Flächen sind die dünnsten Stellen der Kompositschicht und daher am anfälligsten für punktuelle Fehlstellen. 3D-Topographie einer gedruckten Silberelektrode auf PET, die eine starke Randerhöhung zeigt (rechts).81
- Abbildung 6-3.** 3D-Topographie eines vollständig gedruckten Mehrlagenkondensators, mit insgesamt drei parallelgeschalteten, dielektrischen Schichten (gedruckt mit jeweils $p = 70 \mu\text{m}$).....81
- Abbildung 6-4.** Steigende Kapazitäten des mehrlagigen Kondensators mit jeder dazukommenden Schicht, mit Tropfenabständen von je $70 \mu\text{m}$ (links) und REM-Aufnahme des dazugehörigen dreilagigen Kondensators (rechts).84
- Abbildung 6-5.** Mikroskopbild (oben) bei dem die gestrichelte Linie den Schnitt zeigt, der zur Vorbereitung der REM-Bilder gemacht wurde. Das Rechteck stellt den Bereich dar, der in den entsprechenden Querschnittsbildern (unten) zu sehen ist und der Pfeil zeigt die Blickrichtung. Die Anordnung der Schichten zeigt eine erfolgreich gedruckte Parallelschaltung.....84
- Abbildung 6-6.** Steigende Kapazitäten des mehrlagigen Kondensators mit jeder dazukommenden Schicht, mit Tropfenabständen von $70, 80$ und $80 \mu\text{m}$ (links) und REM-Aufnahme des dazugehörigen dreilagigen Kondensators (rechts).86
- Abbildung 6-7.** Steigende Kapazitäten des mehrlagigen Kondensators mit jeder dazukommenden Schicht, mit Tropfenabständen von $70, 90$ und $90 \mu\text{m}$ (links) und REM-Aufnahme des dazugehörigen dreilagigen Kondensators (rechts).87
- Abbildung 7-1.** Mikroskopaufnahme eines vollständig gedruckten Kondensators und Angabe seiner dielektrischen Eigenschaften.....88

- Abbildung A 1.** Scherratenabhängige Viskosität (links) und Oberflächenspannung (rechts) der BST-Si Dispersion und der Standardtinte. Die in der Arbeit verwendeten Viskositäten beziehen sich auf eine Scherrate von 1000 s^{-1} . Für die Oberflächenspannung wird der Mittelwert über 10 Messpunkte im gezeigten Zeitintervall verwendet. 118
- Abbildung A 2.** Typisches Diffraktogramm eines bei $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ kalzinierten $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Pulvers ohne Fremdphasen. Der Gitterparameter beträgt $a = 3,961 \text{ \AA}$ 119
- Abbildung A 3.** IR-Transmissionsspektren von BST mit und ohne Restmengen an BaCO_3 , die bei unvollständiger Kalzination vorhanden sein können. Das Spektrum mit BaCO_3 enthält außerdem Wasserbanden, die durch die Probenpräparation mit KBr entstehen können. 119
- Abbildung A 4.** IR-Transmissionsspektren von BST, BST-OH und BST-Si. Trotz Oberflächenmodifizierung sehen alle Spektren fast identisch aus. Bei BST-OH ist keine OH-Bande ($\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$) zu sehen und bei BST-Si ist nicht mal die sehr intensive C=O-Bande ($\sim 1720 \text{ cm}^{-1}$) des TMSPMA zu erkennen. 120
- Abbildung A 5.** Partikelgrößenverteilung der druckfähigen BST-Si Dispersion (8,5 Vol.-% BST-Si), die zur Herstellung der Kompositttinten verwendet wird. Die Mahlung erfolgt in einer Rührwerkskugelmühle mit $200 \text{ }\mu\text{m}$ ZrO_2 -Mahlkugeln. 120
- Abbildung A 6.** Höhenprofile und 3D-Topographien gedruckter Tropfenstrukturen bestehend aus n Einzeltröpfchen mit abgeänderter Standardtinte, die mehr IPA enthält (45,1 Vol.-% statt 28,9 Vol.-%). Es zeigt sich ein starker CSE bei allen Tropfengrößen, da die Trocknungsdauer für die Polymerisationsreaktion zu kurz ist. 121
- Abbildung A 7.** Integration der C=O- und C=C-Bande von PEG-DA700 mit interpolierter Basislinie und den gezeigten Integrationsgrenzen. Die C=C-Bindung erzeugt zwei Banden (nicht freie Drehbarkeit^[111]), deren Flächen addiert werden. 121
- Abbildung A 8.** IR-Spektrum einer in BDG dispergierten Probe von BST-Si. Im Gegensatz zum Spektrum des reinen BST-Si Pulvers ist hier die C=O-Bande erkennbar, wohingegen die C=C-Bande weiterhin kaum sichtbar ist. 122
- Abbildung A 9.** Integration der C=O- und C=C-Bande der Standardtinte und einer gedruckten Schicht, mit interpolierter Basislinie und den gezeigten Integrationsgrenzen. Die C=C-Bande wird in zwei Banden aufgeteilt, deren Flächen addiert werden. 122

- Abbildung A 10.** Kontaktwinkel (1 s nach Tropfenablösung) und gemessene Tropfenbreiten gedruckter Tropfenstrukturen bestehend aus n Einzeltropfen mit der Standardtinte bei Temperaturen zwischen 50–90 °C. Die theoretischen Tropfenbreiten in der rechten Grafik wurden mit Hilfe eines Modells über den gemessenen Kontaktwinkel und bekanntem Durchmesser (67 μm) eines Einzeltropfens beim Drucken berechnet.^[15,151] Nur bei 90 °C stimmt die Berechnung mit den gemessenen Werten überein und es ist zu erkennen, dass der Kontaktwinkel jeweils deutlich stärker hätte steigen müssen, um die anwachsende Tropfenbreite bei niedrigeren Temperaturen zu erklären.....123
- Abbildung A 11.** Höhenprofile gedruckter Tropfenstrukturen bestehend aus $n = 16, 64$ oder 256 Einzeltropfen, gedruckt mit der Standardtinte bei Temperaturen von 50–90 °C. Die besten Profile werden bei einer Temperatur von 70 °C erhalten, da der mittlere Tropfenbereich sehr eben ist und der CSE insgesamt am geringsten ausfällt.124
- Abbildung A 12.** Höhenprofile gedruckter Tropfenstrukturen bestehend aus $n = 16, 64$ oder 256 Einzeltropfen, gedruckt mit Tinten, die einen unterschiedlichen Quervernetzer enthalten. Auch hier sind bei der Standardtinte (PEG-DA700) die homogensten Strukturen entstanden.125
- Abbildung A 13. Links:** Bei Einsatz eines kurzkettigen Quervernetzers (EG-DMA1) bilden sich sehr schnell lange Polymerketten, ohne Ausbildung einer Netzwerkstruktur mit den BST-Si-Partikeln. Die Reaktionsgeschwindigkeit der kurzen Monomere ist extrem hoch und die BST-Si-Partikel werden zunächst kaum oder gar nicht in das Netzwerk eingebaut. Die langen Polymerketten können zudem Polymerknäuel bilden, die den Zugang zu den freien Vernetzungspunkten für die BST-Si-Partikel zusätzlich erschweren. Die Netzwerkstruktur, die sich mit den Partikeln schlussendlich ausbilden kann, ist daher deutlich weniger ausgeprägt. **Rechts:** Wird ein langkettiger Quervernetzer verwendet (PEG-DA700), zeigt dieser generell eine niedrigere Reaktionsgeschwindigkeit und die Wahrscheinlichkeit für den Einbau der BST-Si-Partikel steigt. Die allein durch den Quervernetzer gebildeten Polymerketten sind hier kürzer, da keine kurzkettigen Monomere existieren, die auch bei fortgeschrittener Polymerisation an die aktiven Kettenenden diffundieren könnten. Die gezeigten Polymervolumina sind auf beiden Seiten ungefähr gleich groß, wodurch bei den kurzkettigen Polymeren (rechts) deutlich mehr Vernetzungspunkte vorliegen und zudem eine Verschlaufung der Ketten ausbleibt.126
- Abbildung A 14.** Höhenprofile und 3D-Topographien gedruckter Tropfenstrukturen bestehend aus n Einzeltropfen mit einem Tintensystem, das eine 1:1 Mischung der Quervernetzer PEG-DA700 und EG-DMA1 enthält. Wie zu sehen ist, dominiert der Trocknungseffekt des EG-DMA1, da durch den kurzkettigen Quervernetzer lange Polymerketten ohne ausgeprägte Netzwerkstruktur entstehen.....126

