

# Thermisch leitfähige Polymer-Keramik-Komposite für den Tintenstrahldruck

## Thermally conductive polymer-ceramic composites for inkjet printing

M.Sc. Dennis Graf, Universität Freiburg, Freiburg im Breisgau, Deutschland, dennis.graf@imtek.uni-freiburg.de

Judith Jung, Karlsruher Institut für Technologie, Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland

Prof. Dr. Thomas Hanemann, Karlsruher Institut für Technologie, Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland und Universität Freiburg, Freiburg im Breisgau, Deutschland

### Kurzfassung

Der Tintenstrahldruck ermöglicht das simultane und kontaktlose Abscheiden von mehreren Materialien, was die Herstellung neuer innovativer elektronischer Geräte bei starker Reduktion der Fertigungsschritte ermöglichen könnte. Druckbare elektrisch isolierende Polymer-Keramik-Komposite zur Betriebswärmeabführung könnten hierbei notwendig werden. Darum wurden in dieser Arbeit mit 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat (MPS) beschichtete  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Submikropartikel in einer Lösung aus dem Oligomethacrylat Genomer 4247 und dem flüchtigen Lösungsmittel Propylenglykolmonomethylätheracetat (PGMMEA) zu einer keramischen Tinte dispergiert. Diese wurde mittels statischer Lichtstreuung, Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), thermogravimetrischer Analyse, rheologischer Messung und Oberflächenspannungsmessung charakterisiert. Zudem wurden Tintenstrahldrucktests und eine Analyse der thermischen Leitfähigkeit des gedruckten Materials durchgeführt. Das Ergebnis der Untersuchung ist ein Material, das den Tintenstrahldruck von Kompositen mit einem Keramikgehalt von 50 Vol% und einer thermischen Leitfähigkeit von  $1,2 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  ermöglicht.

### Abstract

Inkjet printing enables simultaneous and non-contact deposition of multiple materials, which might enable the fabrication of new innovative electronic devices while reducing manufacturing steps. Printable electrically insulating polymer-ceramic composites for operational heat dissipation may become necessary in this regard. Therefore, in this work,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  submicron particles coated with 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate (MPS) were dispersed in a solution of the oligomethacrylate Genomer 4247 and the volatile solvent propylene glycol monomethyl ether acetate (PGMMEA) to form a ceramic ink. The ink was characterized by means of static light scattering, transmission electron microscopy (TEM), thermogravimetric analysis, rheological and surface tension measurement. In addition, inkjet printing tests and thermal conductivity measurements of the printed material were performed. The result of the investigation is a material that allows ink-jet printing of composites with a ceramic content of 50% by volume and a thermal conductivity of  $1.2 \text{ (W/m}\cdot\text{K)}$ .

## 1 Einleitung

Der Tintenstrahldruck ermöglicht die simultane, kontaktlose Abscheidung von mehreren flüssigen Materialien auf ein Substrat mit einer Genauigkeit von  $30 \mu\text{m}$  [1]. Verbunden mit der Entwicklung neuer funktioneller Materialien könnte die Technologie den 3D-Druck innovativer elektronischer Geräte erlauben und die Anzahl der Fertigungsschritte reduzieren [2]. Es ist wahrscheinlich, dass unter anderem Materialien mit hoher thermischer Leitfähigkeit notwendig sein werden, um die Langlebigkeit der Geräte durch die Abführung von überschüssiger Wärme zu gewährleisten. Polymer-Keramik-Komposite eignen sich sehr gut für diese Aufgabe, da sie die geeigneten thermischen Eigenschaften besitzen und gleichzeitig elektrisch isolierend sind [3]. Ein solches Komposit muss aber zum einen die physikalischen Gegebenheiten der thermischen Leitfähigkeit berücksichtigen und zum anderen die Anforderungen der Tintenstrahltechnologie erfüllen. Phononen

