

# Tintenstrahldruck niedrigsinternder funktioneller Strukturen

Von der Fakultät für Maschinenbau  
der Helmut-Schmidt-Universität /  
Universität der Bundeswehr Hamburg  
zur Erlangung des akademischen Grades  
eines Doktor-Ingenieurs genehmigte

Dissertation  
vorgelegt von

Dipl.-Phys. Andreas Rathjen

aus Hamburg

Hamburg 2016

Hauptreferent: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Klaus Krüger  
Helmut-Schmidt-Universität / Universität der Bundeswehr Hamburg  
Fakultät für Maschinenbau  
Professur für Prozesdatenverarbeitung und Systemanalyse

Koreferent: Prof. Dr. Thomas Klassen  
Helmut-Schmidt-Universität / Universität der Bundeswehr Hamburg  
Fakultät für Maschinenbau  
Institut für Werkstofftechnik

Tag der mündlichen Prüfung: 11.03.2016

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Dreidimensionale Integration . . . . .	1
1.1.1	Stereolithographie . . . . .	2
1.1.2	Selektives Lasersintern und selektives Laserschmelzen . . . . .	3
1.1.3	Selektives Maskensintern . . . . .	3
1.1.4	Digital Light Processing . . . . .	3
1.1.5	Schmelzschichtung . . . . .	4
1.1.6	Laminated Object Modeling . . . . .	5
1.1.7	Multi-Jet Modeling . . . . .	5
1.1.8	3D-Druck . . . . .	6
1.2	Elektrisch funktioneller Druck . . . . .	7
1.2.1	Siebdruck . . . . .	7
1.2.2	Tintenstrahldruck . . . . .	7
1.3	Zielsetzung der Arbeit . . . . .	8
<b>2</b>	<b>Experimenteller Tintenstrahldruck</b>	<b>11</b>
2.1	Drucksystem . . . . .	11
2.2	Optimierungen des Drucksystems . . . . .	12
2.3	Tropfenemission . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Theoretische Grundlagen und Messprinzipien</b>	<b>17</b>
3.1	Oberflächenspannung . . . . .	17
3.1.1	Kontaktwinkel . . . . .	18
3.1.2	Grenzflächenspannung . . . . .	19
3.2	Sedimentation . . . . .	22
3.2.1	Etablierte Verfahren . . . . .	23
3.2.2	Neu entwickeltes elektrisches Verfahren . . . . .	25
3.3	Substrathaftung . . . . .	34
3.3.1	Bestehende Verfahren zur Haftanalyse . . . . .	35
3.3.2	Neu entwickeltes Ultraschall-Verfahren . . . . .	38
3.4	Verwendete Geräte . . . . .	42
3.4.1	Rheometer . . . . .	42
3.4.2	Rasterelektronenmikroskop . . . . .	43
3.4.3	Focused Ion Beam . . . . .	43
3.4.4	Tropfenkonturanalysegerät . . . . .	45
3.4.5	Thermogravimeter . . . . .	47

3.4.6	3D-Mikroskop . . . . .	47
<b>4</b>	<b>Herstellung partikelbasierter Tinten</b>	<b>49</b>
4.1	Pastenherstellung . . . . .	50
4.1.1	Dispergierung im Dreiwalzwerk . . . . .	50
4.1.2	Hinzugabe eines Additivs . . . . .	50
4.1.3	Bestimmung der optimalen Additivmenge . . . . .	52
4.1.4	Weitere Funktionsmechanismen des Additivs . . . . .	53
4.2	Auflacken zu einer Tinte . . . . .	55
4.3	Herstellung lösungsbasierter Tinten . . . . .	55
<b>5</b>	<b>Druck in Through Silicon Vias</b>	<b>57</b>
5.1	Siliziumwafer als Substrat . . . . .	57
5.2	Silbertinte . . . . .	61
5.2.1	Eigenschaften Butyldiglykol (BC)-basierter Silbertinte . . . . .	64
5.2.2	Sinterverhalten . . . . .	66
5.2.3	Druckbarkeit auf Waferoberfläche . . . . .	67
5.3	Via-Druck . . . . .	76
5.3.1	Vollvia . . . . .	77
5.3.2	Hohlvia . . . . .	80
5.3.3	Daisy-Chains (Widerstandsketten) . . . . .	83
5.4	Bewertung des Prozesses . . . . .	92
<b>6</b>	<b>Polymere für die Einbettung elektronischer Bauteile</b>	<b>93</b>
6.1	Polymergruppen nach mechanisch-thermischem Verhalten . . . . .	93
6.1.1	Duroplaste . . . . .	93
6.1.2	Elastomere . . . . .	94
6.1.3	Thermoplaste . . . . .	94
6.2	Eignung für den Druck eingebetteter elektronischer Bauteile . . . . .	97
6.3	Experimentelle Untersuchung unterschiedlicher Polymere . . . . .	97
6.3.1	Verträglichkeit mit Dispergiermedien . . . . .	98
6.3.2	Temperaturbeständigkeit . . . . .	99
6.3.3	Polymertinten . . . . .	102
6.3.4	Druck auf Keramiksubstraten . . . . .	105
6.3.5	Kombinierter Druck mit elektrisch funktionellem Material . . . . .	107
6.4	Bewertung des Prozesses . . . . .	108
<b>7</b>	<b>Organisch-anorganische Komposite-Tinten</b>	<b>111</b>
7.1	Einfluss von Haftvermittler und Partikelgröße auf den elektrischen Widerstand . . . . .	111
7.2	Einfluss von Haftvermittler und Partikelgröße auf die Haftung . . . . .	112
7.3	Bewertung von PMMA als Haftvermittler in leitfähigen Tinten . . . . .	114

<b>8 Druck piezoelektrischer Schichten</b>	<b>115</b>
8.1 Substrate . . . . .	115
8.2 PMN-PT-Synthese . . . . .	115
8.3 PMN-PT-Tinte . . . . .	116
8.4 Druck der PMN-PT-Tinte . . . . .	116
<b>9 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>119</b>
<b>Literatur</b>	<b>122</b>



# Abkürzungsverzeichnis

<b>ACE</b>	Aceton
<b>BC</b>	Butyldiglykol
<b>BCA</b>	Butyldiglykolacetat
<b>CAD</b>	Computer-Aided Design
<b>CMOS</b>	Complementary Metal Oxide Semiconductor
<b>FIB</b>	Focused Ion Beam
<b>FSA</b>	Feststoffanteil
<b>GFK</b>	Glasfaserverstärkter Kunststoff
<b>Iso</b>	Isopropanol
<b>LCD</b>	Liquid Crystal Display - Flüssigkristallanzeige
<b>MEMS</b>	Mikroelektromechanische Systeme
<b>N-Lack</b>	Negativlack
<b>PMMA</b>	Polymethylmethacrylat
<b>P-Lack</b>	Positivlack
<b>PECVD</b>	Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition
<b>PMN-PT</b>	Blei-Magnesium-Niobat-Blei-Titanat
<b>REM</b>	Rasterelektronenmikroskop
<b>RFID</b>	Radio-frequency identification
<b>Si</b>	Silizium
<b>STL</b>	Surface Tessellation Language
<b>TEOS</b>	Tetraethylorthosilicat
<b>TSV</b>	Through Silicon Via



# Symbolverzeichnis

## Lateinische Formelzeichen

$A$	Fläche
$b$	Ordinatenabschnitt in Regressionsrechnung bzw. Breite
$C$	Kapazität
$c_1$	Widerstand bei einem FSA von 1
$c_2$	Kehrwert von $c_1$
$E$	Oberflächenenergie
$G$	Leitwert
$g$	Erdbeschleunigung
$h$	Höhe
$j$	$\sqrt{-1}$
$l$	Länge
$m$	Steigung in Regressionsrechnung bzw. Masse
$R$	Widerstand
$R^2$	Bestimmtheitsmaß
$r$	Radius
$T$	Temperatur
$t$	Zeit
$V$	Volumen
$v$	Sedimentationsgeschwindigkeit
$x$	Abszisse in Regressionsrechnung, bzw. Variable
$X_C$	Reaktanz
$y$	Ordinate in Regressionsrechnung
$Z$	Impedanz

## Griechische Formelzeichen

$\eta$	Viskosität
$\theta$	Winkel
$\pi$	Kreiszahl
$\rho$	Dichte bzw. spezifischer Widerstand
$\sigma$	spezifische Oberflächenenergie, Oberflächenspannung
$\omega$	Kreisfrequenz



# 1 Einleitung

Das im Zentrum dieser Arbeit stehende Verfahren ist der funktionelle Tintenstrahldruck. Der wesentliche Unterschied zu den in Büro und Heim bekannten Tintenstrahldruckern ist das verdruckte Material. Während der Heimanwender Farbpigmente auf Papier o.ä. aufbringt, werden beim funktionellen Tintenstrahldruck Werkstoffe auf verschiedene Substrate aufgebracht. Diese Werkstoffe können dabei analog zum Druck auf Papier als einfache Markierung verwendet werden oder verschiedene elektrische Funktionen übernehmen. Um den Tintenstrahldruck besser in die Landschaft der generativen Verfahren einordnen zu können, erfolgt hier zunächst eine kurze Zusammenfassung zu verschiedenen Verfahren. Hintergrund ist, dass der Tintenstrahldruck durch seine Flexibilität dazu geeignet ist, eine Vielzahl verschiedener Materialien in einem Prozessschritt zu verarbeiten und dadurch auch ein breites Anwendungsfeld besitzt, das bei weitem nicht von allen anderen Verfahren gleichermaßen abgedeckt werden kann.

An die Beschreibung der generativen Verfahren schließt sich dann eine konkretere Formulierung der Zielsetzung dieser Arbeit an. Auch erfolgt dort eine Kurzvorstellung der einzelnen Kapitel der Arbeit.

## 1.1 Dreidimensionale Integration

Der Begriff Rapid Prototyping [1] steht im Allgemeinen für generative Fertigungsverfahren. Neben Prototypen können auch Werkzeuge (Rapid Tooling) oder Fertigteile (Rapid Manufacturing) hergestellt werden. Bei allen Prozessen handelt es sich in der Regel um schichtweise, dreidimensional aufbauende Prozesse, wobei auch vom 3D-Druck gesprochen werden kann. Das große Interesse an den verschiedenen Rapid Verfahren liegt darin begründet, dass hier, unabhängig vom verwendeten Werkstoff, ein enormes Potenzial zur Kosteneinsparung besteht. Einsparungen werden beispielsweise dadurch möglich, dass keine Gussformen benötigt werden [2]. So eignen sich die Rapid Verfahren auch für kleinere Stückzahlen, teilweise ermöglicht es überhaupt erst die Herstellung kleiner Stückzahlen.

Die Vorteile des Rapid Prototyping liegen vor allem bei der Erprobung von Kinematik, Zusammenbau und Passung von Prototypen. Weiterhin lassen sich mit direkt greifbaren Objekten besser Erkenntnisse über die Ergonomie von Produkten gewinnen. Mit den Prozessen des Rapid Prototyping ist es aber gleichermaßen möglich, fertige Bauteile oder Produkte mit speziellen Anforderungen herzustellen. Das virtuelle Prototyping ist dagegen weiter entfernt von der direkten Anwendung. Es erlaubt aber schnelle, iterative Designprozesse [3].

Vom Rapid Prototyping lässt sich das virtuelle Prototyping abgrenzen [4]. Beim virtuellen Prototyping, häufig auch als CAD (Computer Assisted Design) bezeichnet, werden

## 1 Einleitung

am Computer Modelle des Produktes erstellt. Mit diesen Modellen können dann Simulationen durchgeführt werden. In vielen Fällen verwenden Prozesse des Rapid Prototyping Bestandteile von virtuellen Prototypen, beispielsweise die elektronischen Vorlagen für 3D-Drucksachen. Diese Vorlagen beruhen meist auf dem STL<sup>1</sup>-Format, welches die Oberflächen von dreidimensionalen Objekten mit Hilfe von Dreiecksfacetten beschreibt. Anwendung finden die Rapid Verfahren bereits heute, beispielsweise bei der Herstellung von Knochenersatzteilen [5], wobei es auch hier verschiedene Wege von einer Computertomographie zum Produkt gibt [6]. Darüber hinaus haben die Verfahren auch Einzug in die Welt der Kunst und Mode erhalten [7].

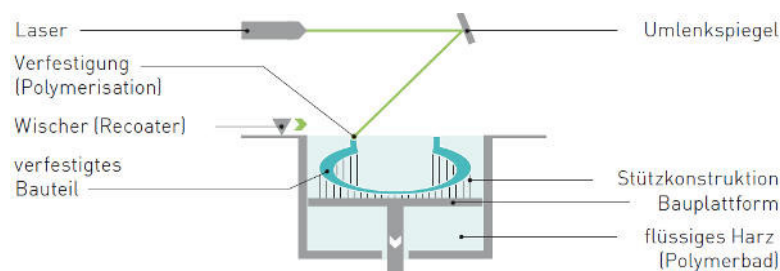
Im Folgenden werden die wichtigsten Rapid Verfahren kurz dargestellt.

### 1.1.1 Stereolithographie

Die Stereolithographie gehört mit seinem Aufkommen in den späten 1980er Jahren zu den ältesten Rapid Verfahren. Dennoch wird sie auch heute noch als mächtiges Verfahren angesehen und in biomedizinischen Anwendungen verwendet [8]. Stereolithographie umfasst alle Systeme, die auf der Photopolymerisation basieren. Eine schematische Darstellung findet sich in Abb. 1.1. Es erfolgt die Polymerisation des flüssigen Harzes durch den Einsatz eines Lasers.

Das Produkt wird auf einer Plattform aufgebaut, die sich in einem Bad aus photosensitivem Polymer (z. B. Epoxidharz, Acrylat oder Elastomer) befindet. Bei der selektiven Belichtung des Polymers mit Hilfe eines Lasers oder durch Masken und UV-Licht härtet es aus. Nach dem Belichten fährt die Plattform nach unten. Die nächste Schicht wird belichtet, nachdem der Wischer das flüssige Polymer gleichmäßig verteilt hat. Stützkonstruktionen helfen bei der Stabilisierung des Produktes während des Aufbauprozesses und können später entfernt werden. Ob ein Produkt im vorliegenden Design durch Stereolithographie herstellbar ist, lässt sich mathematisch untersuchen [9].

Je nach Belichtungsmethode und verwendetem Material ist eine weitere, nachträgliche Aushärtung des Produktes erforderlich. Obwohl die Stereolithographie zu den genauesten Rapid Verfahren gehört, kann eine Oberflächenbehandlung notwendig sein. Da hier Polymere verwendet werden, sind die Produkte nur eingeschränkt thermisch und mechanisch belastbar.



**Abbildung 1.1:** Schematische Darstellung zur Stereolithographie [10].

---

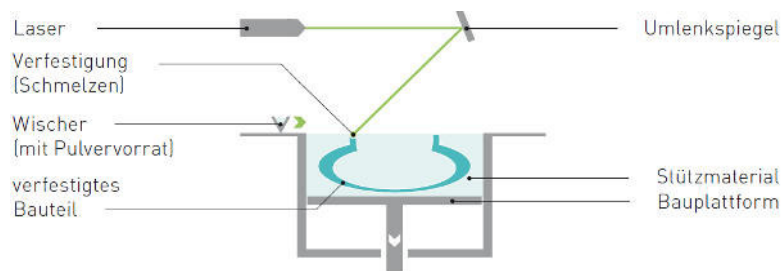
<sup>1</sup>Surface Tessellation Language

### 1.1.2 Selektives Lasersintern und selektives Laserschmelzen

Beim selektiven Lasersintern und beim selektiven Laserschmelzen liegt der Werkstoff in Pulverform statt in flüssiger Form vor (Abb. 1.2). Mit Hilfe eines Wischers wird das Pulver auf eine absenkbare Plattform aufgetragen. Ein Laser dient dann zum Sintern bzw. Verschmelzen der Pulverpartikel. Der Unterschied der beiden Prozesse liegt also darin, dass beim Laserschmelzen lokal vollständiges Aufschmelzen des Pulvers erreicht wird, während beim Lasersintern die Oberfläche nur partiell angeschmolzen wird.

Da das Produkt bei der Fertigung von Pulver umgeben ist, sind keine Stützkonstruktionen notwendig. Nach der Fertigung wird das nicht verwendete Pulver entfernt und kann in weiteren Prozessen verwendet werden. Die verwendbaren Werkstoffe sind nicht nur Kunststoffe (Polyamid, Polystyrol, Polycarbonat oder Polyetheretherketon) sondern auch Metalle (Aluminium, Stahl) und Keramiken.

Die Korngröße des Pulvers liegt zwischen 10 und 150  $\mu\text{m}$  und bestimmt die Rauheit der Produktoberfläche mit. Je nach Material kann es erforderlich sein, das Pulver vorzuwärmen, für eine gleichmäßige Abkühlung zu sorgen oder eine Schutzatmosphäre zu schaffen. Es ist möglich, Produkte mit einer höheren mechanischen Belastbarkeit umzusetzen als mit der Stereolithographie.



**Abbildung 1.2:** Schematische Darstellung zum selektiven Lasersintern und selektiven Laserschmelzen [10].

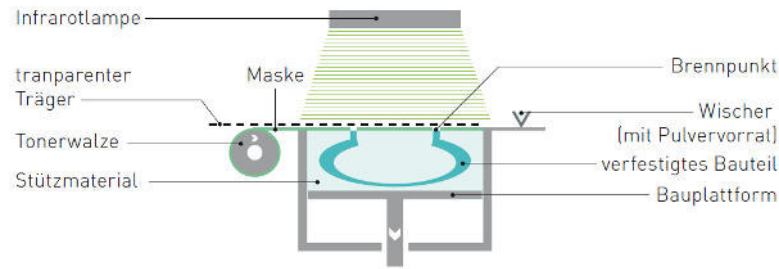
### 1.1.3 Selektives Maskensintern

Ähnlich wie beim Lasersintern wird auch beim selektiven Maskensintern ein pulverförmiges Material durch Licht (Infrarot) verbunden. Anstatt aber einen Laser gezielt über die Fläche zu führen, werden Masken verwendet. Die Masken werden mit Hilfe von lichtundurchlässigem Toner auf transparenter Trägerfolie erzeugt (Abb. 1.3). Für jede einzelne Schicht wird dabei eine eigene Maske notwendig.

### 1.1.4 Digital Light Processing

Mit dem Digital Light Processing wird ein Prozess bezeichnet, der gewissermaßen das selektive Maskensintern auf den Kopf stellt. Ein flüssiges Photopolymer wird in eine Wanne mit Glasboden gegeben (Abb. 1.4). UV-Licht wird gezielt durch die Glasplatte auf das

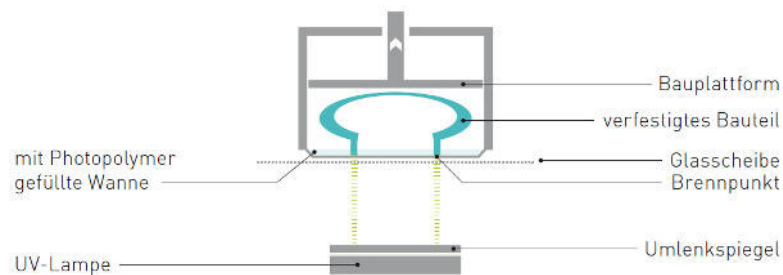
## 1 Einleitung



**Abbildung 1.3:** Schematische Darstellung zum selektiven Maskensintern [10] („transparenter“ [sic!]).

flüssige Photopolymer gelenkt. Die Bauplattform hebt sich dabei schrittweise immer weiter an, damit das Produkt mit Hilfe des nachfließenden Photopolymers gefertigt werden kann.

Zwar müssen Stützkonstruktionen aus dem Produktmaterial bestehen und müssen daher mechanisch entfernt werden, mit Digital Light Processing können aber gute Oberflächenqualitäten erreicht werden.



**Abbildung 1.4:** Schematische Darstellung zum Digital Light Processing [10].

### 1.1.5 Schmelzschiichtung

Schmelzschiichtung (Abb. 1.5) bezeichnet ein Extrusionsverfahren. Weitere Bezeichnungen sind Fused Depositing Modeling, Fused Layer Modeling und Fused Layer Manufacturing. Der plastifizierte Werkstoff wird dabei aus einer formgebenden Öffnung herausgepresst. Der schmelzfähige, drahtförmige Werkstoff wird über eine Spule zu einer beheizbaren Düse gefördert und dort geschmolzen. Das Nachführen des Drahtes presst diesen aus der Düse, wonach der Werkstoff wieder erstarrt.

Zu den häufig mit Schmelzschiichtung verarbeiteten Werkstoffen gehören Acrylnitril-Butadien-Styrol, Polycarbonate und Wachs. Je nach Form des Produktes können Stützkonstruktionen nötig sein. Diese können beispielsweise wasserlöslich sein und mit einer zweiten Düse aufgetragen werden. Alternativ werden auch Materialien mit geringen Schmelztemperaturen verwendet, die durch Wärmebehandlung entfernt werden können. Schmelzschiichtung weist eine begrenzte Oberflächenqualität auf.

Geräte für den Privatbereich sind bereits ab 500 Euro erhältlich [11] und werden häufig als 3D-Drucker bezeichnet. Sie werden beispielsweise im Modellbau, für professionelle Architekturmodelle [12] oder für die Fertigung von diversen Kleinteilen verwendet. Auch im industriellen Maßstab und in der Forschung wird die Schmelzschtichtung heute genutzt, beispielsweise für die Herstellung von individuellen Laborwerkzeugen in den Biowissenschaften [13].

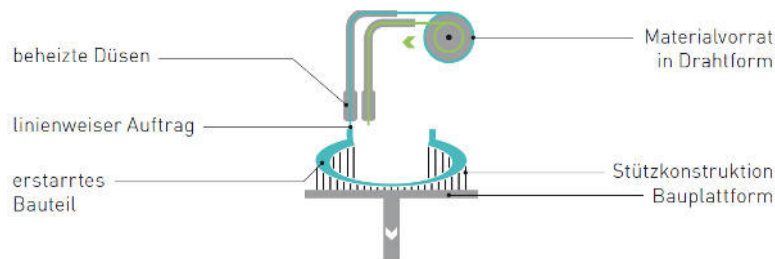


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung zur Schmelzschtichtung [10].

### 1.1.6 Laminated Object Modeling

Dreidimensionale Objekte werden beim Laminated Object Modeling durch die schichtweise Verklebung von Folien erzeugt. Verwendete Werkstoffe sind Papier, Kunststoff, Keramik und Aluminium. Der Klebstoff kann vor oder während des Prozesses auf die Folien aufgetragen werden. Die Formgebung erfolgt schließlich durch das Schneiden mit einem Laser (Abb. 1.6), Messer oder heißen Draht.

Stützkonstruktionen erübrigen sich beim Laminated Object Modeling, da die ausgeschnittenen Teile der Folien erst nach Abschluss des Prozesses entfernt werden.

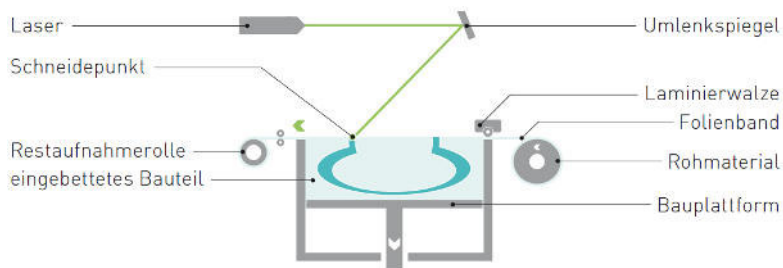


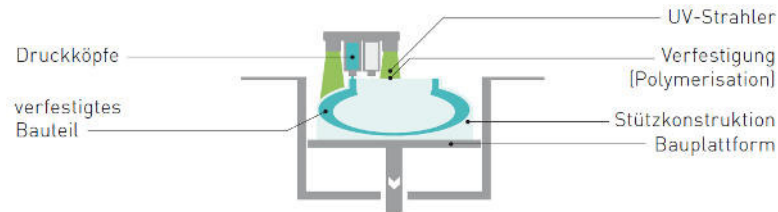
Abbildung 1.6: Schematische Darstellung zum Laminated Object Modeling mit Laser [10].

### 1.1.7 Multi-Jet Modeling

Das Funktionsprinzip des Multi-Jet Modelings ist mit dem Tintenstrahldruck verwandt. Es wird ein Druckkopf mit mehreren Düsen verwendet (Abb. 1.7), um den flüssigen Werkstoff aufzutragen. Beim Werkstoff handelt es sich meist um Photopolymere. Wie bei der

## 1 Einleitung

Stereolithographie wird der Werkstoff mit Hilfe von UV-Licht ausgehärtet. Für den Materialauftrag können Stützkonstruktionen, beispielsweise aus Wachs, notwendig sein. Produkte des Multi-Jet Modelings weisen eine gute Oberflächenqualität auf.



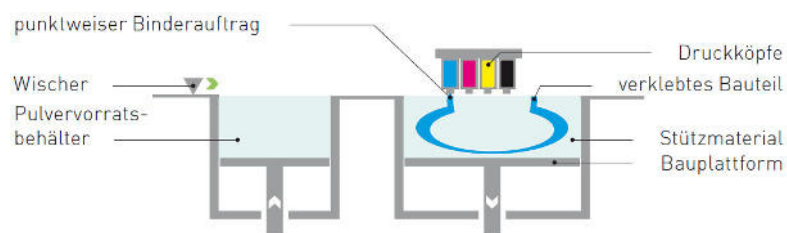
**Abbildung 1.7:** Schematische Darstellung zum Multi-Jet Modeling [10].

### 1.1.8 3D-Druck

Der 3D-Druck verwendet wie das selektive Lasersintern einen pulverförmigen Werkstoff. Der Werkstoff wird von einem Wischer gleichmäßig auf der Bauplattform verteilt (Abb. 1.8). Die Verbindung der Pulverpartikel untereinander wird durch den Aufdruck von flüssigem Bindemittel erzeugt. Gedruckt wird also nur das Bindemittel. Wieder ergibt sich der Vorteil, dass das nicht für das Produkt genutzte Pulver als Stützmaterial dient.

Der 3D-Druck kann vielfältig eingesetzt werden, da sich verschiedene Werkstoffe (Zellulose, Keramik, Kunststoff, Gips) verwenden lassen. Auch die Färbung des Produktes ist möglich. Dazu können Binder mit verschiedenen Farbstoffen versehen werden. Die Stabilität des Produktes ergibt sich aber erst durch thermische Nachbehandlung oder Infiltration der Produktporen durch Klebstoff, Wachs oder Harz.

Der 3D-Druck ist sogar geeignet, bewegliche Teile in einem Prozess herzustellen. Beispielsweise lässt sich eine verstellbare Rohrzanze oder ein funktionstüchtiges Kunststoff-fahrrad drucken. Beschränkt werden die möglichen Produkte dabei unter anderem durch die begrenzte Größe des verwendeten Druckers.



**Abbildung 1.8:** Schematische Darstellung zum 3D-Druck [10].

## 1.2 Elektrisch funktioneller Druck

Bei den Verfahren der dreidimensionalen Integration geht es vor allem um den Aufbau von mechanischen Strukturen. Die Zielsetzung des elektrisch funktionellen Drucks liegt dagegen beim Aufbau von elektrischen Schaltungen bzw. Bestandteilen von elektrischen Schaltungen. Damit ergibt sich ein leicht verschobenes, aber doch ebenso umfangreiches Anwendungsfeld wie für die dreidimensionale Integration. Das wohl am weitesten verbreitete Verfahren auf diesem Gebiet ist der Siebdruck. Als alternatives Verfahren hat sich in den letzten Jahren der funktionelle Tintenstrahldruck herausgestellt. Beide Verfahren werden im Folgenden genauer beschrieben.

### 1.2.1 Siebdruck

Seine Ursprünge hat der Siebdruck in der chinesischen Song Dynastie von 960 bis 1279 [14]. Verwendet wurde er dabei für den textilen und künstlerischen Druck. Im Textildruck ist der Siebdruck auch heute noch in Verwendung. Beim direkten Vergleich mit dem Tintenstrahldruck auf Textilien zeigt sich, dass beide Verfahren unterschiedliche Vorteile hinsichtlich der Stabilität der Druckerzeugnisse haben [15].

Bereits seit den 1940er Jahren wird der Siebdruck auch für den Druck elektronischer Schaltungen verwendet. Dazu wird das elektrisch funktionelle Material, vergleichbar zu den Farbpigmenten beim textilen und künstlerischen Druck, mit Hilfe eines Rakels durch eine Maske (das Sieb) auf das Substrat gepresst. Das Sieb kann beispielsweise aus einem Kreuzgitter dünner Fäden bestehen. Nicht zu bedruckende Stellen auf dem Substrat werden durch eine Schablone auf dem Fadengewebe vor Materialauftrag geschützt. Schichtdicke und Feinheit der gedruckten Struktur ergeben sich dabei aus der Fadendicke und der Gewebefeinheit, also der Anzahl der Fäden pro Zentimeter.

Die Prozesse im Bereich des Siebdrucks haben sich stark weiter entwickelt. So wurden mittels statistischer Methoden verschiedene Prozessparameter (darunter Druckgeschwindigkeit, Rakelhärte, Rakeldruck) betrachtet, um die Druckqualität auf keramischen Substraten zu erhöhen [16]. Auch heute wird der Siebdruck noch immer verwendet und weiter entwickelt, beispielsweise für die Steigerung der Effizienz und Verringerung der Produktionskosten von Solarzellen [17]. Schon seit einigen Jahren sieht sich der Siebdruck allerdings mit einer starken Konkurrenz konfrontiert, dem funktionellen Tintenstrahldruck. Deutlich wird dies auch an aktuellen Veröffentlichungen, welche die beiden Verfahren direkt gegenüber stellen, so beispielsweise für den Druck von RFID<sup>2</sup>-Antennen [18] und Solarzellen [19].

### 1.2.2 Tintenstrahldruck

Bei der Beschreibung des Siebdrucks wurde bereits das Potential des Tintenstrahldrucks über vergleichende Studien angedeutet. Er ist verwendbar bei vielen verschiedenen Anwendungen, unter anderem aufgrund seiner Flexibilität, was das zu verdruckende Material angeht. Es werden Partikel mit Größen von einigen Mikrometern bis zu nur wenigen

---

<sup>2</sup>engl. radio-frequency identification

## 1 Einleitung

Nanometern verdrückt [20], indem sie in passende Dispergiermedien eingebracht werden. Als Dickschichtelemente wurden bereits verschiedene passive elektronische Bauteile erfolgreich gedruckt. Dazu gehören Leiterbahnen, Widerstände [21], Kondensatoren [22] und Energiespeicher [23] sowie Spulen [24].

Eine detaillierte Beschreibung der Geschichte des Tintenstrahldrucks, von den Betrachtungen von Plateau und Rayleigh über den ersten Tintendrucker von Elmqvist bis hin zu den moderneren Drucksystemen, findet sich in [25]. Ähnliche Betrachtungen hinsichtlich Tinten für den Tintenstrahldruck finden sich in [26].

Ein jüngeres Beispiel für ein Anwendungsgebiet des Tintenstrahldrucks ist die Herstellung von piezoelektrischen Schichten. Da hierbei jedoch hohe Prozesstemperaturen verwendet werden, erfolgt die Darstellung dieser Thematik nur verkürzt am Ende der Arbeit (Kapitel 8).

Der Tintenstrahldruck piezoelektrischer Schichten ist weiterhin Gegenstand aktueller Forschungsarbeiten, u.a. zur Detektion von feinsten Schäden an Faserverbundwerkstoffen (Structural Health Monitoring). Diese erfolgt heute noch mit Hilfe von Simulationen der Ausbreitung elastischer Wellen mittels Spektraler Finite Elemente Methode [27]. Dabei stellt sich die Herausforderung, auch piezoelektrische Schichten mit nur geringen Prozesstemperaturen zu erzeugen. Damit wird noch einmal die Vielfältigkeit und Wichtigkeit des Tintenstrahldrucks funktioneller Materialien deutlich.

### 1.3 Zielsetzung der Arbeit

Die vielen verschiedenen Rapid Verfahren sowie der funktionelle Tintenstrahldruck bieten im Trend zur Individualisierung viele neue Möglichkeiten. Sie bieten sich nicht nur für mechanische, sondern auch für elektronische Produkte und es ergibt sich die Möglichkeit zur individuellen und effizienten Problemlösung.

