

# Herstellung hauchdünner, bleifreier Bariumtitanat-Piezokeramik mittels Inkjet Printing

## Fabrication of wafer-thin, lead-free barium titanate piezoceramics using inkjet printing

M. Sc. Ines Ketterer<sup>1</sup>, M. Sc. Cheng-Kang Yang<sup>1</sup>, B. Sc. Emine Cimen<sup>1</sup>, Prof. Dr. Matthias Wapler<sup>2</sup> und Prof. Dr. Thomas Hanemann<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Institut für Mikrosystemtechnik, Georges-Köhler-Allee 102, 79110 Freiburg

<sup>2</sup> Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Institut für Medizintechnik, Universitätsplatz 2, 39106 Magdeburg

<sup>3</sup> Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Angewandte Materialien, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen

ines.ketterer@imtek.uni-freiburg.de, thomas.hanemann@kit.edu

### Kurzfassung

Die Suche nach bleifreien Alternativen zu PZT ist weiterhin ein aktuelles Forschungsthema. Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung dünner, bleifreier Bariumtitanat-Keramiken mit einer Schichtdicke im Bereich von 100 - 120 µm ohne ein darunterliegendes Trägermaterial zur Anwendung in Aktoren. Die Bariumtitanat-Grünkörper werden via Inkjet Printing hergestellt. Die hierfür entwickelte Tinte enthält ca. 25 Vol.-% Bariumtitanat dispergiert in einem organischen Lösungsmittel. Durch die Verwendung von Graphitsubstraten, die nach dem Druckprozess bei 700 °C verascht werden, können freistehende Bariumtitanat-Keramiken hergestellt werden. Diese werden anschließend bei 1100 °C gesintert. Zur Analytik werden Lichtstreuung, Thermogravimetrie sowie Weißlichtinterferometrie und Lichtmikroskopie angewandt.

### Abstract

The search for lead-free alternatives to PZT still remains a current research topic. This work deals with the fabrication of thin, free-standing and lead-free barium titanate ceramics with a layer thickness in the range of 100 – 120 µm for application in actuators. The barium titanate green bodies are produced via inkjet printing. The developed ink contains approx. 25 vol.-% barium titanate dispersed in an organic solvent. The use of graphite substrates, which were ashed at 700 °C after the printing process, results in free-standing barium titanate ceramics. These are finally sintered at 1100 °C. Light scattering, thermogravimetry, white light interferometry and light microscopy are used for analysis.

## 1 Einleitung

Die hohe Toxizität von Blei für den Menschen und die Gefahr der Freisetzung in die Umwelt bei unsachgemäßer Entsorgung machen die Suche nach bleifreien, ungefährlichen piezoelektrischen Keramiken zu einem wichtigen Forschungsthema. Die Richtlinie der Europäischen Union zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe (RoHS, 2011/65/EU) verstärkt die Dringlichkeit, bleifreie Alternativen zu Bleizirkonat (PZT) für elektronische Geräte zu finden. Als eine mögliche Alternative gilt Bariumtitanat ( $\text{BaTiO}_3$ ). Aufgrund der tetragonal verzerrten Perowskitstruktur unterhalb der Curie-Temperatur von 123 °C zeigt  $\text{BaTiO}_3$  vielversprechende ferroelektrische und piezoelektrische Eigenschaften [1, 2]. Diese Arbeit befasst sich mit der Herstellung von extrem dünnen  $\text{BaTiO}_3$ -Keramiken für die Anwendung in Aktoren. Hintergrund ist ein Projekt zur Entwicklung bleifreier, multistabiler und programmierbarer Aktoren mit kombinierter Piezo- und thermischer Aktuation (**Lead-free programmable multistable piezo-thermal actuators, LEAP**). Benötigt werden planare  $\text{BaTiO}_3$ -Keramiken mit einer Größe von 15 x 20 mm<sup>2</sup> und einer Schichtdicke von 100 - 120 µm ohne ein darunterliegendes Substrat. Als