- Abbildung A 15.** Höhenprofile gedruckter Tropfenstrukturen bestehend aus $n = 16, 64$ oder 256 Einzeltropfen, gedruckt mit der Standardtinte, jedoch mit unterschiedlichen Initiatoren. Die homogensten Strukturen sind wieder bei dem Standardinitiator (V-601) zu sehen. 127
- Abbildung A 16.** Bildanalyse der REM-Aufnahmen (AsB-Detektor) der Kondensatoren mit Kompositen, die einen unterschiedlichen Keramikanteil aufweisen. Im Zusammenhang mit der ebenfalls durchgeführten Porenanalyse (Abbildung 5-5) konnte so die Packungsdichte (Keramikanteil abzüglich Polymer- und Porenanteil) bestimmt werden..... 128
- Abbildung A 17.** Höhenprofile der gedruckten Komposit-Flächen zweier Kondensatoren, die entlang der gezeigten, gestrichelten Linie des oberen Mikroskop-Bildes aufgenommen wurden. Bei der Schicht mit 50 Vol.-% BST-Si ist nur eine leichte Randerhöhung zu erkennen (Faktor: $1,3-1,4$), während bei der Schicht mit 65 Vol.-% eine starke Erhöhung um den Faktor $4,0-4,3$ zu sehen ist. Diese Erhöhung führt zu einer insgesamt geringeren Schichtdicke im mittleren Bereich. 129
- Abbildung A 18.** Bildanalysen einer REM-Aufnahme (Inlens-Detektor) eines dreilagigen Kondensators, zur Bestimmung der Porosität der einzelnen Schichten. Die Analyse wurde beispielhaft an einem Kondensator mit $p = 70-90-90 \mu\text{m}$ durchgeführt (vgl. Abbildung 6-7, rechts), wobei alle Schichten eine fast gleiche Porosität aufweisen. 129

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1.	Auftretende Polarisationsarten in verschiedenen Dielektrika, unter Angabe der jeweiligen Grenzfrequenz. ^[5,40] 14
Tabelle 2-2.	Charakteristika tintenstrahlgedruckter Kondensatoren aus der Literatur, mit einem Dielektrikum aus einem Polymer, einer Keramik oder einem Komposit. 16
Tabelle 3-1.	Edukte der Sol-Gel-Synthese zur Herstellung von 135 g BST-Pulver nach Sprühtrocknung und Kalzinierung. 27
Tabelle 4-1.	Bindungsenergien (BE) und Atomkonzentrationen der identifizierten chemischen Zusammensetzung von TMSPMA, BST und BST-Si, die je über 5 hochauflösende XPS-Messungen erhalten werden. 39
Tabelle 4-2.	Tintenzusammensetzungen der verwendeten Standardtinte mit BDG oder IPA verdünnt, unter Angabe der Volumenanteile und der Konzentration des Initiators. 43
Tabelle 4-3.	Zuordnung der Molekülschwingungen zu den analysierten Banden von TMSPMA in Abbildung 4-8. 50
Tabelle 4-4.	Tintenzusammensetzungen der verwendeten Tinten mit verschiedenen Quervernetzern. Aufgrund schlechter Löslichkeit in IPA muss für PEG-DA1000 THF verwendet werden und der Gesamtfeststoffgehalt ist niedriger. 55
Tabelle 4-5.	Übersicht der verwendeten Initiatoren mit Angabe der 10-Stunden-Halbwertstemperatur, der Strukturformel und des Herstellers. 58
Tabelle 5-1.	Kapazitäten, Verlustfaktoren, Permittivitäten und Schichtdicken der in Abbildung 5-2 gezeigten Kondensatoren. Alle Messungen wurden bei einer Frequenz von 200 kHz durchgeführt, wobei jede Messung aus einer Mittelung von fünf Einzelmessungen besteht. 62
Tabelle 5-2.	Kapazitäten, Verlustfaktoren, Permittivitäten und Schichtdicken der in Abbildung 5-4 gezeigten Kondensatoren. Alle Messungen wurden bei einer Frequenz von 200 kHz durchgeführt, wobei jede Messung aus einer Mittelung von fünf Einzelmessungen besteht. 64
Tabelle 5-3.	Komposittinten mit unterschiedlichen Keramik- und Polymeranteilen, mit einem Gesamtfeststoffanteil von je 10 Vol.-% 65
Tabelle 5-4.	Ergebnisse der Bildanalyse der REM-Bilder zum Keramik-, Poren-, und Polymeranteil. Der IST-Wert des Keramikanteils repräsentiert das Verhältnis von Keramik zu Polymer, ohne den Porenanteil und kann mit dem SOLL-Wert verglichen werden. 66
Tabelle 5-5.	Kapazitäten, Verlustfaktoren, Permittivitäten und Schichtdicken der in Abbildung 5-5 gezeigten Kondensatoren. Alle Messungen wurden bei einer Frequenz von 200 kHz durchgeführt, wobei jede Messung aus einer Mittelung von fünf Einzelmessungen besteht. 69
Tabelle 5-6.	Kapazitäten, Verlustfaktoren, Permittivitäten und Schichtdicken der Kondensatoren mit unterschiedlichen unteren Elektroden. Alle Messungen wurden bei einer Frequenz von 200 kHz durchgeführt, wobei jede Messung aus einer Mittelung von fünf Einzelmessungen besteht. 73

Tabelle 6-1.	Kapazitäten, Verlustfaktoren, Permittivitäten und Schichtdicken der mehrlagigen Kondensatoren mit einem Tropfenabstand von 70 μm für jede Schicht. Alle Messungen wurden bei einer Frequenz von 200 kHz durchgeführt, wobei jede Messung aus einer Mittelung von fünf Einzelmessungen besteht.83
Tabelle 6-2.	Kapazitäten, Verlustfaktoren, Permittivitäten und Schichtdicken der mehrlagigen Kondensatoren mit einem Tropfenabstand von 70, 80 und 80 μm . Alle Messungen wurden bei einer Frequenz von 200 kHz durchgeführt, wobei jede Messung aus einer Mittelung von fünf Einzelmessungen besteht.85
Tabelle 6-3.	Kapazitäten, Verlustfaktoren, Permittivitäten und Schichtdicken der mehrlagigen Kondensatoren mit einem Tropfenabstand von 70, 90 und 90 μm . Alle Messungen wurden bei einer Frequenz von 200 kHz durchgeführt, wobei jede Messung aus einer Mittelung von fünf Einzelmessungen besteht.87
Tabelle 7-1.	Vollständig gedruckte, flexible Kondensatoren auf PET-Substraten aus der Literatur im Vergleich zu dem in dieser Arbeit realisierten Kondensator.89
Tabelle 7-2.	Dielektrische Eigenschaften der wichtigsten, gedruckten Kondensatoren dieser Arbeit. Bis auf den ersten gezeigten Kondensator auf einer aufgesputterten Goldelektrode, sind alle anderen Kondensatoren ausschließlich mit gedruckten Silberelektroden versehen.90
Tabelle A 1.	Übersicht aller verwendeten Tinten dieser Arbeit. Die Herstellung erfolgt ausgehend von einer Keramikdispersion und einer Polymerlösung wie in Kapitel 3.3 beschrieben.....118

Anhang

A1 Formelzeichen und Abkürzungen

Physikalische Größen und Einheiten

α	Winkel
β	Massenkonzentration
γ	Scherrate
δ	Verlustwinkel
η	Dynamische Viskosität
η^*	Komplexe Viskosität
θ	Winkel
ϑ	Reaktionsgeschwindigkeit
λ	Wellenlänge
ρ	Dichte
σ	Oberflächenspannung
φ_i	Volumenanteil
φ	Verschiebungswinkel
ω	Kreisfrequenz
A	Fläche
a	Gitterparameter
C	Kapazität
D	Verlustfaktor
d	Düsendurchmesser, Abstand
Eu	Euler-Zahl
ϵ_0	Elektrische Feldkonstante, Wert: $8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m
ϵ_r	relative Permittivität (oft auch nur ϵ)
f	Frequenz

G^I	Speichermodul
G^{II}	Verlustmodul
I	Stromstärke
k	Geschwindigkeitskonstante
M	Molare Masse
M_n	Zahlenmittel der molaren Masse
m	Masse
n	Stoffmenge, Tropfenanzahl
Oh	Ohnesorge-Zahl
p	Tropfenabstand
p/p_0	Partialdampfdruck/Sättigungsdampfdruck
Q_3	Verteilungssumme bezogen auf das Partikelvolumen
q_3	Verteilungsdichte bezogen auf das Partikelvolumen
Q	Stromstärke, Güte
R	elektrischer Widerstand
R^2	Bestimmtheitsmaß
Re	Reynolds-Zahl
RT	Raumtemperatur
t	Zeit
T	Temperatur
$\tan \delta$	Verlustfaktor
U	Spannung
u	Strömungsgeschwindigkeit
V	Volumen
We	Weber-Zahl
X_c	Kapazitiver Widerstand
Z	Impedanz

Abkürzungen

AIBN	Azobis(isobutyronitril)
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
BDG	Butyldiglycol
BET	Brunauer, Emmett und Teller
BST	Barium-Strontium-Titanat
BST-OH	oxidiertes BST (mit H ₂ O ₂)
BST-Si	silanisieretes BST-OH (mit TMSPMA)
BT	Bariumtitanat
CNT	<i>Carbon Nanotubes</i>
CP	Copolymer
CSE	<i>Coffee-Stain-Effect</i>
DoD	<i>Drop-on-Demand</i>
EDX	<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>
FT	Fourier Transformation
IPA	Isopropanol
IR	Infrarot
ITO	Indiumzinnoxid
LP	Lauroylperoxid
MLCC	<i>Multilayer Ceramic Capacitor</i>
PEG-DA	Polyethylenglycol-Diacrylat
PET	Polyethylenterephthalat
PMMA	Polymethylmethacrylat
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PVP	Polyvinylpyrrolidon
RAFT	<i>Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer</i>

REM	Rasterelektronenmikroskop
RFID	Radiofrequenz-Identifikation
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TMSPMA	3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat
VTS	Vakuumtrockenschrank
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>
XRD	<i>X-ray Diffraction Spectroscopy</i>

A2 Ergänzende Ergebnisse

Tabelle A 1. Übersicht aller verwendeten Tinten dieser Arbeit. Die Herstellung erfolgt ausgehend von einer Keramikdispersion und einer Polymerlösung wie in Kapitel 3.3 beschrieben.