Die Forschung im Rahmen dieser Arbeit dient dazu, den funktionellen Tintenstrahldruck für weitere Anwendungsfelder zu erschließen. Der wesentliche Gedanke dabei ist es, die für den Prozess erforderlichen Temperaturen zu senken. Die höchsten Temperaturen treten beim Sintern der gedruckten Strukturen auf. Dieser Schritt sorgt für eine Verbindung der gedruckten Partikel untereinander, wodurch sowohl mechanische als auch elektrische Eigenschaften der gedruckten Strukturen positiv beeinflusst bzw. erst hergestellt werden. Allerdings wird durch die heute verwendeten, hohen Temperaturen von weit über 600 °C die Vielfalt an möglichen Substraten eingeschränkt. Auch weitere funktionelle Elemente auf dem Substrat können durch diese hohen Temperaturen beschädigt werden. Die Gestaltung des Prozessablaufes zum fertigen Bauteil ist ebenfalls eingeschränkt, solange hohe Temperaturen benötigt werden. Das Ziel dieser Arbeit lautet also, den Weg für die Herstellung niedrigsinternder Strukturen zu bereiten. Es werden dafür nicht nur Nanopartikel verwendet, sondern auch Polymere als Tintenbestandteil genutzt. Zudem werden Verfahren entwickelt, um den Erfolg der getroffenen Maßnahmen quantifizieren zu können.

Für ein Verständnis des Druckvorgangs selbst wird zunächst das verwendete Drucksystem eingehend beschrieben (Kapitel 2).

Danach werden theoretische Grundlagen des funktionellen Tintenstrahldrucks betrachtet (Kapitel 3). Dabei werden außerdem die verwendeten Messverfahren beschrieben. Dazu zählen auch selbst entwickelte Verfahren zur Bestimmung der Sedimentation und der Substrathaftung. Die Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Sedimentationsanalyse liefert die Möglichkeit zur nicht-destruktiven Untersuchung opaquer Tinten. Darüber hinaus ist die präsentierte Methode mit wenig Aufwand verbunden. Ein Verfahren zur Bestimmung der Haftung gedruckter Strukturen ist notwendig, um deren mechanische Stabilität zu bestimmen.

Es folgt die Beschreibung der Tintenherstellung (Kapitel 4). Dabei wird insbesondere auch auf die stabilisierende Wirkung von Additiven hinsichtlich der Sedimentation eingegangen.

In Kapitel 5 wird der Druck vertikaler Leiterbahnen in Siliziumsubstraten (Through Silicon Vias) beschrieben. Sie dienen zur Reduktion der Bauteilgröße. Dabei werden niedrige Sintertemperaturen verwendet, um diese Leiterbahnen auch in späteren Prozessschritten bei der Herstellung komplexer elektronischer Bauteile verwenden zu können.

Kapitel 6 behandelt die Verwendung von Polymeren für die Einbettung elektronischer Bauteile. Zunächst werden die Polymergruppen nach ihrem mechanisch-thermischem Verhalten unterschieden, um für den Druck geeignete Polymere auswählen zu können. Das Hauptaugenmerk liegt hier auf Polymeren mit einer ausgeprägten Temperaturstabilität, da sie gemeinsam mit dem weniger empfindlichen elektrisch funktionellen Material verarbeitet werden müssen. Es folgen Druckversuche und deren Bewertung hinsichtlich der Einbettung.

Eine Möglichkeit zur Verringerung der notwendigen Sintertemperatur stellt die Hinzugabe eines Klebstoffes zum elektrisch funktionellen Material dar. In Kapitel 7 geht es um Silbertinten mit Polymeren als Haftvermittler. Dabei wird vor allem betrachtet, welchen Einfluss die Zugabe der Polymere auf die elektrischen Eigenschaften haben. Die mechanische Stabilität wird mit dem neu entwickelten Verfahren zur Substrathaftung analysiert. Diese Arbeit wurde in Teilen gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), in einem Projekt zum „Aufbau organisch-anorganischer Komposite-Dickschichtkondensatoren mittels Inkjet-Druck“ (KR1851/5-1).



## 2 Experimenteller Tintenstrahldruck

Dieses Kapitel vertieft die Betrachtungen zum funktionellen Tintenstrahldruck aus der Einleitung (Abschnitt 1.2). Dazu wird zunächst das verwendete Drucksystem detailliert beschrieben. Dadurch wird deutlich, welche Möglichkeiten und Grenzen sich beim Druck ergeben können. Darüber hinaus werden die Optimierungen am Drucksystem vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden. Das Kapitel schließt ab mit einer Erläuterung der Tropfenemission aus der Düse des Druckers.

### 2.1 Drucksystem

Der in dieser Arbeit verwendete Drucker basiert auf einem Einzeldüsen-System der microdrop Technologies GmbH, Norderstedt. Die verwendeten Düsen (MD-K-140) haben eine Öffnungsdurchmesser von 70 bis 100  $\mu\text{m}$ . Durch die Verwendung von Einzeldüsen dauert der Druckprozess lange im Vergleich zu einem Mehrdüsendruckkopf wie dem Xaar HSS 1001 mit 1000 Düsen (Xaar plc., Cambridge, England). Als wesentlicher Vorteil durch die Verwendung von nur einer Düse ergibt sich eine gute Kontrolle über den gesamten Druckprozess. Insbesondere ist eine leichtere Kontrolle der Reproduzierbarkeit der Tropfenbildung möglich.

Der Drucker besteht aus den drei Hauptkomponenten Steuerelektronik, Planarmotor und Druckersteuerung. Die Steuerelektronik wird, wie auch der Druckkopf, von der microdrop Technologies GmbH bezogen. In der zugehörigen Software lassen sich die auf den Druckkopf bezogenen Parameter (Piezofrequenz, Piezospaltung, Pulsdauer, Unterdruck und Düsenspannung) einstellen. Erst die Wahl geeigneter Druckparameter erlaubt das Verdrucken der jeweiligen Tinte. Auch die Unterdruckeinheit, mit welcher der Druckkopf mit Tinte befüllt und diese schließlich davon abgehalten wird, gravitationsbedingt unkontrolliert aus der Düse zu tropfen, wird über die Steuerelektronik bedient.

Der Planarmotor (HIWIN GmbH, Offenburg) zur Bewegung des Substrats unter der Düse stellt die zweite Komponente des Drucksystems dar. Der Planarmotor kann mit einer Schrittweite von 1  $\mu\text{m}$  in x- und y-Richtung verfahren werden. Zusätzlich ermöglicht eine Mikrometerschraube am beheizbaren Probentisch die manuelle Rotation der Substrathalterung.

Oberhalb des Planarmotors ist der Druckkopf, entlang eines horizontalen Balkens verschiebbar, angebracht. Durch diese Konstruktion kann der Druckkopf an die zwei in diesem Drucksystem vorhandenen Betriebspositionen verfahren werden. Zum einen kann die Druckposition über dem Substrat eingenommen werden, wobei eine koaxial zum Druckkopf auf das Substrat gerichtete Kamera vorhanden ist, mit der das Substrat betrachtet werden kann. Die zweite Position liegt in einer Tropfenbeobachtungsstation. In der

## 2 Experimenteller Tintenstrahldruck

Druckposition verbleibt der Druckkopf während des Druckens starr, während das Substrat darunter mit Hilfe des Planarmotors bewegt wird. Die Tropfenbeobachtungsstation besteht aus einer Kamera und einer Leuchtdiode zur Beobachtung von Düse und emittierten Tropfen. Für die Tropfenbeobachtung wird der Stroboskopeffekt genutzt. Zu einer festen Zeit nach Anlegen der Piezospannung an die Düse, leuchtet die Diode kurzzeitig auf. Es entsteht dadurch ein stehendes Bild aus einer Vielzahl Tropfen. Daraus lässt sich ermitteln, ob die verwendete Tinte mit den gewählten Druckparametern druckbar ist. Außerdem kann die Reproduzierbarkeit der Tropfenbildung abgeschätzt werden. Je stabiler das Bild des Tropfens erscheint, desto reproduzierbarer erfolgt die Tropfenbildung. Abweichungen können beispielsweise auf eine beginnende Verstopfung des Druckkopfes hinweisen.

Mit einem LabView-Programm, der dritten Komponente des Druckers, werden Druckkopf und Planarmotor in aufeinander abgestimmter Weise angesteuert. Einige Funktionen für den Druck sind zu Projektbeginn bereits vorhanden. Zunächst einmal kann der Planarmotor entlang beider Achsen um frei wählbare Strecken verfahren werden. So kann das Substrat unter den Druckkopf geführt werden. Es können dann monochrome Bitmap-Dateien geladen und gedruckt werden. Dazu erhält der Planarmotor den Befehl vom Startpunkt einer Zeile zu ihrem Endpunkt zu fahren, wobei der Fahrweg von der Breite der Bitmap-Datei in Pixeln und der gewählten Auflösung abhängt. In Abhängigkeit von der Pixelfarbe (schwarz oder weiß) werden auf diesem Weg in über die Auflösung definierten Abständen Tropfen abgesetzt, indem Piezospannungen am Druckkopf angelegt werden. Dabei wird auf die in der Steuerelektronik gewählten Druckparameter zurück gegriffen. Im Anschluss wird dann die nächste Zeile gedruckt.

Um vor dem Druck bestimmen zu können, ob die Tropfen auf die jeweils anvisierten Bereiche abgesetzt werden, wird eine auf das Substrat gerichtete Kamera verwendet. Mehrere Testtropfen werden abgesetzt und der Versatz zwischen Kamerablickpunkt und Tropfenauftrittspunkt bestimmt. Im Verlauf dieser Arbeit werden die fallenden Tropfen weiterhin als Tropfen bezeichnet. Die sich auf dem Substrat ausbildende Struktur aus einem oder mehreren Tropfen auf der gleichen Stelle, wird als Spot bezeichnet. Mit der Substratkamera werden also gedruckte Strukturen, darunter auch Spots, betrachtet. Die Kamera der Tropfenbeobachtungsstation dient zur Beobachtung von der Bildung und des Falls von Tropfen an der Düse des Druckkopfes.

Die oben erläuterten Funktionen des Drucksystems stellen eine gute Grundlage für erweiterte Funktionen dar, sind jedoch für viele Anwendungszwecke unzureichend. Im nächsten Abschnitt werden daher die implementierten Optimierungen des LabView-Programms beschrieben.

### 2.2 Optimierungen des Drucksystems

In seinem beschriebenen Zustand ist das Drucksystem noch nicht für alle in dieser Arbeit beschriebenen Versuche geeignet. Es werden daher einige Optimierungen vorgenommen. Sie beziehen sich weitestgehend auf Erweiterungen des LabView-Programms zur Lösung von während der Arbeit aufgetretenen Problemen mit dem bestehenden Sys-

tem. Zum einen erleichtern die Optimierungen die Arbeit, beispielsweise indem bisher manuell durchzuführende Arbeitsschritte automatisiert werden. Zum anderen erlauben verschiedene Erweiterungen die bessere Kontrolle des Druckprozesses. Bei spezifischen Problemlösungen erfolgt jeweils ein Verweis auf das Kapitel, in welchem die Optimierung verwendet wird.

In Kapitel 5 wird der Druck von Through Silicon Vias, also das Befüllen von sehr kleinen Löchern mit Tinte, beschrieben. Dies erfolgt durch den wiederholten Druck eines einzelnen Layouts auf genau dieselbe Stelle. Die erste Optimierung besteht daher darin, die Vorgabe der Anzahl der zu druckenden Schichten im LabView-Programm zu ermöglichen.

Bei verschiedenen Anwendungen kann es erforderlich sein, nach dem Druck einer einzelnen Schicht zu warten, bevor die nächste folgt. Insbesondere bei schnell gedruckten Strukturen oder bei großflächig aufgetragener Tinte würde sonst auf eine noch nasse Tintenschicht gedruckt werden. Dadurch ergeben sich in aller Regel inhomogene bzw. unplanbar zerfließende Strukturen. Mit der Implementierung einer einstellbaren Wartezeit wird dies verhindert.

Mit der Wartezeit bis zum Druckbeginn der nachfolgenden Schicht geht aber wiederum ein weiteres Problem einher. Die Düse würde hier direkt über dem beheizten Substrat verbleiben und würde dadurch anfällig für Eintrocknung und Verstopfung, insbesondere bei längeren Wartezeiten. Es wird daher automatisch eine Warteposition angefahren. In dieser Warteposition können dann kontinuierlich Tropfen abgesetzt werden. Dabei wirken zwei Mechanismen der Düsenverstopfung entgegen. Das stetige Nachfließen von Tinte spült den Druckkopf frei. Außerdem bildet sich auf dem beheizten Probenstück eine Tintenpfütze, die eine leichte Abschirmung gegen die Wärme des Probenstückes darstellt. Von dieser Pfütze aus verdunstet das Lösungsmittel und umgibt die Düse. Durch den erhöhten Partialdruck des verdunsteten Lösungsmittels in der Düsenumgebung wird die Verdunstung an der Düsenöffnung selbst weiter verringert.

Die Warteposition kann frei gewählt werden. Beim Viadruck in Kapitel 5 kann die Position gerade so gewählt werden, dass einige Vialöcher von der Substratkamera erfasst werden können. Durch die automatisierte Aufnahme und Sicherung von einzelnen Bildern nach dem Anfahren der Warteposition kann eine gute (nachträgliche) Kontrolle des Druckprozesses sichergestellt werden, ohne dass der Prozess permanent überwacht werden muss. Unter anderem kann damit auch bei längeren Druckprozessen mit vielen Schichten unproblematisch die Zielgenauigkeit des Drucks evaluiert werden.

Eine weitere Erleichterung der Arbeit stellt die Implementierung einer Längenmessung mit Hilfe der Substratkamera dar. Dadurch müssen bedruckte Proben nicht mehr vom Drucker entfernt und unter einem Mikroskop betrachtet werden, um z. B. Spotradien zu bestimmen. Die Implementierung in LabView erfolgt über die Vermessung eines Kalibriermaßstabes mit der Substratkamera, gefolgt von der Umrechnung der Bildpixelgröße in Mikrometer. Die Verwendung zweier Positionsmarken mit Fadenkreuzen im Livebild der Kamera erlaubt die direkte und schnelle Vermessung von Strukturen auf der Substratoberfläche. Die Fadenkreuze erleichtern darüber hinaus die Positionierung und exakte Rotation von Substraten.

Nicht für jede zu druckende Struktur bzw. jede Kombination aus Tinte und Substrat

## 2 Experimenteller Tintenstrahldruck

ist das Absetzen der Tropfen in einem festen Punktraster während der Durchfahrt des Planarmotors gleichermaßen geeignet. Es erfolgt daher die Implementierung von zwei alternativen Prozessabläufen. Beim versetzten Druck wird die Schrittweite des Druckrasters doppelt so groß gewählt, wie es aufgrund der Größe des Spotradius eigentlich nötig wäre. Jede zweite Schicht wird dann um eine halbe Schrittweite des Druckrasters in x- und in y-Richtung verschoben gedruckt. Damit kann bei hohen Kontaktwinkeln der Tinte auf dem Substrat vermieden werden, dass die Tropfen zusammen laufen und sich so grobe Linienstrukturen anstelle von Flächen ausbilden. Dieses Verfahren wird verwendet beim Druck von piezoelektrischen Schichten (Abschnitt 1.2).

Der zweite alternative Prozessablauf wird beim Druck der bereits oben erwähnten Trough Silicon Vias (Kapitel 5) verwendet. Der Durchmesser der abgesetzten Tropfen ist dabei beinahe genau so groß wie die bedruckten Löcher selbst. Daher ist eine sehr große Genauigkeit beim Absetzen der Tropfen erforderlich. Mit der Durchfahrt des Substrates unter der Düse des Druckers lässt sich dies nicht erreichen. Anstatt also zeilenweise das Substrat abzufahren und während der Bewegung Tropfen abzusetzen, wird jeder zu druckende Pixel einzeln angefahren. Erst, wenn der Planarmotor die jeweilige Position erreicht hat, wird die eingestellte Anzahl an Tropfen an dieser Stelle abgesetzt. Im Anschluß wird der nächste Punkt angefahren. Auf diese Weise wird also immer an der gleichen Position gedruckt und gleichzeitig die Möglichkeit geschaffen, beim Druck einer Schicht mehrere Tropfen an der gleichen Position abzusetzen. Letzteres ist mit dem Standarddruckprozess nicht möglich.

### 2.3 Tropfenemission

Das wesentliche Vorgehen beim Drucken wurde durch die Beschreibung des Drucksystems bereits dargelegt. Es wird eine monochrome Grafik geladen und ein Rasterabstand ausgewählt, um festzulegen, an welchen Positionen auf dem Substrat Tropfen abgesetzt werden sollen. Dafür muss aber zunächst eine stabile Tropfenbildung erreicht werden. Zur Kontrolle der Tropfenbildung wird die oben erwähnte Tropfenbeobachtungsstation verwendet.

Die Erprobung neu entwickelter Tinten erfolgt in der Regel erst im Anschluss an eine Viskositätsmessung (siehe Unterabschnitt 3.4.1). Die Viskosität wird weitestgehend durch das verwendete Dispergiermedium und den Feststoffanteil in der Tinte bestimmt. Sie sollte dem jeweiligen Druckprozess angemessen gewählt werden. Bei den verwendeten Düsen (MD-K-140) bedeutet das erfahrungsgemäß eine Viskosität von 10 bis 40 mPas bei einer Scherrate von  $1000 \text{ s}^{-1}$ . Neben der Düsentemperatur müssen auch die Piezofrequenz und -spannung sowie die Pulsdauer und der Unterdruck geeignet ausgewählt werden. Geeignete Druckparameter sind dadurch gekennzeichnet, dass sie langhaltende Druckprozesse ohne Variation der Tropfenbildung ermöglichen. Außerdem machen sie gezielte Unterbrechung und Wiederaufnahme des Druckprozesses möglich. Ein Negativbeispiel wäre ein nur etwas zu geringer Unterdruck. Es kann sich dadurch mit der Zeit ein hängender Tropfen an der Düse bilden, der das Ablösen von Tropfen verhindert. Da der hängende Tropfen erst nach und nach entsteht, würde möglicherweise ein scheinbar

laufender Druckprozess unterbrochen.

Welche Druckparameter für eine bestimmte Tinte geeignet sind, lässt sich durch einen iterativen Prozess ermitteln. Nur wenn sich mit den gleichen Parametern ein identisches Tropfenbild ergibt, kann von reproduzierbaren Druckergebnissen ausgegangen werden.

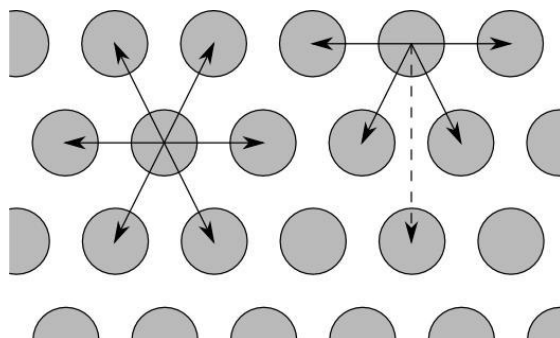


# 3 Theoretische Grundlagen und Messprinzipien

Neben dem Wissen über die Hardware des Drucksystems sind für das Verständnis der dargestellten Arbeiten auch theoretische Grundlagen wichtig. Den Anfang macht eine Betrachtung der Oberflächenspannung, welche maßgeblich das Verhalten der gedruckten Flüssigkeit auf dem Substrat beeinflusst. Anschließend werden die Haftung gedruckter Strukturen auf dem Substrat und die Sedimentation des funktionellen Materials in den Tinten betrachtet. Dazu erfolgt jeweils eine Darstellung etablierter Methoden, bevor im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Werkzeuge dargestellt werden. Abschließend erfolgen kurze Beschreibungen der wichtigsten verwendeten Geräte.

## 3.1 Oberflächenspannung

Physische Körper bzw. die sie zusammensetzenden Moleküle werden durch die Oberflächenspannung zusammen gehalten. Die Oberflächenspannung entsteht dadurch, dass auf Moleküle im inneren eines Körpers andere Kräfte wirken, als auf die Moleküle an seiner Grenzfläche (siehe Abb. 3.1). Es ergibt sich für die an der Grenzfläche liegenden Moleküle eine nach innen gerichtete resultierende Kraft, da diese Komponente nicht durch weitere Moleküle kompensiert wird. Zu den innerstofflichen Anziehungskräften, die zusammen die Kohäsion verursachen, zählt beispielsweise die Van-der-Waals-Kraft. Anziehende Kräfte zwischen zwei Stoffen, also an Grenzflächen, nennt man Adhäsionskräfte.



**Abbildung 3.1:** Skizze zur Entstehung der Oberflächenspannung. Auf ein Partikel an einer Grenzfläche (oben) wirken andere Kräfte als auf Partikel im Inneren. Es ergibt sich eine nach innen gerichtete Kraft (gestrichelte Linie).

### 3 Theoretische Grundlagen und Messprinzipien

Größere Oberflächen sind energetisch ungünstiger als kleinere Oberflächen, d.h. es muss Energie aufgewendet werden, wenn Oberflächen vergrößert werden. Umgekehrt wird Energie frei, wenn Oberflächen verkleinert werden. Dies liegt darin begründet, dass gegen die Kohäsionskräfte (auf die Fläche bezogen auch Kohäsionsdruck) Arbeit verrichtet werden muss, um Oberflächen zu schaffen. Die Oberflächenenergie  $E$  eines Körpers ändert sich proportional zur Größe seiner Oberfläche  $A$  [28]. Es gilt

$$E = \sigma A. \quad (3.1)$$

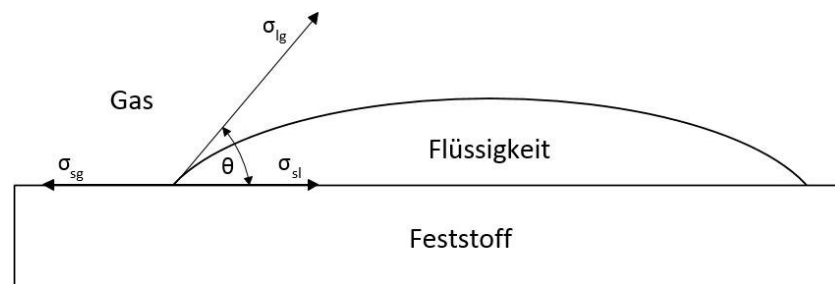
Die spezifische Oberflächenenergie bzw. Oberflächenspannung  $\sigma$  hängt davon ab, zwischen welchen Stoffen die Oberfläche besteht. Sie ist also eine Materialeigenschaft.

#### 3.1.1 Kontaktwinkel

Die Oberflächenspannung hat eine direkte Auswirkung auf den Kontaktwinkel  $\theta$ , den eine Flüssigkeit auf einem Feststoff ausbildet (Abb. 3.2). Der hier betrachtete Kontaktwinkel ist der Young-Kontaktwinkel am Dreiphasenpunkt von Flüssigkeit, Festkörper und Gas. Er entsteht durch das Zusammenwirken der Grenzflächenspannungen zwischen Festkörper und Flüssigkeit  $\sigma_{sl}$ , zwischen Festkörper und Gasphase  $\sigma_{sg}$  sowie zwischen Flüssigkeit und Gasphase  $\sigma_{lg}$ <sup>1</sup>. Gemäß der Young-Gleichung gilt

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{sg} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lg}}. \quad (3.2)$$

Chemische oder topografische Inhomogenitäten wirken der Ausbildung dieses Gleichgewichtskontaktwinkels entgegen [29]. Während chemische Unreinheiten im wesentlichen Bedeuten, dass eine Grenzfläche zu einem anderen Stoff ausgebildet wird, bedeuten topografische Inhomogenitäten eine „Verkipfung“ der Oberfläche gegenüber der makroskopischen Ebene.



**Abbildung 3.2:** Skizze zum Kontaktwinkel eines Flüssigkeitstropfens auf einem Feststoff.

<sup>1</sup>Die Indizes stehen in diesem Zusammenhang für s - solid, l - liquid und g - gaseous. Häufig wird das g für die Gasphase weggelassen, wobei sich dann streng genommen implizit auf eine Oberfläche zum Vakuum bezogen wird. In der Literatur wird für Grenzflächen außerdem häufig  $\gamma$  an Stelle des  $\sigma$  Oberflächen verwendet.

Je nachdem, welcher Kontaktwinkel sich ausbildet, spricht man von unterschiedlichen Benetzbarkeiten der jeweiligen Oberfläche durch die betrachtete Flüssigkeit. Einige der möglichen Zustände sind in Abb. 3.3 dargestellt. Sie reichen von der vollständigen Benetzbarkeit (Abb. 3.3a) bis zur vollständigen Unbenetzbarkeit (Abb. 3.3d).

Für den Tintenstrahldruck ist der Kontaktwinkel, den die Tinte auf dem bedruckten Substrat ausbildet, von besonderer Bedeutung. Er hat einen maßgeblichen Einfluss auf die minimale Linienbreite bzw. Spotgröße, die sich mit einem Tintentropfen festen Volumens umsetzen lässt. Die vollständige Benetzung sorgt für sehr breite Strukturen, da abgesetzte Tropfen verlaufen. Größere Kontaktwinkel dagegen sorgen theoretisch für immer dünnere Linienbreiten, da die Auflagefläche des Tropfens auf dem Substrat immer kleiner wird. Dies gilt jedoch nur in gewissen Grenzen. Ist der Kontaktwinkel zu groß, so ist es energetisch günstiger, wenn sich mehrere, nacheinander abgesetzte Tropfen zu einem größeren verbinden. Dadurch ergibt sich eine perlenschnurartige Struktur [30]. Durchgehende Linien oder Flächen sind unter solchen Bedingungen nicht (bzw. nur mit spezielleren Methoden wie dem versetzten Druck, siehe Abschnitt 2.2) zu drucken.

#### 3.1.2 Grenzflächenspannung

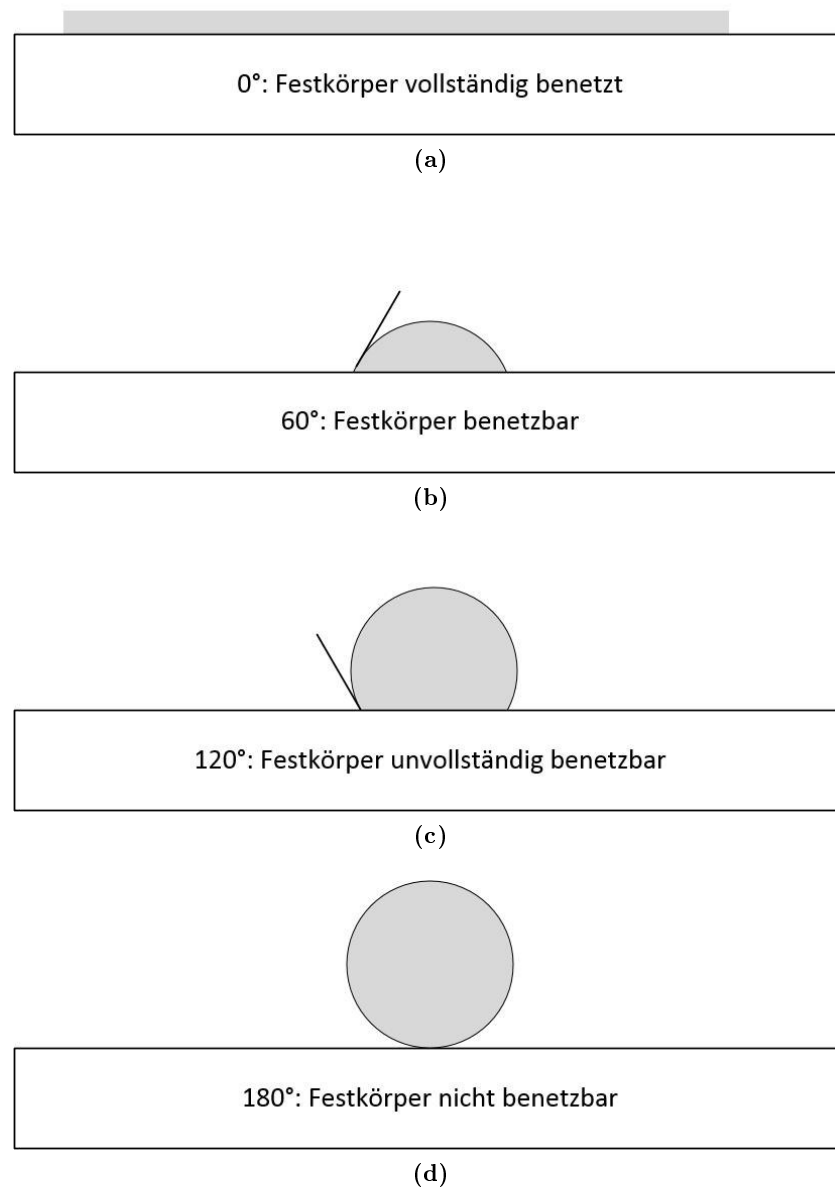
Um den Kontaktwinkel nach Gl. 3.2 zu berechnen, müssen die darin angegebenen Grenzflächenspannungen bekannt sein. Diese lassen sich jedoch nicht direkt messen, sondern nur indirekt ableiten. Grundlegend für die nachfolgenden Betrachtungen nach [31] ist, dass sich die Oberflächenspannung eines Stoffes nach Fowkes aus einem polaren und einem dispersiven Anteil zusammensetzt [32]. Die chemischen Eigenschaften eines Stoffes beeinflussen dessen Elektronegativität, woraus der polare Anteil  $\sigma^P$  resultiert. Die Wechselwirkungen zwischen den Atomen selbst ergeben den dispersiven Anteil  $\sigma^D$ . Daher kann es Stoffe ohne polaren Anteil (keine Elektronegativität) geben, nicht aber ohne dispersiven Anteil. Die Anteile der Oberflächenspannung wirken jeweils nur mit ihrem entsprechenden Gegenüber des zweiten Stoffes (d.h. nur dispersiver Anteil mit dispersivem Anteil, polarer Anteil mit polarem Anteil). Damit lässt sich die Oberflächenspannung additiv ausdrücken durch

$$\sigma = \sigma^D + \sigma^P. \quad (3.3)$$

Die Grenzflächenspannung zwischen zwei Stoffen 1 und 2 lautet dann nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble [33, 34, 35]

$$\sigma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - 2 \left( \sqrt{\sigma_1^D \cdot \sigma_2^D} + \sqrt{\sigma_1^P \cdot \sigma_2^P} \right). \quad (3.4)$$

Die Wurzelterme in Gl. 3.4 basieren jeweils auf dem geometrischen Mittel der polaren und dispersiven Anteile der beiden Stoffe. Es gibt noch eine Vielzahl weiterer verwendbarer Modelle. Einige unterscheiden beispielsweise zusätzlich noch einen Anteil durch Wasserstoffbrückenbindungen (Extended Fowkes), während auch die Zerlegung des polaren Anteils in Säure- und Baseanteil möglich ist [36, 37, 38].



**Abbildung 3.3:** Theoretische Tropfenkonturen bei unterschiedlichen Kontaktwinkeln.

Die Bestimmung der jeweiligen Beiträge zur Oberflächenspannung von polaren und dispersiven Anteilen einer Flüssigkeit rückt mit Gl. 3.4 näher. Diese wird in Gl. 3.2 eingesetzt, wodurch sich durch Umformen von

$$\cos \theta = \frac{\sigma_s - \left( \sigma_s + \sigma_1 - 2 \left( \sqrt{\sigma_s^D \cdot \sigma_1^D} + \sqrt{\sigma_s^P \cdot \sigma_1^P} \right) \right)}{\sigma_1} \quad (3.5)$$

eine Gleichung für den dispersiven Anteil der Flüssigkeit

$$\sqrt{\sigma_1^D} = \frac{(1 + \cos \theta) \cdot \sigma_1}{2 \cdot \sqrt{\sigma_s^D}} - \sqrt{\frac{\sigma_s^P}{\sigma_s^D}} \cdot \sqrt{\sigma_1^P} \quad (3.6)$$

ergibt. In Gl. 3.6 gibt es zunächst noch zu viele Unbekannte, namentlich die Anteile der Oberflächenspannung des Festkörpers ( $\sigma_s^D$  und  $\sigma_s^P$ ), den polaren Anteil der Oberflächenspannung der Flüssigkeit  $\sigma_1^P$  und den Kontaktwinkel  $\theta$ . Misst man nun aber den Kontaktwinkel der Flüssigkeit auf einem Substrat mit einem verschwindenden polaren Anteil (z.B. Teflon mit  $\sigma_s^P = 0$  mN/m,  $\sigma_s^D = 20$  mN/m), ergibt sich bei bekanntem  $\sigma_1$  direkt der disperse Anteil. Der polare Anteil folgt dann aus Gl. 3.2.