Herstellungsmethoden werden im Rahmen des Projekts LEAP die elektrophoretische Abscheidung (EPD) sowie Inkjet Printing erforscht – letzteres ist Thema dieser Arbeit. Der große Vorteil beim Inkjet Printing liegt in der direkten Formgebung: Die Größe und Dicke der schichtweise gedruckten Keramik kann leicht variiert und angepasst werden. Zudem ist die Oberfläche der gedruckten Keramik im Vergleich zur mittels EPD erhaltenen Keramik glatter, was wichtig ist hinsichtlich der späteren Aufbringung von Elektroden auf die Piezokeramik. In der Literatur sind verschiedene Verfahren für Inkjet Printing von  $\text{BaTiO}_3$  beschrieben [3 - 7]. Die Besonderheit des hier entwickelten Verfahrens liegt in der Herstellung von ca. 100 µm dicken, freistehenden  $\text{BaTiO}_3$ -Keramiken. Substrate aus Metall oder Glas sind hierfür nicht geeignet, da ein späteres Ablösen und Sintern der  $\text{BaTiO}_3$ -Keramik nicht zerstörungsfrei möglich ist. Daher wird auf Graphitsubstrate zurückgegriffen, die vor dem Sinterprozess im Temperaturbereich von 650-700 °C verascht werden, um die dünnen  $\text{BaTiO}_3$ -Keramiken ohne ein darunterliegendes Trägermaterial zu erhalten. Das Sintern der hauchdünnen Piezokeramik erfolgt anschließend bei 1100 °C.

## 2 Experimentelles

### 2.1 Tintenherstellung

Die verwendete Tinte enthielt ca. 25 Vol.-% BaTiO<sub>3</sub>-Pulver (Inframat Advanced Materials, 0.2 µm/0.3 µm). Als Lösungsmittel wurden Diethylenglycolmonoether (DEGMEE, ≥ 99 %, rein, Roth) und Triethylenglycolmonomethylether (TEGMME, zur Synthese, Sigma-Aldrich) eingesetzt. Das BaTiO<sub>3</sub>-Pulver wurde im Lösungsmittel für 8 h bei 200 rpm in einer Planetenkugelmühle (PM 400/2, Retsch, Deutschland) gemahlen. Als Dispergator wurde 3,6,9-Trioxadecansäure (techn. Reinheit, Sigma-Aldrich) in Form einer 1 Gew.-%-Lösung in DEGMEE hinzugefügt (Bedeckung 0.1 g/m<sup>2</sup>). Die Tinte wurde 1 min mit einem Dispergierer (T10 basic Ultra-Turrax, IKA, Deutschland) und weitere 5 min im Ultraschallbad (Sonorex Super, Bandelin, Deutschland) homogenisiert sowie entgast. Vor dem Drucken wurde die Tinte filtriert (5 µm-Spritzenfilter).

### 2.2 Formgebung via Inkjet Printing

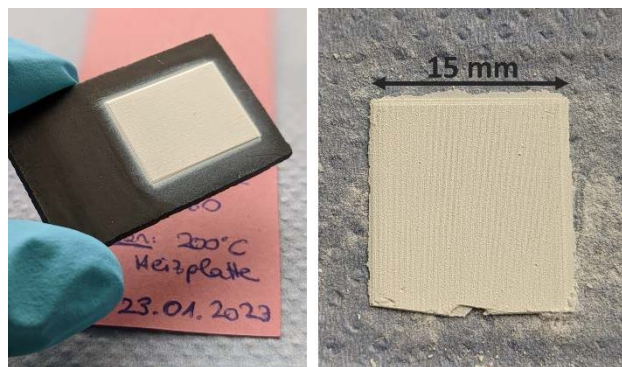
Mithilfe eines Tintenstrahldruckers (Dimatix Materials Printer DMP-2800 Series, Fujifilm, USA) wurde die Tinte auf 3 mm dicke Graphitsubstrate gedruckt. Beim Druckvorgang betrug der Abstand zwischen Düsen und Substrat 5.5 mm. Die Temperatur von Plattform und Druckkopf lag bei 30 °C. Um die gewünschte Schichtdicke von 100 - 120 µm zu erzielen, wurden bis zu 60 Einzelschichten auf einer Fläche von 15 x 20 mm<sup>2</sup> aufgebracht. Es wurden verschiedene Trocknungsprozesse zur Entfernung des verbleibenden Lösungsmittels nach dem Druckvorgang getestet: an Luft bei Raumtemperatur, 60 °C oder 200 °C sowie im Vakuum.