Bezeichnung	Ker.:Pol	Polymer	Φ_{Keramik} [Vol.-%]	Φ_{Polymer} [Vol.-%]	Φ_{IPA} [Vol.-%]	Φ_{BDG} [Vol.-%]	Φ_{THF} [Vol.-%]	Initiator	$\beta_{\text{Initiator}}$ [mg/mL]
20 % Keramik	20:80	PEG-DA700	2,0	8,0	35,6	54,4	/	V-601	1
35 % Keramik	35:65	PEG-DA700	3,5	6,5	32,3	57,7	/	V-601	1
Standardtinte ¹	50:50	PEG-DA700	5,0	5,0	28,9	61,1	/	V-601	1
Standardtinte mit IPA	50:50	PEG-DA700	5,0	5,0	45,0	45,0	/	V-601	1
65 % Keramik	65:35	PEG-DA700	6,5	3,5	25,5	64,5	/	V-601	1
80 % Keramik ²	80:20	PEG-DA700	8,0	2,0	17,8	72,2	/	V-601	1
EG-DMA1	50:50	EG-DMA1	5,0	5,0	28,9	61,1	/	V-601	1
PEG-DA250	50:50	PEG-DA250	5,0	5,0	28,9	61,1	/	V-601	1
PEG-DA1000	50:50	PEG-DA1000	4,6	4,6	8,1	41,3	41,4	V-601	1
Standardtinte mit LP	50:50	PEG-DA700	5,0	5,0	45,0	45,0	/	LP	10
Standardtinte mit V-70	50:50	PEG-DA700	5,0	5,0	45,0	45,0	/	V-70	1

¹: Standardtinte wurde sowohl mit oberflächenmodifiziertem BST, als auch mit reinem BST verwendet.

²: Hier wurde statt 20 eine 35 Vol.-%ige PEG-DA Lösung verwendet.

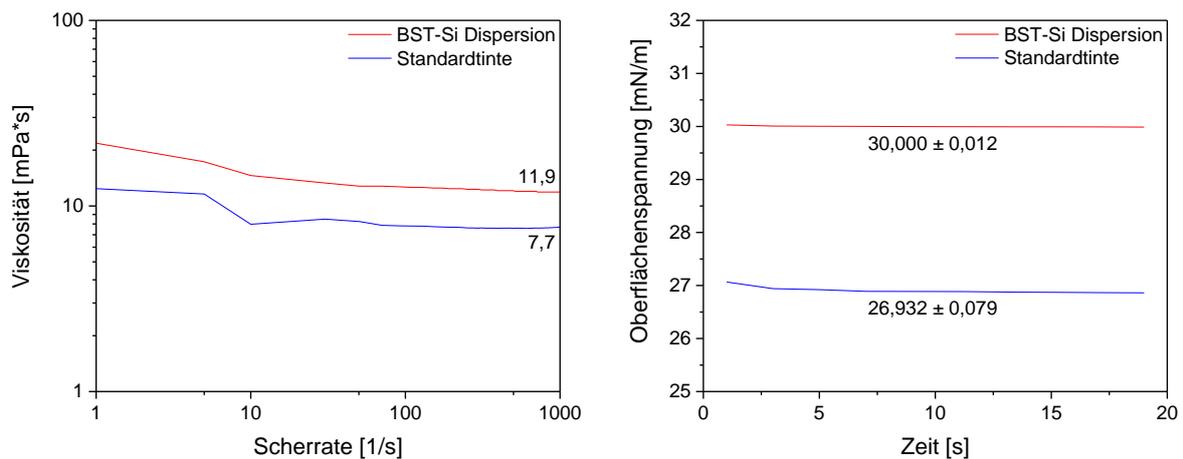


Abbildung A 1. Scherratenabhängige Viskosität (links) und Oberflächenspannung (rechts) der BST-Si Dispersion und der Standardtinte. Die in der Arbeit verwendeten Viskositäten beziehen sich auf eine Scherrate von 1000 s^{-1} . Für die Oberflächenspannung wird der Mittelwert über 10 Messpunkte im gezeigten Zeitintervall verwendet.

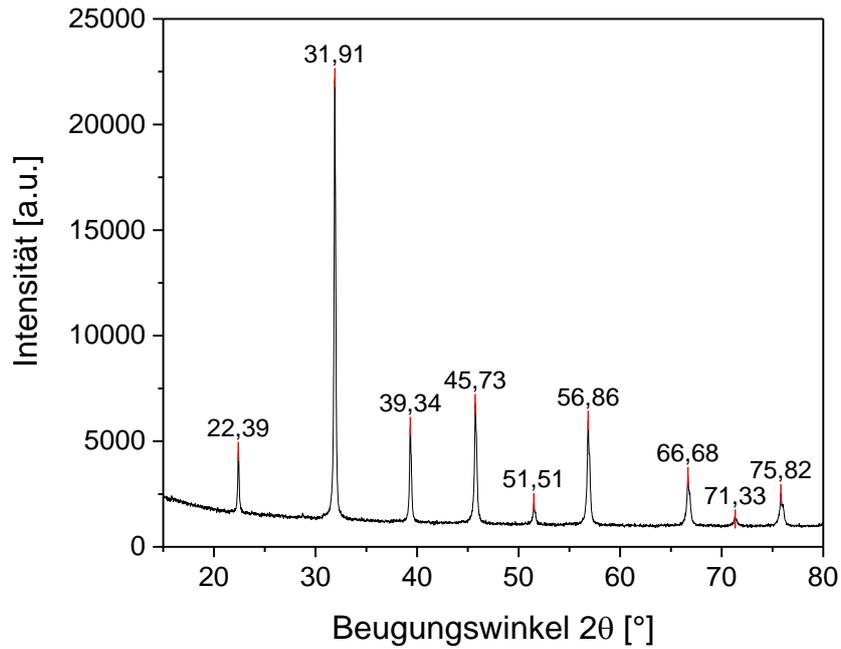


Abbildung A 2. Typisches Diffraktogramm eines bei 1100 °C kalzinierten $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Pulvers ohne Fremdphasen. Der Gitterparameter beträgt $a = 3,961 \text{ \AA}$.

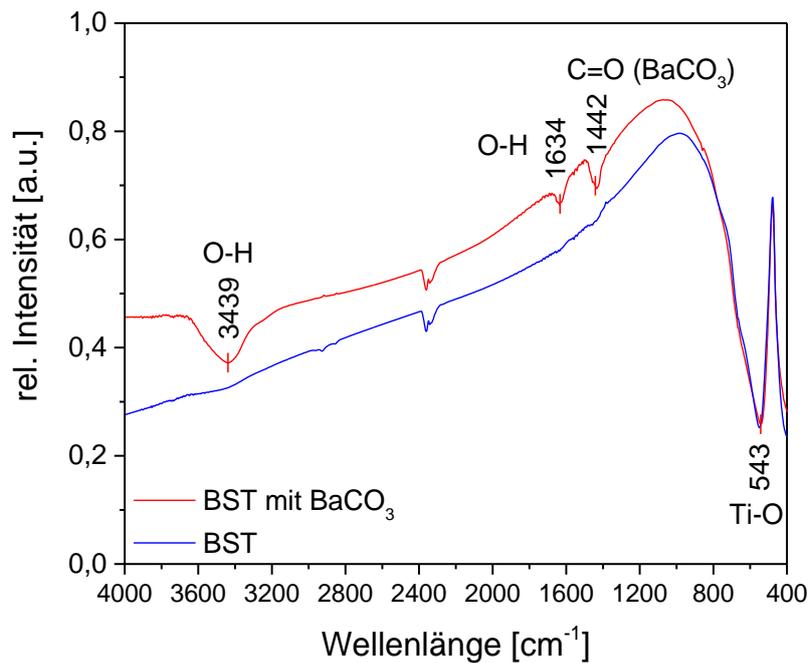


Abbildung A 3. IR-Transmissionsspektren von BST mit und ohne Restmengen an BaCO_3 , die bei unvollständiger Kalzination vorhanden sein können. Das Spektrum mit BaCO_3 enthält außerdem Wasserbanden, die durch die Probenpräparation mit KBr entstehen können.