Für die Bestimmung der polaren und dispersiven Anteile der Oberflächenspannung von Feststoffen wird eine lineare Regression durchgeführt. Dazu wird zunächst mit den gleichen Einsetzungen wie für Gl. 3.6 eine geeignete Form gewählt. Nach

$$\frac{(1 + \cos \theta) \cdot \sigma_1}{2 \cdot \sqrt{\sigma_1^D}} = \sqrt{\sigma_s^P} \cdot \sqrt{\frac{\sigma_1^P}{\sigma_1^D}} + \sqrt{\sigma_s^D} \quad (3.7)$$

gelten für die Regression nach  $y = m \cdot x + b$  die Entsprechungen

$$y = \frac{(1 + \cos \theta) \cdot \sigma_1}{2 \cdot \sqrt{\sigma_1^D}}, \quad (3.8)$$

$$m = \sqrt{\sigma_s^P}, \quad (3.9)$$

$$x = \sqrt{\frac{\sigma_1^P}{\sigma_1^D}}, \quad (3.10)$$

$$b = \sqrt{\sigma_s^D}. \quad (3.11)$$

Es können nun zwei oder mehr Flüssigkeiten mit bekannten polaren und dispersiven Anteilen der Oberflächenspannungen in Kontaktwinkelmessungen verwendet werden, um die Oberflächenspannungen des Festkörpers zu bestimmen. Ist der Festkörper hinsichtlich seiner Oberflächenspannung charakterisiert, so kann der sog. Wetting Envelope, also die Benetzungskurve<sup>2</sup> angegeben werden. Er dient dazu, aus den Oberflächenspannungen von Festkörper und Flüssigkeit den Kontaktwinkel vorherzusagen. Bezogen auf die

<sup>2</sup>Weitere Synonyme für den Wetting Envelope sind Benetzungsbereich und Benetzbarkeitsbereich.

### 3 Theoretische Grundlagen und Messprinzipien

Anwendung im Tintenstrahldruck heißt das, dass bei der Auswahl eines Dispersionsmediums lediglich die Oberflächenspannungen durch den Hersteller angegeben bzw. aus der Literatur beschafft werden müssen. Allein dadurch können dann Aussagen darüber getroffen werden, ob das mögliche Dispersionsmedium (bei geeigneter Viskosität) für den Druck von Mikrostrukturen geeignet ist, ohne dass weitere Kontaktwinkelmessungen nötig wären.

Die Benetzungskurve ergibt sich aus dem Einsetzen von Gl. 3.2 und Gl. 3.4 ineinander sowie dem Wissen, dass sich die Gesamtoberflächenspannung additiv aus ihren Anteilen ergibt (Gl. 3.3). Man erhält dadurch eine quadratische Gleichung

$$\sigma_1^P - \left( \frac{2 \cdot \sqrt{\sigma_s^P}}{\cos \theta + 1} \right) \cdot \sqrt{\sigma_1^P} + \sigma_1^D - \left( \frac{2 \cdot \sqrt{\sigma_s^D}}{\cos \theta + 1} \right) \cdot \sqrt{\sigma_1^D} = 0, \quad (3.12)$$

wobei nach  $\sqrt{\sigma_1^P}$  aufgelöst wird. Es ergibt sich

$$\sqrt{\sigma_1^P} = \frac{\sqrt{\sigma_s^P}}{\cos \theta + 1} \pm \sqrt{\frac{\sigma_s^P}{(\cos \theta + 1)^2} + \left( \frac{2 \cdot \sqrt{\sigma_s^D}}{\cos \theta + 1} \right) \cdot \sqrt{\sigma_1^D} - \sigma_1^D}. \quad (3.13)$$

Durch Gl. 3.13 kann nun die Benetzungskurve gezeichnet werden. Dazu werden beide Anteile der Oberflächenspannung des Festkörpers eingesetzt und der gewünschte Kontaktwinkel gewählt. Durch Variation des dispersiven Anteils der Flüssigkeit ergeben sich unterschiedliche Werte ihres polaren Anteils, die in Form einer Kurve gleichen Kontaktwinkels aufgezeichnet werden.

Die quadratische Gleichung führt zu zwei Lösungen. Eine Lösung ergibt den oberen, die andere den unteren Teil der jeweiligen Kurve. Für große Werte von  $\sigma_1^D$  können sich imaginäre Lösungen ergeben, die keine weiteren Aussagen ermöglichen. Negative Lösungen, die für sehr kleine Werte von  $\sigma_1^D$  auftreten können, beschreiben physikalisch unmögliche Stoffe.

In Abschnitt 5.1 folgt an die experimentelle Bestimmung von Benetzungskurven auch eine grafische Darstellung. Über den Kontaktwinkel lässt sich prinzipiell auch die minimale Linienbreite über das Volumen des Tropfens berechnen [25].

## 3.2 Sedimentation

Dieser Abschnitt ist eine erweiterte Arbeit zur eigenen Veröffentlichung [39]. Die Sedimentation von funktionellen Partikeln in Tinten stellt eine der wichtigsten Hürden bei der Formulierung neuer Tintenrezepturen dar. Die Tinte sollte nicht nur kurzzeitig verwendbar sein, sondern ihre homogene Zusammensetzung über längere Zeiträume beibehalten. Ein theoretisches Modell zur Beschreibung der Partikelsedimentation liefert die Stokessche Gleichung, die in Kapitel 4 bei der Betrachtung der Additivzugabe zu Partikeltinten eingehender betrachtet wird, wenngleich sie ab Feststoffanteilen von 1 Vol.-% nicht mehr zuverlässig verwendet werden kann<sup>3</sup> [40]. In diesem Fall beeinflussen weitere

<sup>3</sup>In dieser Arbeit verwendete Feststoffanteile liegen meist unter 4 Vol.-%.

Faktoren die Sedimentation und Flockulation, also die Bildung von Partikelagglomeraten. Dazu gehören neben der Partikelgröße, der Dichtedifferenz zwischen Partikel und Dispergiermedium sowie der anfänglichen Partikelkonzentration auch Partikel-Partikel-Wechselwirkungen und Partikel-Dispergiermedium-Interaktionen [41].

Insbesondere bei der Verwendung mehrerer Tintenzutaten (Additive, gemischte Dispergiermedien, verschiedene Partikelgrößen) steigt die Komplexität einer theoretischen Betrachtung der Sedimentation stark an. Daher ist die experimentelle Methode, also die Messung der Sedimentation vorzuziehen bzw. zur Verifikation erforderlich. Es bereits einige verschiedene experimentelle Ansätze.

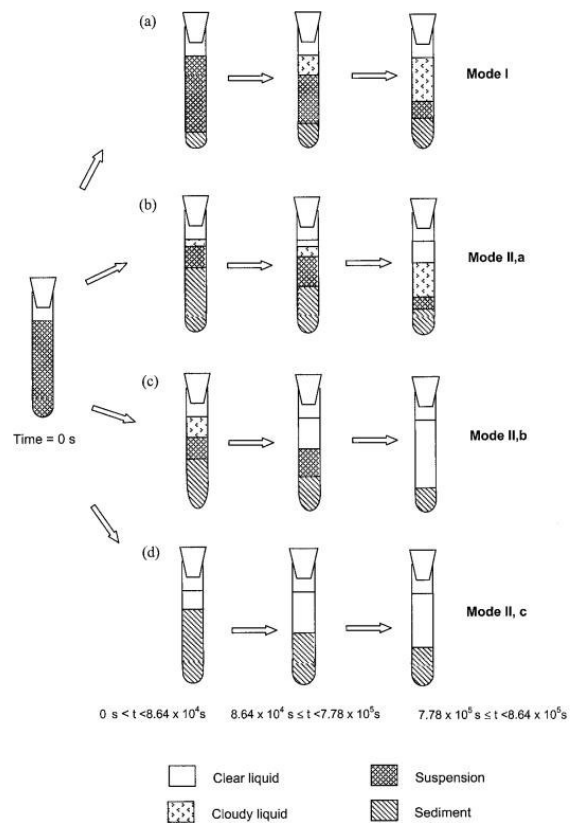
### 3.2.1 Etablierte Verfahren

Bei der visuellen Klassifikation lassen sich vier typische Moden in der Tinte unterscheiden [42]. Die Moden unterscheiden sich bezüglich der Zusammensetzung von klarer Flüssigkeit (clear liquid), trüber Flüssigkeit (cloudy liquid), Suspension und Sediment innerhalb einer Teströhre zu verschiedenen Zeiten (Abb. 3.4). Derartige Tintencharakterisierung kann sehr viel Zeit in Anspruch nehmen, wenn die Tinte entsprechend langsam sedimentiert und so erst spät Unterscheidungen getroffen werden können. Die Zeitspannen reichen von über zehn Tagen mit kommerziellen Silbertinten mit einem Feststoffanteil von 2 bis 5 Vol.-% [43] bis zu 35 Tagen bei der Anwendung verschiedener Beschichtungen für die Silberpartikel [44]. Kleinere Unterschiede in der Tintenzusammensetzung in Abhängigkeit von der Höhe in der Teströhre sind dabei nicht wahrnehmbar. Das bedeutet auch, dass kleinere Veränderungen, die möglicherweise nach kürzerer Zeit auftreten, nicht erkannt werden können. Zudem ist eine Unterscheidung zwischen trüber Flüssigkeit und Suspension bei Silbertinten nicht oder nur in sehr eingeschränktem Rahmen möglich, d.h. nur, wenn eine sehr geringe Konzentration vorliegt. Zuletzt sind die Tinten nach der vollständigen Sedimentation nicht mehr zu verwenden.

Die Probleme der rein visuellen Klassifikation können durch eine quantitative Messung überwunden werden. Das Grundprinzip der visuellen Klassifikation wird bei der Verwendung von Transmissions- und/oder Reflektionsmessungen mit Hilfe von Lichtquellen oder Röntgenstrahlen beibehalten [45]. Es wird also gemessen, wieviel Strahlung die Flüssigkeit durchdringt und wieviel Strahlung reflektiert wird. Nach einer Kalibrierung steht so ein Maß für den Feststoffgehalt zur Verfügung. Für die Anwendung mit Silbertinten ergeben sich dabei aber Probleme. Bei der Verwendung von Lichtquellen kann eine Unterscheidung des Feststoffgehaltes nur in einem sehr niedrigen Bereich erfolgen. Schon bei kleinen Mengen an Silberpartikeln tritt keine Transmission mehr auf und die Reflektion zeigt keine Abhängigkeit mehr vom Feststoffgehalt [26]. Die Verwendung von Röntgenstrahlung folgt der Verordnung über den Schutz vor Schäden durch Röntgenstrahlung (RöV, [46]). Sie kann damit mit einem erheblichen Mehraufwand verbunden sein.

Deutlich einfacher und auch kostengünstiger ist die Pipette-Methode. Kleine Mengen der Flüssigkeit werden mit einer Andreasen-Pipette [47] aus einer vordefinierten Schicht der Flüssigkeitssäule entnommen. Die Bestimmung des Feststoffanteils der entnommenen Probe kann beispielsweise durch vollständige Trocknung (beschleunigt durch erhöhte Temperaturen) und Abwiegen erfolgen. Dadurch geht die Probe für weitere Ver-

### 3 Theoretische Grundlagen und Messprinzipien



**Abbildung 3.4:** Klassifikation des Sedimentationsverhaltens in die vier verschiedenen Moden (a) Mode I, (b) Mode II, a, (c) Mode II, b und (d) Mode II, c [43].

arbeitung verloren. Um die Ergebnisse der Pipette-Methode mit den Ergebnissen von Transmissions- und Reflektionsmessungen vergleichen zu können, ist für Letztere eine Kalibrierung nötig [48, 49].

Die jeweils notwendige Standzeit der Flüssigkeit, bis zum Eintritt von messbarer Sedimentation lässt sich verringern, indem die auf die Partikel wirkenden Kräfte erhöht werden. Verwendet wird beispielsweise die Pipette-Methode in Kombination mit einer Zentrifuge zur Bestimmung von Partikelgrößen in Sedimentationsmessungen [50]. Allerdings muss auch hier mit ausreichend verdünnten Proben gearbeitet werden.

Alle der bisher vorgestellten Methoden sind prinzipiell, wenn auch mit gewissen Einschränkungen, durchaus geeignet, um Tinten hinsichtlich ihres Sedimentationsgrades mit einer homogenen, frisch aufgerührten Tinte zu vergleichen. Keine der Methoden hat aber das Potential, in geeigneter Weise während des Druckprozesses eingesetzt zu werden. Daher wird ein neuer Ansatz basierend auf einer Leitfähigkeitsmesszelle eingeführt. Die Idee dabei ist, dass die mit Hilfe der Messzelle ermittelten elektrischen Eigenschaften der Tinten mit elektrisch funktionellen Partikeln stark abhängig vom Feststoffgehalt sein sollten.

### 3.2.2 Neu entwickeltes elektrisches Verfahren

Für den Messaufbau wird eine Leitfähigkeitsmesszelle LTA 1 der WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH an ein LCR-Meter (ST 2826, Sourcetric GmbH) angeschlossen. Das LCR-Meter verwendet die Vierleitermessung. Dadurch reduzieren sich die Einflüsse von Zuleitungswiderständen drastisch. Darüber hinaus ermöglicht das Messgerät die Messung von verschiedensten elektrischen Größen und kann neben Gleichspannung auch Wechselspannung erzeugen. Wechselspannung wird verwendet, um die Messung so wenig reaktiv wie möglich zu halten. Eine Gleichspannung würde für Wanderung der Partikel in der Suspension sorgen. Das dabei auftretende Zusetzen der Elektroden mit Partikeln (Elektrolyse bzw. Elektrophorese) würde die Messergebnisse über die Zeit verfälschen.

Durch die Montage an einer Mikrometerschraube kann die Höhe der Messzelle exakt eingestellt werden. Dadurch kann die Eintauchtiefe bei unterschiedlichen Tintenfüllständen über verschiedene Messungen hinweg konstant gehalten werden, um die Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit von Messergebnissen sicherzustellen. Dieser Messaufbau ist einfach, kostengünstig, kann durch die Verwendung des LCR-Meters hoch präzise Messungen liefern und ist prinzipiell an jede Anwendung anpassbar, also auch für die Verwendung innerhalb eines laufenden Drucksystems.

Da nicht die elektrischen Eigenschaften der Tinten selbst interessieren, sondern sie nur ein Werkzeug zur Evaluation der Partikelverteilung bzw. -konzentration sind, wird kein a priori bestimmtes theoretisches Modell für die Erklärung zu erwartender Messergebnisse benötigt. Es genügt geeignete elektrische Größen zu identifizieren und diese dann über Kalibriermessungen mit dem Feststoffanteil innerhalb der Messzelle in Beziehung zu setzen. Besonders naheliegend für die Charakterisierung der Tinten ist die Verwendung von Widerstand/Leitwert und Kapazität. Diese Größen werden nun für die generelle Bewertung des Verfahrens untersucht.

#### Messungen bei fester Frequenz

Zunächst erfolgen Messungen an Silbertinten (zur Tintenherstellung und weiteren Eigenschaften siehe Kapitel 4). Die Wechselspannungsmessungen erfolgen mit einer Amplitude von 1 V bei einer Frequenz von 1000 Hz. Die Tintentemperatur liegt bei  $20 \pm 5^\circ\text{C}$ . Diese Temperaturschwankungen bei den Messungen wirken sich nicht signifikant auf die Messergebnisse aus. Eine strikte Temperaturkontrolle ist daher für zukünftige Messungen nicht zwingend erforderlich. Dennoch sollte die Temperatur vor jeder Messung kontrolliert werden, da abhängig von der Dispergiermethode, die möglicherweise vor der Messung verwendet wird, Temperaturerhöhungen der Tinte auftreten können. Dadurch wird die Verdunstung des Dispergiermediums unerwünscht voran getrieben.

Die Messergebnisse zum Leitwert (umgerechnet aus der Messung des Widerstands) sind in Abb. 3.6 dargestellt. Erwartungsgemäß zeigt sich ein Anstieg des Leitwertes mit einem erhöhten Anteil (leitfähiger) Silberpartikel. Das Bestimmtheitsmaß der linearen Anpassung spricht mit einem Wert von  $R^2 = 0,78$  zwar für einen starken, aber nicht streng linearen Zusammenhang. Die Abweichung vom linearen Zusammenhang zwischen Feststoffanteil und Leitwert stammt dabei vermutlich nicht aus Messungenauigkeiten, da die Standardabweichungen mit ca. 1 % nur sehr klein sind. Für die Reliabilität der Messungen spricht auch, dass Messwiederholungen auch nach mehreren Tagen keine Abweichung hervorrufen<sup>4</sup>.

Abhängig von der Definition von Messausreißern ließe sich das Bestimmtheitsmaß noch deutlich erhöhen ( $R^2 = 0.96$ ). Damit würde aber lediglich künstlich eine erhöhte Aussagekraft konstruiert, denn die betreffenden Werte ergeben sich auch bei wiederholter Messung mit neu angefertigten Tinten. Das Bestimmtheitsmaß erscheint zwar auch ohne die Auslassung von Werten bereits gut, die Abweichungen von der Regressionsgeraden sind aber letztendlich zu groß, um zuverlässig auf den Feststoffgehalt von zu charakterisierenden Tinten schließen zu können.

Plausibler als ein linearer Zusammenhang erscheint der Zusammenhang über eine Potenzfunktion, also

$$R(\text{FSA}) = c_1 \cdot \text{FSA}^{-x} \quad (3.14)$$

bzw.

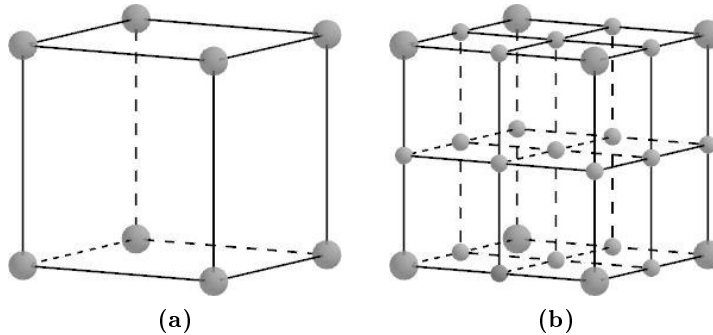
$$G(\text{FSA}) = c_2 \cdot \text{FSA}^x \quad (3.15)$$

für den Widerstand  $R$  bzw. den Leitwert  $G$  der Tinten in Abhängigkeit von ihrem Feststoffanteil FSA. Die Konstante  $c_1 = \frac{1}{c_2}$  entspricht dem Widerstand bei einem FSA von 1, d.h. 100 %, hat also auch die Einheit eines Widerstands. Eine Anpassung an die Messdaten ergibt  $c_1 = 2,11 \text{ M}\Omega$  und  $x = 0,44$  bei einem Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,98$ . Mit einem stark vereinfachten Modell für die Leitfähigkeit lässt sich die Größenordnung des Exponenten erklären. Die vereinfachende Annahme ist, der Leitwert in der Tinte

---

<sup>4</sup>Das Ausbleiben von Abweichungen setzt natürlich voraus, dass die Tinte in der Zwischenzeit nicht sedimentiert ist. Dies wird sichergestellt durch ständiges Rühren der Tinte auf einem Magnetrührer und die Anwendung einer kurzen Ultraschallbehandlung vor der Messung (siehe Kapitel 4).

wäre allein abhängig vom Abstand zwischen den Partikeln. Das gesamte Tintenvolumen lässt sich in Einheitszellen zerlegen, in denen sich jeweils genau ein Partikel befindet (Abb. 3.5a). Zunächst besteht nun die Frage, wie sich der FSA verändern muss, um den Abstand zwischen den Partikeln zu halbieren. Die Antwort darauf ist in Abb. 3.5 grafisch dargestellt. Jedes dargestellte Partikel zählt jeweils mit dem Anteil zur Elementarzelle, der im Inneren liegt. In Abb. 3.5a liegen  $\frac{1}{8} \cdot 8 = 1$  Partikel in der Elementarzelle. Um den Abstand zu den nächsten Nachbarn zu halbieren sind  $\frac{1}{4} \cdot 12 + \frac{1}{2} \cdot 6 + \frac{1}{8} \cdot 8 + 1 = 8$  Partikel pro Elementarzelle erforderlich. Der Feststoffgehalt muss sich also um den Faktor 8 erhöhen.



**Abbildung 3.5:** a) Einheitszelle mit genau einem Partikel. b) Das Erhöhen der Anzahl von Partikeln in einer Einheitszelle auf 8 Partikel (angedeutet durch kleiner gezeichnete Kugeln) verringert den Abstand zwischen den Partikeln um die Hälfte.

Unter der getroffenen Annahme ergibt sich aus Gl. 3.15

$$G(8FSA) = c_2 \cdot (8 \cdot FSA)^x = 2 \cdot c_2 \cdot FSA^x. \quad (3.16)$$

Damit lässt sich der Exponent leicht ermitteln aus

$$8^x = 2 \quad (3.17)$$

$$\Rightarrow x = \frac{1}{3}. \quad (3.18)$$

Dieser Exponent liegt in der Größenordnung des experimentell bestimmten. Die Abweichungen resultieren aus verschiedenen Quellen. Zum einen wird die Leitfähigkeit durch die alleinige Betrachtung der Abstände zwischen den Partikeln einer stark vereinfachten Betrachtung unterzogen, wodurch von vorn herein nur eine grobe Abschätzung erfolgen kann. Vernachlässigt wird auch der Einfluss des Dispergiermediums, der in dieser Betrachtung keine Berücksichtigung findet. In Kapitel 4 wird auf eine Beschichtung der Silberpartikel eingegangen. Diese wird gemeinsam mit einem Anteil Dispergiermedium zu den Partikeln hinzugefügt. Unabhängig davon wäre eine experimentelle Betrachtung der Leitfähigkeit hin zu einem FSA von 1 nicht umsetzbar. Ein Vergleich mit reinem,

### 3 Theoretische Grundlagen und Messprinzipien

massivem Silber wäre falsch, da es sich beim Feststoff in Tinten um kleine Partikel handelt, bei denen formbedingt immer Hohlräume entstehen, unabhängig davon wie dicht sie gepackt werden [51]. Durch die gleichzeitige Hinzugabe des Dispergiermediums wird die genaue direkte Messung von  $c_1$  verhindert.

Eine alternative zu dieser Modellierung ergibt sich aus der Betrachtung von durch die Flüssigkeit laufenden Ketten aus Partikeln, die für die elektrische Leitfähigkeit verantwortlich gemacht werden. Durch die großflächigen Elektroden fließt kein Strom quer zwischen den Ketten aus Partikeln, da in einer Ebene jeweils das gleiche Potential herrscht. Die in Abb. 3.5 gezeigte Erhöhung des Feststoffanteils sorgt für eine Erhöhung von  $\frac{1}{4} \cdot 4 = 1$  Kette auf  $\frac{1}{4} \cdot 4 + \frac{1}{2} \cdot 4 + 1 = 4$  Ketten. Hier kann also von einer Erhöhung des Leitwertes um den Faktor 4 ausgegangen werden, was in der Potenzfunktion des Modells einem Exponenten von  $\frac{2}{3}$  entspricht. Die beiden Modellierungen stellen die untere und die obere Grenze für den zu erwartenden Exponenten dar, so dass letztendlich immernoch ein empirisches Modell für die jeweilige Tintenrezeptur verwendet werden muss.

Die Resultate der Kapazitätsmessungen an den selben Proben sind in Abb. 3.7 dargestellt. Es ergibt sich ein Bestimmtheitsmaß von 0,99 für eine lineare Anpassung und die Standardabweichungen der Messwiederholungen sind mit ca. 0,5 % noch geringer als bei der Leitfähigkeitsmessung. Die Anpassung erlaubt eine sehr gute Klassifikation von Silbertinten anhand der gemessenen Kapazität. Allerdings ist der insgesamt abgedeckte Wertebereich prozentual gesehen kleiner als bei Leitfähigkeitsmessungen.

Silbertinten dienen eigentlich der Erzeugung leitfähiger Strukturen, daher könnte die Vermutung naheliegen, dass der Leitwert aussagekräftiger sein sollte als die Kapazität, die zwischen den Platten der Leitfähigkeitsmesszelle gemessen wird. Die Impedanz

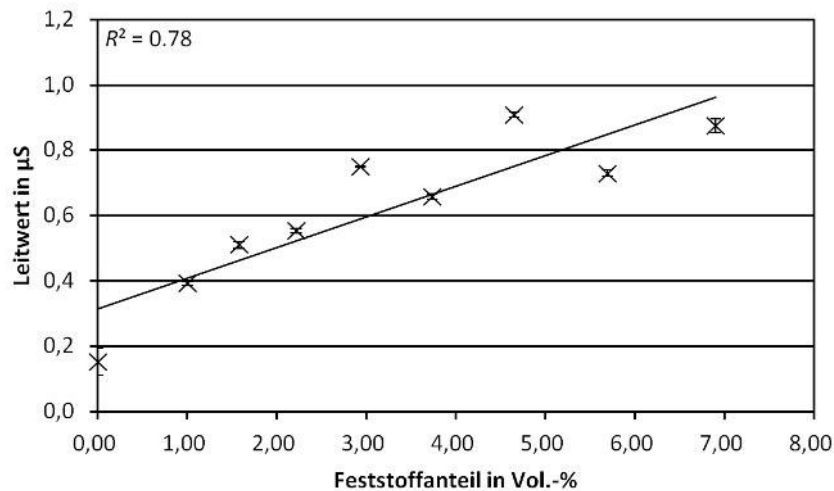
$$Z^{-1} = R^{-1} + (jX_C)^{-1} \quad (3.19)$$

zeigt aber, dass dies nicht für alle Frequenzbereiche gelten kann. In Gl. 3.19 findet sich die Reaktanz

$$X_C = -\frac{1}{\omega C} \quad (3.20)$$

wieder, wobei  $\omega$  die Kreisfrequenz ist. Gl. 3.19 gilt für einen parallelen Ersatzschaltkreis von Kapazität  $C$  und Widerstand  $R$ , was einem Tiefpassfilter hinsichtlich der Transferfunktion entspricht. Unter dieser Voraussetzung gibt es in der Impedanz ein Plateau bei niedrigen Frequenzen, bei denen der Widerstand dominant ist (also  $Z \approx R$ ). Zu höheren Frequenzen oberhalb der Eckfrequenz folgt dann ein Abfall mit 20 dB pro Dekade, wobei die Reaktanz (bzw.  $\omega C$ ) gegenüber dem Widerstand dominant in die Impedanz eingeht. Das heißt, für einen Vergleich von Widerstand bzw. Leitfähigkeit zwischen verschiedenen Tinten sollte eine Frequenz unterhalb der Eckfrequenz gewählt werden. Eine Frequenz oberhalb der Eckfrequenz setzt zwar nicht die Verwendung der Kapazität für den Vergleich voraus, aber oberhalb der Eckfrequenz fließt der Messfehler durch die Dominanz der Reaktanz stärker in die Bestimmung des Widerstands ein. Die folgenden frequenzabhängigen Messungen zeigen, dass die hier verwendete Frequenz von 1000 Hz über der Eckfrequenz der untersuchten Tinten liegt, welche jeweils bei ungefähr 500 Hz

liegt. Die Charakterisierung basierend auf Leitwerten ist in diesem Frequenzbereich also mit Fehlern behaftet.



**Abbildung 3.6:** Lineare Anpassung an die Messungen des Leitwerts in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt bei einer Wechselspannung von 1 V mit einer Frequenz von 1000 Hz.

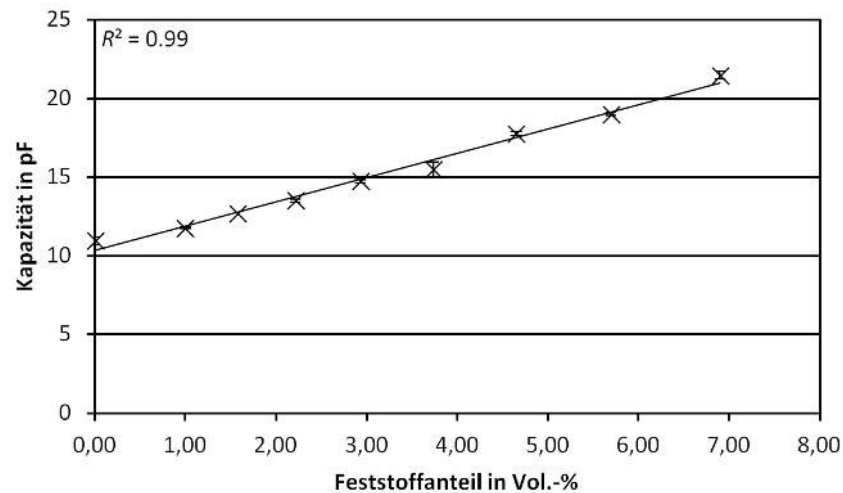
### Messungen an Silbertinten bei variabler Frequenz

Die Messungen bei fester Frequenz sind vielversprechend, aber noch nicht zufriedenstellend für die Tintencharakterisierung hinsichtlich ihres Feststoffgehaltes. Mehr Information lässt sich aus frequenzabhängigen Messungen ziehen, die hier in einem Frequenzbereich von 20 bis 100000 Hz erfolgen. Um direkt auch Informationen über die Eckfrequenz zu erhalten und die Annahme eines parallelen Ersatzschaltkreises zu überprüfen, werden die Impedanz und der Phasenwinkel gemessen.

Abb. 3.8 zeigt die gemessene Impedanz der Silbertinten mit verschiedenen Feststoffanteilen. Trotz nur weniger Messpunkte bei niedrigen Frequenzen zeigt sich deutlich das für den parallelen Ersatzschaltkreis erwartete Plateau. Bei höheren Frequenzen beginnt dann der Abfall der Impedanz mit 20 dB pro Dekade.

Der Widerstand des Ersatzschaltkreises kann direkt bei niedrigen Frequenzen abgelesen werden. Mit der Monte-Carlo-Methode [52] lassen sich aber auch für jede untersuchte Tinte die Parameter  $R$  und  $C$  basierend auf Gl. 3.19 bestimmen. Die erhaltenen Werte sind in Tab. 3.1 dargestellt. Die Genauigkeit der bestimmten Parameter wird eingeschränkt durch die geringe Anzahl von Messwerten bei niedrigen Frequenzen. Dies spiegelt sich im Bestimmtheitsmaß<sup>5</sup> für die Aufzeichnung des Widerstands gegen den Feststoffanteil ( $R^2 = 0.98$  bei Anpassung einer Potenzfunktion mit Exponent -0,44) gegenüber der Aufzeichnung der Kapazität gegen den Feststoffanteil ( $R^2 = 0.98$  bei linearer Anpassung)

<sup>5</sup>Die Werte für einen Feststoffanteil von 4,6 Vol.-% werden hier nicht berücksichtigt, da sie dem abfallenden (Widerstand) bzw. steigenden (Kapazität) Verlauf deutlich widersprechen.