leiten im Komposit die thermische Energie über Gitterschwingungen weiter, wobei diese an Grenzflächen zwischen dem Polymer und der Keramik gestreut werden können. Um dies zu verhindern kann die Grenzfläche verkleinert werden, indem der Füllstoffdurchmesser erhöht wird. Auch ein hoher Füllstoffanteil ist positiv für die Ausbreitung der Gitterschwingungen [4]. Dem gegenüber stehen die Einschränkungen der Tintenstrahltechnologie, welche die mögliche druckbare Partikelgröße und Konzentration limitieren. Eine empirisch erstellte Regelung besagt, dass die durchschnittliche Partikelgröße ein Hundertstel des Düsendurchmessers ausmachen darf. Dies limitiert die erlaubte Partikelgröße auf den Submikrometermaßstab. Dabei wird die erlaubte Partikelkonzentration durch die Materialviskosität und die Oberflächenspannung bestimmt. Ersteres muss bei Drucktemperatur in einem Bereich von etwa  $10 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  bis  $30 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  liegen und letzteres zwischen etwa  $28 \text{ mN/m}$  und  $33 \text{ mN/m}$  [5]. Ein Material, welches solche Voraussetzungen erfüllt, wird in dieser Arbeit als

keramische Tinte bezeichnet und besteht aus einem keramischen Füllstoff, einem Oligomethacrylat als polymerisierbare organische Komponente, einem flüchtigen Lösungsmittel, um die Viskosität und den Füllgrad anzupassen, und aus einem Fotoinitiator sowie einem thermischen Initiator für die Aushärtung und Nachvernetzung. Um eine bessere Kompatibilität der keramischen Füllstoffe mit der organischen Matrix zu erreichen, werden die Partikel mit einem Silan funktionalisiert, welches in Anwesenheit von Wasser hydrolysiert und sich über Kondensation an die oberflächengebundenen OH-Gruppen anbindet [6]. Sobald das Material gedruckt worden ist, wird das flüchtige Lösungsmittel abgedampft, um die Keramikkonzentration von etwa 20 Vol% auf 50 Vol% zu erhöhen.

## 2 Experimentelle Durchführung

### 2.1 Chemikalien

Das 0,17  $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  Pulver (TECNAN, Los Arcos, Spanien), sowie die Materialien 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat (MPS) (98%, Sigma Aldrich, Darmstadt, Deutschland), Ethanol (< 99,8 % Carl Roth GmbH+Co KG, Karlsruhe, Deutschland), Propylenglykolmonomethyletheracetat (PGMMEA) (99 %,Sigma Aldrich, Darmstadt, Deutschland), Oligourethan Genomer 4247 (Rahn Chemicals, Zürich, Schweiz), Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid (TPO) (> 98 %, TCI, Eschborn, Deutschland) und Dilauroylperoxid (DLP) (Sigma Aldrich, Darmstadt, Deutschland) wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet.

### 2.2 Formulierung

In einer PM400 Planetenkugelmühle (Retsch GmbH, Haan, Deutschland) wurden 50 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Pulver 8 Stunden lang bei 200 rpm in einem 125 ml  $\text{YZrO}_2$  Mahlbecher homogenisiert, zeitgleich mit MPS funktionalisiert und anschließend getrocknet. Die Konzentration des hinzugefügten Silans relativ zur Partikeloberfläche lag bei 6  $\text{mg}/\text{m}^2$ . Als Mahlmedium wurden 11,5 g Wasser, 11,5 g Ethanol und 220 g 2 mm große  $\text{YZrO}_2$  Mahlkugeln verwendet. Das Trocknen des Mahlguts erfolgte in einem Rotationsverdampfer (Laborota 4000, Heidolph Instruments, Schwabach, Deutschland) bei einer Temperatur von 50 °C und einem Unterdruck von 175 mbar. Der beschichtete Füllstoff ( $\text{Si}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ) wurde, entsprechend den Angaben in Tabelle 1, in einer Konzentration von 21,7 Vol% zu einer druckbaren Tinte mit Hilfe eines Homogenisierers (Ultra Turrax, IKA GmbH & Co. KG, Staufen, Deutschland) dispergiert. Neben den funktionalisierten Partikeln besteht die Dispersion aus zusätzlich hinzugefügtem MPS, dem flüchtigen Lösungsmittel PGMMEA, dem Oligomethacrylat Genomer 4247, dem Fotoinitiator TPO und dem Thermoinitiator Dilauroylperoxid (DLP). Am Ende wurde die Tinte durch einen 5  $\mu\text{m}$  Rotilabo PTFE Spritzenfilter (Carl Roth GmbH+Co.KG, Karlsruhe, Deutschland) filtriert.