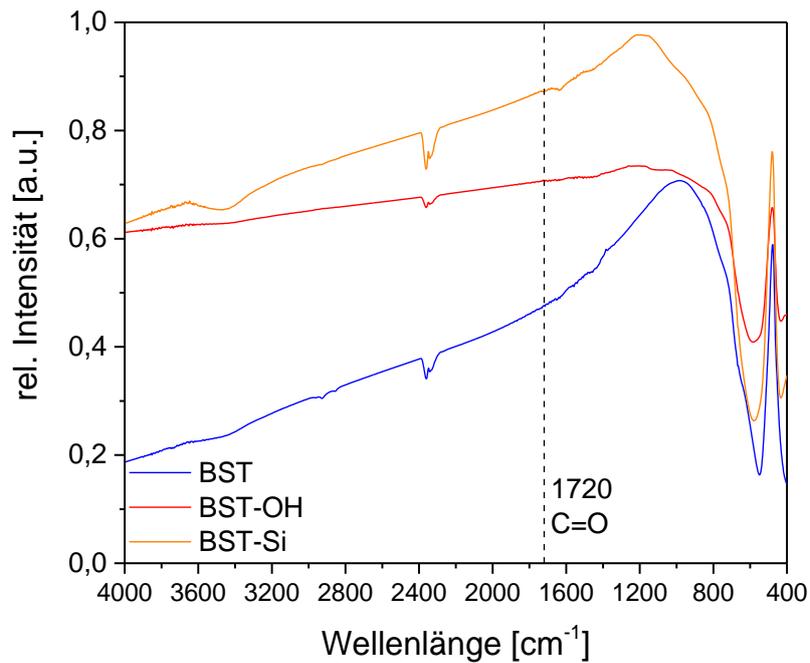


Abbildung A 4. IR-Transmissionsspektren von BST, BST-OH und BST-Si. Trotz Oberflächenmodifizierung sehen alle Spektren fast identisch aus. Bei BST-OH ist keine OH-Bande ($\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$) zu sehen und bei BST-Si ist nicht mal die sehr intensive C=O-Bande ($\sim 1720 \text{ cm}^{-1}$) des TMSPMA zu erkennen.

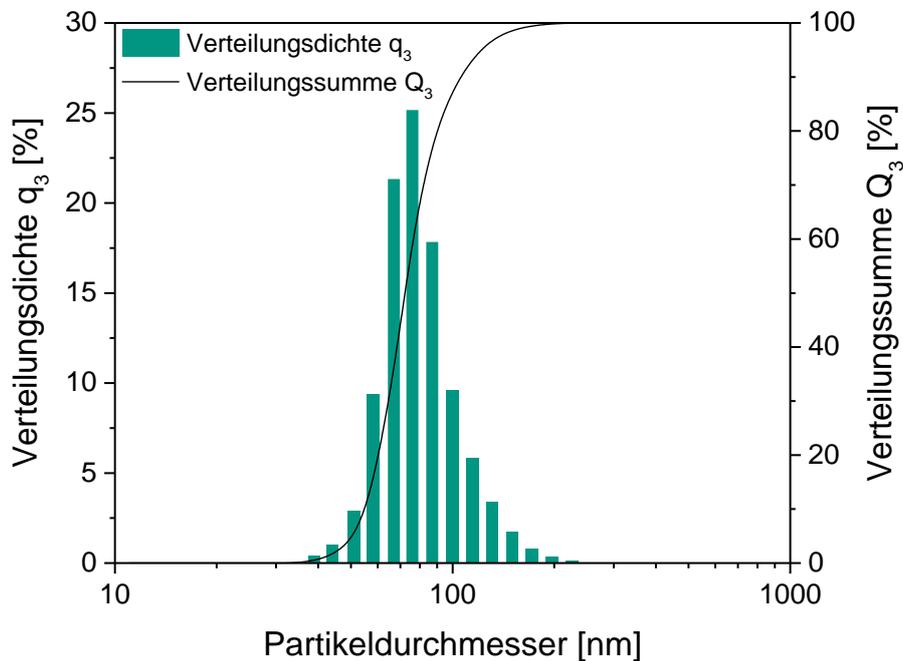


Abbildung A 5. Partikelgrößenverteilung der druckfähigen BST-Si Dispersion (8,5 Vol.-% BST-Si), die zur Herstellung der Kompositttinten verwendet wird. Die Mahlung erfolgt in einer Rührwerkskugelmühle mit $200 \mu\text{m}$ ZrO₂-Mahlkugeln.

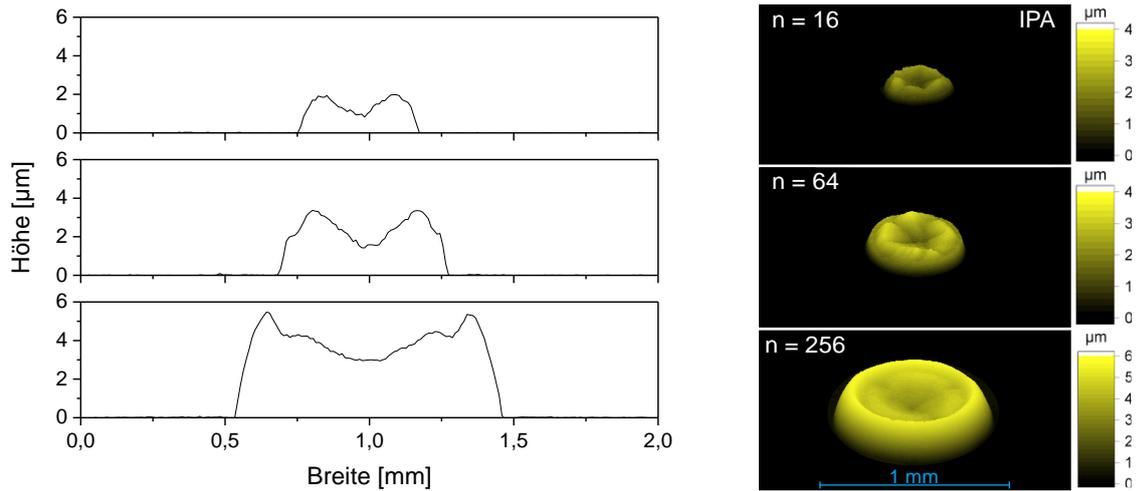


Abbildung A 6. Höhenprofile und 3D-Topographien gedruckter Tropfenstrukturen bestehend aus n Einzeltröpfchen mit abgeänderter Standardtinte, die mehr IPA enthält (45,1 Vol.-% statt 28,9 Vol.-%). Es zeigt sich ein starker CSE bei allen Tröpfchengrößen, da die Trocknungsdauer für die Polymerisationsreaktion zu kurz ist.

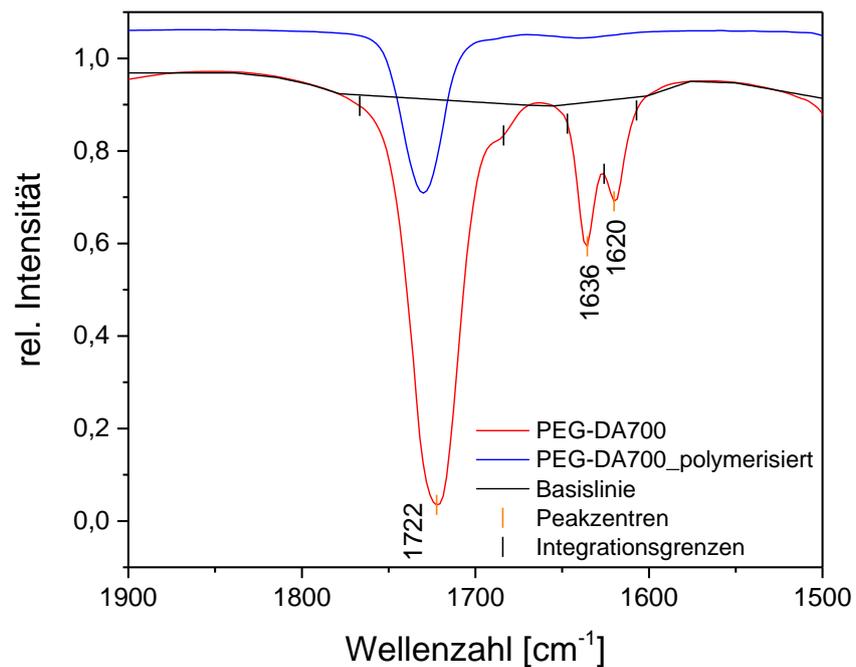


Abbildung A 7. Integration der C=O- und C=C-Bande von PEG-DA700 mit interpolierter Basislinie und den gezeigten Integrationsgrenzen. Die C=C-Bindung erzeugt zwei Banden (nicht freie Drehbarkeit^[111]), deren Flächen addiert werden.