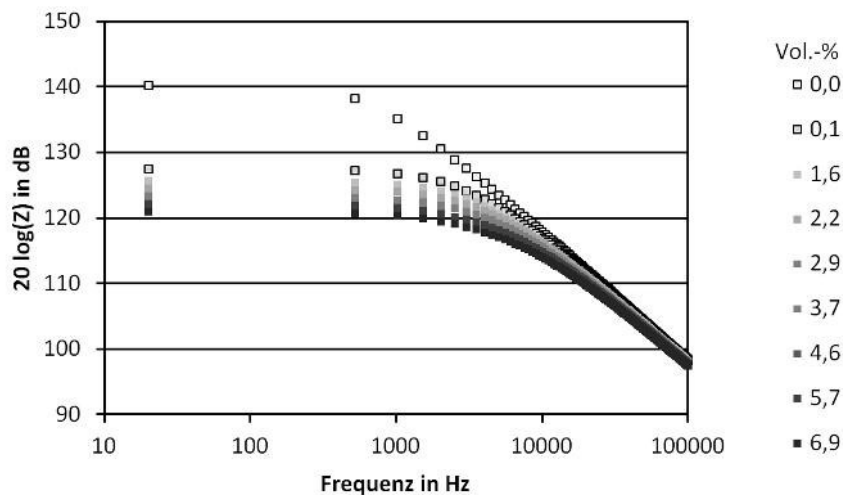
**Abbildung 3.7:** Lineare Anpassung an die Messungen der Kapazität in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt bei einer Wechselspannung von 1 V bei 1000 Hz.

allerdings nicht wider, da die Diskrepanz für alle Messungen gilt. Der Widerstand wird hier durch die Monte-Carlo-Methode durchgängig unterschätzt, d.h. die Ausgleichskurve liegt bei niedrigen Frequenzen unterhalb des gemessenen Widerstandswertes.

**Tabelle 3.1:** Mittels Monte-Carlo-Methode ermittelte Parameter des Ersatzschaltkreises für Silbertinten.

FSA in Vol.-%	$R$ in $M\Omega$	$C$ in pF
0,0	9,53	19,71
1,0	2,16	20,22
1,6	1,70	20,60
2,2	1,49	20,83
2,9	1,24	21,19
3,7	1,25	21,33
4,6	1,02	21,65
5,7	1,04	21,51
6,9	0,88	22,51

Die Messung des Phasenwinkels gibt unter anderem Aufschluss darüber, bei welcher Frequenz jeweils die Eckfrequenz liegt. Die Eckfrequenz liegt definitionsgemäß bei einem Phasenwinkel von  $45^\circ$  [53]. Abb. 3.9 zeigt, dass dieser Phasenwinkel bei allen Tinten bei über 1000 Hz liegt. Nur bei dem reinen Dispergiermedium (BC) liegt sie mit ca. 750 Hz darunter. Wie oben erwähnt, ist eine Messfrequenz von 1000 Hz also nur eingeschränkt geeignet, um die betrachteten Tinten zu charakterisieren.



**Abbildung 3.8:** Impedanz verschiedener Silbertinten über ein weites Frequenzband.

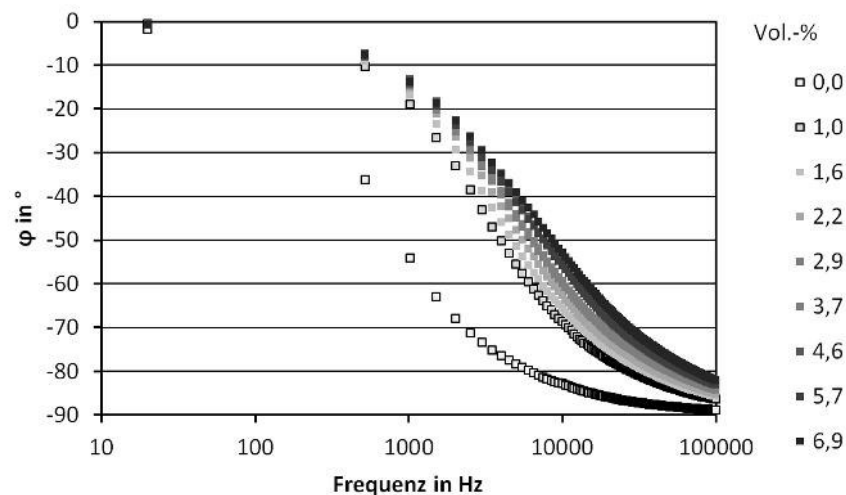
Da die Schrittweite der frequenzabhängigen Messungen bei etwa 500 Hz liegt, erfolgt die Bestimmung der Eckfrequenz durch Interpolation. Dennoch zeigt sich ein sehr deutlicher linearer Zusammenhang zwischen dem Feststoffanteil und der Eckfrequenz ( $R^2 = 0,92$ ).

### Messungen an Bariumtitanattinten bei variabler Frequenz

Bariumtitanattinten haben einen anderen Anwendungsbereich als Silbertinten. Bariumtitanat wird beispielsweise als Dielektrikum in gedruckten Systemen verwendet [54, 55]. Im Rahmen des gemeinsamen Projektes werden sie am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) hergestellt. Dazu wird eine Zirkulationsmühle mit Zirkonium-Mahlmedium (0,2 mm) verwendet. Das Bariumtitanatpulver wird in BC mit Alkylphosphat (DOLACOL D1001) als Dispergator dispergiert. Es liegt hier keine Paste vor wie für die Silbertinten, sondern eine fertige Tinte mit einem Feststoffanteil von 40 Gew.-% bzw. 11,7 Vol.-%. Daraus werden durch Verdünnung mit BC Tinten mit Feststoffanteilen bis zu 2,5 Vol.-% erzeugt. Die Messwerte zum einen Dispergiermedium werden folgend nicht mit dargestellt, da sie aus den Messungen zu Silbertinten entnommen werden können.

Qualitativ zeigt sich bei Bariumtitanattinten der gleiche Verlauf für Impedanz und Phasenwinkel mit der Frequenz (Abb. 3.10 und Abb. 3.11). Der passende Ersatzschaltkreis ist also wieder eine Parallelschaltung von Widerstand und Kapazität. Die mittels der Monte-Carlo-Methode bestimmte Kapazität reicht bis zu 22,98 pF für einen Feststoffanteil von 11,7 Vol.-% und liegt damit in einem ähnlichen Wertebereich wie bei den Silbertinten. Der Widerstand des Ersatzschaltkreises liegt allerdings bei deutlich niedrigeren Werten (791 k $\Omega$  bis 276 k $\Omega$  im Vergleich zu etwa 1 M $\Omega$  bei Silbertinten).

Für die Kapazität, den Widerstand und die Eckfrequenz gegen den Feststoffanteil ergeben sich hier Bestimmtheitsmaße um und über 0,9. Analog zu Silbertinten liefert auch hier die Anpassung an den Widerstand mit einer Polynomfunktion erwartungsgemäß ein



**Abbildung 3.9:** Phasengang von Silbertinten mit verschiedenem Feststoffgehalt.

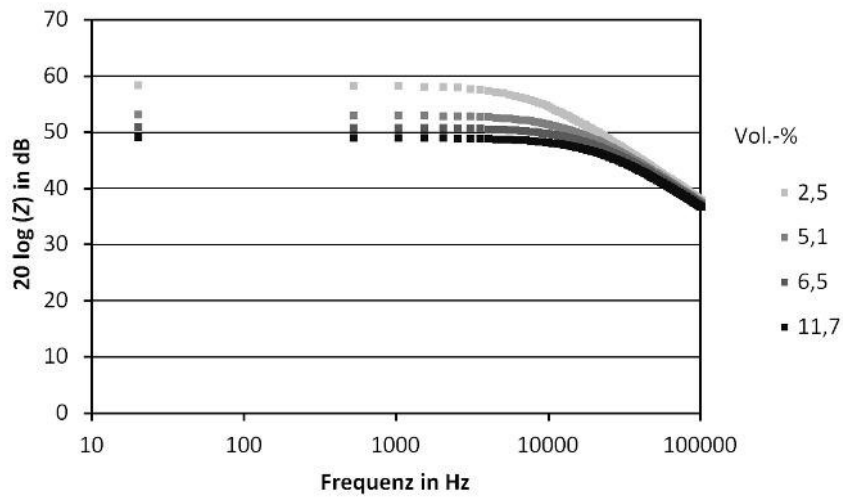
höheres Bestimmtheitsmaß. Allerdings unterscheidet sich hier der Exponent mit  $-0,7$  noch deutlicher von den Modellüberlegungen. Dies ist vermutlich darin begründet, dass hier nicht der Feststoff, sondern eher die Additive den maßgeblichen Beitrag zur Leitfähigkeit liefern. Damit wäre die in der Rechnung berücksichtigte Zunahme des beitragenden Feststoffanteiles deutlich überschätzt. Dennoch lassen sich Bariumtitanattinten wie Silbertinten durch elektrische Messungen hinsichtlich ihres Feststoffgehaltes charakterisieren.

### Bewertung des neu entwickelten Verfahrens

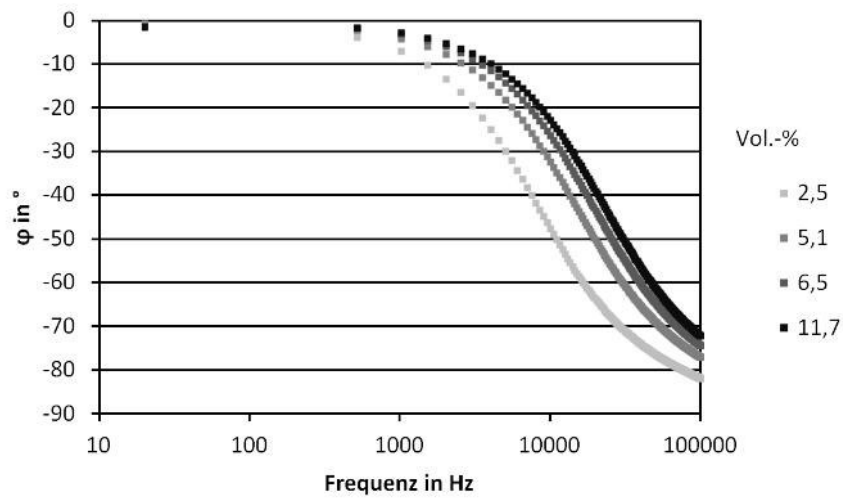
Das vorgestellte Verfahren zur elektrischen Charakterisierung von Tinten eignet sich nach der Erstellung von Kalibrierkurven dazu, den Feststoffanteil von Tinten zu ermitteln. Im funktionellen Tintenstrahl Druck ist dies von besonderer Bedeutung.

Tinten werden häufig zwischengelagert bzw. über einen längeren Zeitraum genutzt. Bisher etablierte Verfahren sind dabei nicht oder nur mit großem Aufwand in der Lage, den genauen Sedimentationsgrad in der Tinte zu bestimmen. Die Verwendung von einer Leitfähigkeitsmesszelle für elektrische Messungen an Silber- und Bariumtitanattinten ist demgegenüber zu einer präzisen Unterscheidung des Feststoffanteiles in der Lage. Eine deutliche Abweichung vom erwarteten Messergebnis spricht also dafür, dass der Feststoffanteil der Tinte im Messzellenbereich deutlich reduziert ist. Die Tinte ist damit nicht mehr für reproduzierbare Druckergebnisse geeignet. Voraussetzung für eine Beurteilung der Tinte in diesem Sinne ist, dass die Messung jeweils im oberen Bereich der Flüssigkeitssäule durchgeführt wird.

Ein weiterer, von etablierten Methoden nicht abgedeckter Anwendungsfall, ist die Messung in laufenden Druckprozessen. Viele Drucksysteme (so auch das in dieser Arbeit verwendete Drucksystem) besitzen kein Umwälzsystem für die Tinte, das eine Sedimen-



**Abbildung 3.10:** Impedanz verschiedener Bariumtitanattinten über ein weites Frequenzband.



**Abbildung 3.11:** Phasenwinkel verschiedener Bariumtitanattinten über ein weites Frequenzband.

tation während langwieriger Druckprozesse vermindert. Hier kann die elektrische Messung während des Prozesses dafür sorgen, dass die Feststoffverteilung in der Tinte immer zuverlässig abgeschätzt werden kann. Dies ist deutlich einfacher, als die Druckergebnisse nach Abschluss des Prozesses hinsichtlich ihrer Funktionalität zu bewerten. Die Langzeitstabilität von Druckprozessen kann also kontrolliert werden, was das zügige Eingreifen ermöglicht. So lassen sich Ausschussprodukte reduzieren und die Wartungszeit im laufenden Prozess wird auf das minimale Maß reduziert. Der andauernde Druck wohldefinierter Strukturen ist sichergestellt.

Eine Verbesserung des Aufbaus könnte mehrere unabhängige Elektrodenpaare verwenden. Damit würde auch eine detailliertere räumliche Darstellung des Feststoffgehaltes in der Flüssigkeitssäule möglich. Der Vorteil gegenüber dem Absenken und Anheben der bestehenden Elektroden wäre die Vermeidung von Umwälzungen in der Flüssigkeit, was die Charakterisierung verfälschen könnte.

Das Verfahren ist damit beispielsweise geeignet für Sedimentationsmessungen an lagernden Partikelintinen, Prozessüberwachung beim Tintenstrahldruck, Konzentrationsmessungen an Suspensionen (nicht beschränkt auf Partikelintinen) und die Beurteilung der Homogenität von Suspensionen (nicht beschränkt auf Partikelintinen).

### 3.3 Substrathaftung

Dieser Abschnitt beruht auf einer eigenen Veröffentlichung [56]. Für gedruckte Silberstrukturen werden bereits heute Temperaturbehandlungen bei weit unter 200 °C verwendet. Dabei wird ein Widerstand von nur einem 1,3- bis 3-fachen des Widerstandes von Bulksilber erreicht [57, 58, 59, 60]. Die Materialbeanspruchung durch Wärme kann weiter reduziert werden, wenn moderne Techniken wie Lasersintern verwendet werden [61], da der Wärmeeintrag dabei nur lokal erfolgt. Bei Raumtemperatur kann die Härtung der Struktur durch UV-Licht und/oder mit Hilfe von Elektrolytlösungen erreicht werden [62, 63].

Haftung kann die mechanische Stabilität hinsichtlich der Deformation flexibler Substrate betreffen [62]. Hier wird unter Substrathaftung die Haftung zwischen gedruckten Strukturen und dem Substrat verstanden, ohne dabei explizit Deformationen des Substrates zu betrachten. Sie spielt insbesondere dann eine Rolle, wenn die gedruckte Elektronik unter schwereren Bedingungen betrieben werden soll. Dazu gehören beispielsweise Vibrationen, wie sie während des Betriebs in einem Kraftfahrzeug entstehen können. Die Haftfähigkeit gedruckter Strukturen wird beispielsweise mit Klebebandtests oder Biegeversuchen untersucht [64]. Diese weisen aber einige Nachteile auf. Diese und weitere Verfahren [65] werden im Folgenden diskutiert. Es schließt sich die Beschreibung eines neu entwickelten Verfahrens zur quantitativen Bestimmung der Haftung zwischen Substrat und gedruckter Schicht an.

### 3.3.1 Bestehende Verfahren zur Haftanalyse

#### Direct pull-off Methode

Unter der direct pull-off Methode versteht man ein senkrechtes Abziehen des Filmes vom Substrat. Dazu wird zunächst ein Zugmittel am Film befestigt, beispielsweise durch Klebstoff oder Lot. Es wird die zum Ablösen des Films notwendige Zugkraft bestimmt. Schon durch kleine Abweichungen bei der Befestigung des Zugmittels und der Einspannung der Probe können die Ergebnisse stark verfälscht werden. Dies wird durch die Vermischung von Zug- und Scherkräften verursacht. Eine weitere wichtige Fehlerquelle stellt der Klebstoff selbst dar, der unter ungünstigen Bedingungen an das Substrat koppeln kann. Es wird dann die Haftung des Klebstoffes am Substrat gemessen und nicht die des Films. Außerdem kann der Klebstoff für Verspannungen im Film sorgen, die das Messergebnis verfälschen.

#### Moment- bzw. Kippmethode

Auch die Moment- bzw. Kippmethode arbeitet mit einer auf die Oberfläche der zu untersuchenden Schicht aufgeklebten Stange. Beim Kippen der Stange erfolgt die Ablösung weiterhin senkrecht zur Schicht. Hier gelten die selben Hürden hinsichtlich der Verklebung wie bei der direct pull-off Methode. Allerdings haben Scherkräfte hier einen weniger kritischen Einfluss.

#### Ultrazentrifugalmethode

Bei der Ultrazentrifugalmethode wird die zu charakterisierende Schicht in Rotation versetzt. Anhand der Zentrifugalkraft, bei der sich die Schicht vom Substrat löst, wird die Haftfähigkeit ermittelt.

Zwar erfolgt bei dieser Methode keine Verklebung, aber die Schicht wird nicht auf plane Substrate aufgetragen. Zudem tritt eine große Wärmeentwicklung auf, die insbesondere bei temperaturempfindlichem Material einen größeren Einfluss auf die Messung haben kann.

#### Ultraschallmethode

Im Prinzip wird bei der Ultraschallmethode die Schicht in Schwingung versetzt. Die verwendete Frequenz und Amplitude bestimmen die auf die Schicht wirkenden Kräfte.

#### Abrollversuch

Die Schicht wird vom Substrat abgezogen. Dazu kann ein bereits abgelöster Bereich eingespannt werden. Üblich ist ein Abziehwinkel von  $90^\circ$  zur Filmebene. Das Messergebnis ist dann eine Arbeit pro Fläche.

Spröde Schichten können mit Abrollversuchen nicht analysiert werden, da die Schicht vollständig vom Substrat abgelöst werden muss. Auch Schichtdeformationen können durch

die Messung nicht angemessen berücksichtigt werden und so die Messergebnisse verfälschen. Für die Untersuchung der eher spröden gedruckten Schichten sind Abrollversuche also nicht geeignet.

#### Schermethode

Die Schermethode ähnelt (auch in ihren Nachteilen bezüglich der Verklebung) der Momentmethode. Allerdings wird keine Verkipfung und auch kein senkrecht abziehen wie bei der direct pull-off Methode vorgenommen, sondern eine Scherung durch die horizontale Bewegung der aufgeklebten Stange.

#### Nadelmethode

Eine Nadel aus verchromtem Stahl oder Diamant wird unter Last über die Schicht gezogen. Die Last wird erhöht, bis die Schicht durchbrochen wird und das Substrat zum Vorschein kommt. Die dafür notwendige Last dient als Maß für die Haftung. Insbesondere bei spröden Schichten kann das Substrat durch Abplatzen allerdings schon vorzeitig zum Vorschein kommen. Zudem wird hier eher die Härte der Schicht gemessen als die Haftung am Substrat.

#### Klebebandmethode

Bei der Klebebandmethode [66] wird ein Klebeband mit definierter Haftkraft auf die Schicht gepresst. Mit festgelegtem Abziehwinkel und festgelegter Geschwindigkeit wird es dann wieder abgezogen. Durch die Verwendung unterschiedlicher Klebebänder lassen sich prinzipiell auch quantitative Aussagen über die Haftung treffen, wenn auch begrenzt auf die Abstufungen der Klebekraft der Klebebänder.

Problematisch bei der ordnungsgemäßen Anwendung der Methode ist, dass sie grundsätzlich das Anritzen der zu untersuchenden Struktur in Gitterform voraussetzt. Der Abstand der Schnitte wird dabei durch die Härte des Substrates bestimmt. Am Anteil der abgelösten Fläche bemisst sich dann das Urteil über die Haftung (Abb. 3.13). Bei sprödem Material sorgt dieser Gitterschnitt aber bereits für das Abplatzen von größeren Teilen der gedruckten Struktur.

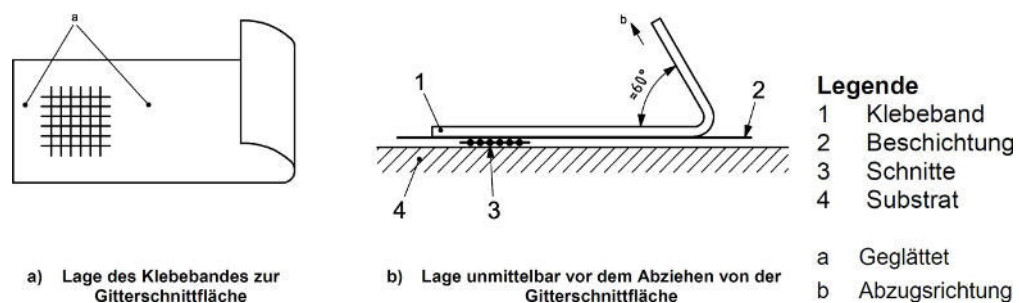


Abbildung 3.12: Skizze zur Durchführung der Klebebandmethode aus EN ISO 2409.





Gitterschnitt-Kennwert	Beschreibung	Aussehen der Oberfläche im Bereich des Gitterschnittes, an der Abplatzung aufgetreten ist (Beispiel für sechs parallele Schnitte)
0	Die Schnittländer sind vollkommen glatt; keines der Quadrate des Gitters ist abgeplatzt.	—
1	An den Schnittpunkten der Gitterlinien sind kleine Splitter der Beschichtung abgeplatzt. Abgeplatzte Fläche nicht größer als 5 % der Gitterschnittfläche.	
2	Die Beschichtung ist längs der Schnittländer und/oder an den Schnittpunkten der Gitterlinien abgeplatzt. Abgeplatzte Fläche größer als 5 %, aber nicht größer als 15 % der Gitterschnittfläche.	
3	Die Beschichtung ist längs der Schnittländer teilweise oder ganz in breiten Streifen abgeplatzt, und/oder einige Quadrate sind teilweise oder ganz abgeplatzt. Abgeplatzte Fläche größer als 15 %, aber nicht größer als 35 % der Gitterschnittfläche.	
4	Die Beschichtung ist längs der Schnittländer in breiten Streifen abgeplatzt, und/oder einige Quadrate sind ganz oder teilweise abgeplatzt. Abgeplatzte Fläche größer als 35 %, aber nicht größer als 65 % der Gitterschnittfläche.	
5	Jedes Abplatzen, das nicht mehr als Gitterschnitt-Kennwert 4 eingestuft werden kann.	—

Abbildung 3.13: Klassifikation einer Struktur mit der Klebebandmethode nach EN ISO 2409.

### 3.3.2 Neu entwickeltes Ultraschall-Verfahren

Die bestehenden Verfahren zur Haftanalyse sind aus unterschiedlichen Gründen nur eingeschränkt geeignet für die Analyse gedruckter Strukturen. Meist ist eine eher aufwändige Präparation notwendig, die zudem die Messwerte stark verfälschen kann. Zu diesen Verfälschungen trägt insbesondere die Invasion der eher porösen gedruckten Strukturen durch verwendete Klebstoffe bei.

Einen relativ einfachen Umweg um diese Hürden bildet der Verzicht auf mechanische Hilfsmittel für die Krafteinwirkung auf die gedruckte Struktur. Stattdessen wird das gedruckte Substrat in ein Ultraschallbad gelegt. Die Bestimmung der Masse der gedruckten Struktur vor und nach der Ultraschallbehandlung lässt dann Rückschlüsse darauf zu, wie stark die Haftung der Partikel untereinander und mit dem Substrat ausgeprägt ist.

#### Material und Vorgehen für die Erprobung

Zur Erprobung des Verfahrens werden zwei verschiedene Substrate verwendet. Sie bestehen aus Keramik (Rubalit 708S, CeramTec GmbH, Lauf) und glasfaserverstärktem Kunststoff (GFK, PCL370HR, Isola GmbH, Düren). Während das Keramiksubstrat Prozesstemperaturen von über 1000 °C erlaubt, liegt die Glastemperatur<sup>6</sup> des GFK-Substrats bei nur 170 °C. Höheren Temperaturen sollte das GFK-Substrat nur kurzzeitig ausgesetzt werden (260 °C für maximal 60 Minuten), um die Delamination zu verhindern. Hinsichtlich der mikroskopischen Rauheit sind Keramik (Mittelrauwert 0,60 µm) und GFK (Mittelrauwert 0,40 µm) zwar ähnlich, jedoch weist das GFK-Substrat makroskopisch eine leicht gewellte Struktur auf.

Neben den zwei Substraten werden auch zwei verschiedene Tinten verwendet. Die selbst entwickelte beinhaltet Silberpartikel mit einer mittleren Größe von 300 nm. Die zweite Tinte (Silverjet DGP-40LT-15C, Sigma Aldrich) ist speziell für niedrige Prozesstemperaturen (120 bis 150 °C) geeignet und enthält Silberpartikel in einer Größe von 50 nm bei einem Feststoffgehalt von 30-35 Gew.-% in Triethylglykolmonomethylether.

Mit beiden Tinten werden Flächen von 300 mal 300 Pixel mit einem Tropfenabstand von 140 µm gedruckt, wobei die 50 nm Tinte nur auf den Keramiksubstraten verwendet wird. Dabei wird der versetzte Druck (Abschnitt 2.2) für drei Schichten verwendet. Die gedruckten Strukturen werden anschließend bei Temperaturen von 100 °C bis 300 °C (bzw. bis 250 °C für die GFK-Substrate) behandelt. Aufgrund der Eignung der 50 nm Tinte für geringe Temperaturen, werden hier auch Messungen bei Temperaturen von 50 °C durchgeführt.

Durch die untersuchten Parameter wird nicht nur ein breites Temperaturband untersucht, sondern auch der Einfluss des Substrates als auch der Partikelgröße auf die Haftfähigkeit untersucht.

Für die Behandlung der Proben im Ultraschallbad wird ein 600 ml Becherglas bis zur 300 ml Marke mit Isopropanol gefüllt, bevor jeweils eine einzelne Probe hinein gelegt wird. Um Einflüsse durch veränderliche Temperaturen zu vermeiden, wird durchgehend

---

<sup>6</sup>Bei dieser Temperatur findet ein Übergang zu deutlich veränderten mechanischen Eigenschaften statt (siehe auch Kapitel 6).

eine Prozesstemperatur von 40 °C verwendet. Nach einer Verweilzeit im Ultraschallbad (Bandelin Sonorex Super RK 52 H, 35 kHz, 240 W Spitzenleistung) von 5 bzw. 10 Minuten werden die Proben entnommen. Ein Schwenken der Probe in der Flüssigkeit dient dabei dem Abspülen der auf der Probe liegenden, abgelösten Partikel. Es schließt sich eine Trocknung der Proben bei einer Temperatur von 50 °C an, damit keine Isopropanolrückstände die erneute Wiegung verfälschen können.

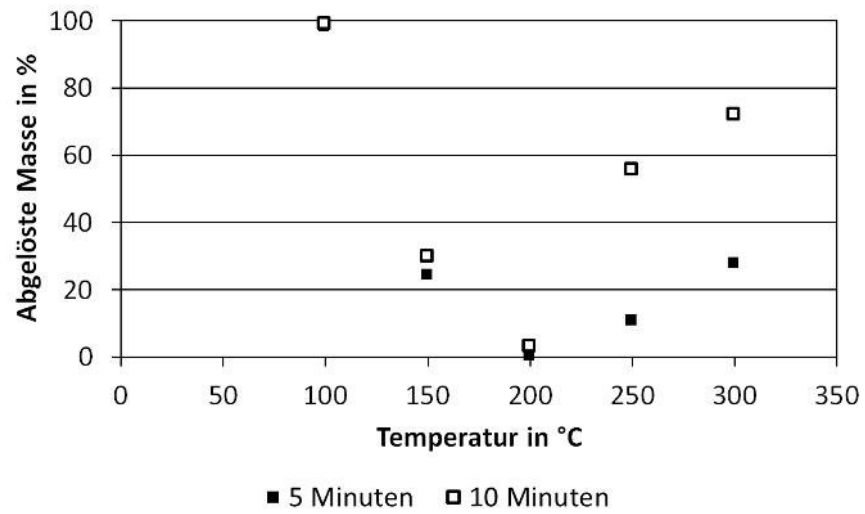
#### Resultate der Erprobung

Bei allen Kombinationen aus den verschiedenen Substraten und Tinten zeigen sich die höchsten Ablösegrade bei den niedrigsten Wärmebehandlungstemperaturen. Eine Erhöhung der verwendeten Temperatur sorgt zunächst für eine Verringerung des abgelösten Masseanteils, da sich dadurch vermehrt Verbindungen zwischen den Partikeln und dem Substrat ausbilden.

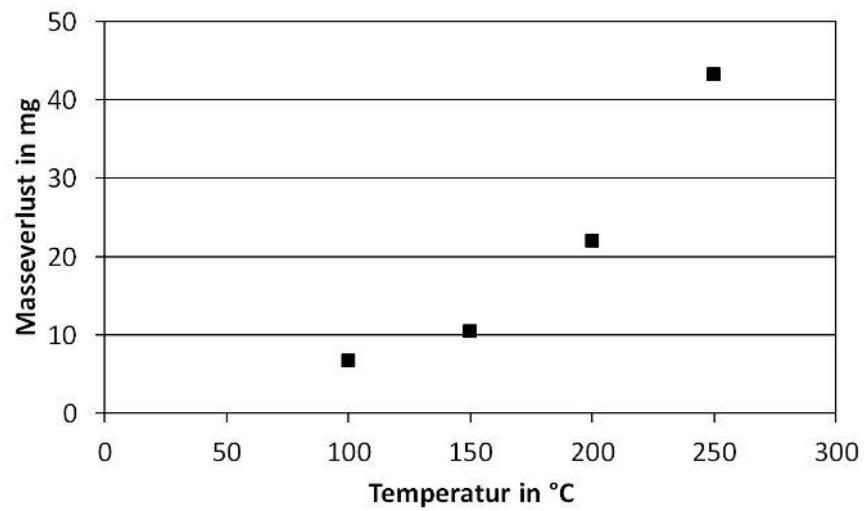
Die 300 nm Partikel zeigen auf Keramiksubstraten bei einer Erhöhung der verwendeten Temperatur zunächst ein Minimum der abgelösten Masse bei 200 °C (Abb. 3.14). Bei weiter erhöhten Temperaturen steigt der abgelöste Massenanteil wieder an. Bei diesen Temperaturen ist mit einem verstärkten Sinterschrumpf zu rechnen. Dieser sorgt in den Silberschichten für Spannungen, die auch eine großflächigere Ablösung vom Substrat hervorrufen können. Dabei bleibt die Verbindung zwischen den Silberpartikeln zunächst bestehen. Im Ultraschallbad platzen diese größeren Silberflocken dann als Ganzes ab. Dies wird auch durch die Betrachtung des Isopropanols nach der Ultraschallbehandlung deutlich. Bei niedrigen Temperaturen zeigt sich eine Trübung der Flüssigkeit durch die einzelnen abgelösten Silberpartikel. Bei höheren Temperaturen sind stattdessen größere Flocken zu erkennen. Abgesehen davon bleibt die Flüssigkeit ungetrübt. Optimal hinsichtlich der Haftung auf dem Substrat erscheint hier also eine Wärmebehandlungstemperatur um 200 °C.

Für die Ergebnisse des Drucks auf GFK-Substraten ist zu beachten, dass die Substrate selbst durch die Wärmebehandlung an Masse verlieren. Dieser Masseverlust ist bezogen auf die Masse der Substrate zwar äußerst gering, ist im Verhältnis zur Masse der gedruckten Strukturen aber so groß, dass die Ergebnisse ohne eine Korrektur nicht interpretierbar wären. Zudem ist der Masseverlust stark abhängig von der verwendeten Temperatur (siehe Abb. 3.15). Daher erfolgt bei der Berechnung der abgelösten Masse bei GFK-Substraten eine auf die Masse des jeweiligen Substrates bezogene Korrektur.