	[Gew%]	[Vol%]
$\text{Si}-\text{Al}_2\text{O}_3$	51,0	21,7
MPS	1,2	1,9
PGMMEA	36,4	59,8
Genomer 4247	11,0	15,9
TPO	0,3	0,5
DLP	0,1	0,2

**Tabelle 1** Zusammensetzung der erstellten keramischen Tinte.

### 2.3 Charakterisierung

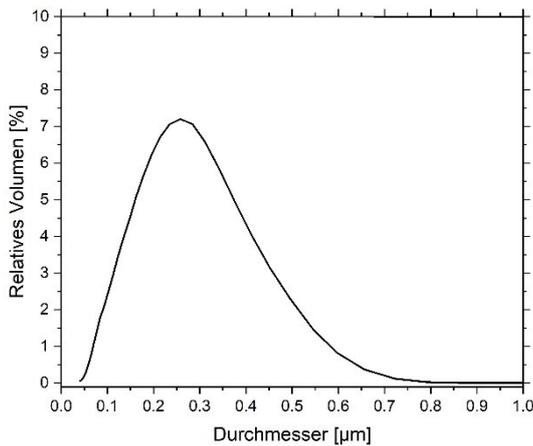
Die spezifische Oberfläche des kommerziellen Pulvers wurde mittels BET-Messung mit einem Gemini VII 2390 (Micromeritics, Norcross, USA) bestimmt. Der Anteil des angebondenen MPS an  $\text{Si}-\text{Al}_2\text{O}_3$  nach dem Trocknen wurde thermogravimetrisch mit einer STA 400 (Netzsch GmbH, Bad Berneck, Deutschland) ermittelt. Die Partikelgrößenverteilung des Pulvers wurde über statische Lichtstreuung mit einem LS230 (Beckman Coulter, Brea, USA) bestimmt und die Morphologie wurde am Transmissionselektronenmikroskop (TEM) Talos F200i S/TEM (FEI Company, Hillsboro, USA) untersucht. Mit dem gleichen Gerät wurde energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) am Pulver durchgeführt. Die dynamische Viskosität wurde mit dem Kegel-Platte-Rheometer Bohlin CVO (Malvern Analytics Inc., Malvern, Großbritannien) unter Verwendung eines 60 mm Kegels mit einem Neigungswinkel von 2° aufgenommen. Während der Messung wurde bei 32°C die Scherrate von 2  $\text{s}^{-1}$  bis 500  $\text{s}^{-1}$  variiert.

Die Oberflächenspannung der Tinte wurde am hängenden Tropfen mit einem DSA100 (Krüss GmbH, Hamburg, Deutschland) gemessen. Tintenstrahldrucktests wurden mit einem DMP-2830 (Fujifilm Dimatix Inc., Lebanon, USA) unter Beobachtung der Tropfenbildung und der Ermittlung des Tropfengewichtes durchgeführt. Für die Untersuchung der thermischen Leitfähigkeit wurden Proben schichtweise gegossen und gedruckt, wobei zwischen jeder Schicht das PGMMEA bei 140°C in einem UM400 Trockenschrank (Mettler GmbH+Co.KG, Büchenbach, Deutschland) abgedampft wurde. Nach Fertigstellung der Prüfkörper wurden diese bei 100 °C für 12 Stunden im gleichen Trockenschrank polymerisiert. Der angestrebte Keramikgehalt wurde thermogravimetrisch nachgeprüft. Die thermische Leitfähigkeitsmessung erfolgte in drei Schritten, bei denen die Temperaturleitfähigkeit mit einer LFA 427 (Netzsch Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland), die Wärmekapazität mit einer DSC 204 C (Netzsch Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland) und die Dichte mittels Archimedes Methode unter Verwendung einer AG204 DeltaRange Präzisionswaage (Mettler Toledo, Columbus, USA) bestimmt wurden.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