### 2.3 Veraschen des Graphitsubstrats und Sintern der BaTiO<sub>3</sub>-Keramik

Der letzte Teil des Herstellungsprozesses bestand aus dem Veraschen der Graphitsubstrate und dem Sintern der freistehenden BaTiO<sub>3</sub>-Keramiken. Beide Schritte wurden in einem Kammerofen (Carbolite, Deutschland) an Luft in einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sinterbett durchgeführt. Die rückstandsfreie Verbrennung der Graphitsubstrate erfolgte nach dem in **Tabelle 1** wiedergegebenen Temperaturprogramm bei 700 °C. Die erhaltenen BaTiO<sub>3</sub>-Keramiken wurden im Sinterbett mit Korund-Platten beschwert und bei 1100 °C für 3 h entsprechend dem in **Tabelle 2** aufgeführten Temperaturprogramm gesintert. Die Korund-Platten verhinderten ein Wölben der dünnen Keramik während des Sinterns. **Bild 1** zeigt ein mit BaTiO<sub>3</sub> bedrucktes Graphitsubstrat sowie eine nach dem Veraschen und Sintern erhaltene planare BaTiO<sub>3</sub>-Keramik ohne Trägermaterial.

25 – 200 °C	5 K/min
200 – 650 °C	1 K/min
650 – 700 °C	0.5 K/min
700 °C	für 15 h
700 – 25 °C	2 K/min

25 – 920 °C	2 K/min
920 – 1100 °C	0.5 K/min
1100 °C	für 3 h
1100 – 920 °C	0.5 K/min
920 – 25 °C	2 K/min



**Bild 1:** Mit BaTiO<sub>3</sub> bedrucktes Graphitsubstrat (links) und nach dem Veraschen des Graphitsubstrats bei 700 °C und Sintern bei 1100 °C erhaltene BaTiO<sub>3</sub>-Keramik (rechts).

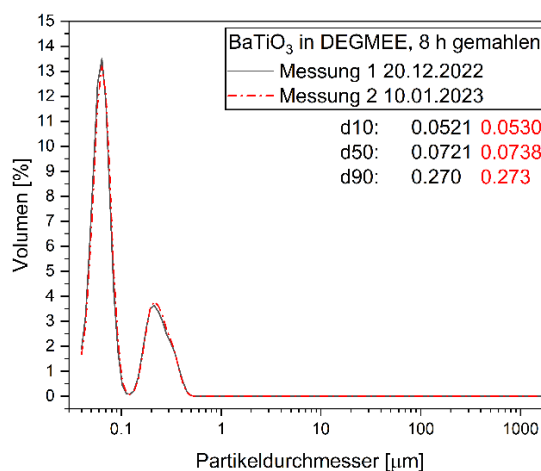
### 2.4 Charakterisierungsmethoden

Die Partikelgrößenverteilung der BaTiO<sub>3</sub>-Partikel in der verwendeten Tinte wurde mittels Lichtstreuung (LS 230, Beckman Coulter, USA) bestimmt. Für die Messung wurden 20 Tropfen der Tinte mit 7 ml 2-Propanol verdünnt. Die thermogravimetrische Analyse (TGA) der Tinte wurde mit einer STA-409 C (Netzsch, Deutschland) durchgeführt. Hierzu wurden 50 mg Probe mit einer Heizrate von 10 K/min an Luft auf 1200 °C erhitzt. Die Schichtdicken der gedruckten BaTiO<sub>3</sub>-Schichten auf Graphit wurden mit einem Weißlichtinterferometer (WLI, NewView 9000, Zygo, USA) gemessen. Die Datenauswertung erfolgte mit Gwyddion (Petr Klapetek, David Nečas, Czech Metrology Institute). Die gedruckten und getrockneten BaTiO<sub>3</sub>-Schichten wurden mit einem Lichtmikroskop (Axioplan 2, Zeiss, Deutschland) auf Rissbildung untersucht.