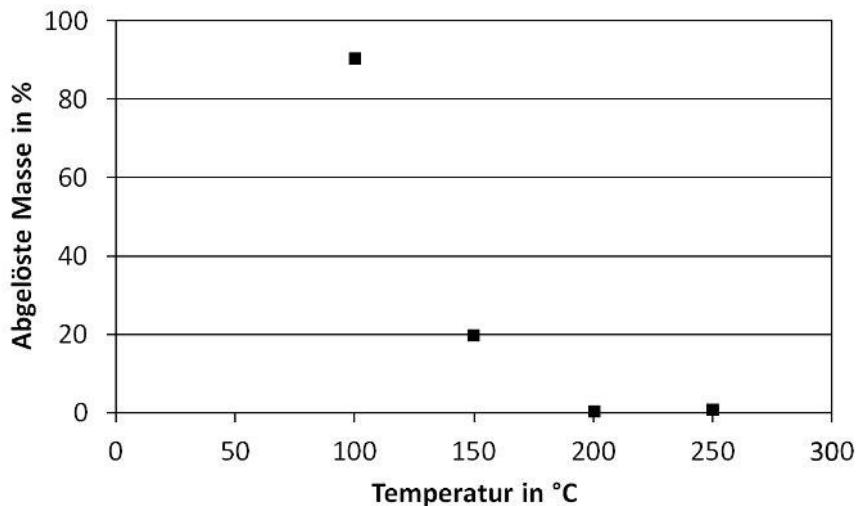
Die Betrachtung der 300 nm Partikel auf GFK-Substraten führt nur leicht abgewandelte Resultate zu Tage. Hier ist kein drastischer Anstieg der abgelösten Masse bei höheren Temperaturen auszumachen (Abb. 3.16). Möglicherweise wäre für ein vermehrtes Abplatzen größerer Flocken eine noch höhere Temperatur nötig. Voraussetzung wäre, dass die Spannungen nicht durch das Aufweichen des Substrates aufgenommen werden könnten. Diese höheren Temperaturen würden allerdings auch die Substrate selbst beschädigen und können daher nicht betrachtet werden. So bleibt es bei der verwendeten Temperatur von 250 °C bei kleineren abgeplatzen Flächen. Der Vergleich mit den größeren Ablösungen auf den Keramiksubstraten deutet aber darauf hin, dass auch das Substrat selbst einen wesentlichen Einfluss auf die Haftung gedruckter Strukturen hat.



**Abbildung 3.14:** Anteil der abgelösten Masse nach Ultraschallbehandlung von Strukturen gedruckt mit 300 nm Silbertinte auf Keramik nach der Anwendung verschiedener Wärmebehandlungstemperaturen.



**Abbildung 3.15:** Masseverlust von GFK-Substraten (ca. 16 g Ausgangsmasse) bei Wärmebehandlung.



**Abbildung 3.16:** Anteil der abgelösten Masse nach Ultraschallbehandlung (5 Minuten) von Strukturen gedruckt mit 300 nm Silbertinte auf GFK-Substraten.

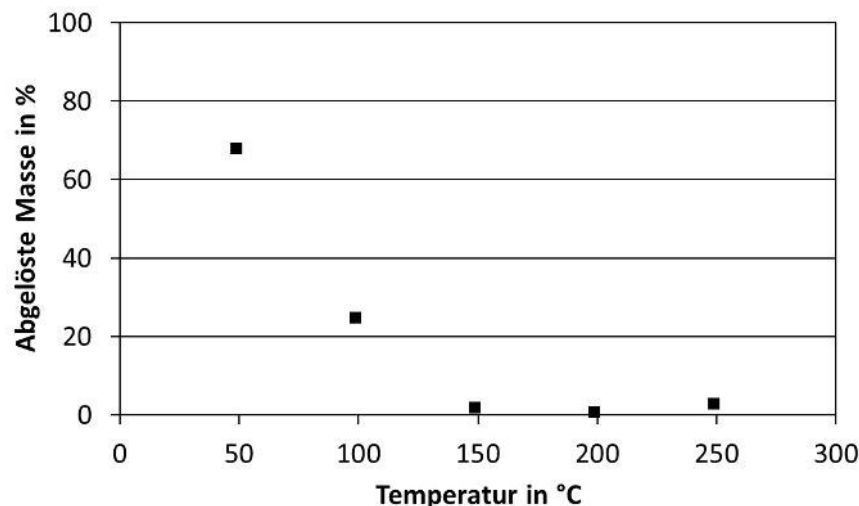
Über den gesamten Temperaturbereich zeigen sich geringere Ablösungen, wenn 50 nm Partikel auf Keramik verwendet werden (Abb. 3.17). Insbesondere geht die Ablösung bereits ab 150 °C gegen Null. Im Verhältnis betrachtet weisen diese kleineren Partikel eine deutlich größere Oberfläche auf als größere Partikel. Die durch die Verkleinerung der Oberfläche beim Versintern der Partikel frei werdende Energie muss nicht thermisch hinzugefügt werden. Daher bilden sich bei kleineren Partikeln schon bei niedrigeren Temperaturen stärkere Verbindungen aus. Zusätzlich zeigt sich hier, dass die Verringerung der Partikelgröße auch das verwendbare Temperaturband für optimale Haftung verbreitert (abgelöster Anteil unter 5 % bei 150 bis 250 °C).

Ein weiterer Unterschied beim Vergleich der kleineren Partikel mit den größeren zeigt sich in der Art der Ablösung bei geringeren Temperaturen. Kleinere Partikel werden dabei nicht nur einzeln abgelöst (Trübung der Flüssigkeit), sondern bereits hier auch in Form größerer Schichtteile. Das heißt, dass der Temperaturbereich, in dem der Sinterschrumpf die Verbindung der Partikel zum Substrat auflöst, bereits unterhalb der Temperatur der minimalen Ablösung liegt. Es bildet sich hier ab 150 °C eine starke Verbindung zwischen den Partikeln selbst und zum Substrat aus.

### Bewertung des neu entwickelten Verfahrens

Mit der neu entwickelten Ultraschallmethode lässt sich quantitativ die Änderung der Haftung von Strukturen bei verschiedenen Temperaturen zur Wärmebehandlung vergleichen. Außerdem lässt sich die Haftung verschiedener Strukturen auf verschiedenen Substraten beschreiben und vergleichen.

Eine Verweilzeit im Ultraschallbad von mehr als 5 Minuten hat sich, aufgrund der vergleichbaren Ergebnisse, als nicht notwendig herausgestellt.



**Abbildung 3.17:** Anteil der abgelösten Masse nach Ultraschallbehandlung (5 Minuten) von Strukturen gedruckt mit 50 nm Silbertinte auf Keramik.

Bei den im funktionellen Tintenstrahl Druck angestrebten Produkten handelt es sich um elektronische Bauteile. Alternativ zur abgelösten Masse könnte daher bei fertigen Bauteilen auch die Änderung der elektrischen Eigenschaften betrachtet werden (z.B. Erhöhung des Widerstandes bei Leiterbahnen und Widerständen bis hin zum vollständigen Funktionsverlust).

## 3.4 Verwendete Geräte

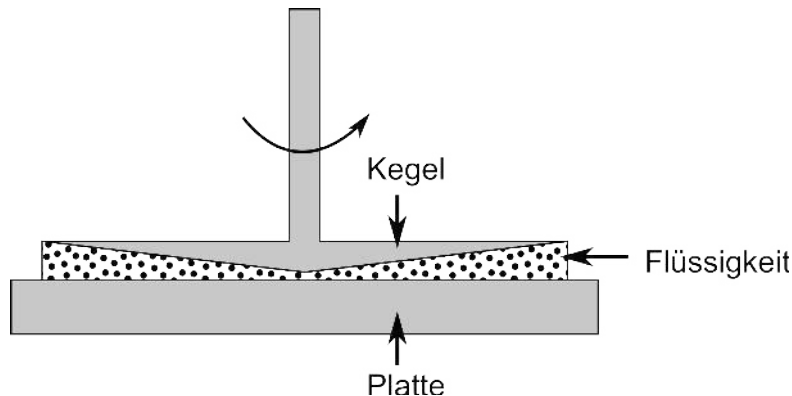
### 3.4.1 Rheometer

Ein Kegel-Platte-Rheometer MCR 301 von Anton Paar wird verwendet, um rheologische Analysen an Tinten bzw. Flüssigkeiten durchzuführen. Das Messprinzip besteht darin, dass zwischen einer Platte und einem Kegel<sup>7</sup> eine Flüssigkeit in Scherung versetzt wird, indem sich der Kegel dreht (siehe Abb. 3.18). Dabei wird gemessen, welches Moment für die Kegelrotation aufgebracht werden muss, also wie sehr sich die Flüssigkeit der Scherung widersetzt, wodurch dann die dynamische Viskosität berechnet werden kann.

Wie in Kapitel 2 erwähnt wurde, ist für den Tintenstrahl Druck eine Viskosität von 10 bis 40 mPas bei einer Scherrate  $1000 \text{ s}^{-1}$  und der angestrebten Drucktemperatur notwendig. Die Angabe der Scherrate ist hier wichtig, da je nach Tinte ein scherverdünnendes Verhalten möglich ist. Scherverdünnung bedeutet eine Abnahme der Viskosität mit Erhöhung der Scherrate [28]. Sie wird in Tinten insbesondere hervorgerufen durch die Wechselwirkung von Partikeln und Additiven. Die Viskosität kann in gewissen Grenzen durch Veränderung der Tintentemperatur angepasst werden, wobei allerdings eine Tempera-

<sup>7</sup>Kegelwinkel von  $1^\circ$ .

tur nahe Raumtemperatur günstig ist. Dadurch wird eine übermäßige Verdunstung des Dispergiermediums vermieden.



**Abbildung 3.18:** Prinzipskizze zum Kegel-Platte-Rheometer. Der rotierende Kegel sorgt für eine Scherung in der Flüssigkeit.

### 3.4.2 Rasterelektronenmikroskop

Ein Rasterelektronenmikroskop (REM) dient zur Erzeugung von Abbildungen, in denen Strukturen mit einer Größe von wenigen Nanometern scharf dargestellt werden können. Dazu wird ein fokussierter Elektronenstrahl über die Probe gerastert und die dabei freigesetzten Sekundärelektronen detektiert.

Das hier verwendete Elektronenmikroskop<sup>8</sup> (Hitachi VP-SEM SU1510) verwendet zur Elektronenstrahlerzeugung einen Wolframdraht als Glühkathode. Mit einer Energie von bis zu 30 keV werden die emittierten Elektronen beschleunigt. Die Fokussierung des Elektronenstrahls erfolgt über elektromagnetische Linsen und Blenden. Das aus den Sekundärelektronen rekonstruierte Bild der Probe kann eine Auflösung bis in den niedrigen Nanometerbereich erreichen. Einstellungen am Detektor erlauben die Veränderung des Bildkontrastes und der Helligkeit zur besseren Sichtbarkeit relevanter Probenteile.

### 3.4.3 Focused Ion Beam

Eine Focussed Ion Beam (FIB)-Anlage arbeitet analog zum Rasterelektronenmikroskop. Der wesentliche Unterschied besteht darin, dass der Strahl aus Ionen anstatt aus Elektronen besteht. Die hochauflöste Bildgebung erfolgt weiterhin durch die Detektion von Sekundärelektronen. Durch die vergleichsweise hohe Masse der Ionen wird die Probe bei der Rasterung zusätzlich gesputtert. Sputtern (engl. für Zerstäuben) bezeichnet das Heraus schlagen von Atomen aus einem Festkörper. Damit kann die Probe gezielt bearbeitet werden [67].

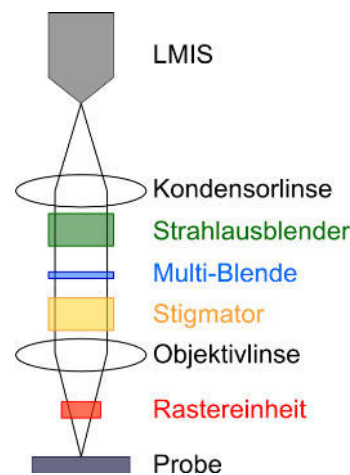
Die Teilchen für den fokussierten Ionenstrahl werden von einer Flüssig-Metall-Ionenquelle

<sup>8</sup>Einige Aufnahmen in dieser Arbeit wurden mit anderen Elektronenmikroskopen außerhalb des Instituts für Automatisierungstechnik erstellt.

### 3 Theoretische Grundlagen und Messprinzipien

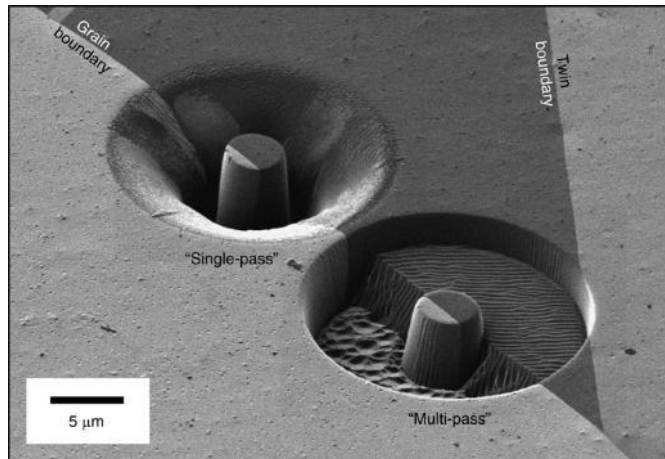
(engl. liquid metal ion source, LMIS) generiert [68]. Die Ionenemission beruht hauptsächlich auf Feldevaporation, einem thermischen Aktivierungsprozess über eine Potentialbarriere, die durch ein elektrisches Feld reduziert wird.

Wie in Abb. 3.19 dargestellt, besteht eine FIB-Säule neben der LMIS aus einer Kondensorlinse, einem Strahlausblender, einer Multi-Blende und einem Stigmator. Darunter befinden sich eine Objektivlinse und eine Rastereinheit. Zunächst wird der Ionenstrahl durch die Kondensorlinse und den Strahlausblender geführt. Der Strahlausblender wird verwendet, um den ständig fortgesetzten Ionenfluß von der Probe zu lenken, wenn er nicht benötigt wird. Bei der Multi-Blende kann einer von mehreren Blendendurchmessern ausgewählt werden, der maßgeblich für den erreichbaren Strahlstrom ist, indem der Strahldurchmesser beeinflusst wird. Durch die Zentrierung der Blende wird der Strahl mittig durch die Objektivlinse geführt. Über den Stigmator, einen elektrischen Oktopol, kann die Strahlform (Astigmatismus) korrigiert werden. Im Anschluss an den Stigmator wird die Objektivlinse durchlaufen. Da die Stärke elektromagnetischer Linsen vom Verhältnis der Ladung zur Masse abhängt, welches bei Ionen sehr ungünstig ist, werden in einem FIB im Gegensatz zum Elektronenmikroskop elektrostatische Linsen verwendet. Die Rastereinheit führt den Ionenstrahl kontrolliert über die Probe.



**Abbildung 3.19:** Skizze einer FIB-Säule mit Flüssig-Metall-Ionenquelle (LMIS).

In dieser Arbeit wird ein FIB von einem Projektpartner verwendet, um gedruckte Silberschichten auf Waferoberflächen voneinander zu trennen (siehe Abschnitt 5.3). Hierbei ist zu beachten, dass sich ein Teil der aus der Oberfläche herausgelösten Atome wieder auf der Probe ablagert. Dies tritt insbesondere dann auf, wenn die Flächendosis in einem Durchgang aufgebracht wird (single-pass). Günstiger ist der gezielte Materialabtrag also durch die Applikation der Flächendosis in mehreren Durchgängen (multi-pass), da hierbei auch die sich bei jedem Durchgang ablagernden Atome wieder abgetragen werden können (Abb. 3.20).



**Abbildung 3.20:** Mit 30 keV Gallium-Ionen strukturierte Ringe zum Vergleich von single-pass und multi-pass Strukturierung. Die unterschiedlichen Färbungen des Substrats und die unterschiedlichen Strukturertiefen werden durch Kanalisierungseffekte der unterschiedlich ausgerichteten Kristallstruktur verursacht.

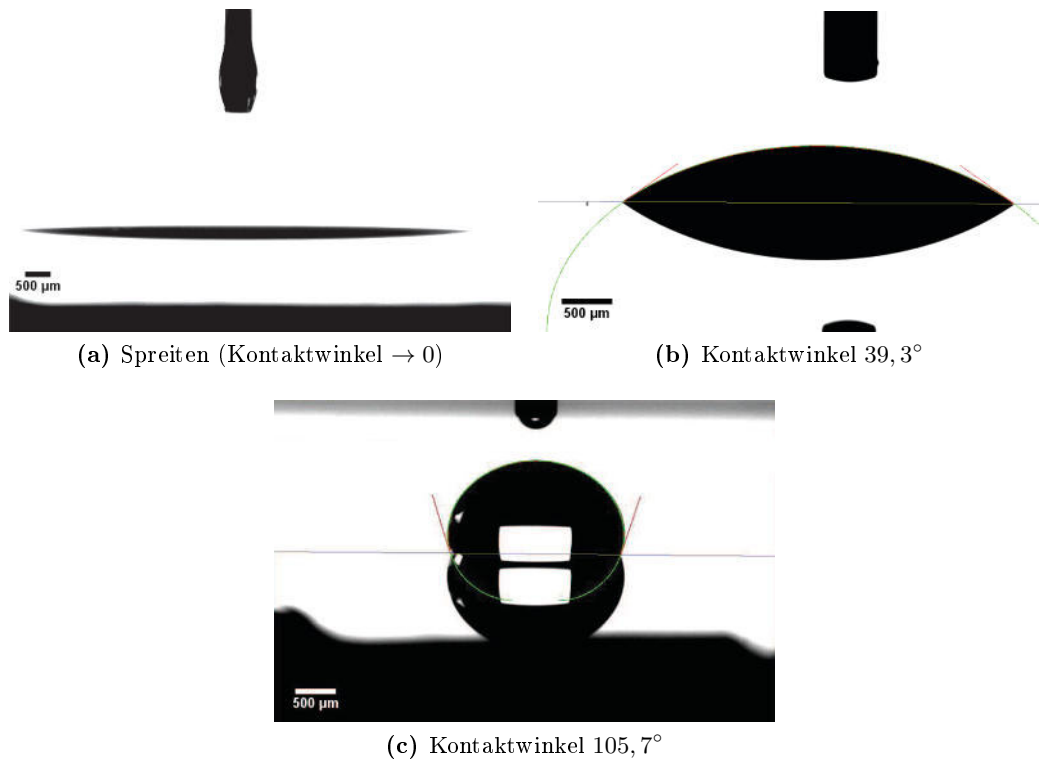
#### 3.4.4 Tropfenkonturanalysegerät

Abschnitt 3.1 befasst sich mit dem theoretischen Hintergrund zu den Themen Oberflächenspannung und Kontaktwinkel. Die zugehörigen Messungen erfolgen mittels einer Tropfenkonturanalyse mit dem DSA 100 (Krüss GmbH).

Das Gerät besteht im Wesentlichen aus einer Kamera und einer Lichtquelle, sowie einem zwischen diesen liegenden Probenstisch. Auf dem Probenstisch können beliebige Substrate platziert werden, auf denen dann ein Tropfen abgelegt wird. Für die Messung des Kontaktwinkels wird der Schattenwurf des Tropfens mit Hilfe einer Kamera und eines Messrechners ausgewertet. Abb. 3.21 zeigt beispielhaft Messungen von drei verschiedenen Flüssigkeiten auf unterschiedlich beschichteten Siliziumsubstraten. Im unteren Bereich der Abbildungen sind jeweils Reflexionen des Tropfens zu sehen. Oben ist jeweils die Spitze der Kanüle zu sehen, aus der der Tropfen aufgetragen wird.

Das Messprogramm kann zur Berechnung des Kontaktwinkels aus den Bilddaten fünf verschiedene Verfahren verwenden.

1. Tangent-1: Eine Kegelschnittgleichung wird an das gesamte Tropfenprofil angepasst. Differenzieren der Gleichung liefert die Steigung im Dreiphasenpunkt, woraus sich der Kontaktwinkel ergibt.
2. Tangent-2: An Stelle der Kegelschnittgleichung tritt hier eine Polynomfunktion. Eine dynamische Messung, z.B. bei verdunstender Flüssigkeit, ist möglich.
3. Circle Fitting: Ein Kreissegment wird an die Tropfenkontur angepasst. Mit dieser Methode lassen sich vorrangig Kontaktwinkel unter  $20^\circ$  untersuchen.
4. Height-Width: Höhe und Breite werden betrachtet, um einen Kreisbogen anzupassen. Der genau messbare Winkelbereich entspricht dem der Circle Fitting-Methode.



**Abbildung 3.21:** Gemessene Tropfenkonturen in der Seitenansicht bei unterschiedlichen Kontaktwinkeln. Im unteren Bereich ist jeweils die Reflexion auf dem Substrat zu sehen.

5. Laplace-Young-Fitting: Mit Hilfe der Laplace-Young-Gleichung für gekrümmte Flächen wird die Tropfenkontur beschrieben. Auch hier dient die Steigung im Dreiphasenpunkt zur Bestimmung des Kontaktwinkels. Diese Methode ist die genaueste und kann über das gesamte Winkelspektrum verwendet werden. Daher wird sie für alle durchgeführten Messungen genutzt.

Die Methode nach Laplace-Young liefert die genauesten Ergebnisse. Sie erfordert zwar auch einen größeren Rechenaufwand als andere Methoden, dies fällt aber durch die Verwendung eines Messrechners nicht ins Gewicht.

#### 3.4.5 Thermogravimeter

Bei einer thermogravimetrischen Analyse wird eine kleine Materialprobe langsam erhitzt. Währenddessen wird ihr Gewicht gemessen. Aus dem Gewichtsverlauf in Abhängigkeit von der Temperatur lassen sich Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Probe ziehen. Ebenso lässt sich aber auch ermitteln, bei welcher Temperatur sich eine Probe bzw. ein bestimmter Bestandteil der Probe zersetzt (Differenz-Thermoanalyse, DTA).

Zu den Faktoren, die den Massenverlauf mit der Temperatur beeinflussen, gehören Masseverluste durch physikalische Prozesse (wie Verdampfen), Zersetzung und durch chemische Reaktionen. Gleichzeitig kann beispielsweise durch Oxidation auch eine Zunahme der gemessenen Masse erfolgen. Diese Massezunahme kann beispielsweise durch ein Umspülen der Probe mit einem Gas wie reinem Stickstoff verhindert werden.

#### 3.4.6 3D-Mikroskop

Das verwendete Mikroskop VHX-1000D ist ein digitales Lichtmikroskop. Seine wesentliche Besonderheit gegenüber herkömmlichen Tischmikroskopen liegt in der Möglichkeit, 3D-Bilder zu erzeugen und entsprechend auch Höhenmessungen durchzuführen. Dazu wird der Objektabstand mit Hilfe eines Schrittmotors in definierten, kleinen Schritten verändert und auf jeder Stufe jeweils ein Bild aufgenommen. Die Einzelbilder werden dann anhand von Kontrastlevel und Unschärfe zu einem 3D-Bild zusammen gesetzt.



## 4 Herstellung partikelbasierter Tinten

Im Tintenstrahl Druck lässt sich eine Vielzahl verschiedenster Tinten verarbeiten. Beispielsweise kann zwischen partikelbasiertem und gelöstem funktionellen Material unterschieden werden. Besonders im Fokus stehen elektrisch leitfähige Materialien, aber auch piezoelektrisch aktives Material kann zu Tinten verarbeitet werden (siehe Abschnitt 1.2). An die Tinten werden allerdings besondere Anforderungen gestellt, um ihre Verarbeitbarkeit zu gewährleisten. Eine zentrale Eigenschaft ist beispielsweise die Viskosität. Das in dieser Arbeit am häufigsten verwendete Dispergiermedium ist BC, weswegen es teilweise als Beispiel für Berechnungen herangezogen wird.

Die Auswahl der funktionellen Partikel für partikelbasierte Tinten wird stark durch den Durchmesser der verwendeten Düse des Druckers beschränkt. Typische Düsendurchmesser bewegen sich je nach Hersteller im Rahmen von  $20\ \mu\text{m}$  (z.B. HSS1001 von Xaar Headquarters, England) bis  $100\ \mu\text{m}$ . Prinzipiell wären damit alle Partikel mit darunter liegenden Durchmessern geeignet. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass große Partikel nicht einfach einzeln aus der Düse herausgeschoben werden können, sondern dass das Dispersionsmedium die Partikel aus der Düse transportieren muss. Dabei muss vermieden werden, dass mehrere große Partikel gleichzeitig an die Düsenöffnung gelangen, da diese dann durch „Verkanten“ der Partikel verstopfen könnte. Üblicherweise werden also deutlich kleinere Partikel gewählt. Beispielsweise können Silberpartikel mit einem Durchmesser von  $d_{50} = 300\ \text{nm}$  in Düsen mit einem Durchmesser von  $70\ \mu\text{m}$  verdruckt werden. Solange die Partikelgrößenverteilung eng genug ist, lässt sich aber, je nach Düse, auch mit größeren Durchmessern arbeiten ( $d_{50}$  bis zu  $10\ \mu\text{m}$ ). Außerdem ist es wichtig die Agglomeration von Partikeln während der Lagerung und Verarbeitung einer Tinte zu vermeiden, da auch dadurch ein Verstopfen der Düse hervorgerufen und die Lagerstabilität einer Tinte herabgesetzt werden kann.

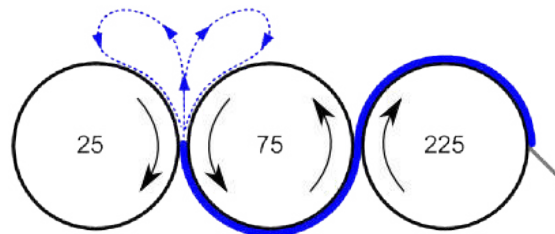
Nachdem Partikel in der geeigneten Größe und mit den gewünschten physikalischen und chemischen Eigenschaften ausgewählt sind, gliedert sich der Tintenherstellungsprozess in zwei Schritte. Im ersten Schritt wird eine Paste hergestellt. Eine Paste besteht dabei aus einem sehr hohen Anteil funktioneller Partikel und ist verglichen mit der Tinte als Endprodukt hochviskos. In dieser Form sind die Partikel langzeitlagerfähig, ohne dass die Homogenität verloren geht (z.B. durch Sedimentation) oder sich Agglomerate bilden. Im zweiten Schritt wird die Paste durch hinzugeben von einem Dispersionsmedium auf eine für den Druck geeignete Viskosität verdünnt. Dieser Prozess wird auch als Auflacken bezeichnet. Die Tinte selbst ist weniger stabil als die Paste. Für die Lagerung kann sie zur Verhinderung von Sedimentation gerührt werden, was leicht mit Hilfe einer Magnetrührplatte erfolgen kann.

## 4.1 Pastenherstellung

### 4.1.1 Dispergierung im Dreiwalzwerk

Im Rahmen dieser Arbeit werden partikelbasierte Pasten mit Hilfe eines Dreiwalzwerks hergestellt. Dazu werden die Partikel mit einer geringen Menge eines Dispersionsmediums vermengt und zwischen die ersten beiden Walzen des Walzwerks gegeben (Abb. 4.1). Für die Verarbeitung im Dreiwalzwerk muss die Mischung feucht sein, da es sonst zu Schäden an den Walzen und zu unerwünschter Staubentwicklung<sup>1</sup> kommen kann. Bei der Hinzugabe von zu viel Flüssigkeit, würde die Mischung allerdings von den Walzen herablaufen und wäre damit nicht mehr verarbeitbar. Es muss also bereits eine pastöse Masse in das Dreiwalzwerk gegeben werden.

Das Dreiwalzwerk besteht aus drei rotierenden Walzen mit einstellbaren Abständen. An ihren Berührungspunkten rotieren die Walzen jeweils gleichläufig, jedoch mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten im Verhältnis 1:3:9. In Verbindung mit den kleinen Walzenabständen von  $150\ \mu\text{m}$  bis  $5\ \mu\text{m}$  sorgt dieser Aufbau dafür, dass große Scherkräfte auf die Paste zwischen den Walzen übertragen werden (Abb. 4.2). Der Walzvorgang wird mit jeweils reduzierten Walzenabständen wiederholt, bis ein minimaler Walzenabstand erreicht ist. Im Anschluss daran werden im „Kraftmodus“ weitere Walzdurchgänge durchgeführt. Dabei werden die Walzen mit einer einstellbaren Kraft aneinander gepresst. Dadurch werden die Agglomerate nicht nur verkleinert, sondern letztendlich vollständig aufgebrochen. Insbesondere auch durch das Aufbrechen der Agglomerate kann das Dispersionsmedium die einzelnen Partikel vollständig umschließen. In Kontakt mit der letzten Walze befindet sich ein Abnahmemesser (im Bild rechts). Damit wird die Paste nach jedem Walzdurchgang von der dritten Walze gelöst.

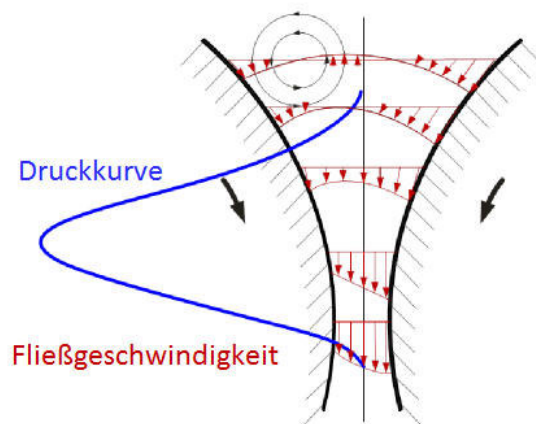


**Abbildung 4.1:** Prinzipskizze der Walzen eines Dreiwalzwerks in Seitenansicht. Die Paste wird in den linken Spalt gegeben und rechts mit dem Abnahmemesser von der dritten Walze gelöst. Die Zahlen stehen beispielhaft für die verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten. Nach [69].

### 4.1.2 Hinzugabe eines Additivs

Wird eine auf die oben beschriebene Weise hergestellte Paste zu einer Tinte aufgelackt, so können in Abhängigkeit des verwendeten Dispersionsmedium und der Partikel zwei

<sup>1</sup>Unerwünscht ist Staubentwicklung insbesondere auch, weil das Einatmen von Nanopartikeln häufig mit gesundheitlichen Gefährdungen einher geht.



**Abbildung 4.2:** Fließgeschwindigkeit und Druck zwischen zwei Walzen im Dreiwälzwerk. Nach [69].

Probleme auftreten. Zum einen gibt es Partikel, die im Dispersionsmedium Agglomerate bilden und zum anderen unterscheidet sich die Dichte der Partikel  $\rho_P$  häufig von der Dichte des Dispersionsmediums  $\rho_F$ . Beide Aspekte haben eine gravierende Auswirkung auf die Sedimentationsgeschwindigkeit, die über die stokesche Gleichung

$$v = \frac{2g}{9\eta} \cdot r^2 \cdot (\rho_P - \rho_F) \quad (4.1)$$

beschrieben werden kann. Für exaktere Ergebnisse bei üblichen Feststoffkonzentrationen wäre allerdings eine Modifikation der verwendeten Gleichungen nötig [40, 41]. Insbesondere werden hier Wechselwirkungen der Partikel nicht berücksichtigt. Darin ist  $g$  die Erdbeschleunigung. Die stokesche Gleichung ergibt sich aus der Annahme, dass die Reibungskraft auf ein sphärisches Partikel mit dem Radius  $r$  der Differenz zwischen Gewichtskraft und Auftriebskraft in einer Flüssigkeit mit der Viskosität  $\eta$  entspricht. Es ist zu sehen, dass eine größere Differenz in den Dichten von Partikel und Dispersionsmedium zu einer größeren Sedimentations- bzw. Steigegegeschwindigkeit der Partikel führt. Vollständig stabil ohne weitere Maßnahmen wäre nur eine Dispersion, bei der die Dichten genau gleich sind. Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor ist der Partikelradius, da er durch die erwähnte Agglomeration erhöht werden kann. Starke Agglomeration sorgt also für starke Sedimentation.

Es stellt sich also die Frage, wie sich eine Tinte gegenüber Sedimentation bzw. Agglomeration stabilisieren lässt. Da die für die Druckssysteme benötigte Tintenviskosität im Bereich von 10 bis 40 mPas eingestellt werden muss, muss die Dispersionsmediumviskosität vor der Beladung mit Partikeln darunter liegen, während die Dichte im Bereich der Partikeldichte liegen sollte. Insbesondere bei der Verwendung von Silberpartikeln ( $\rho_{Ag} = 10,49 \text{ g/cm}^3$ ) ist dies eine unrealistische Zielsetzung<sup>2</sup>, denn bei den meisten ver-

<sup>2</sup>Quecksilber hat eine ausreichend niedrige Viskosität und dabei eine geringfügig höhere Dichte als Silber, weist aber abgesehen davon viele Eigenschaften auf, die es als Dispersionsmedium ungeeignet machen. Zu diesen Eigenschaften gehört insbesondere das Gesundheitsgefährdungspotential.

wendbaren Dispersionsmedien liegt die Dichte deutlich darunter<sup>3</sup>. Einen praktikablen Ansatz bietet die Ummantelung der Partikel mit einem weniger dichten Material, beispielsweise Ethylzellulose ( $\rho_{\text{Eth}} = 1,14 \text{ g/cm}^3$ ). Durch dieses Additiv wird zwar der Partikelradius vergrößert, was nach Gl. 4.1 zu einer stärkeren Sedimentation führt, aber zugleich wirkt die Verringerung der Dichte diesem Effekt entgegen, so dass die Sedimentationsrate sogar geringer wird.