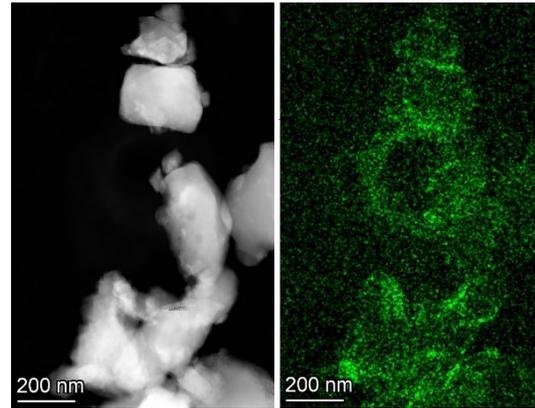
#### 3.1 Partikelfunktionalisierung

Für die Verbesserung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikelkompatibilität mit der organischen Matrix, wird deren Oberfläche mit MPS beschichtet. Die für die Beschichtung notwendigen Messdaten der spezifischen Pulveroberfläche wurden ermittelt und ergaben  $8,7 \text{ m}^2/\text{g}$ , was einer mittleren Primärpartikelgröße von  $0,17 \mu\text{m}$  entspricht. Anschließend wurde Thermogravimetrie verwendet, um die nach der Trocknung am Partikel befindliche Menge an MPS zu ermitteln. Diese beträgt  $2,3 \text{ mg}/\text{m}^2$ , wobei das beschichtete Pulver  $\text{Sil-Al}_2\text{O}_3$  in teilagglomerierter Form vorliegt. Der Grad der Agglomeration wurde mittels statischer Lichtstreuung gemessen. In Bild 1 ist die Partikelgrößenverteilung zu sehen, welche monomodal ist und einen D10-Wert von  $0,11 \mu\text{m}$ , einen D50-Wert von  $0,24 \mu\text{m}$  und einen D90 Wert von  $0,44 \mu\text{m}$  aufweist. Das deutete darauf hin, dass das Pulver nur leicht agglomeriert ist und größentechnisch geeignet ist, um mit den  $21 \mu\text{m}$  großen Düsen des DMP-2830 verwendet zu werden.



**Bild 1** Partikelgrößenverteilung des Pulvers  $\text{Sil-Al}_2\text{O}_3$ .

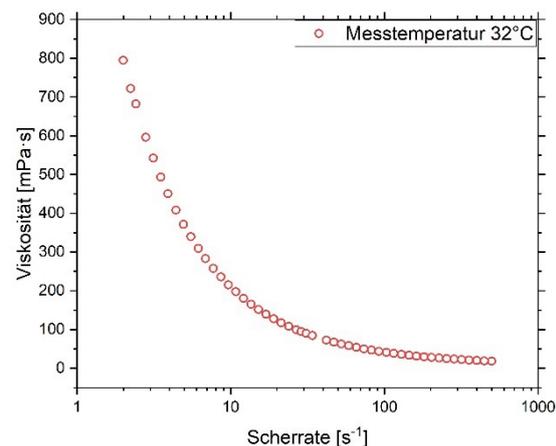
Die Untersuchung mittels TEM ermöglichte die Analyse der Partikelmorphologie und der MPS Ummantelung. Wie in Bild 2 aufgezeigt erscheint das  $\text{Sil-Al}_2\text{O}_3$  als leicht agglomeriertes Pulver mit einer unregelmäßigen Primärpartikelform. Die MPS Schicht ist auf den TEM Aufnahmen nicht zu sehen, was darauf hindeutet, dass sie sehr dünn ist. Mittels EDX lässt sich aber die Siliziumverteilung im TEM Bild aufzeigen, was einen indirekten Hinweis auf eine erhöhte MPS Konzentration auf den Partikeln liefert.



**Bild 2** TEM Bilder des  $\text{Sil-Al}_2\text{O}_3$  (links). Auf dem Pulver lokalisiertes EDX Signal von Silizium (rechts).