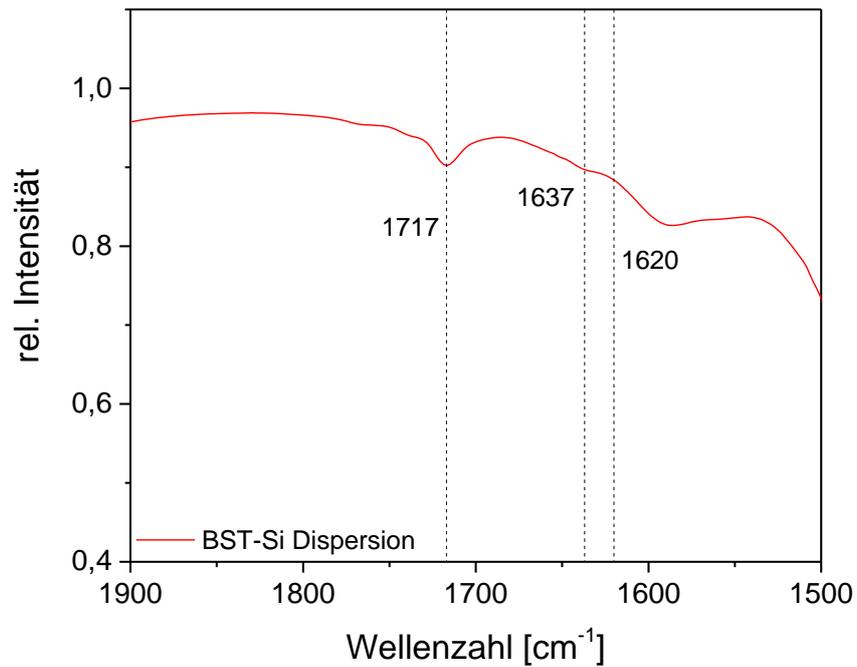


Abbildung A 8. IR-Spektrum einer in BDG dispergierten Probe von BST-Si. Im Gegensatz zum Spektrum des reinen BST-Si Pulvers ist hier die C=O-Bande erkennbar, wohingegen die C=C-Bande weiterhin kaum sichtbar ist.

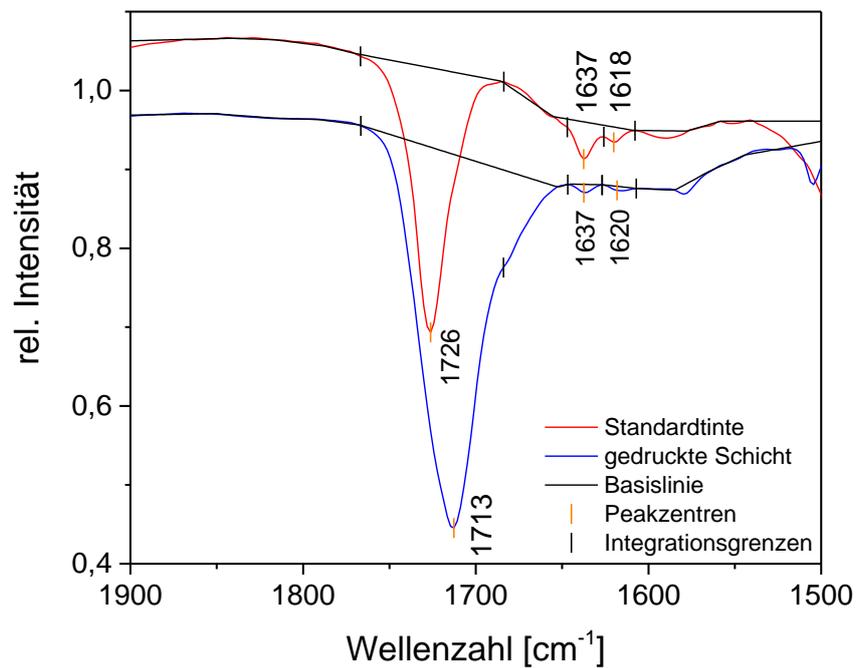


Abbildung A 9. Integration der C=O- und C=C-Bande der Standardtinte und einer gedruckten Schicht, mit interpolierter Basislinie und den gezeigten Integrationsgrenzen. Die C=C-Bande wird in zwei Banden aufgeteilt, deren Flächen addiert werden.

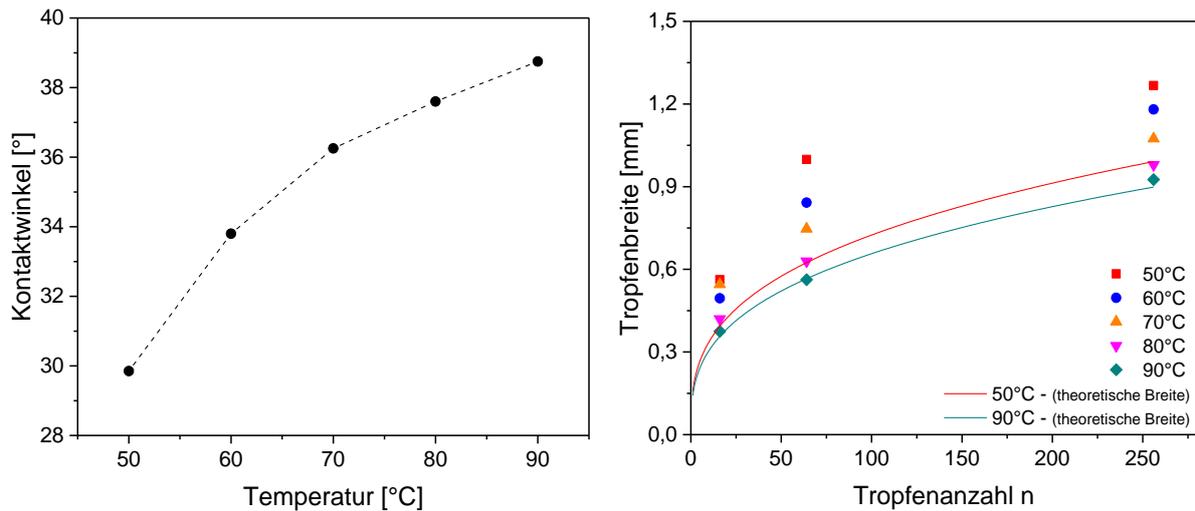


Abbildung A 10. Kontaktwinkel (1 s nach Tropfenablösung) und gemessene Tropfenbreiten gedruckter Tropfenstrukturen bestehend aus n Einzeltropfen mit der Standardtinte bei Temperaturen zwischen 50–90 °C. Die theoretischen Tropfenbreiten in der rechten Grafik wurden mit Hilfe eines Modells über den gemessenen Kontaktwinkel und bekanntem Durchmesser (67 μm) eines Einzeltropfens beim Drucken berechnet.^[15,151] Nur bei 90 °C stimmt die Berechnung mit den gemessenen Werten überein und es ist zu erkennen, dass der Kontaktwinkel jeweils deutlich stärker hätte steigen müssen, um die anwachsende Tropfenbreite bei niedrigeren Temperaturen zu erklären.