## 3 Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Charakterisierung der Tinte

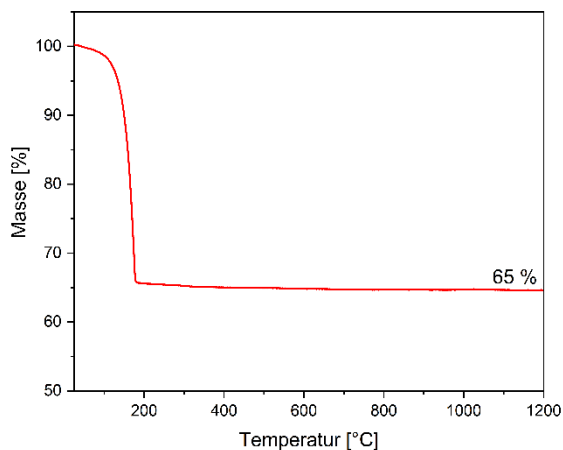
Die typische Partikelgrößenverteilung einer verwendeten Tinte, nachdem die BaTiO<sub>3</sub>-Partikel für 8 h bei 200 rpm im Lösungsmittel gemahlen wurden, ist in **Bild 2** dargestellt.



**Bild 2:** Partikelgrößenverteilung der BaTiO<sub>3</sub>-Partikel in der Tinte mit d<sub>10</sub>, d<sub>50</sub> und d<sub>90</sub> in µm. Messung 1 erfolgte direkt nach dem Mahlen, Messung 2 nach 3 Wochen.

Die enge Verteilung ist bimodal und befindet sich ausschließlich im Submikron-Bereich. Der  $d_{50}$  Wert liegt bei ca. 70 nm. Dieser Wert liegt deutlich unter dem vom Hersteller angegebenen Grenzwert der Partikelgröße von 200 nm für den verwendeten Druckkopf. Somit ist die Mahlzeit von 8 h ausreichend und die BaTiO<sub>3</sub>-Partikel sollten die Düsen des Druckkopfs nicht verstopfen. Die wiederholte Messung der Partikelgrößenverteilung nach 3 Wochen belegt zudem die Stabilität der Tinte. Es ist keinerlei Verschiebung der Partikelgrößenverteilung zu größeren Partikeldurchmessern aufgrund von Agglomeration erkennbar.

Zusätzlich wurde die Tinte thermogravimetrisch analysiert. Das Thermogramm ist in **Bild 3** gezeigt. Die Stufe im Temperaturbereich von 100 - 200 °C wird ausgelöst durch das Verdampfen des Lösungsmittels DEGMEE, das einen Siedepunkt bei 202 °C [8] aufweist. Der Feststoffanteil der Tinte liegt bei 65 Gew.-%, was einem BaTiO<sub>3</sub>-Gehalt von 23.4 Vol.-% entspricht.