### 4.1.3 Bestimmung der optimalen Additivmenge

Mathematisch lässt sich prinzipiell die theoretisch optimale Menge an Ethylzellulose durch eine Extremwertbetrachtung bestimmen. Dazu wird zunächst in Gl. 4.1 der Partikelradius eingesetzt, der sich für dicht von Ethylzellulose ummantelte Silberpartikel mit einem Gesamtvolumen  $V_P = V_{\text{Eth}} + V_{\text{Ag}}$  ergibt. Man erhält

$$v = \frac{2g}{9\eta} \cdot \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot V_P^{\frac{2}{3}} \cdot (\rho_P - \rho_F). \quad (4.2)$$

Die Partikeldichte  $\rho_P$  kann hier nicht als Konstante aufgefasst werden, da sie sich in Abhängigkeit der Ethylzelluloseummantelung gemäß

$$\rho_P = \frac{m_P}{V_P} = \frac{m_{\text{Ag}} + m_{\text{Eth}}}{V_{\text{Ag}} + V_{\text{Eth}}} = \frac{\frac{m_{\text{Ag}}}{\rho_{\text{Ag}}} + \frac{m_{\text{Eth}}}{\rho_{\text{Eth}}}}{\frac{m_{\text{Ag}}}{\rho_{\text{Ag}}} + \frac{m_{\text{Eth}}}{\rho_{\text{Eth}}}} \quad (4.3)$$

ändert. Sowohl Silbermasse als auch -volumen können als bekannt vorausgesetzt werden, da die Betrachtung für ein einzelnes Partikel erfolgt. Variabel ist also nur die Masse der beigemischten Ethylzellulose. Die Umstellung in diese Form erfolgt, da sich die Massen der Pastenzutaten bei Laborarbeiten leicht direkt messen lassen. Einsetzen von Gl. 4.3 in Gl. 4.2 führt schließlich auf eine Sedimentationsgeschwindigkeit von

$$v(m_{\text{Eth}}) = \overbrace{\frac{2g}{9\eta} \cdot \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{2}{3}}}^A \cdot \left(\frac{m_{\text{Ag}}}{\rho_{\text{Ag}}} + \frac{m_{\text{Eth}}}{\rho_{\text{Eth}}}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot \left(\frac{\frac{m_{\text{Ag}}}{\rho_{\text{Ag}}} + \frac{m_{\text{Eth}}}{\rho_{\text{Eth}}}}{\frac{m_{\text{Ag}}}{\rho_{\text{Ag}}} + \frac{m_{\text{Eth}}}{\rho_{\text{Eth}}}} - \rho_F\right) \quad (4.4)$$

$$= A \cdot \frac{\left(1 - \frac{\rho_F}{\rho_{\text{Ag}}}\right) \cdot m_{\text{Ag}} + \left(1 - \frac{\rho_F}{\rho_{\text{Eth}}}\right) \cdot m_{\text{Eth}}}{\left(\frac{m_{\text{Ag}}}{\rho_{\text{Ag}}} + \frac{m_{\text{Eth}}}{\rho_{\text{Eth}}}\right)^{\frac{1}{3}}}. \quad (4.5)$$

Für die Extremwertbetrachtung werden nun die erste und die zweite Ableitung von Gl. 4.5 betrachtet. Die erste Ableitung lautet nach einiger Umformarbeit

$$v'(m_{\text{Eth}}) = A \cdot \frac{\left(1 - \frac{2\rho_F}{3\rho_{\text{Eth}}}\right) \cdot \left(\frac{m_{\text{Ag}}}{\rho_{\text{Ag}}} + \frac{m_{\text{Eth}}}{\rho_{\text{Eth}}}\right) - \frac{1}{3\rho_{\text{Eth}}} \cdot (m_{\text{Ag}} + m_{\text{Eth}})}{\left(\frac{m_{\text{Ag}}}{\rho_{\text{Ag}}} + \frac{m_{\text{Eth}}}{\rho_{\text{Eth}}}\right)^{\frac{4}{3}}} \quad (4.6)$$

<sup>3</sup>Butyldiglykol weist beispielsweise eine Dichte von  $0,95 \text{ g/cm}^3$  auf.

Das mögliche lokale Minimum<sup>4</sup> der Sedimentationsgeschwindigkeit ergibt sich mit einer Masse an Ethylzellulose  $m_{\text{Eth,opt}}$ , die sich aus

$$v'(m_{\text{Eth,opt}}) = 0 \quad (4.7)$$

ermitteln lässt. Man erhält ein Verhältnis der Massen von Ethylzellulose und Silber von

$$\frac{m_{\text{Eth,opt}}}{m_{\text{Ag}}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\rho_{\text{Eth}}}{\rho_{\text{Ag}}} \cdot \frac{\rho_{\text{Ag}} - 3\rho_{\text{Eth}} + 2\rho_{\text{F}}}{\rho_{\text{Eth}} - \rho_{\text{F}}}. \quad (4.8)$$

In einer butyldiglykolbasierten Tinte ( $\rho_{\text{F}} = 0,95$ ) liegt das nach Gl. 4.8 optimale Massenverhältnis also bei 2,57. Einsetzen in Gl. 4.5 führt dabei für Silberpartikel mit einem Radius von 150 nm zu einer verschwindend geringen minimalen Sedimentationsgeschwindigkeit von  $v_{\text{min}} = 4,0 \cdot 10^{-14} \frac{\text{m}}{\text{s}}$  bei einem neuen Partikelradius von 3,67  $\mu\text{m}$ . Die Sedimentationsgeschwindigkeit wird durch das Additiv also um etwa 7 Größenordnungen reduziert.

Die angestellten Betrachtungen lassen sich natürlich auf andere Stoffzusammensetzungen übertragen. Wird das Massenerhältnis in Gl. 4.8 allerdings negativ, lässt sich die Sedimentationsgeschwindigkeit durch das Additiv nicht minimieren.

In der Praxis lässt sich diese ideale Betrachtung aus mehreren Gründen nur mit Abweichungen bzw. gar nicht umsetzen. Zunächst einmal handelt es sich bei Gl. 4.1 insofern um eine Näherung, als dass die Partikel nicht alle gleich groß und sphärisch sind. Stattdessen wird darin der Äquivalentradius verwendet. Durch die geringe Größe der Partikel wird außerdem die Cunningham-Korrektur [70] der in Gl. 4.1 eingehenden Reibungskraft nötig. Prinzipiell ändert sich dadurch allerdings nur der Vorfaktor. Auch Temperatureinflüsse beeinflussen über die Viskosität lediglich den Vorfaktor.

Schwerwiegende Abweichungen resultieren allerdings daraus, dass sich die Ethylzellulose bzw. allgemein das Additiv natürlich nicht so eng an die Partikel anlagert, dass von dessen Bulkdicke ausgegangen werden kann. Einen noch größeren Einfluss hat, dass keine unbegrenzte Anlagerung stattfinden kann.

Aus der angestellten Betrachtung lässt sich dennoch eine Handlungsvorschrift für die Anwendung der Ethylzellulose als Additiv generieren. Beim Walzen sollte die größtmögliche Menge Ethylzellulose im Dispersionsmedium gelöst verwendet werden. Dadurch nähert sich die Sedimentationsgeschwindigkeit nach Stokes bestmöglich ihrem Minimum an. Überschüssige Ethylzellulose bleibt im Dispersionsmedium gelöst. Der Einfluss des Überschusses auf die Viskosität der späteren Tinte ist durch die verhältnismäßig geringe Menge klein und wird daher für die Handlungsvorschrift nicht betrachtet.

#### 4.1.4 Weitere Funktionsmechanismen des Additivs

Neben der Reduktion der Dichtedifferenz von dispergiertem Material und Dispersionsmedium tragen noch weitere Mechanismen zur Reduktion der Sedimentationsgeschwindigkeit

<sup>4</sup> Dass es sich im betrachteten Fall wirklich um ein Minimum und nicht um ein Maximum der Sedimentationsgeschwindigkeit handelt, zeigt die Probe mit der zweiten Ableitung.

keit bei [28]. Besonders wichtig ist, dass durch Hinzugabe des Additivs auch die Agglomeration der Partikel verhindert werden kann. Grundsätzlich kann Agglomeration auftreten, wenn sich die einzelnen Partikel, angetrieben durch die brownische Bewegung, aneinander annähern bzw. Stöße zwischen ihnen stattfinden. Der Überzug durch das Additiv kann diese Annäherung verhindern. Dieser Effekt nennt sich sterische Stabilisation. Eine zweite Möglichkeit zur Stabilisation stellt die elektrische Aufladung aller Partikel da. Dies ist die elektrostatische Stabilisation. Im Folgenden wird die sterische Stabilisation betrachtet. Ein wichtiger anziehender Mechanismus wird durch die Ober- bzw. Grenzflächenenergie hervorgerufen (Abschnitt 3.1). Durch Agglomeration kann nach Gl. 3.1 Energie frei werden, da dadurch die Gesamtoberfläche verringert wird. Beispielhaft werden dazu zwei gleich große separierte Partikel (Radius  $r_{\text{sep}}$ ) betrachtet. Sie weisen eine Gesamtoberfläche

$$A_{\text{sep}} = 2 \cdot 4\pi r_{\text{sep}}^2 = 8\pi r_{\text{sep}}^2 \quad (4.9)$$

auf. Die Oberflächenenergie dieser Partikel liegt damit bei

$$E_{\text{sep}} = 8\pi r_{\text{sep}}^2 \sigma. \quad (4.10)$$

Um den Vergleich der Oberflächenenergie zwischen separat vorliegenden und miteinander verbundenen Partikeln vorzunehmen, muss zunächst das Volumen betrachtet werden. Es beträgt für die separaten Partikel

$$V_{\text{sep}} = 2 \cdot \frac{4}{3}\pi r_{\text{sep}}^3 = \frac{8}{3}\pi r_{\text{sep}}^3. \quad (4.11)$$

Vereinfachend wird angenommen, dass sich aus der Zusammenlagerung zweier Partikel wieder eine perfekte Kugel ergibt. Es ergibt sich also aus dem zusammengesetzten Radius

$$r_{\text{zus}} = 2^{\frac{1}{3}} \cdot r_{\text{sep}} \quad (4.12)$$

ein Zusammenhang zwischen den Flächen von separaten Partikeln und ideal zusammengesetzten Partikeln gemäß

$$A_{\text{zus}} = 2^{-\frac{1}{3}} \cdot A_{\text{sep}} \approx 0,8 \cdot A_{\text{sep}}. \quad (4.13)$$

Gemäß dieser vereinfachten Betrachtung beträgt die Änderung in der Oberflächenenergie beim Übergang von zwei einzelnen zu einem großen Partikel

$$\Delta E = E_{\text{sep}} - E_{\text{zus}} = \sigma (A_{\text{sep}} - A_{\text{zus}}) \approx 0,2 \cdot \sigma A_{\text{sep}}. \quad (4.14)$$

Der Zusammenschluss zu einem einzelnen kugelförmigen Partikel lässt nach Gl. 4.14 also im Idealfall bis zu 20 % der Oberflächenenergie frei werden, wodurch die Agglomeration aufrecht erhalten wird.

## 4.2 Auflacken zu einer Tinte

Nachdem die langzeitlagerfähige Paste hergestellt wurde, kann sie zu einer Tinte aufgelackt, d.h. verdünnt werden. Für reproduzierbare Druckergebnisse mit verschiedenen Tintenchargen ist ein immer gleicher Feststoffgehalt notwendig. Daher wird zunächst thermogravimetrisch der Feststoffgehalt der Paste bestimmt.

Im nächsten Schritt wird so viel Lösungsmittel zu der Paste gegeben, dass sich der gewünschte Feststoffgehalt einstellt. Der eigentlich einzustellende Zielwert betrifft jedoch nicht den Feststoffgehalt, sondern die Viskosität, die direkt mit dem Feststoffgehalt zusammenhängt. Daher werden für neu entwickelte Tinten Verdünnungsreihen erstellt und jeweils bei unterschiedlichen Temperaturen die Viskosität gemessen. So kann diejenige Verdünnung ausgewählt werden, die bei einer bestimmten Temperatur der Viskositätsvorgabe des verwendeten Druckers entspricht.

## 4.3 Herstellung lösungsbasierter Tinten

Lösungsbasierte Tinten bzw. Tintenbestandteile sind verhältnismäßig einfach herzustellen und unproblematisch. Es entfallen beispielsweise alle Arbeitsschritte im Walzwerk. Die Problematik der Sedimentation tritt hier nicht auf. Es muss lediglich sicher gestellt sein, dass das funktionelle Material im Dispergiermedium gelöst werden kann. Das Überschreiten der Sättigung muss also vermieden werden. Der Lösungsprozess an sich kann durch Rühren oder leichtes Erhitzen beschleunigt werden.



## 5 Druck in Through Silicon Vias

Die dreidimensionale Integration mikroelektronischer Bauteile bietet ein großes Potential in industriellen Anwendungen, um die Größe der Bauteile weiter zu reduzieren [71]. Durch die dreidimensionale Integration steigen häufig die Produktionskosten. Die Kosten entstehen dadurch, dass viele zeitaufwändige Prozessschritte auftreten. Dies gilt zunächst auch für Through Silicon Vias (TSVs), also vertikale, elektrisch leitende Verbindungen durch Silizium hindurch. Sie können verwendet werden, um eine vertikale Verbindung zwischen gestapelten Halbleiterbauteilen durch das Substrat hindurch herzustellen [72, 73]. In den vielfältigen möglichen Anwendungsgebieten für TSVs, darunter mikroelektromechanische Systeme (MEMS) und Logik- sowie Speicherbauteile, wird bisher häufig das Bondverfahren verwendet. Dabei werden Drähte quasi um die jeweilige Chipenebene herum geführt. Die dadurch entstehenden langen Leiterbahnen reduzieren die maximale Signalgeschwindigkeit, erhöhen den Energieverbrauch und sorgen für eine größere Wärmeentwicklung als es kürzere Leiterbahnen tun würden. Außerdem haben die Bonddrähte einen verhältnismäßig großen Platzbedarf, so dass sie die Miniaturisierung stark hemmen. Ein weiterer Nachteil der langen Bonddrähte ist, dass sie Induktivitäten darstellen, wodurch je nach Anwendungsfall elektromagnetische Kompatibilitätsprobleme auftreten können.

TSVs sind also eine sehr gute Alternative zu etablierten Verfahren zur 3D-Integration. Die Vorteile, die TSVs im Inkjet-Druck herzustellen, liegen darin, dass hier weitere Möglichkeiten zur Kostenreduzierung bestehen. Der Druckprozess an sich ist kosteneffektiv, schon allein durch den geringen Materialbedarf. Darüber hinaus kann er bei verschiedensten Substrattopographien verwendet werden und in einem Prozessschritt horizontale und vertikale Verbindungen erzeugen. Dadurch werden auch ansonsten notwendige Lithografieschritte eingespart.<sup>1</sup>

### 5.1 Siliziumwafer als Substrat

Im Rahmen dieser Arbeit werden TSVs in Siliziumwafer gedruckt. Im Jahr 1960 wurden die ersten 1-Zoll-Wafer auf dem Markt eingeführt. Erst 1990 folgten dann 8-Zoll-Wafer, wie sie auch in dieser Arbeit verwendet werden. Die Abmessung bezieht sich jeweils auf den Durchmesser der Waferscheiben. Eine weitere Vergrößerung üblicher Wafer für 2015 mit 18-Zoll-Wafern ist bereits seit 2011 angekündigt [75] und wird seitdem optimistisch verfolgt [76]. Vorteile liegen vor allem darin, dass die Produktionszyklen unter Verwendung größerer Wafer reduziert werden können [77].

Rohsilizium wird aus feinem Quarzsand durch Reduktion an einer Kohlenstoffelektrode

---

<sup>1</sup>Die Präparation der Wafer mit den Via-Löchern und die Analyse der Vias durch Schlichtarbeiten und REM-Aufnahmen erfolgte bei einem Projektpartner [74].

bei etwa 2100 °C im Reduktionsofen gewonnen. Dieser Prozess erfordert eine Energie von etwa 14 kWh pro Kilogramm Silizium. Es erfolgt die Reinigung des Rohsiliziums von seinen bis zu 2 % Verunreinigungen (z.B. Eisen, Aluminium, Magnesium, Kalzium und Kohlenstoff). Dabei wird das Silizium in die flüssige oder gasförmige Phase überführt. Nach der Reinigung wird es auf beheizten Stäben abgelagert. Das sich ausbildende Substrat ist allerdings polykristallin und weist Durchmesser von 200 bis 300 mm auf. Einkristallines Silizium für die Waferherstellung kann durch Zonenschmelzen oder Tiegelziehen erzeugt werden.

Beim Tiegelziehen [78], der ältesten und preisgünstigsten Methode zur Einkristallherstellung, wird der Kristall langsam aus einer Siliziumschmelze herausgezogen. Ausgangspunkt ist ein Impfkristall zur Vorgabe der Kristallorientierung. Der erzeugte Einkristall wird dann durch Drehen auf den gewünschten Durchmesser gebracht und mit einer Abflachung (flat) oder Kerbe (notch) seine Kristallausrichtung markiert. Die Wafer werden durch Sägen aus dem Einkristall erzeugt und danach wird die Oberfläche behandelt (Läppen, Abrundung des Scheibenrands, Ätzen und Polieren). Anschließend sind die Wafer bereit für die gezielte Oberflächenbeschichtung, beispielsweise mit Gold oder Aluminium. In den Versuchswafern werden TSV-Sacklöcher durch anisotropes reaktives Ionentiefätzen erzeugt. Es wird also nicht komplett durch den Wafer hindurch geätzt, sondern es verbleibt ein Viaboden, an dem Kontaktierungen platziert sein können. Eine Maske aus Tetraethylorthosilicat (TEOS), aufgetragen durch chemische Gasphasenabscheidung, verbessert die Ätzselektivität und ermöglicht dadurch tiefere Vias. TEOS wird außerdem verwendet, um nach dem Ätzen eine Seitenwandisolation herzustellen. Die Isolation am Viaboden wird im Anschluss daran wieder geöffnet, um eine elektrische Verbindung zu ermöglichen [73, 74].

Grundsätzlich können Wafer sowohl unbeschichtet als auch mit unterschiedlichen Beschichtungen verwendet werden. Die in dieser Arbeit betrachteten Waferoberflächen sind in Tab. 5.1 zusammengefasst. Je nach Beschichtung entstehen unterschiedliche Kontaktwinkel zwischen dem Substrat und dem aufgetragenen Lösungsmittel (siehe dazu Abschnitt 3.1).

Da der Kontaktwinkel von der Kombination von Flüssigkeit und Oberfläche abhängt liegt es nahe, zur Beurteilung der Waferoberflächen hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit für den Druck ihre Oberflächenspannungen zu bestimmen bzw. daraus ihre Benetzungskurven zu erzeugen. Damit lassen sich dann für die Tintenherstellung geeignete Lösungsmittel bestimmen. Zunächst ist es nötig, Flüssigkeiten unterschiedlicher, bekannter Oberflächenspannungen auf die betreffenden Oberflächen aufzutragen und ihre Kontaktwinkel zu messen. Für die in Unterabschnitt 3.1.2 beschriebene Regressionsrechnung sind die ausgewählten Flüssigkeiten (Tab. 5.2) insbesondere geeignet, da ihre polaren Anteile der Oberflächenspannung ein breites Wertespektrum abbilden. Ihre dispersiven Anteile liegen allerdings recht dicht beieinander.

Jede der Testflüssigkeiten wird mit Hilfe des DSA 100 (Unterabschnitt 3.4.4) auf jedes der Substrate abgesetzt, um die Kontaktwinkel zu bestimmen. Die gemessenen Kontaktwinkel sind in Tab. 5.3 mit ihren Standardabweichungen dargestellt. Jede der jeweils zehn Messungen wird an einem anderen Ort auf der Waferoberfläche abgesetzt. Dadurch wird vermieden, dass Oberflächenschäden durch Abwischen des vorangegangenen Tropfens

**Tabelle 5.1:** Untersuchte Waferoberflächen.

Waferoberfläche	Bemerkung
Aluminium	Gesputtert mit geringem Kupferanteil
Aluminiumoxid	Aufgetragen mittels Atomic Layer Deposition
ASC	Antihafbeschichtung
Gold	Gesputtert
N-Lack	Negativlack bleibt nach Belichtung auf Wafer zurück
Octafluorocyclobutan	Aufgetragen mittels Gasphasenabscheidung
P-Lack	Positivlack lässt sich nach Belichtung lösen
Silizium	Unbeschichtet
Siliziumnitrid	Aufgetragen mittels Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD)
TEOS	Aufgetragen mittels PECVD
Thermisch oxidiertes Silizium	Oxidation durch Erhitzen während Sauerstoffüberströmung

**Tabelle 5.2:** Flüssigkeiten für Ermittlung der Oberflächenspannungen der Wafer [26, 31].

Flüssigkeit	$\sigma_1^P$ in mN/m	$\sigma_1^D$ in mN/m
Wasser	51,0	21,8
Ethylenglykol	21,3	26,4
Benzylalkohol	8,7	30,3
Terpineol	0,7	30,4

weitere Messungen verfälschen könnten. Außerdem reduziert sich der Einfluss von möglicherweise bereits vorhandenen Oberflächenschäden auf das Messergebnis.

**Tabelle 5.3:** Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungender vier Testflüssigkeiten auf verschiedenen Oberflächen. Ein Kontaktwinkel von  $0^\circ$  wird bei Spreitung angegeben.

Kontaktwinkel in $^\circ$ auf	Wasser	Ethylenglykol	Benzylalkohol	Terpineol
Aluminium	$56,4 \pm 3,9$	$49,6 \pm 3,7$	$40,0 \pm 0,8$	0
Aluminiumoxid	$61,8 \pm 2,1$	$53,2 \pm 1,0$	$38,0 \pm 0,5$	$15,4 \pm 0,4$
ASC	$106,2 \pm 0,7$	$87,5 \pm 1,1$	$78,0 \pm 0,8$	$72,8 \pm 0,4$
Gold	$80,8 \pm 4,6$	$56,9 \pm 1,7$	0	0
N-Lack	$85,0 \pm 3,2$	$63,0 \pm 0,5$	0	0
Octafluorocyclobutan	$105,3 \pm 2,6$	$89,0 \pm 2,6$	$73,2 \pm 0,4$	$64,5 \pm 0,5$
P-Lack	$73,4 \pm 2,5$	$42,0 \pm 2,0$	0	$10,3 \pm 0,8$
Silizium	$44,7 \pm 7,8$	$9,07 \pm 1,5$	$27,7 \pm 0,6$	0
Siliziumnitrid	$44,5 \pm 2,1$	0	$17,1 \pm 0,4$	0
TEOS	$35,9 \pm 1,5$	0	$24,3 \pm 0,4$	$11,7 \pm 0,6$
Thermisch ox. Silizium	$50,5 \pm 2,2$	0	$16,4 \pm 0,4$	$16,3 \pm 0,4$

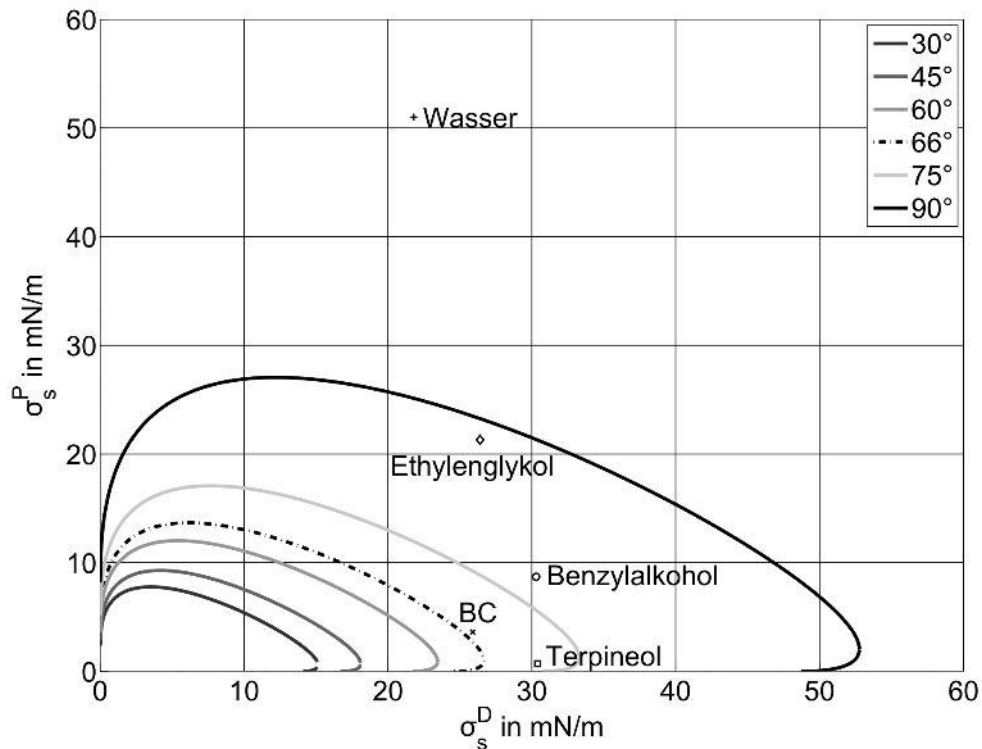
Für die Regressionsrechnung nach Unterabschnitt 3.1.2 ergeben sich nun für jede Oberfläche vier Wertepaare (Gl. 3.8 und Gl. 3.10). Die über diese jeweils vier Punkte gelegte Regressionsgerade führt mit Hilfe von Gl. 3.7 auf die Oberflächenspannungsanteile der Oberfläche. Die ermittelten Werte sind in Tab. 5.4 dargestellt. Mit ihnen lässt sich nun die Benetzungskurve nach Gl. 3.13 erstellen.

**Tabelle 5.4:** Mittels Regressionsrechnung bestimmte polare und dispersive Oberflächenspannungsanteile und dazugehörige Bestimmtheitsmaße  $R^2$ .

Oberfläche	$\sigma_s^P$ in mN/m	$\sigma_s^D$ in mN/m	$R^2$
Aluminium	23,05	17,43	0,93
Aluminiumoxid	19,03	18,47	0,94
ASC	2,04	12,19	0,99
Gold	5,37	29,50	0,95
N-Lack	3,34	30,33	0,86
Octafluorocyclobutan	1,44	14,70	0,97
P-Lack	10,05	27,37	0,99
Silizium	33,39	17,81	0,98
Siliziumnitrid	33,00	18,75	0,98
TEOS	40,48	15,85	0,97
Thermisch ox. Silizium	28,81	19,77	0,99

In Abb. 5.1 ist exemplarisch die Benetzungskurve von ASC dargestellt. Die zur Erzeugung der Benetzungskurve verwendenden Flüssigkeiten sind ebenfalls eingezeichnet. Sie

liegen erwartungsgemäß in einem Bereich, der auch dem mit ihnen gemessenen Kontaktwinkel entspricht. Schließlich wurde die Benetzungskurve durch eben diese Messungen gewonnen. Die Kurve für einen Kontaktwinkel von  $66^\circ$ , der für BC auf ASC gemessen werden konnte, liegt sehr dicht an dem eingezeichneten Punkt für BC. Dieser Punkt entspricht einem Kontaktwinkel von  $67^\circ$ . Das lässt erwarten, dass sich mit der erzeugten Benetzungskurve grundsätzlich sehr zuverlässig der zu erwartende Kontaktwinkel weiterer Flüssigkeiten ablesen lässt.



**Abbildung 5.1:** Benetzungskurve einer Antihafbeschichtung (ASC) auf Si-Wafer. Dargestellt sind einige ausgewählte Isolinien und für diese Arbeit wichtige Flüssigkeiten.

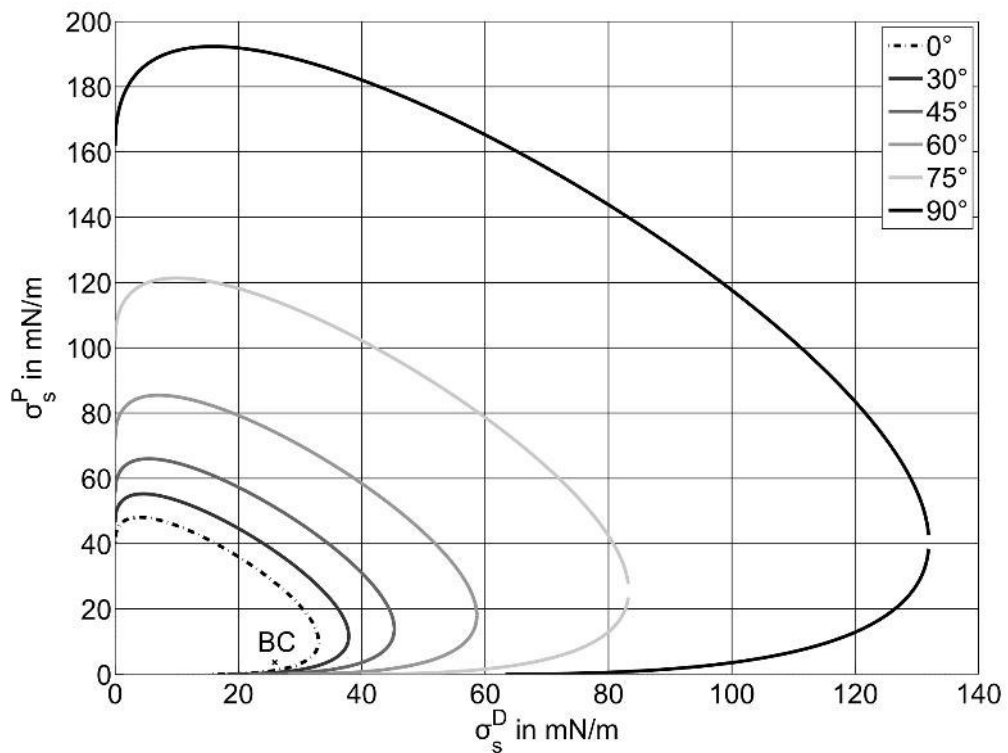
## 5.2 Silbertinte

Die bei der Waferpräparation erzeugten Löcher im Silizium müssen mit einem leitfähigen Material versehen werden. Damit stellen sich an die verwendete Tinte andere Anforderungen als bei flächigem Druck. Beim Füllen der Vias sollte der Kontaktwinkel des Dispergiermediums an der Innenwand der Vias sehr klein sein, um eine möglichst gute Verteilung des funktionellen Materials im Via zu gewährleisten. Da es bei der TSV-Metallisierung um einen Prozess geht, in dem die Vias erst nach den CMOS<sup>2</sup>- und MEMS-Elementen

<sup>2</sup>Complementary Metal Oxide Semiconductor

zum Bauteil hinzugefügt werden, ergibt sich eine obere Grenze für die Prozesstemperatur von 400 °C. Diese beiden Faktoren schränken die Auswahl von Dispergiermedium und funktionellem Material ein. Eine besonders geeignete Tinte ist gleichzeitig verwendbar für den Druck von Leiterbahnen, die als Kontaktierung für elektrische Charakterisierungen der gedruckten Vias verwendet werden kann. Ein entsprechendes Patent „Dispersion für die Metallisierung von Kontaktierungen“ (DE102013224622) ist angemeldet.

Gemäß Abb. 5.2 liegt BC als mögliches Dispergiermedium für eine Tinte unterhalb der Kurve für einen Kontaktwinkel von 0°. Damit ist zu erwarten, dass es auf entsprechend beschichteten Wafern spreitet, was für die Verteilung des funktionellen Materials im Via vorteilhaft ist. Ein negativer Kontaktwinkel ist physikalisch natürlich nicht möglich. Gerade durch die in diesem Bereich sehr eng beieinanderliegenden Kurven wirken sich allerdings schon kleine Messabweichungen bei der Erzeugung der Benetzbarkeitskurve sehr stark aus. Um herauszufinden, welcher Kontaktwinkel sich wirklich ausbildet, wird dieser gemessen. Er beträgt 19,0° mit einer Standardabweichung von 0,4°, ist also verglichen mit dem für den Leiterbahndruck erwünschten Kontaktwinkel relativ gering, weicht aber doch deutlich von der Vorhersage ab.