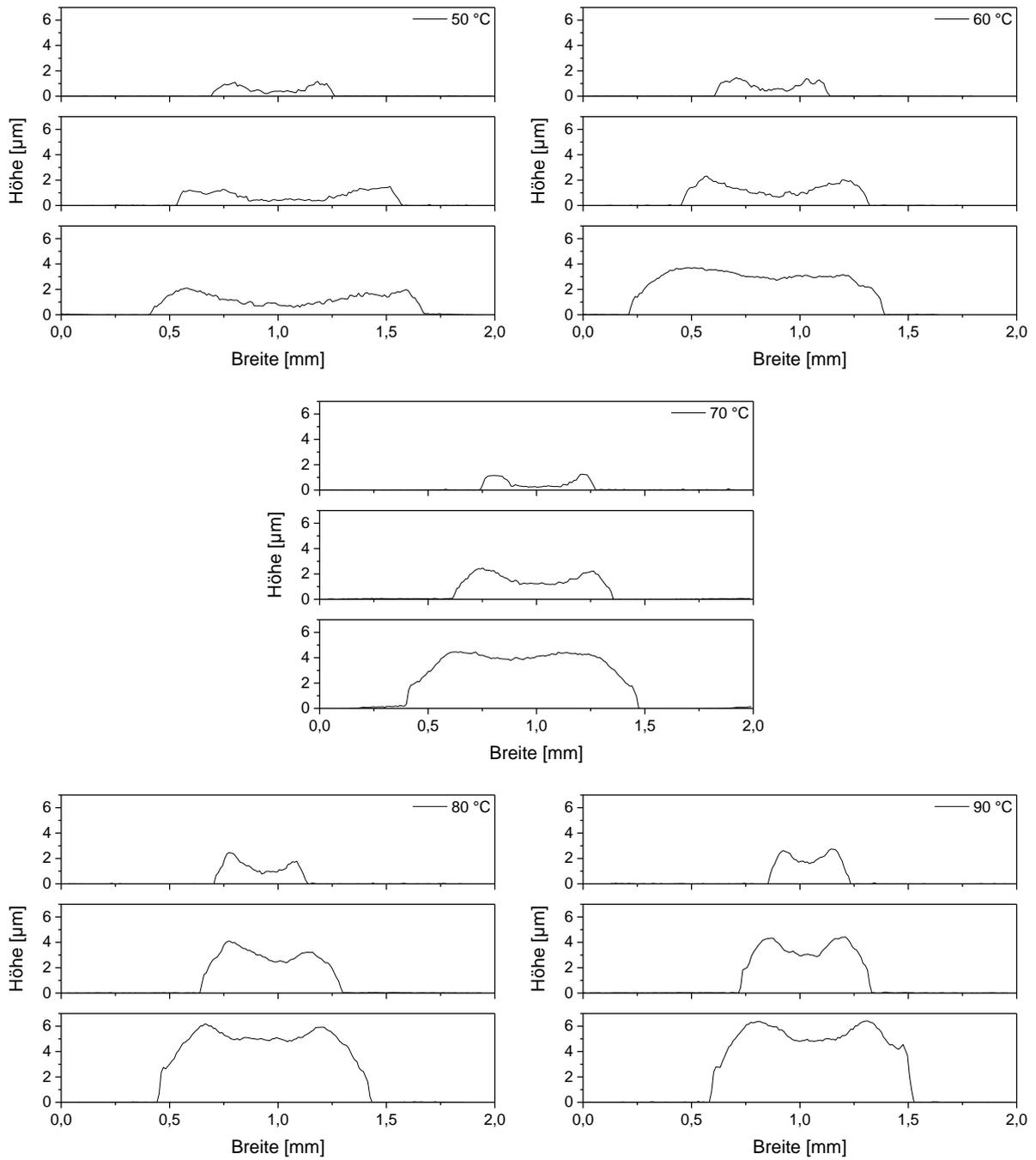


Abbildung A 11. Höhenprofile gedruckter Tropfenstrukturen bestehend aus $n = 16, 64$ oder 256 Einzeltropfen, gedruckt mit der Standardtinte bei Temperaturen von $50\text{--}90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die besten Profile werden bei einer Temperatur von $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten, da der mittlere Tropfenbereich sehr eben ist und der CSE insgesamt am geringsten ausfällt.

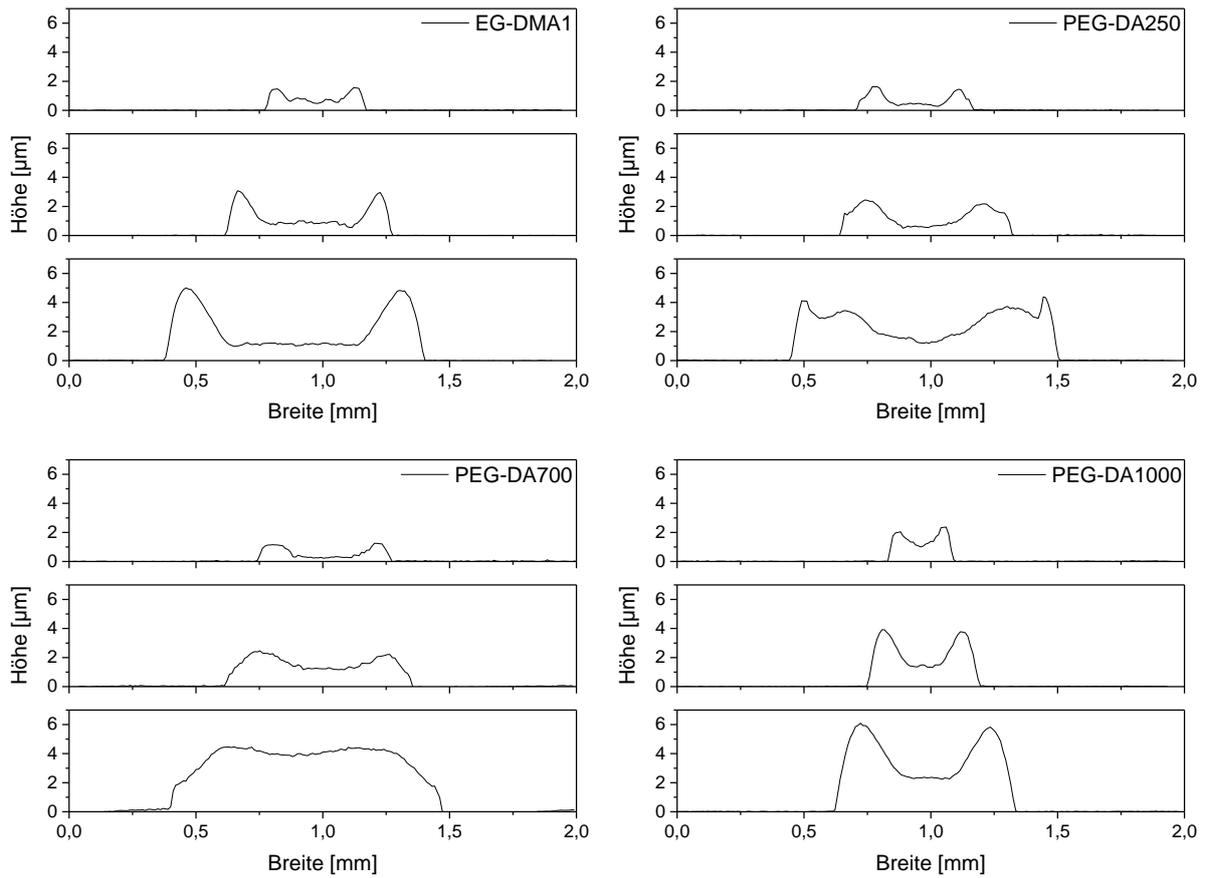


Abbildung A 12. Höhenprofile gedruckter Tropfenstrukturen bestehend aus $n = 16$, 64 oder 256 Einzeltröpfchen, gedruckt mit Tinten, die einen unterschiedlichen Quervernetzer enthalten. Auch hier sind bei der Standardtinte (PEG-DA700) die homogensten Strukturen entstanden.

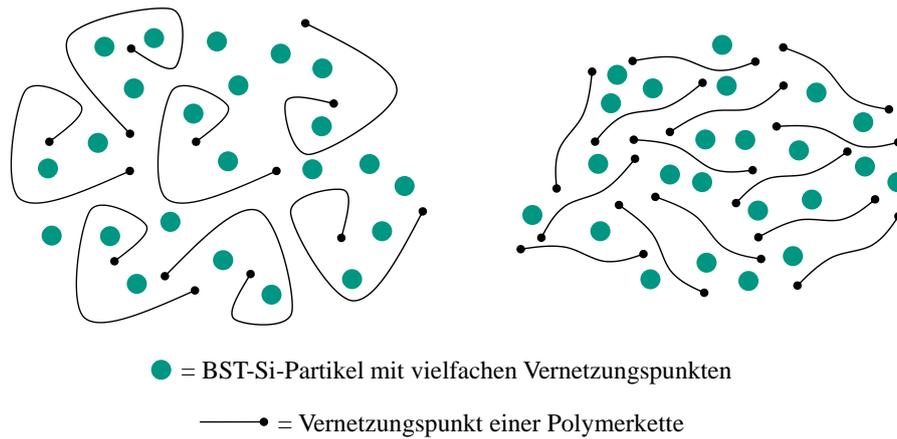


Abbildung A 13. Links: Bei Einsatz eines kurzkettigen Quervernetzers (EG-DMA1) bilden sich sehr schnell lange Polymerketten, ohne Ausbildung einer Netzwerkstruktur mit den BST-Si-Partikeln. Die Reaktionsgeschwindigkeit der kurzen Monomere ist extrem hoch und die BST-Si-Partikel werden zunächst kaum oder gar nicht in das Netzwerk eingebaut. Die langen Polymerketten können zudem Polymerknäuel bilden, die den Zugang zu den freien Vernetzungspunkten für die BST-Si-Partikel zusätzlich erschweren. Die Netzwerkstruktur, die sich mit den Partikeln schlussendlich ausbilden kann, ist daher deutlich weniger ausgeprägt. **Rechts:** Wird ein langkettiger Quervernetzer verwendet (PEG-DA700), zeigt dieser generell eine niedrigere Reaktionsgeschwindigkeit und die Wahrscheinlichkeit für den Einbau der BST-Si-Partikel steigt. Die allein durch den Quervernetzer gebildeten Polymerketten sind hier kürzer, da keine kurzkettigen Monomere existieren, die auch bei fortgeschrittener Polymerisation an die aktiven Kettenenden diffundieren könnten. Die gezeigten Polymervolumina sind auf beiden Seiten ungefähr gleich groß, wodurch bei den kurzkettigen Polymeren (rechts) deutlich mehr Vernetzungspunkte vorliegen und zudem eine Verschlaufung der Ketten ausbleibt.