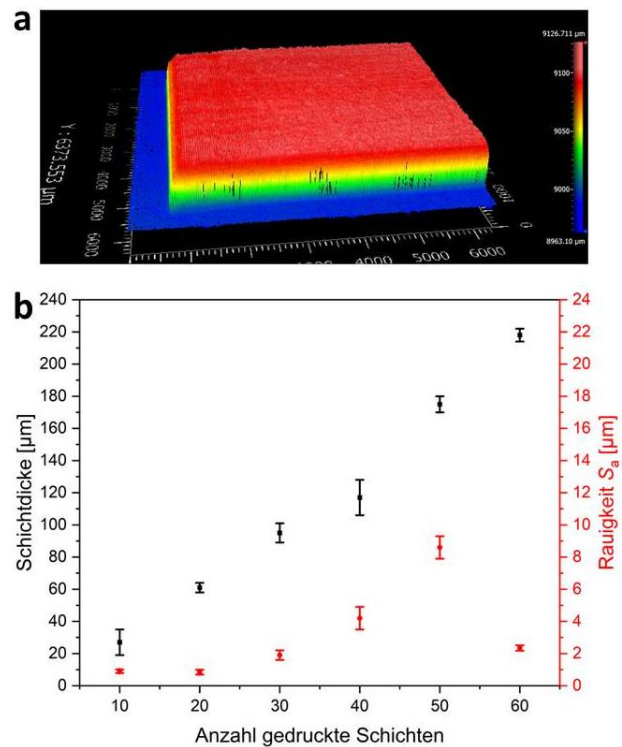


**Bild 3:** Thermogramm der hergestellten Tinte bestehend aus BaTiO<sub>3</sub> und DEGMEE.

## 3.2 Inkjet Printing

### 3.2.1 Weißlichtinterferometrie zur Bestimmung der Schichtdicke

Die erzielte Schichtdicke der BaTiO<sub>3</sub>-Grünkörper in Abhängigkeit von der Anzahl gedruckter Einzelschichten wurde mit Weißlichtinterferometrie untersucht. In **Bild 4a** ist beispielhaft eine WLI-Aufnahme zu sehen. Diese zeigt einen 25 mm<sup>2</sup> großen Ausschnitt der BaTiO<sub>3</sub>-Schicht auf Graphit. Die Schichtdicke beträgt 105 µm. Zusätzlich gibt die Aufnahme Aufschluss über die Oberflächenstruktur und -rauigkeit der gedruckten BaTiO<sub>3</sub>-Schicht (Mean Roughness  $S_a = 3$  µm). Eine Auftragung der jeweiligen Schichtdicke und Oberflächenrauigkeit gegen die Anzahl gedruckter Einzelschichten ist in **Bild 4b** gezeigt. Wie zu erwarten, erhöht sich mit steigender Anzahl an Einzelschichten die BaTiO<sub>3</sub>-Schichtdicke. Es handelt sich um eine annähernd lineare Zunahme. Abweichungen könnten auf geringfügige Schwankungen der BaTiO<sub>3</sub>-Konzentration in der jeweils verwendeten Tinte zurückzuführen sein. Um die gewünschte Schichtdicke von 100 - 120 µm zu erhalten, werden 40 gedruckte Einzelschichten benötigt.



**Bild 4:** a) WLI-Aufnahme eines mit BaTiO<sub>3</sub> bedruckten Graphitsubstrats (blau). b) Auftragung der Schichtdicke sowie der Oberflächenrauigkeit in µm gegen die Anzahl gedruckter Einzelschichten.