**Abbildung 5.2:** Benetzungskurve von TEOS auf Si-Wafer. Dargestellt sind einige ausgewählte Winkelgrenzen und BC.

Es könnte nun also nahe liegen, eher eine Oberfläche auszuwählen, bei dem das mit der Benetzbarkeitskurve ermittelte Spreiten tatsächlich auftritt (Gold, N-Lack, P-Lack, Siliziumnitrid, siehe Tab. 5.5) oder ein anderes Dispergiermedium zu wählen. BC hat jedoch in Verbindung mit dem TEOS-Substrat zwei entscheidende Vorteile. Zum einen ist der sich ausbildende Kontaktwinkel noch immer gering genug, um das Material ausreichend in das Via zu transportieren (siehe Abschnitt 5.3) während es gleichzeitig für Druckversuche auf der Waferoberfläche ausreichend scharfe Strukturen produzieren sollte (der Nachweis dazu erfolgt in Unterabschnitt 5.2.3). Zum anderen sind auch die weiteren Eigenschaften von BC (z.B. Dichte und Viskosität) von herausragender Eignung für den Tintenstrahldruck von partikelbasierten Tinten mit dem verwendeten Drucksystem. Es wird also BC als Dispergiermedium ausgewählt.

**Tabelle 5.5:** Mit dem DSA 100 gemessene Kontaktwinkel und deren Standardabweichungen von BC auf den zur Verfügung stehenden Oberflächen. Ein Winkel von  $0^\circ$  steht für Spreiten. Für P-Lack ist kein Wert angegeben, da das BC die Beschichtung auflöst.

Oberfläche	Kontaktwinkel in $^\circ$
Aluminium	$15,8 \pm 1,8$
Aluminiumoxid	$16,0 \pm 0,7$
ASC	$66,1 \pm 0,4$
Gold	0
N-Lack	0
Octafluorocyclobutan	$65,7 \pm 0,5$
Silizium	$14,7 \pm 0,6$
Siliziumnitrid	0
TEOS	$19,0 \pm 0,4$
Thermisch ox. Silizium	$11,4 \pm 0,7$

Im Rahmen der Forschungsarbeiten stehen auch andere Dispergiermedien sowie kommerzielle Tinten zur Verfügung, deren Eignung ebenfalls analysiert wird. Dazu gehören ein Dispergiermedium SOL-IJ-G-100 und eine Silbertinte AG-IJ-G-100-S der Cabot Corporation, USA. Wegen der unbekanntem polaren und disperiven Anteile der Oberflächenspannung der kommerziellen Dispergiermedien lassen sich mit Hilfe der Benetzungskurven keine Voraussagen treffen. Stattdessen sind die gemessenen Kontaktwinkel in Tab. 5.6 dargestellt. Die sich ausbildenden Kontaktwinkel der beiden kommerziellen Flüssigkeiten liegen recht dicht beieinander. Sie unterscheiden sich aber sehr deutlich von den Kontaktwinkeln, die BC auf diesen Oberflächen ausbildet.

Die Kontaktwinkelmessungen lassen Oberflächen wie Aluminium und Aluminiumoxid und N-Lack als attraktive Kombination mit den kommerziellen Flüssigkeiten erscheinen. Insbesondere verspricht die kommerzielle Tinte neue Erkenntnisse gegenüber der im Folgenden dargestellten selbst entwickelten BC-basierten Silbertinte, da sie mit Silberpartikeln mit einem mittleren Durchmesser von 50 nm beladen ist. Das Sinterverhalten und die elektrischen Eigenschaften könnten sich also deutlich unterscheiden. Die Thermo-

gravimetrie der kommerziellen Tinte ergibt, dass sie einen Feststoffanteil von 20 Gew.-% aufweist, was nahe an dem später verwendeten Feststoffanteil liegt. Dadurch bleibt auch die Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Tinten erhalten.

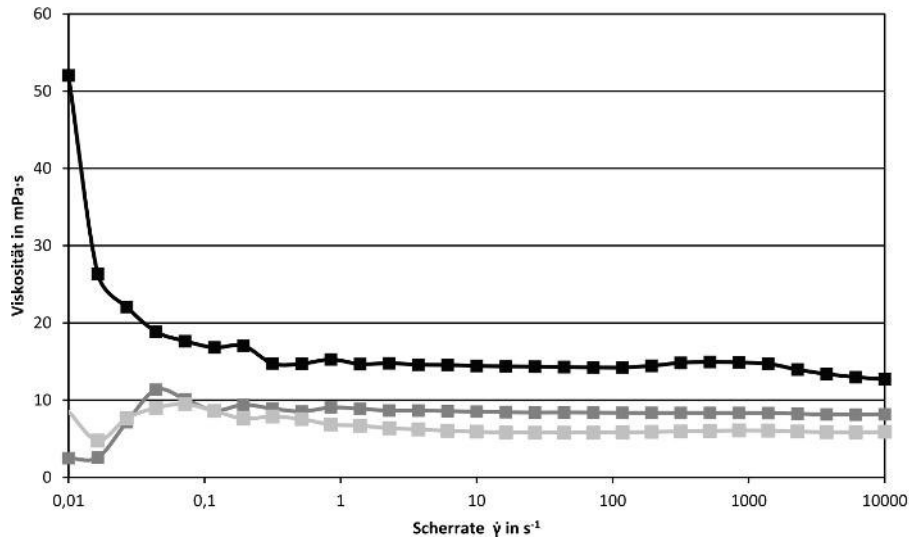
Letztendlich können keine Druckversuche mit den kommerziellen Flüssigkeiten durchgeführt werden. Zwar liegt die Viskosität der kommerziellen Tinte bei einer Temperatur von um 30 °C bereits im druckbaren Bereich von etwa 10 mPas jedoch spreiten die Flüssigkeiten auf der Glaskapillare des Druckkopfes. Der anlegbare Unterdruck reicht nicht aus, die Flüssigkeit im Druckkopf zurück zu halten. Es bildet sich stattdessen ein großer Tropfen an der Austrittsöffnung der Kapillare, der die Ausbildung der Drucktropfen verhindert. Die einzige Möglichkeit, die kommerzielle Tinte bzw. das kommerzielle Dispergiermedium nutzbar zu machen, würde also in der Verwendung einer anderen Druckkopfoberfläche bestehen. Das ist bei der Verwendung dieses Druckers jedoch nicht möglich.

**Tabelle 5.6:** Mit dem DSA 100 gemessene Kontaktwinkel der kommerziellen Tinte AG-IJ-G-100-S und des Dispergiermediums SOL-IJ-G-100 auf den zur Verfügung stehenden Substraten. Ein Winkel von 0° steht für Spreiten. Für P-Lack ist kein Wert angegeben, da beide Flüssigkeiten die Beschichtung auflösen.

Substrat	SOL-IJ-G-100 Kontaktwinkel in °	AG-IJ-G-100-S Kontaktwinkel in °
Aluminium	25,2 ± 1,3	32,8 ± 0,8
Aluminiumoxid	27,2 ± 0,6	32,0 ± 1,0
ASC	71,8 ± 0,4	73,2 ± 0,3
Gold	13,9 ± 1,4	29,9 ± 7,6
N-Lack	37,6 ± 0,7	39,1 ± 0,3
Octafluorocyclobutan	70,6 ± 1,1	72,5 ± 0,3
Silizium	0	0
Siliziumnitrid	0	0
TEOS	0	0
Thermisch ox. Silizium	0	0

### 5.2.1 Eigenschaften BC-basierter Silbertinte

Die Silbertinte wird gemäß Kapitel 4 hergestellt. Sie besteht aus den drei Komponenten: BC als Lösungsmittel, Ethylzellulose (Dow Chemical Company) als stabilisierendes Additiv und Silberpartikeln mit einem mittleren Durchmesser von 300 nm. Der verwendete Feststoffanteil von 30 Gew.-% bzw. 3,74 Gew.-% ergibt sich aus den rheologischen Randbedingungen (Abb. 5.3). Die Tinte erreicht damit bei einer leicht kontrollierbaren Temperatur (z.B. 35 °C) den geforderten Viskositätsbereich (siehe Kapitel 2), ohne dass durch übermäßiges Heizen ein starkes Verdunsten von Lösungsmittel an der Düse auftreten würde. Eine niedrigere Düsentemperatur wäre auch möglich, dabei könnten Schwankungen in der Umgebungstemperatur aber nicht mehr ausgeglichen werden, wodurch sich die Reproduzierbarkeit verringern würde.



**Abbildung 5.3:** Viskosität der BC-basierten Silbertinte mit Feststoffanteil von 30 Gew.-% bei verschiedenen Temperaturen.

Der Tropfendurchmesser ist durch eine Variation der Druckparameter in gewissen Grenzen einstellbar. Letztendlich werden die Parameter ausgewählt, die die stabilste Tropfenbildung ermöglichen (Piezospaltung 180 V, Pulsdauer 204  $\mu s$ , Düsentemperatur 35 °C). Der sich ergebende Tropfendurchmesser von 70  $\mu m$  lässt sich auf zwei Wegen bestimmen. Erstens, über die Auswertung von Bildern der Tropfenbeobachtungsstation und, zweitens, über das Abwiegen einer größeren Menge von Tropfen.

Für die Bildauswertung wird zunächst der Durchmesser eines durchgehenden, durch die Düse gepressten Flüssigkeitsstrahles gemessen (Abb. 5.4). Die Annahme dabei ist, dass dieser Durchmesser dem Innendurchmesser der Düse von 69  $\mu m$  entspricht. Es wird nicht, wie in früheren Arbeiten, direkt der Durchmesser der Öffnung der Glaskapillare (in Abb. 5.4 oben zu sehen) als Kalibriergroße verwendet, da durch den umliegenden, gekrümmten Glaskörper eine optische Verzerrung stattfindet. Diese lässt den Durchmesser der Öffnung deutlich größer erscheinen als er ist. Wichtig bei einer Messung des Tropfendurchmessers mit Hilfe der Bildauswertung ist, dass sowohl der Flüssigkeitsstrahl als auch später der Tropfen im Fokus der Kamera liegen. Nur so finden die Bildaufnahmen unter den gleichen Bedingungen statt und nur so werden Messfehler durch unscharfe Randbereiche von Strahl oder Tropfen vermieden. Die Bildauswertung ergibt einen Tropfendurchmesser von 69,8  $\mu m$ , was einem Tropfenvolumen von 178 pl entspricht.

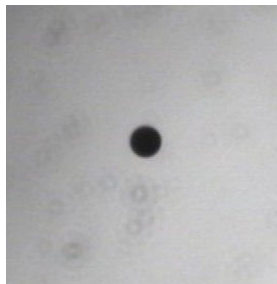
Für die Bestimmung des Tropfendurchmessers über Gewichtsmessungen werden mehrfach jeweils 450000 Tropfen in ein Gefäß gedruckt. Durch Wiegen ergibt sich ein Einzeltropfengewicht von  $2,35 \cdot 10^{-7} \pm 0,17 \cdot 10^{-7}$  g. Über die bekannten Stoffdichten und das sich daraus ergebende Volumen eines einzelnen Tropfens lässt sich nun auch hier der Tropfendurchmesser berechnen. Er beträgt 67,7  $\mu m$ , womit das so ermittelte Volumen bei 162 pl liegt.

Der nur geringe Unterschied in den Ergebnissen der beiden voneinander vollständig unab-

hängigen Methoden spricht für die Genauigkeit beider Messungen. Aufgrund der deutlich schnelleren Durchführbarkeit wird für zukünftige Messungen jedoch die Bildauswertung bevorzugt. Mit dem bekannten Tropfendurchmesser und der Tintenzusammensetzung lässt sich nun leicht berechnen, wieviele Tropfen benötigt werden, um eine gewünschte Menge an Silber auf dem Substrat bzw. im Via abzusetzen.



**Abbildung 5.4:** Austrittsöffnung des Druckkopfes. Im oberen Bereich ist die Glaskapillare zu sehen, aus welcher der Flüssigkeitsstrahl gepresst wird.



**Abbildung 5.5:** Ein fallender Tropfen der Silbertinte.

### 5.2.2 Sinterverhalten

Oben wurde bereits angemerkt, dass als obere Grenze für die Prozesstemperatur eine Temperatur von 400 °C feststeht. Häufig verwendete Sintertemperaturen für Silberpartikel mit einem mittleren Durchmesser von 300 nm liegen bei über 600 °C. Es muss daher gezeigt werden, dass das Sintern der ausgewählten Silberpartikel unterhalb der geforderten Temperatur möglich ist. Für diesen, dem Druck vorangehenden Vorversuch, wird Silberpaste mit einem Spatel auf ein Stahlplättchen aufgetragen. Nach dem Sintern bei unterschiedlichen Temperaturen (je 30 min) werden die Proben mit dem REM untersucht. Das metallische Substrat dient dazu, Aufladungseffekten bei der Analyse mit dem REM entgegen zu wirken. Um gleichzeitig den Einfluss der Partikelgröße auf das Sinterverhalten zu bestimmen, erfolgen die Untersuchungen zusätzlich mit kleineren Silberpartikeln

(mittlerer Durchmesser von 50 nm).

Eine Sintertemperatur von 200 °C reicht für Silberpartikel beider Größen nicht aus, um eine Verbindung zwischen den Partikeln zu erzeugen (Abb. 5.6a und Abb. 5.6b). Eine Verbindung, die auf bloßem Kontakt zwischen den einzelnen Partikeln beruht, lässt höhere Widerstände erwarten. Insbesondere ist aber davon auszugehen, dass hier nur eine sehr geringe Haftung der Partikel untereinander und auf dem Substrat vorliegt. Daher muss die Sintertemperatur weiter erhöht werden.

Die 50 nm Partikel bilden bereits ab einer Sintertemperatur von 225 °C Verbindungen aus (Abb. 5.6c). Bei den größeren Partikeln zeigt sich erst bei einigen wenigen Bereichen eine leichte Tendenz dazu (Abb. 5.6d). Dies ist darauf zurück zu führen, dass eine große Gesamtoberfläche mehr Energie erfordert als eine kleinere. In Bezug auf Flüssigkeiten wurde dies in Abschnitt 3.1 ausgeführt. Das Verringern der Gesamtoberfläche durch das Verbinden der kleinen Partikel setzt also mehr Energie frei als bei den 300 nm Partikeln. Bei letzteren müsste die benötigte Energie durch eine weiter erhöhte Sintertemperatur zugeführt werden.

Ab einer Sintertemperatur von 250 °C zeigt sich auch bei den größeren Partikeln der Effekt der thermischen Behandlung (Abb. 5.6f). Es ist anzumerken, dass der direkte Vergleich zu den ehemals kleineren Partikeln (Abb. 5.6e) keine Unterscheidung mehr zulässt. Es scheint also, als wäre hier für die optische Beurteilung nach dem Sintern nur die letztendlich gewählte Temperatur wichtig und weniger, welche Größe die Partikel ursprünglich haben.

Auch eine weitere Erhöhung der Sintertemperatur auf 300 °C scheint keinen weiteren Einfluss mehr auf das Resultat zu haben. Die Proben der unterschiedlichen Partikelgrößen sind nicht mehr voneinander zu unterscheiden. Lediglich eine leichte Tendenz zu größeren Lücken zwischen den zusammen gewachsenen Strukturen scheint sich abzuzeichnen. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Strukturen noch weiter zusammen wachsen, wodurch sich jeder einzelne Abschnitte jeweils weiter verdichtet, sich aber gleichzeitig weiter von seinen Nachbarn entfernt. Es entstehen dadurch sehr dicht gepackte Bereiche umgeben von Hohlräumen. Eine REM-Aufnahme im Querschnitt einer bei einer Temperatur von 300 °C gesinterten Silberschicht auf einem Siliziumwafer bestätigt dies (Abb. 5.7).

Die dargestellten Sinterversuche zeigen, dass bei der gewählten Sinterdauer von 30 min für 50 nm Partikel eine Temperatur von mindestens 225 °C und für 300 nm Partikel eine Temperatur von mindestens 250 °C gewählt werden sollte. Die Anforderung an eine maximale Prozesstemperatur von 400 °C kann damit erfüllt werden.

### 5.2.3 Druckbarkeit auf Waferoberfläche

Zur Überprüfung der Druckbarkeit auf Waferoberflächen von auf BC basierenden Silbertinten, werden auf den unterschiedlichen Substraten Teststrukturen, d.h. Leiterbahnen, gedruckt. Zunächst lassen sich die Substrate aus Tab. 5.5 in drei Gruppen klassifizieren:

- Hoher Kontaktwinkel ab 60°: ASC, Octafluorocyclobutan
- Mittlerer Kontaktwinkel bis 20°: Aluminium, Aluminiumoxid, Silizium, TEOS, thermisch oxidiertes Silizium

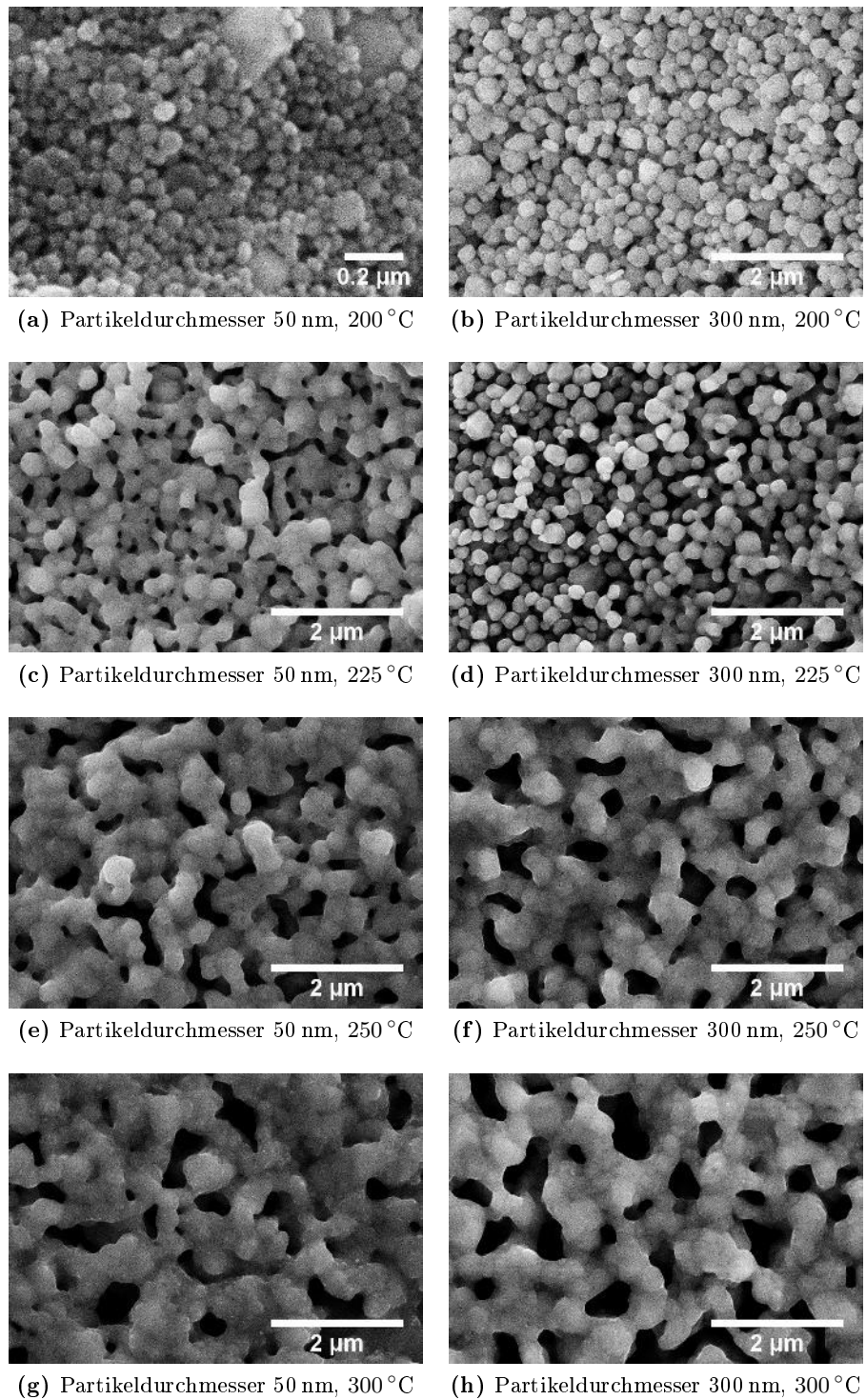
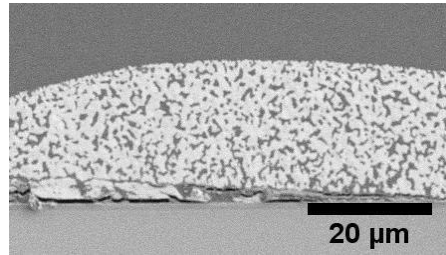


Abbildung 5.6: Silberpartikel nach dem Sintern bei verschiedenen Temperaturen.



**Abbildung 5.7:** Silberpartikel auf Siliziumwafer, gesintert bei 30 min mit einer Temperatur von 300 °C.

- Kleiner Kontaktwinkel bzw. Spreiten: Gold, N-Lack, P-Lack, Siliziumnitrid

Aufgrund der Ergebnisse der Druckversuche auf den Substraten dieser verschiedenen Gruppen wird im Anschluss eine für den Druck geeignete Waferoberfläche ausgewählt.

### Oberflächen mit hohem Kontaktwinkel

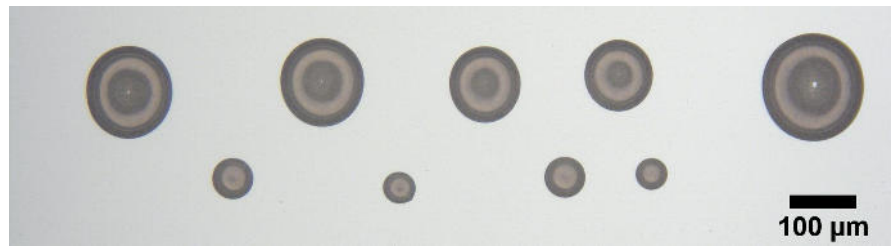
Ein Kontaktwinkel im höheren Bereich sollte für den Druck auf der Waferoberfläche angestrebt werden, da sich damit theoretisch die feinsten Strukturen drucken lassen sollten [25]. Es werden zunächst Druckversuche mit der BC-basierten Silbertinte auf ASC- und Octafluorocyclobutanoberflächen durchgeführt. Die Substrattemperatur liegt bei diesen und den nachfolgenden Druckversuchen auf den Waferoberflächen bei 80 °C.

Aufgrund der nahezu gleichen Kontaktwinkel von BC auf ASC- und Octafluorocyclobutanoberflächen (66,1° bzw. 65,7°) bilden sich beim Druck einzelner Tropfen etwa gleich große Spots aus. Ihr Durchmesser beträgt knapp unter 90 µm. Für den Versuch Leiterbahnen zu drucken, wird die Druckauflösung in Orientierung an der Spotgröße zwischen 40 und 90 µm variiert. Bei einem größeren Abstand entstehen Lücken zwischen den einzelnen Spots.

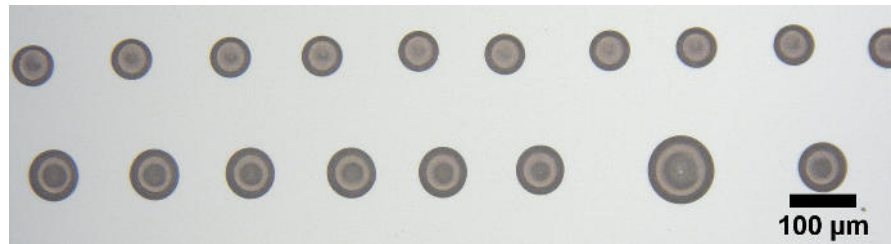
Beim Druck auf beiden Oberflächen bildet sich eine Perlenkettenstruktur aus [30], da benachbarte Tropfen sich zu einem einzelnen großen Tropfen verbinden, bevor sich das BC verflüchtigt hat. Dies gilt für alle Auflösungen, bei denen sich die Tropfen nach dem Auftreffen auf das Substrat noch berühren. Es kann also keine zusammenhängende Struktur erzeugt werden. Der augenscheinliche Vorteil einer kleinen Auflagefläche des Tropfens auf dem Substrat für die Ausbildung schmaler Strukturen kehrt sich also zum Nachteil, da gar keine zusammenhängenden Strukturen erzeugt werden können. Besonders deutlich zeigt sich das Zusammenlaufen der einzelnen Tropfen beim Druck von Schachbrettmustern (Abb. 5.8). Wird bis zum Trocknen eines Tropfens gewartet, bis sein Nachbar abgesetzt wird, ergibt sich das gleiche Bild. Das liegt daran, dass das Ausbreiten der Flüssigkeit auf der Substratoberfläche weiterhin energetisch deutlich ungünstiger ist, als das Bedecken der Silberpartikel des zuvor abgesetzten Tropfens. Das Entstehen der Perlenkettenstruktur hängt also direkt mit den Oberflächenspannungen (Abschnitt 3.1) bzw. dem Kontaktwinkel zusammen [25].

## 5 Druck in Through Silicon Vias

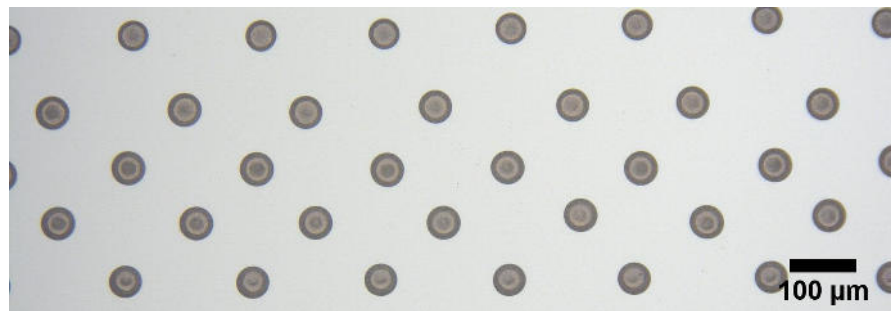
Auf die Substrate der Kategorie „hoher Kontaktwinkel“ kann also in einem Durchgang mit einer BC-basierten Tinte keine definierte, zusammenhängende Struktur gedruckt werden.



(a) 50 µm Druckraster



(b) 75 µm Druckraster



(c) 100 µm Druckraster

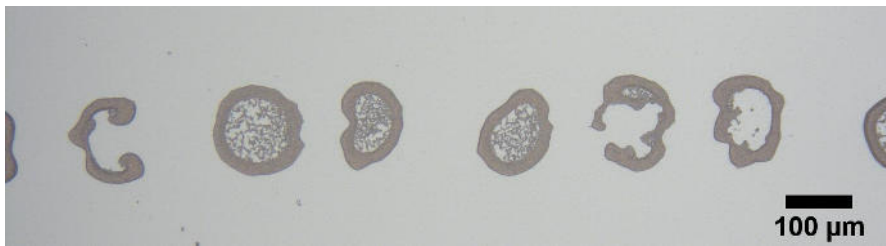
**Abbildung 5.8:** Druck eines Schachbrettmusters mit fünf Zeilen auf ASC mit unterschiedlichen Druckrastern. Bei geringeren Abständen zeigt sich deutlich das Zusammenlaufen der Tropfen, (a) und (b), während bei größerem Abstand gar kein Kontakt zwischen den Silberflächen besteht (c).

### Oberflächen mit mittlerem Kontaktwinkel

Auf den fünf Oberflächen mit mittlerem Kontaktwinkel (Aluminium, Aluminiumoxid, Silizium, TEOS, thermisch oxidiertes Silizium) werden jeweils einzelne Tropfen abgesetzt und die ausgebildeten Spots betrachtet.

Auf Silizium (Kontaktwinkel  $14,7^\circ$ ) zeigt sich eine ungleichmäßige Spotform in Verbindung mit einem sehr stark ausgeprägten Kaffee-Ring-Effekt (Abb. 5.9). Ein ähnlicher

Effekt tritt auf, wenn das Druckraster so weit verkleinert wird, dass sich die einzelnen Spots berühren. Mehrere zusammengelaufene Tropfen bilden dann eine solche Struktur.



**Abbildung 5.9:** Silberspots auf Silizium gedruckt mit einem Druckraster von  $200\ \mu\text{m}$ .

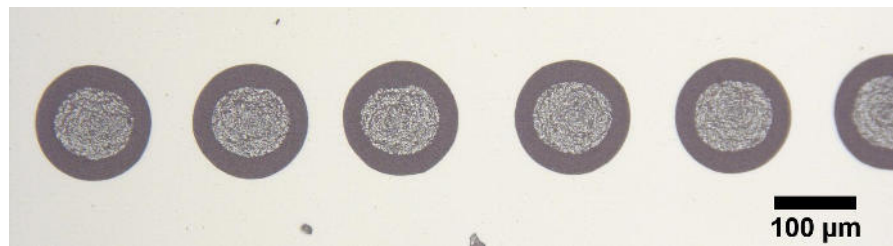
Obwohl der Kaffee-Ring-Effekt beim Druck auf thermisch oxidiertem Silizium (Kontaktwinkel  $11,4^\circ$ ) etwas weniger stark ausgeprägt erscheint, lassen sich auch hier keine zusammenhängenden Leiterbahnen mit homogener Silberverteilung erzeugen (Abb. 5.10). Auch ist die Spotform hier ähnlich unregelmäßig wie beim Silizium. Der Effekt tritt hier ebenfalls bei reduziertem Druckraster auf.



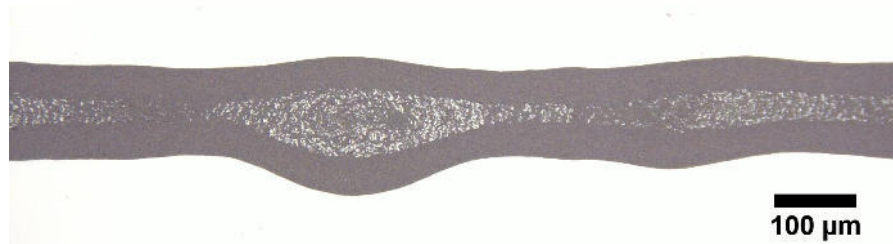
**Abbildung 5.10:** Silberspots auf thermisch oxidiertem Silizium gedruckt mit einem Druckraster von  $200\ \mu\text{m}$ .

Auf Wafern mit der Aluminiumbeschichtung (Kontaktwinkel  $15,8^\circ$ ) bildet sich eine deutlich regelmäßiger Kreisstruktur der Spots aus (Abb. 5.11a). Der Kaffee-Ring-Effekt tritt zwar auch hier auf, es handelt sich aber um einen dickeren Ring, der eine dünne, aber vollständig mit Silberpartikeln bedeckte, Fläche umgibt. Die Reduktion des Druckrasters sorgt dafür, dass sich durchgängige Leiterbahnen ausbilden (Abb. 5.11b). Allerdings tritt der Kaffee-Ring-Effekt auch bei diesen Strukturen auf. Es handelt sich also um eine Leiterbahn mit hohen Rand- und weniger hohen Mittenbereichen. Mehrschichtiger Druck kann zwar dafür sorgen, dass auch in der Mitte der Leiterbahn mehr Material aufgetragen wird, aber die Inhomogenität der Leiterbahn nicht vollständig vermeiden.

Auf mit Aluminiumoxid beschichteten Wafern bildet BC einen Kontaktwinkel von  $16,0^\circ$  aus. Unter Berücksichtigung der Fehlertoleranz ist dies der gleiche Kontaktwinkel wie bei der Aluminiumbeschichtung. Erwartungsgemäß zeigt sich kein deutlicher Unterschied bei den gedruckten Spots (Abb. 5.12a). Die Linien zeigen weiterhin eine inhomogene Schichtdicke über die Breite hinweg. In Abb. 5.12b ist dies für eine Linie aus drei Schichten gezeigt.