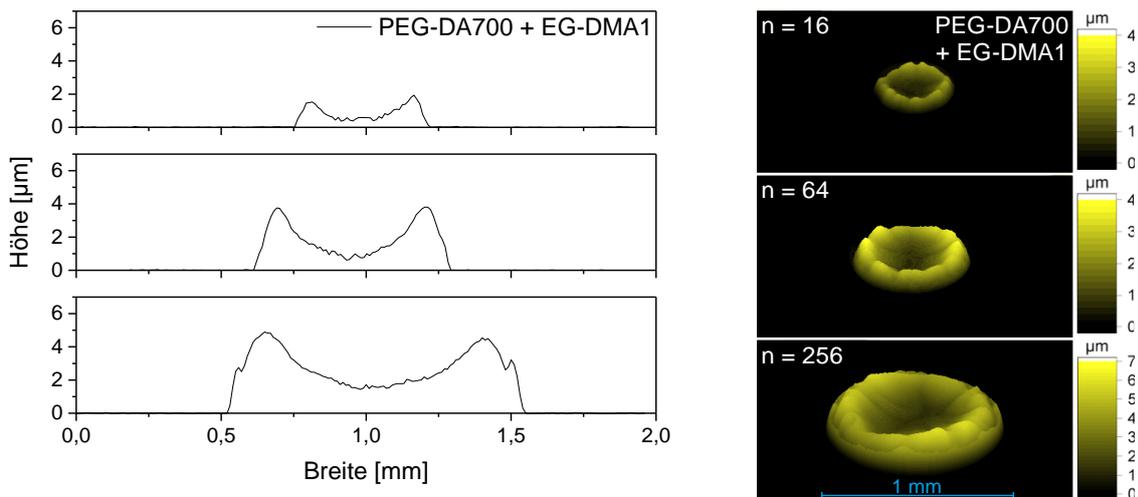


Abbildung A 14. Höhenprofile und 3D-Topographien gedruckter Tropfenstrukturen bestehend aus n Einzeltropfen mit einem Tintensystem, das eine 1:1 Mischung der Quervernetzer PEG-DA700 und EG-DMA1 enthält. Wie zu sehen ist, dominiert der Trocknungseffekt des EG-DMA1, da durch den kurzkettigen Quervernetzer lange Polymerketten ohne ausgeprägte Netzwerkstruktur entstehen.

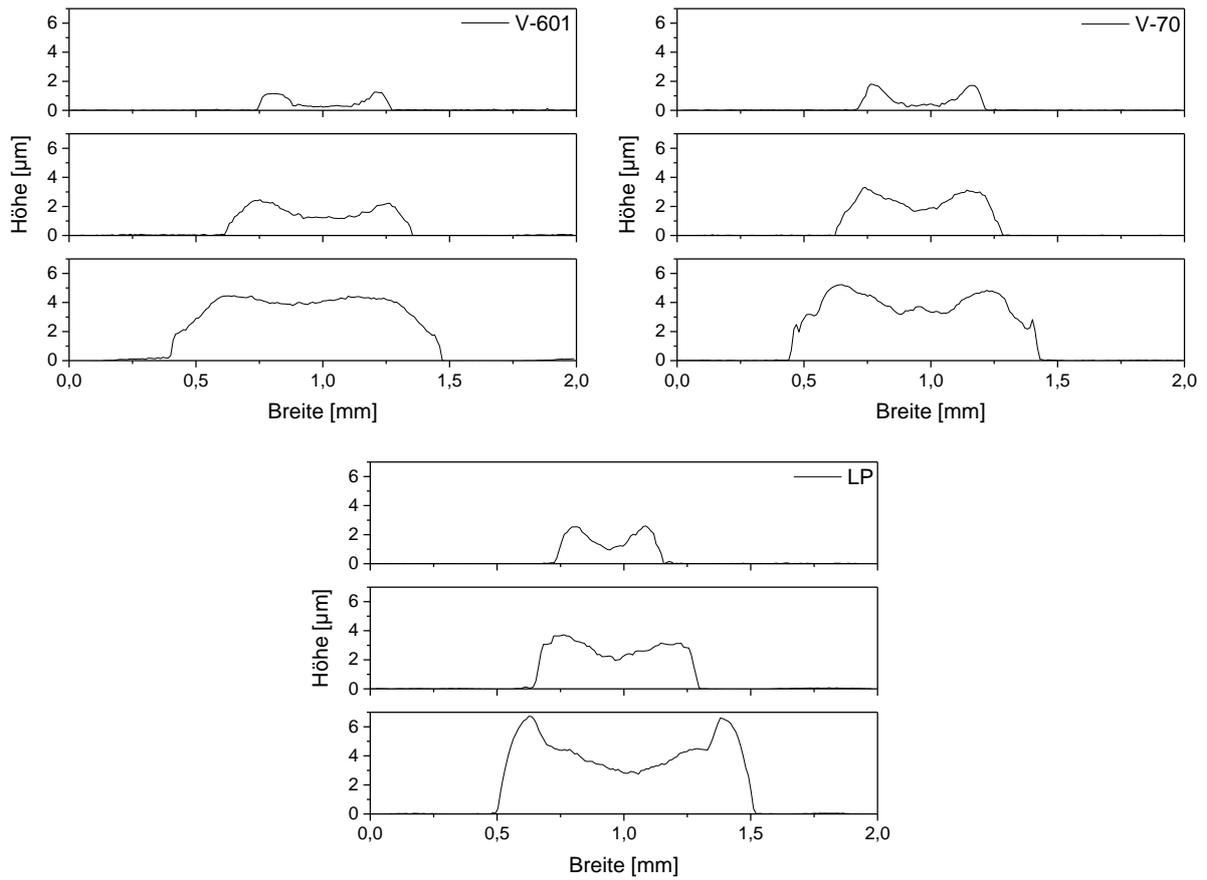


Abbildung A 15. Höhenprofile gedruckter Tropfenstrukturen bestehend aus $n = 16, 64$ oder 256 Einzeltropfen, gedruckt mit der Standardtinte, jedoch mit unterschiedlichen Initiatoren. Die homogensten Strukturen sind wieder bei dem Standardinitiator (V-601) zu sehen.

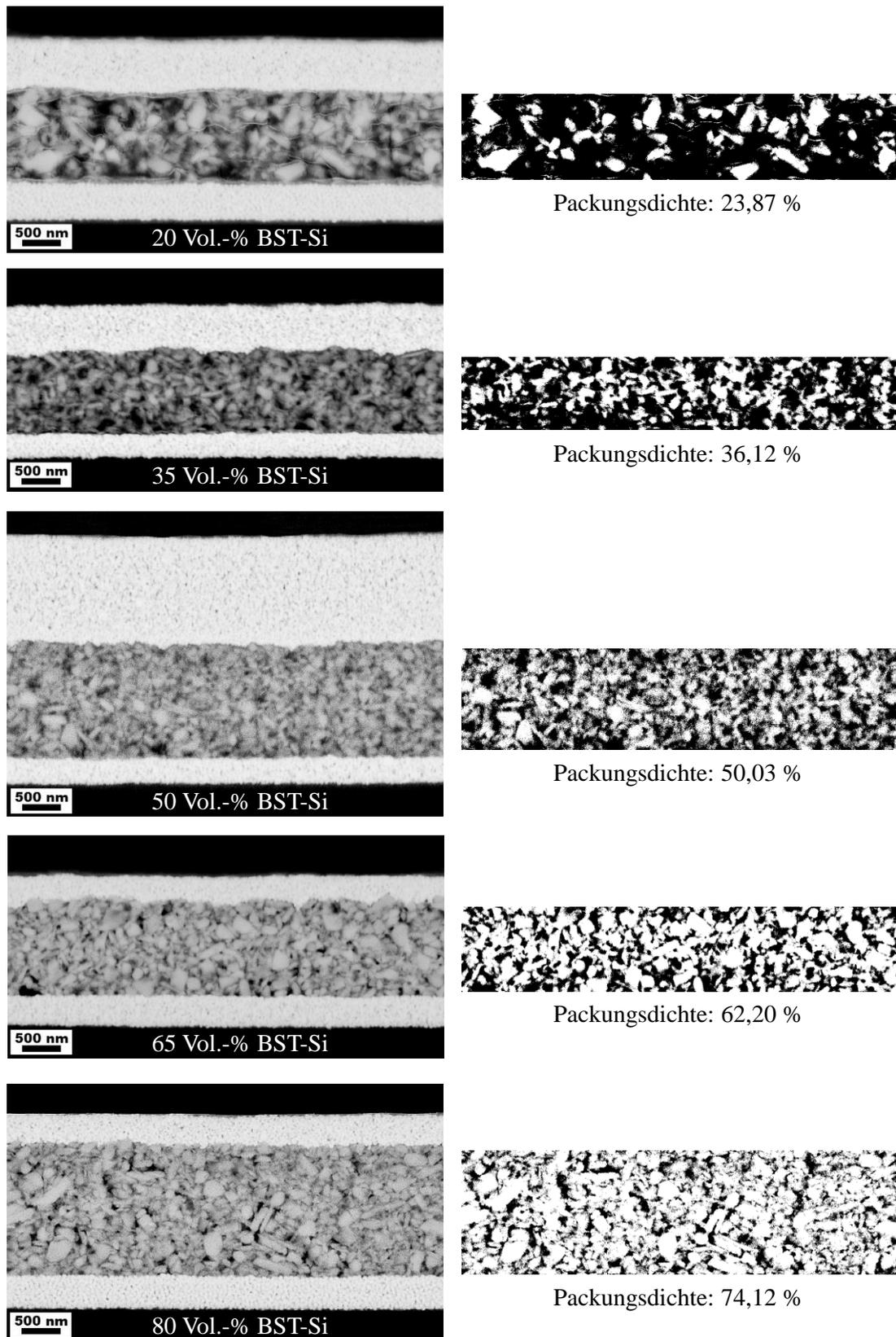


Abbildung A 16. Bildanalyse der REM-Aufnahmen (AsB-Detektor) der Kondensatoren mit Kompositen, die einen unterschiedlichen Keramikanteil aufweisen. Im Zusammenhang mit der ebenfalls durchgeführten Porenanalyse (Abbildung 5-5) konnte so die Packungsdichte (Keramikanteil abzüglich Polymer- und Porenanteil) bestimmt werden.