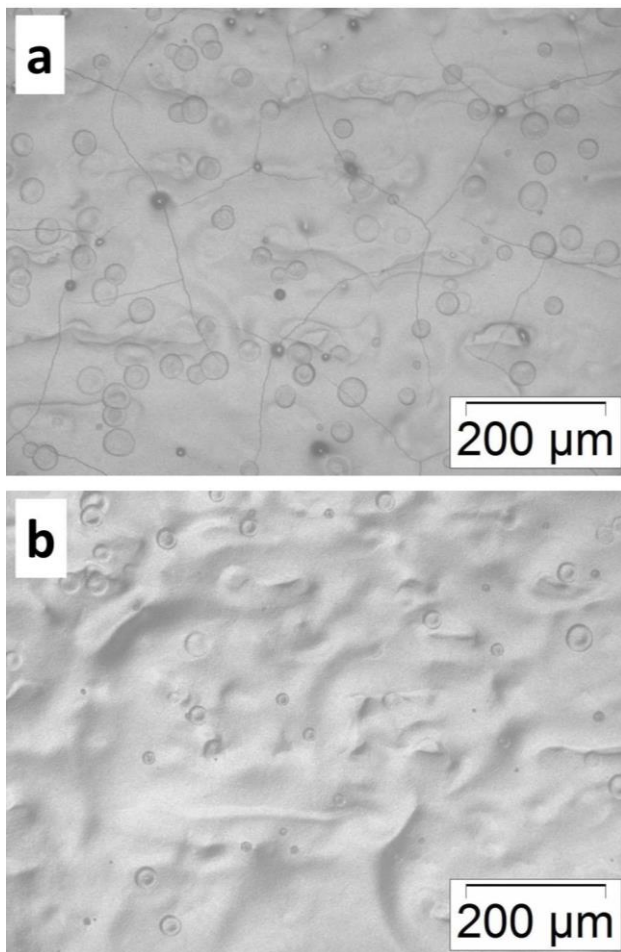
Die Analyse der WLI-Aufnahmen im Hinblick auf die Oberflächenrauigkeit zeigt, dass es anders als für die Schichtdicke keinen linearen Zusammenhang zwischen der Anzahl gedruckter Einzelschichten und der resultierenden Oberflächenrauigkeit gibt. Eine Erklärung für die große Rauigkeit bei 50 gedruckten Einzelschichten könnte eine während des Druckvorgangs zeitweise verstopfte Düse sein.

### 3.2.2 Variation des Lösungsmittels und des Trocknungsprozesses

Bei Verwendung von reinem DEGMEE als Lösungsmittel der Tinte kam es während des Druckvorgangs nach 2 - 3 Einzelschichten häufig zum Verstopfen der Düsen des Druckkopfes, da das Lösungsmittel an der Grenzfläche zwischen Düse und Luft verdunstet, was zum Eintrocknen der Tinte an der Düse führt. Daher war es nötig, den Druckkopf immer wieder manuell durch Abwischen zu reinigen, was den Druckvorgang aufwändig und zeitintensiv macht. Deshalb wurde anstelle von DEGMEE TEGMME als Lösungsmittel eingesetzt. TEGMME besitzt einen höheren Siedepunkt (256 °C [9]) und somit eine geringere Verdunstungsrate. Folglich war es möglich bis zu 60 Einzelschichten ohne Unterbrechung zu drucken. Ein Verstopfen der Düsen wurde nicht beobachtet.

Eine weitere Herausforderung liegt im Trocknen der BaTiO<sub>3</sub>-Grünkörper nach dem Drucken. Ein Teil des Lösungsmittels verdunstet bereits während des Druckvorgangs, jedoch bleibt auch Lösungsmittel im Grünkörper zurück. Bei Verwendung des höhersiedenden TEGMME weist der Grünkörper einen Gewichtsanteil von 8 % Lö-

sungsmittel auf (TGA). Beim Trocknen des Grünkörpers bei Raumtemperatur an Luft bildeten sich Risse wie in **Bild 5a** anhand der Lichtmikroskop-Aufnahme zu sehen ist. Ein Veraschen des Graphitsubstrats und Sintern dieser Probe war nicht zerstörungsfrei möglich. Bei Verwendung von DEGMEE als Lösungsmittel wurden je nach Anzahl der gedruckten Einzelschichten nach dem Trocknen rissfreie Grünkörper erhalten (**Bild 5b**). Für DEGMEE-basierte Tinten wurden reproduzierbar rissfreie Grünkörper erhalten, wenn nach zehn gedruckten Einzelschichten der Druckprozess unterbrochen und der Grünkörper für vier Tage bei Raumtemperatur an Luft getrocknet wurde. Danach konnten weitere Einzelschichten gedruckt werden. Bild 1 (rechts) zeigt eine so dargestellte BaTiO<sub>3</sub>-Keramik nach dem Veraschen des Graphitsubstrats und anschließendem Sintern.



**Bild 5:** Lichtmikroskop-Aufnahmen von BaTiO<sub>3</sub>-Grünkörpern bestehend aus 20 gedruckten Einzelschichten. a) Als Lösungsmittel wurde reines TEGMME eingesetzt. Während des Trocknens bilden sich Risse. b) Als Lösungsmittel wurde reines DEGMEE verwendet. Beim Trocknen bilden sich keine Risse.