#### 3.2 Keramische Tinte

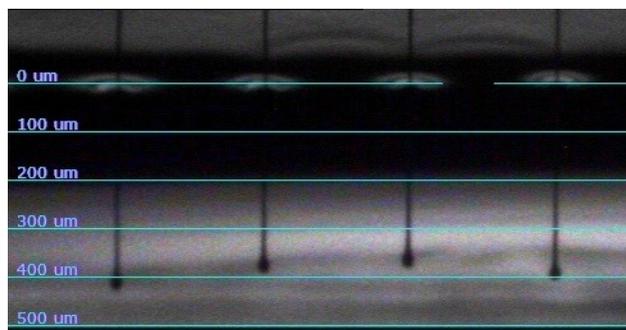
Die Herstellung der keramischen Tinten erfolgt durch das Homogenisieren der einzelnen Komponenten und das Filtern der fertigen Suspension durch einen  $5 \mu\text{m}$  PTFE Spritzenfilter. Eine gute Filtrierbarkeit zeigt auf, dass die  $\text{Sil-Al}_2\text{O}_3$  Partikel mit den organischen Komponenten der Tinte kompatibel sind und eine materialübergreifende Agglomeration, die das Verstopfen des Filters verursachen könnte, ausbleibt. Die Messung der dynamischen Viskosität zeigt aber, dass die Partikel weiterhin miteinander interagieren, was das scherverdünnende Verhalten auslöst. Bei einer Temperatur von  $32^\circ\text{C}$  und einer Scherrate von  $500 \text{ s}^{-1}$  zeigt das Material eine Viskosität von  $18,4 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  und ist somit innerhalb des Toleranzbereiches des Tintenstrahldrucks. Die Oberflächenspannung welche am hängenden Tropfen gemessen wurde ergab einen Wert von  $27,9 \text{ mN}/\text{m}$  und ist somit ebenfalls für den Tintenstrahldruck geeignet.



**Bild 3** Viskosität der keramischen Tinte in Abhängigkeit von der Scherrate.

Die Voruntersuchungen haben gezeigt, dass die keramische Tinte für den Tintenstrahldruck geeignet sein könnte. Dies wurde in Drucktests weiter bekräftigt. Das Material zeigt anfänglich, wie in Bild 4 aufgezeigt, eine Tropfenbildung ohne sichtbares Verstopfen der Düsen. Für die Überprüfung der Langzeitstabilität des Materials beim Druck-

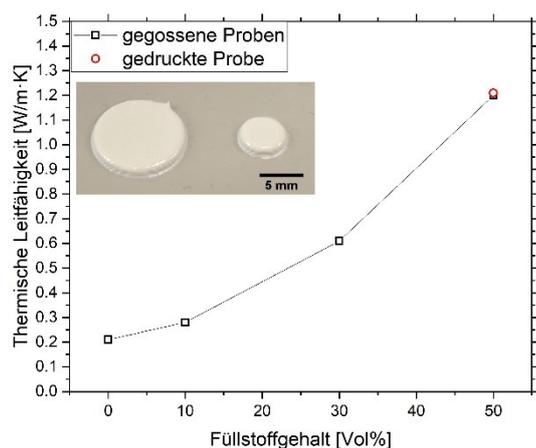
prozess wurde ein 18-minütiger Druckvorgang durchgeführt. Dabei wurde vorher und nachher das Tropfengewicht bestimmt, welches zu Beginn bei 13 ng lag und anschließend auf 9 ng absank. Dies könnte mit dem Abdampfen des flüchtigen Lösungsmittel PGMMEA erklärt werden.