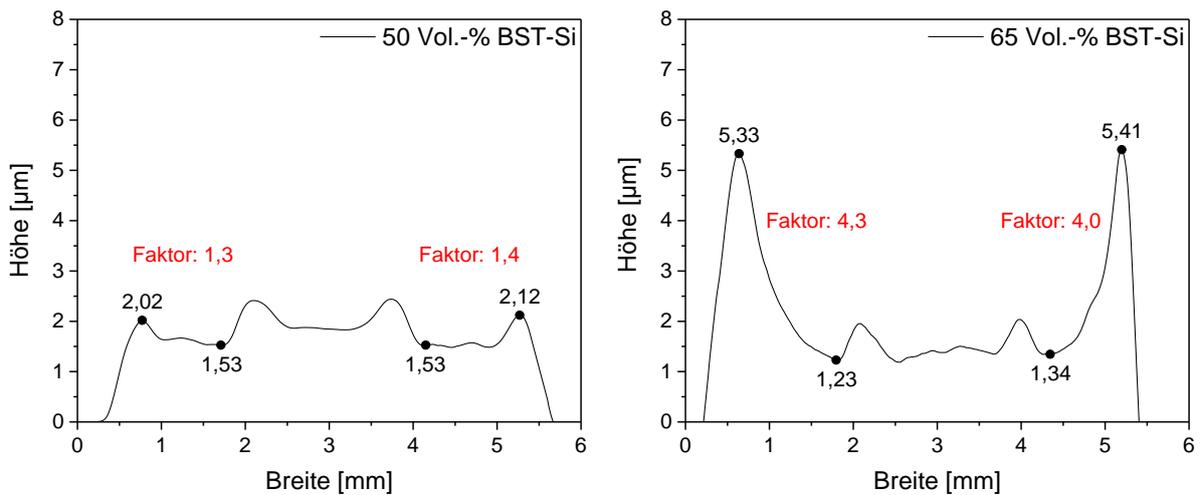
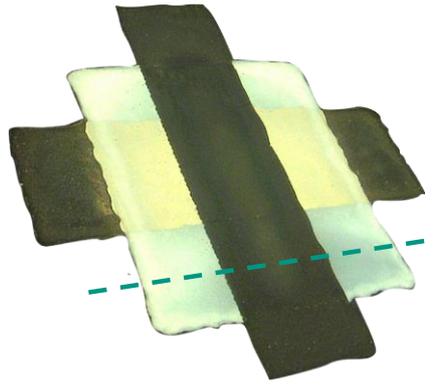


Abbildung A 17. Höhenprofile der gedruckten Komposit-Flächen zweier Kondensatoren, die entlang der gezeigten, gestrichelten Linie des oberen Mikroskop-Bildes aufgenommen wurden. Bei der Schicht mit 50 Vol.-% BST-Si ist nur eine leichte Randerhöhung zu erkennen (Faktor: 1,3–1,4), während bei der Schicht mit 65 Vol.-% eine starke Erhöhung um den Faktor 4,0–4,3 zu sehen ist. Diese Erhöhung führt zu einer insgesamt geringeren Schichtdicke im mittleren Bereich.

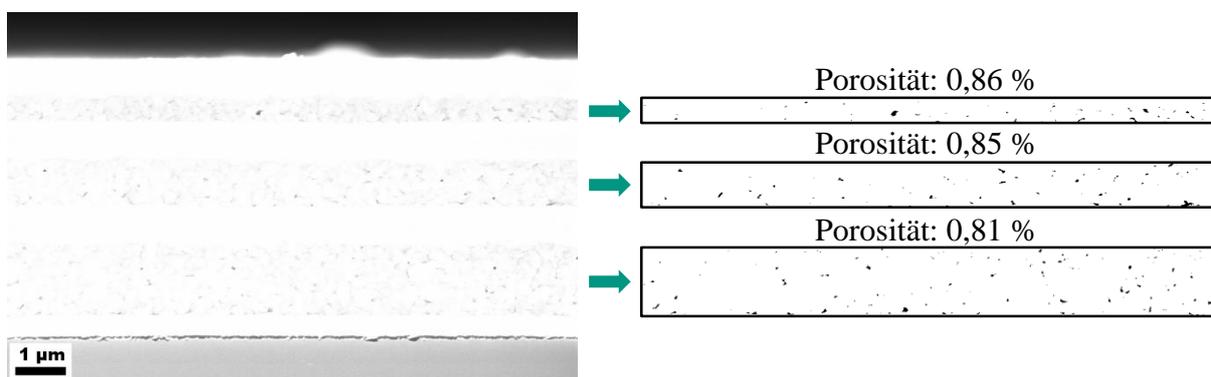


Abbildung A 18. Bildanalysen einer REM-Aufnahme (Inlens-Detektor) eines dreilagigen Kondensators, zur Bestimmung der Porosität der einzelnen Schichten. Die Analyse wurde beispielhaft an einem Kondensator mit $p = 70\text{-}90\text{-}90 \mu\text{m}$ durchgeführt (vgl. Abbildung 6-7, rechts), wobei alle Schichten eine fast gleiche Porosität aufweisen.

Eigene Publikationen

Schriftliche Beiträge

- [S1] M. Mikolajek, T. Reinheimer, M. Muth, P. Hohwieler, M. J. Hoffmann, J. R. Binder. „Control of the Surface Morphology of Ceramic/Polymer Composite Inks for Inkjet Printing”. *Adv. Eng. Mater.* **2018**, 20, 1800318.
- [S2] M. Mikolajek, T. Reinheimer, N. Bohn, C. Kohler, M. J. Hoffmann, J. R. Binder. „Fabrication and Characterization of Fully Inkjet Printed Capacitors Based on Ceramic/Polymer Composite Dielectrics on Flexible Substrates”. *Sci. Rep.* **2019**, 9, 13324–13335.
- [S3] T. Reinheimer, R. Azmi, J. R. Binder. „Polymerizable Ceramic Ink System for Thin Inkjet-Printed Dielectric Layers“. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12, 2974–2982.
- [S4] T. Reinheimer, K. Häuser, M. J. Hoffmann, J. R. Binder. „Dielectric Behavior of Thin Polymerized Composite Layers Fabricated by Inkjet-Printing”. *J. Electroceram.*, submitted.
- [S5] T. Reinheimer, V. Baumann, J. R. Binder. „Fabrication of Flexible Multilayer Composite Capacitors using Inkjet-Printing”. *Nanomaterials* **2020**, 10, 2302–23011.
- [S6] T. T. Baby, G. C. Marques, F. Neuper, S. A. Singaraju, S. Garlapati, F. von Seggern, R. Kruk, S. Dasgupta, B. Sykora, B. Breitung, P. A. Sukkurji, U. Bog, R. Kumar, H. Fuchs, T. Reinheimer et al. *Printing Technologies for Integration of Electronic Devices and Sensors*. In *Functional Nanostructures and Sensors for CBRN Defence and Environmental Safety and Security*; A. Sidorenko, H. Hahn, Eds., Springer Netherlands: Dordrecht, **2020**, 1–34.

Vorträge

- [V1] T. Reinheimer, R. Azmi, J. R. Binder. „Polymerizable Ceramic Ink System for Thin Inkjet-Printed Dielectric Layers“. *XVI European Ceramic Society Conference, Turin, 2019*.
- [V2] T. Reinheimer, R. Azmi, J. R. Binder. „Polymerizable Ceramic Ink System for Thin Inkjet-Printed Dielectric Layers“. *44th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites, Florida, 2020*.

Poster

- [P1] T. Reinheimer, R. Azmi, J. R. Binder. „Polymerizable Ceramic Ink System for Thin Inkjet-Printed Dielectric Layers“. *94. DKG Jahrestagung, Leoben, 2019*.

Betreute Abschlussarbeiten

- [A1] V. Baumann; Co-Betreuer: J. R. Binder; Betreuer: T. Reinheimer. „Tintenstrahldruck mehrlagiger Keramik-Kondensatoren auf flexiblen Substraten“. *Masterarbeit, Institut für angewandte Materialien – Energiespeichersysteme, KIT, 2020*.