Um den Trockenschritt zu beschleunigen wurden Proben für 48 h im Vakuum getrocknet sowie für 48 h bei 60 °C oder 5 min bei 200 °C. Bei allen Versuchen bildeten sich Risse.

## 4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein reproduzierbarer Prozess zur Herstellung von freistehenden, rissfreien BaTiO<sub>3</sub>-Keramiken mit einer Schichtdicke von 100 - 120 µm und einer Größe von 15 x 20 mm<sup>2</sup> etabliert. Als Herstellungsverfahren wurde Inkjet Printing angewandt. Die entwickelte Tinte enthielt 25 Vol.-% BaTiO<sub>3</sub>. Als Lösungsmittel wurden DEGMEE und TEGMME eingesetzt. Für die TEGMME-basierte Tinte wurde eine sehr gute Druckbarkeit ohne ein Verstopfen der Düsen des Druckkopfes beobachtet. Aus der DEGMEE-basierten Tinte konnten rissfreie Grünkörper dargestellt werden. Nach dem Veraschen des Graphitsubstrats und Sintern bei 1100 °C wurde die gewünschte BaTiO<sub>3</sub>-Keramik erhalten. Aktuelle Versuche untersuchen die Verwendung von einem Lösungsmittelgemisch aus DEGMEE und TEGMME zur Optimierung der Druckbarkeit sowie den Zusatz eines Binders, um die Rissbildung beim Trocknen des gedruckten Grünkörpers zu verhindern.

## 5 Danksagung

Besonderer Dank gilt J. K. Lall (AK Zappe, IMTEK Universität Freiburg) für die Möglichkeit zur Nutzung des WLI. Unterstützt wird diese Forschungsarbeit freundlicherweise im Rahmen des Projekts „LEAP“ von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG (Geschäftszeichen HA 1924/27-1).

## 6 Literatur

- [1] K. Sakayori, Y. Matsui, H. Abe, et al. *Curie Temperature of BaTiO<sub>3</sub>*. Japanese Journal of Applied Physics; vol. 34; 5443; 1995.
- [2] M. Acosta, N. Novak, V. Rojas, et al. *BaTiO<sub>3</sub>-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives*. Applied Physics Reviews; vol. 4; 041305; 2017.
- [3] Y. Sakai, T. Futakuchi, M. Adachi. *Preparation of BaTiO<sub>3</sub> Thick Films by Inkjet Printing on Oxygen-Plasma-Modified Substrates*. Japanese Journal of Applied Physics; vol. 45; 7247; 2006.
- [4] R. O. Kyrpal, I. O. Dulina, S. O. Umerova, et al. *Inkjet Printing of Thin Dielectric Films Based on BaTiO<sub>3</sub>*. Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties; vol. 2; 01NTF35; 2013.
- [5] Z. Zhou, Z. Yang, Q. Yuan. *Barium titanate ceramic inks for continuous ink-jet printing synthesized by mechanical mixing and sol-gel methods*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China; vol. 18; 150-4; 2008.
- [6] J. Vukmirovic, D. Tripkovic, B. Bajac, et al. *Comparison of barium titanate thin films prepared by inkjet printing and spin coating*. Processing and Application of Ceramics; vol. 9; 151-6; 2015.
- [7] D. Tripkovic, J. Vukmirovic, B. Bajac, et al. *Inkjet patterning of in situ sol-gel derived barium titanate thin films*. Ceramics International; vol. 42; 1840-6; 2016.
- [8] DGUV (Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V.). *GESTIS-Stoffdatenbank: Diethylenglykolmonoethylether CAS-Nr. 111-90-0*. Verfügbar unter <https://gestis.dguv.de/>
- [9] DGUV (Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V.). *GESTIS-Stoffdatenbank: Triethylenglykolmonomethylether CAS-Nr. 112-35-6*. Verfügbar unter <https://gestis.dguv.de/>