**Bild 4** Tropfenbildung der keramischen Tinte am Druckkopf des DMP-2830.

### 3.3 Thermische Leitfähigkeit

Die keramische Tinte ermöglicht den 3D Tintenstrahl Druck von Prüfkörpern für die Messung der thermischen Leitfähigkeit. Die gedruckte Probe hatte einen Keramikanteil von 50 Vol%. Zusammen mit den gegossenen Prüfkörpern, die zur Veranschaulichung des Füllgradeinflusses hergestellt worden sind, ergaben die Messungen der thermischen Leitfähigkeiten die in Bild 5 aufgezeigte Kurve. Der Keramikanteil lässt die thermische Leitfähigkeit der Probe um etwa das Fünffache gegenüber der ungefüllten Matrix ansteigen. Dabei hat die gedruckte Probe eine Leitfähigkeit von 1,2 W/(m·K), welche im Bereich von kommerziellen Leitfähigkeitspasten liegt [7].



**Bild 5** Thermische Leitfähigkeit der gegossenen und tintenstrahlgedruckten Polymer-Keramik-Komposite. Die links eingefügte Aufnahme zeigt die gedruckten Prüfkörper, die für die Messung verwendet wurden.

## 4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine keramische Tinte für den 3D Tintenstrahl Druck entwickelt. Dabei wurden 0,17 µm große  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Partikel mit einer dünnen Schicht MPS funktionalisiert, um die Partikelkompatibilität mit der organischen Matrix zu verbessern. Die fertige Tinte lässt sich gut filtrieren, hat eine Viskosität von 18,4 mPa·s bei einer Temperatur von 32°C und einer Scherrate von 500 s<sup>-1</sup> und eine Oberflächenspannung von 27,9 mN/m. Tintenstrahl Drucktests haben eine gute Tropfenbildung aufgezeigt, wobei jedoch das flüchtige Lösungsmittel nach längeren Druckzeiten langsam abdampft und das Tropfengewicht sich reduziert. Mit der Tinte war es dennoch möglich Probekörper zu drucken, welche für die Messung der thermischen Leitfähigkeit verwendet wurden. Die Messung ergab einen sehr guten Wert von 1,2 W/(m·K).

## 5 Literatur

- [1] Vaezi, M.; Seitz, H.; Yang, S. A review on 3D micro-additive manufacturing technologies. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **2013**, *67*, 1721–1754
- [2] Saleh, E.; Zhang, F.; He, Y.; Vaithilingam, J.; Fernandez, J.L.; Wildman, R.; Ashcroft, I.; Hague, R.; Dickens, P.; Tuck, C. 3D Inkjet Printing of Electronics Using UV Conversion. *Adv. Mater. Technol.* **2017**, *2*, 1700134
- [3] Chen, H.; Ginzburg, V. V.; Yang, J.; Yang, Y.; Liu, W.; Huang, Y.; Du, L.; Chen, B. Thermal conductivity of polymer-based composites: Fundamentals and applications. *Prog. Polym. Sci.* **2016**, *59*, 41–85
- [4] Ho, C.Y.; Powell, R.W.; Liley, P.E. Thermal conductivity of the elements: a comprehensive review. **1974**.
- [5] Magdassi, S. *The Chemistry of Inkjet Inks*; Magdassi, S., Ed.; Singapore: World Scientific Pub., **2010**; ISBN 9789812818218 9812818219.
- [6] Arkles, B. Tailoring Surfaces with Silanes. *Chemtech* **1977**, *7*, 766–778.
- [7] <https://de.farnell.com/electrolube/hts35sl/w-rmeleitpaste-silikonhaltig-35ml/dp/891344?MER=sy-me-pd-mi-acce>; (Zugriff 08. 09 2021).

## Repository KITopen

Dies ist ein Postprint/begutachtetes Manuskript.

Empfohlene Zitierung:

Graf, D.; Jung, J.; Hanemann, T.  
[Thermisch leitfähige Polymer-Keramik-Komposite für den Tintenstrahldruck.](#)  
2021. MikroSystemTechnik Kongress 2021, VDE Verlag  
[doi:10.5445/IR/1000139955](https://doi.org/10.5445/IR/1000139955)

Zitierung der Originalveröffentlichung:

Graf, D.; Jung, J.; Hanemann, T.  
[Thermisch leitfähige Polymer-Keramik-Komposite für den Tintenstrahldruck.](#)  
2021. MikroSystemTechnik Kongress 2021, 384–387, VDE Verlag

Lizenzinformationen: [KITopen-Lizenz](#)