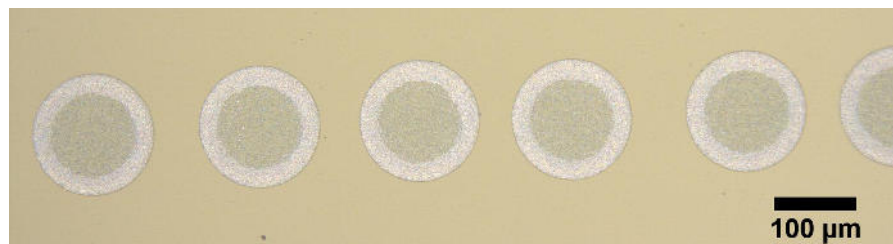


(a) Silberspots gedruckt mit einem Druckraster von 200  $\mu\text{m}$ .



(b) Silberlinie gedruckt mit einem Druckraster von 110  $\mu\text{m}$ .

**Abbildung 5.11:** Spots aus Silbertinte auf aluminiumbeschichtetem Wafer.



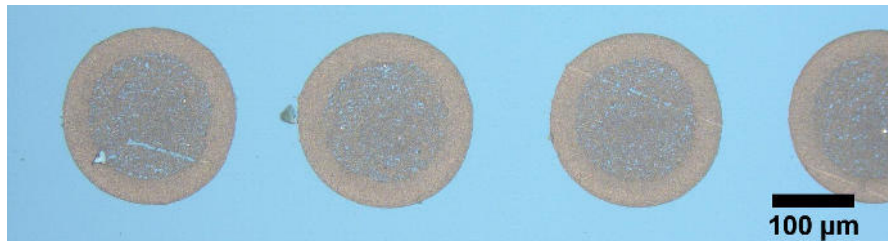
(a) Silberspots gedruckt mit einem Druckraster von 200  $\mu\text{m}$ .



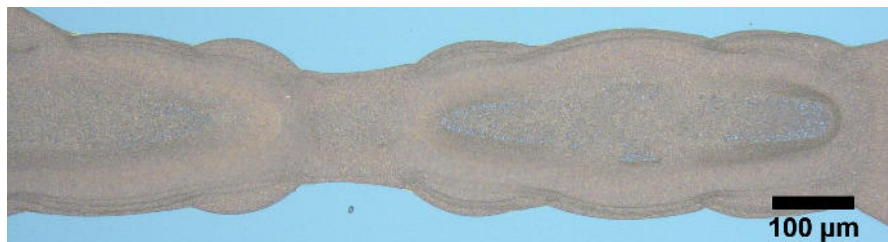
(b) Silberlinie gedruckt mit einem Druckraster von 110  $\mu\text{m}$ , drei Schichten.

**Abbildung 5.12:** Spots aus Silbertinte auf aluminiumoxidbeschichtetem Wafer.

Auf der TEOS-Oberfläche bildet BC den größten Kontaktwinkel (in dieser Gruppe) mit  $19,0^\circ$  aus. Obwohl der Kontaktwinkel nur geringfügig höher ausgeprägt ist als auf Aluminiumoxid und Aluminium, zeigt sich eine leichte Verringerung des Kaffee-Ring-Effekts. Sowohl Leiterbahnbreite als auch Leiterbahnhöhe sind auch hier nicht homogen. Allerdings entsprechen die Druckergebnisse hier den Erwartungen, da ein höherer Kontaktwinkel tendenziell feinere Strukturen mit weniger Verläufen erlaubt.



(a) Silberspots gedruckt mit einem Druckraster von  $200\ \mu\text{m}$ .



(b) Silberlinie gedruckt mit einem Druckraster von  $110\ \mu\text{m}$ , fünf Schichten.

**Abbildung 5.13:** Spots aus Silbertinte auf TEOS.

### Oberflächen mit kleinem Kontaktwinkel

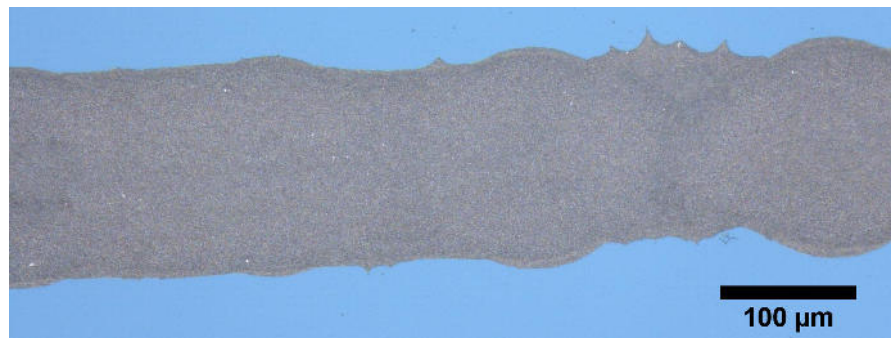
Bei den bisherigen Druckversuchen hat sich bei geringer werdendem Kontaktwinkel deutlich die zu erwartende Tendenz zu unschärferen Strukturen gezeigt. Selbst einige der Oberflächen aus der Kategorie „mittlerer Kontaktwinkel“ zeigen wenig Aussicht auf erfolgreichen Druck von Leiterbahnen. Es werden daher keine Druckversuche mit den Oberflächen durchgeführt, bei denen Spreiten auftritt, da sich dabei entsprechend nur deutlich unschärfere Linien drucken lassen. Außerdem gehen dabei die möglichen Vorteile eines Eintintenprozesses beim Viadruck verloren.

Mit der TEOS-Oberfläche bietet sich eine Möglichkeit, mit einer einzigen Tinte sowohl im Via selbst als auch auf der Waferoberfläche alle Anforderungen an die Tinten-Substrat-Kombination zu erfüllen. Zum einen lässt sich eine ausreichende Benetzung der Viawände erwarten und zum anderen lassen sich ausreichend scharfe Strukturen auf der Waferoberfläche drucken. Eine solche Kombination stellt in der Anwendung eine deutliche Vereinfachung gegenüber einem Mehrtintenprozess dar. Es muss weder eine Kalibrierung der Positionen von zwei Druckköpfen erfolgen, noch müssen unterschiedliche Werkstoffe mit möglicherweise unterschiedlichen Anforderungen vorrätig gehalten werden. Einziger

Nachteil eines Eintintenprozesses ist der Verzicht auf noch schmalere Strukturen, die eine weitere Oberfläche bzw. ein anderes Dispergiermedium erlauben könnte.

### Optimierung des Leiterbahndrucks auf TEOS

Ein Grund für die unregelmäßigen Ergebnisse beim Leiterbahndruck auf TEOS könnte die Menge an Tinte sein, die in kurzer Zeit aufgetragen wird. Da die einzelnen Spots keine unregelmäßige Struktur aufweisen, wird nun das Druckraster vergrößert und die entstehenden Lücken durch spätere gedruckte Schichten aufgefüllt. Es wird also mit einem Druckraster von  $200\ \mu\text{m}$  gedruckt, wobei jede zweite Schicht entlang der Leiterbahn um  $100\ \mu\text{m}$  versetzt gedruckt wird, nachdem die vorangegangenen Spots getrocknet sind. Das Druckergebnis bei einer Substrattemperatur von  $80\ ^\circ\text{C}$  ist in Abb. 5.14 dargestellt. Die Kontur der zuerst platzierten Spots ist noch leicht zu erkennen. Allerdings hat der Versatz der zweiten Schicht zu einer deutlich homogeneren Schichthöhe geführt. Ein deutlicher Kaffee-Ring-Effekt ist nicht mehr zu erkennen. Auch die Linienbreite ist erheblich einheitlicher als ohne den intermittierenden Druck.



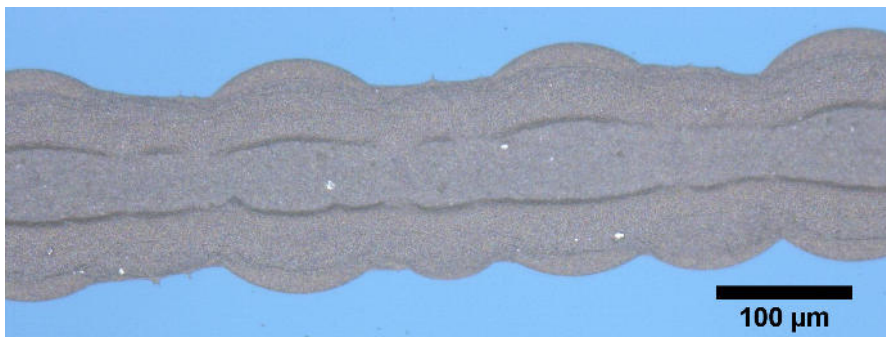
**Abbildung 5.14:** Homogenere Silberleiterbahn auf TEOS durch Vergrößerung der Druckraster und versetzten Druck der zweiten Schicht in die entstandenen Lücken. Substrattemperatur  $80\ ^\circ\text{C}$ .

Eine weitere mögliche Optimierung stellt die Erhöhung der Substrattemperatur dar. Die Idee dabei ist, dass die Tropfen sich auf dem Substrat weniger ausbreiten als bei geringeren Temperaturen, da schon Lösungsmittel während des Tropfenfalls verloren geht [79]. Dadurch würden sich prinzipiell schmalere Strukturen ergeben, was in Hinblick auf die Miniaturisierung ein großer Vorteil wäre. Vorgeschlagen wurde dies unter anderem, um die Nachteile von Tintenstrahldrucksystemen mit Tropfengrößen im Femtoliterbereich [80] zu umgehen. Dazu gehört insbesondere eine sehr lange Prozessdauer. In Abb. 5.15 ist eine Leiterbahn dargestellt, für welche die Substrattemperatur auf  $120\ ^\circ\text{C}$  erhöht wurde. Die schmalere Stellen der Leiterbahn sind nur geringfügig schmaler als bei einer Substrattemperatur von  $80\ ^\circ\text{C}$ . Möglicherweise entstehen die schmalere Stellen dadurch, dass das Dispergiermedium zusammen mit den Silberpartikeln durch kapillare Kräfte in die bereits getrockneten Spots gesogen wird. Diesen kapillaren Kräften wird auch eine Rolle beim Entstehen des Kaffee-Ring-Effektes zugeschrieben [81]. Dieser Ef-

fekt tritt hier stärker auf, da das schnellere Verdunsten des Dispergiermediums für ein verstärktes Nachfließen weiterer Tinte sorgt.

Es zeigt sich außerdem ein stark ausgeprägter Kaffee-Ring-Effekt. Um also den gewünschten Effekt einer deutlich schmaleren Leiterbahn zu erhalten, müsste die Substrattemperatur noch deutlich weiter erhöht werden. Dabei würde vermutlich sowohl die inhomogene Linienbreite als auch der Kaffee-Ring-Effekt stärker auftreten. Außerdem ginge eine weitere Erhöhung der Substrattemperatur mit Problemen beim Druck einher (z.B. Eintrocknen der Düse durch Verdunsten des Dispergiermediums). Dieses Problem ließe sich möglicherweise durch die Anwendung von sog. „laser assisted ink-jet“ (LIJ) Systemen reduzieren [82, 83]. Auch hier zeigt sich schon bei einzelnen Spots eine Tendenz zu inhomogeneren Strukturen [79].

Der versetzte Druck einer Linie mit einem Punktabstand von  $100\ \mu\text{m}$  bei einer Substrattemperatur von  $80\ ^\circ\text{C}$  scheint eine geeignete Lösung für die Erzeugung von Silberleiterbahnen zu sein.



**Abbildung 5.15:** Silberleiterbahn auf TEOS mit Erhöhung der Druckauflösung und versetzten Druck der zweiten Schicht in die entstandenen Lücken. Substrattemperatur  $120\ ^\circ\text{C}$ . Der Kaffee-Ring-Effekt tritt deutlich auf.

### Elektrische Eigenschaften der Silberleiterbahnen

Zur Bestimmung der elektrischen Eigenschaften der Silberleiterbahnen werden auf TEOS nach dem vorgestellten Verfahren  $l = 2\ \text{cm}$  lange Linien gedruckt. An ihren Enden werden fünf mal fünf Tropfen abgesetzt, wodurch sich Kontaktierflächen von  $1,1\ \text{mm}^2$  ergeben. Die Linien selbst werden in zwei Varianten (fünf Schichten und zehn Schichten) gedruckt. Um mit den Messspitzen des LCR-Meters bei der Widerstandsmessung nicht durch die Kontaktierflächen hindurch zu stechen, werden hier 20 Schichten gedruckt. Im Anschluss werden die Strukturen bei  $350\ ^\circ\text{C}$  gesintert. Das Profil der Sintertemperatur beinhaltet einen Anstieg von  $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$  und eine anschließende Haltedauer von 30 min. Zur Charakterisierung der Leiterbahnen wird der spezifische Widerstand herangezogen. Dazu wird die bekannte Linienlänge zusammen mit der Messung von Leiterbahnhöhe und -breite (gemessen mit einem Lichtmikroskop) sowie der Messung des Widerstandes verwendet. Die gemessenen Widerstände von  $R_5 = 2,06\ \Omega \pm 4\ %$  und  $R_{10} = 1,12\ \Omega \pm 4\ %$  skalie-

ren erwartungsgemäß mit dem Faktor 2 entsprechend der aufgetragenen Silbermenge. Die Breite der Leiterbahnen unterscheidet sich nur geringfügig mit  $b_5 = 0,16$  mm und  $b_{10} = 0,18$  mm. Bei der Höhe der gesinterten Strukturen findet sich der Faktor 2 nicht wieder, sondern lediglich ein Faktor 1,39 ( $h_5 = 6,7$   $\mu$ m und  $h_{10} = 9,3$   $\mu$ m). Dies kann mit einer dichteren Packung der Silberpartikel beim Druck von mehr Schichten erklärt werden. Es werden also nicht jeweils gleich dicht gepackte Schichten aufeinander gestapelt, sondern die Partikel der nachfolgenden Schichten füllen Lücken der vorangegangenen Schichten auf.

Unter der Annahme eines vollständig rechteckigen Leiterbahnquerschnitts ergibt sich der spezifische Widerstand

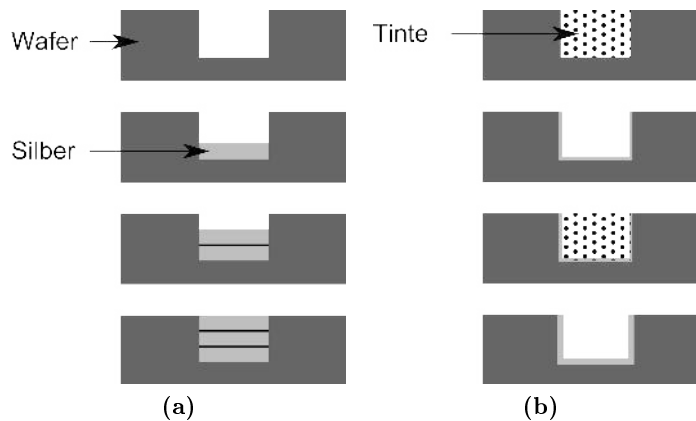
$$\rho = R \cdot \frac{h \cdot b}{l}. \quad (5.1)$$

Man erhält  $\rho_5 = 0,11 \frac{\Omega \cdot \text{mm}^2}{\text{m}}$  und  $\rho_{10} = 0,09 \frac{\Omega \cdot \text{mm}^2}{\text{m}}$ . Diese spezifischen Widerstände sind etwa um die Faktoren 7 bzw. 6 größer als der spezifische Widerstand von massivem Silber ( $\rho_{\text{Ag}} = 0,01587 \frac{\Omega \cdot \text{mm}^2}{\text{m}}$ , [84]). Ein Großteil der Abweichung lässt sich durch die abweichende Dichte der gedruckten Strukturen von massivem Silber erklären. Wie schon beispielsweise in Abb. 5.6g und Abb. 5.6h gezeigt, verbleiben auch nach dem Sintern größere Lücken in der gedruckten Struktur, die den elektrischen Widerstand entsprechend erhöhen. Ohne ein vollständiges Zusammenfließen der Silberpartikel zu einer massiven Struktur durch eine drastisch erhöhte Sintertemperatur lässt sich ein spezifischer Widerstand nahe dem des massiven Silbers also gar nicht erreichen.

Die auf BC basierende Tinte ist mit den gefundenen Parametern dazu geeignet, in einem Tintenstrahl-druckprozess mit einer Maximaltemperatur beim Sintern von 350 °C elektrisch leitende Strukturen auf einem Siliziumwafer mit TEOS-Oberfläche zu erzeugen. Diese Tinte erscheint also als grundsätzlich geeignet, um Through Silicon Via (TSV)s zu erzeugen.

### 5.3 Via-Druck

Im Tintenstrahl-druck sind verschiedene Füllstrategien denkbar, um eine elektrisch leitende Verbindung durch das gesamte Via zu erzeugen, die in Abb. 5.16 dargestellt sind. Zum einen können sukzessive Schichten in das Via gedruckt werden, indem einzelne Tropfen auf den Viaboden gesetzt werden (Abb. 5.16a). Vor dem Absetzen des nächsten Tropfens muss der vorangehende Tropfen vollständig getrocknet sein. In einer anderen Variante wird das Via für jede zu druckende Schicht vollständig mit Tinte gefüllt und diese dann vollständig getrocknet (Abb. 5.16b). Dadurch können sich von Anfang an Silberpartikel an der gesamten Viaoberfläche anlagern. Die beiden Varianten unterscheiden sich vor allem darin, dass die erste zu einem vollständigen Auffüllen des Vias führt (Vollvia), während die zweite auch eine reine Wandbedeckung, also ein Hohlvia ermöglicht.



**Abbildung 5.16:** Querschnitte der Verfahrensabläufe des Viadrucks in den zwei Varianten a) Vollvia und b) Hohlvia.

### 5.3.1 Vollvia

Für die Versuche zur Erzeugung von Vollvias durch Einzeltropfendeposition werden  $300\ \mu\text{m}$  tiefe Vialöcher mit einem Durchmesser von  $75\ \mu\text{m}$  verwendet. Der Viadurchmesser ist also etwas größer als der Tropfendurchmesser von  $67,7\ \mu\text{m}$ . Variiert werden die Substrattemperatur und die Wartezeit bis zum Absetzen des nachfolgenden Tropfens. Bei einem Großteil der Vias bildet sich ein Deckel (Abb. 5.17) aus, lange bevor das gedruckte Silbervolumen das Viavolumen erreicht. Es liegt daher die Vermutung nahe, dass der jeweils einzeln abgesetzte Tropfen im oberen Bereich des Vias verbleibt, anstatt bis auf den Viaboden herab zu fallen oder weiter zu fließen. Zur Überprüfung dieser Vermutung werden die Vias quer angeschliffen, so dass ihr Querschnitt im REM betrachtet werden kann (Abb. 5.18). Die Querschnitte zeigen zwei wichtige Punkte auf. Zum einen bestätigt sich die Vermutung der Deckelbildung durch mangelnden Partikeltransport. Sobald ein Tropfen nur geringfügig Kontakt zur Viawand aufnimmt, was sich durch leichte Ungenauigkeit bei der Tropfenplatzierung nicht vermeiden lässt, wird der freie Fall unterbrochen. Zum anderen zeigen sich große Risse in dem gesinterten Silber sowie Ablösungen von der Viawand. Ein schwächeres Verdunsten der Tinte durch eine reduzierte Substrattemperatur und kürzere Wartezeit erlaubt jedoch bereits geringfügigen Partikeltransport zum Viaboden (Abb. 5.18c und Abb. 5.18f). Die Rissbildung und das Ablösen von der Viawand resultieren aus der losen Packung der Silberpartikel nach dem Drucken. Dies ist ein Prozessproblem, das sich erst durch den gewünschten Kontakt mit den Seitenwänden ergibt. Beim herkömmlichen Tintenstrahl Druck von Schichten kann das Material ohne Ablöseeffekte oder Risse einfach zusammenschrumpfen, da hier eine Fixierung des Materials nur unterhalb der Schicht besteht.

In Tab. 5.7 ist der Anteil der bedeckten Vias nach dem Absetzen von 120 Tropfen dargestellt. Je geringer die Substrattemperatur und die Wartezeit zum Absetzen des nächsten Tropfens sind, desto weniger bedeckte Vias treten auf. Dies bestätigt die Erklärung, dass

dabei die zuvor abgesetzten Tropfen nicht vollständig verdunsten können und dadurch der Partikeltransport in die unteren Regionen der Vias begünstigt wird.

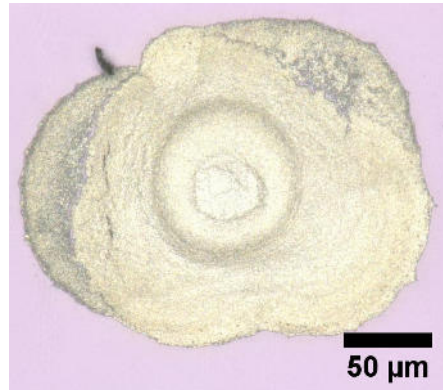
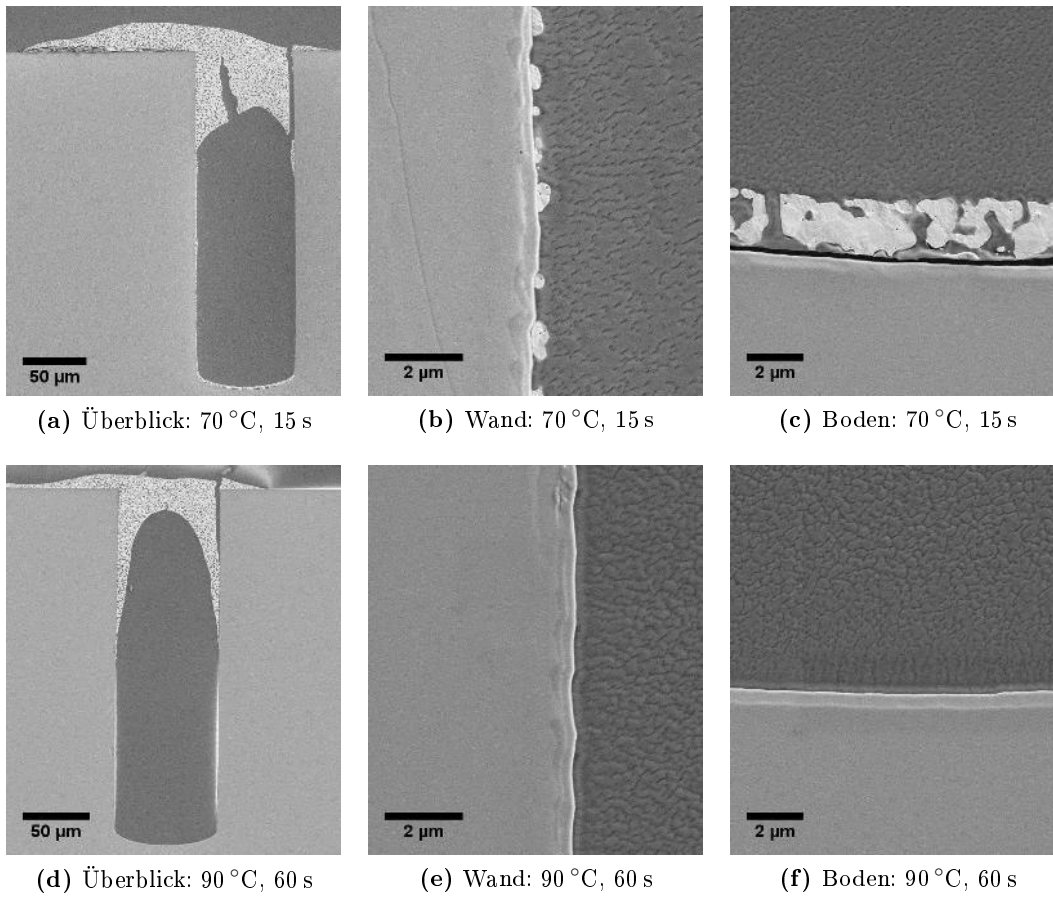


Abbildung 5.17: Vollvia in der Draufsicht nach der Deckelbildung.

**Tabelle 5.7:** Deckelbildung auf Vias beim Druck nach Variante I in Abhängigkeit von Substrattemperatur  $T_{\text{Subst}}$  und Wartezeit zwischen dem Druck zweier Tropfen  $t_{\text{wart}}$ .

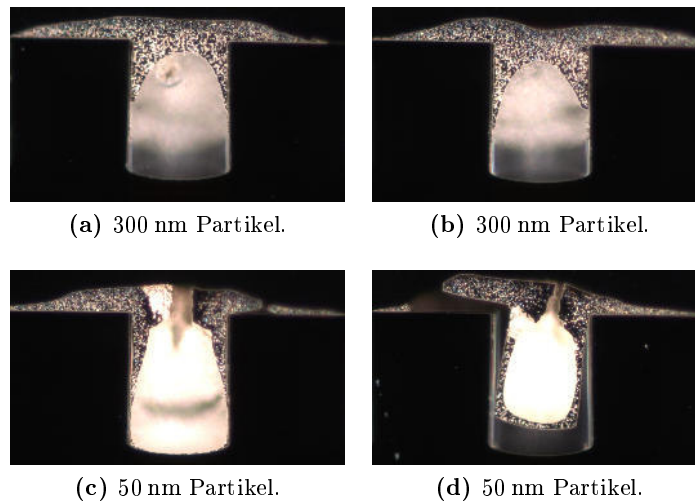
$T_{\text{Subst}}$ in °C	$t_{\text{wart}}$ in s	Bedeckte Vias in %
60	15 s	11
	30 s	55
	60 s	100
70	15 s	78
	30 s	89
80	15 s	100
	30 s	100
	60 s	100
90	30 s	100
	60 s	100

In der dargestellten Form lassen sich aufgrund des mangelnden Partikeltransports also keine Vollvias drucken. Wegen der hier nicht zu vermeidenden Rissbildung wird von dem Versuch abgesehen, die Substrattemperatur weiter zu reduzieren. Es lässt sich allerdings noch der Einfluss der Partikelgröße auf die Rissbildung bzw. den Sinterschrumpf bestimmen. Dazu werden in einem ansonsten identischen Prozess auch Silberpartikel mit einer Größe von 50 nm in Vias gedruckt. Im Querschnitt (Abb. 5.19) ist deutlich zu erkennen, dass der Sinterschrumpf bei kleineren Partikeln stärker ausgeprägt ist. In Abb. 5.19d löst der Sinterschrumpf die Silberpartikel sogar vom Viaboden ab. Tendenziell sollte also die Verwendung größerer Partikel angestrebt werden oder die Sintertemperatur muss verringert werden. Die Partikelgröße von 300 nm stellt dabei einen Kompromiss aus Sintereigenschaften und Druckbarkeit dar. Ebenso müssen auch bei größeren Partikeln übermäßig hohe Sintertemperaturen vermieden werden, um das Ablösen der gedruckten



**Abbildung 5.18:** Versuchsergebnisse zu Vollvias im Querschnitt, gedruckt mit unterschiedlichen Substrattemperaturen und Wartezeiten.

Struktur vom Viaboden zu verhindern. Dies ist allerdings bereits durch die oben erwähnte Beschränkung der Prozesstemperatur gewährleistet.



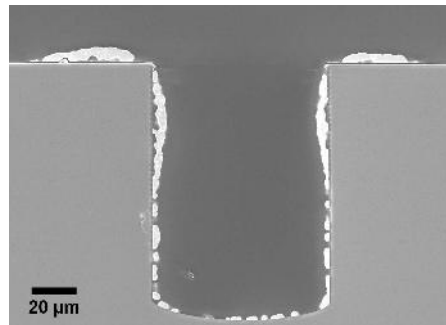
**Abbildung 5.19:** Versuchsergebnisse zu Vollvias im Querschnitt, gedruckt mit unterschiedlichen Partikelgrößen, gesintert bei 400 °C.

### 5.3.2 Hohlvia

Die Erkenntnisse aus den Versuchen zu Vollvias deuten darauf hin, dass Hohlvias zu bevorzugen sind. Mit dem dazu bereits oben erläuterten Vorgehen, d.h. dem vollständigen Füllen der Vias mit Tinte, wird sichergestellt, dass Silberpartikel im gesamten Via verteilt werden. Außerdem besteht nicht weiter das Risiko, dass sich das Material beim Sintern so zusammenzieht, dass sich Risse bilden bzw. es sich teilweise von der Viawand ablöst. Die benötigte Anzahl Tropfen, zum vollständigen Füllen eines Vias mit Tinte, ergibt sich aus dem Vergleich von Viavolumen und Tropfenvolumen. Wie häufig diese Anzahl an Tropfen in das Via abgesetzt werden muss hängt davon ab, welche Gesamtschichtdicke angestrebt wird und wie groß der Feststoffgehalt in der Tinte ist.

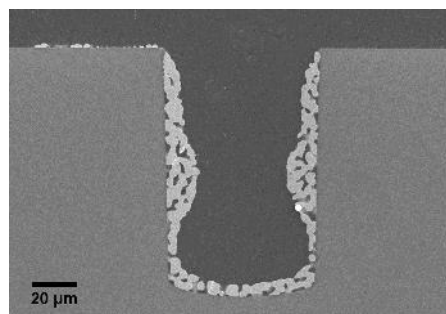
Für die in diesen Versuchen verwendeten Vias (100  $\mu\text{m}$  tief mit einem Durchmesser von 75  $\mu\text{m}$ ) reichen bereits zwei gemeinsam abgesetzte Tropfen zum mehr als vollständigen Füllen mit Tinte aus. Zunächst wird eine Gesamtschichtdicke von 4  $\mu\text{m}$  bezogen auf dicht gepacktes Silber angestrebt, wofür insgesamt 16 Tropfen benötigt werden. Um keine Tinte großflächig auf der Waferoberfläche zu verteilen, was den minimalen Viaabstand unnötig vergrößern würde, werden also einzelne Serien von jeweils zwei Tropfen gefolgt von einer Druckpause von 60 s bei einer Substrattemperatur von 80 °C gedruckt. Ein auf diese Weise gedrucktes Via ist in Abb. 5.20 im Querschnitt dargestellt. Es ist eine nicht durchgängige, aber ansonsten relativ gleichmäßig verteilte Silberschicht im Via zu erkennen. Die geringfügige Verteilung von Silberpartikeln auf der Waferoberfläche ist nötig,

um eine leitfähige Verbindung zur Waferoberfläche zu ermöglichen, wofür allerdings noch die Kanten des Vias bedeckt werden müssen.



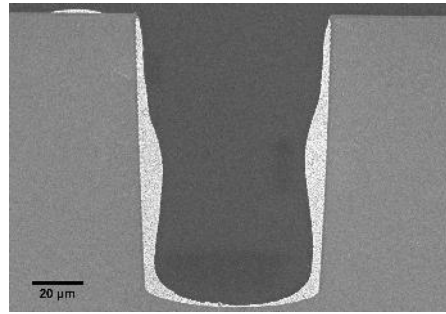
**Abbildung 5.20:** Querschnitt eines Vias nach dem Druck von 8 mal zwei Tropfen mit einer Wartezeit von 60 s bei 80 °C Substrattemperatur, gesintert bei 400 °C für 30 Minuten.

Der erste Schritt zur Umsetzung von Hohlvias ist also vielversprechend, muss aber angepasst werden, um eine druchgängige Bedeckung der Viaoberfläche inklusive der Kanten zur Substratoberfläche zu erreichen. Dazu wird der Prozess leicht modifiziert. Eine Verdoppelung der insgesamt gedruckten Tropfen führt zu dem Ergebnis in Abb. 5.21. Auch hier ist der Übergang von Via zu Waferoberfläche noch nicht bedeckt, allerdings bildet sich eine durchgehend leitfähige Schicht aus Silber auf Viawand und Viaboden aus. Es entstehen wie schon bei den Sinterversuchen Hohlräume zwischen den dichter gepackten Bereichen von Silber. Ein ähnliches Bild, allerdings ohne die durch das Sintern bedingten Hohlräume, zeigt sich bei einer Reduktion der Sintertemperatur auf 200 °C (Abb. 5.22). Dass sich hier keine Lücken in der Silberschicht zeigen wie bei einer höheren Sintertemperatur mit der gleichen Silbermenge, deutet darauf hin, dass die Lücken in Abb. 5.20 durch den Sinterschrumpf verursacht werden.



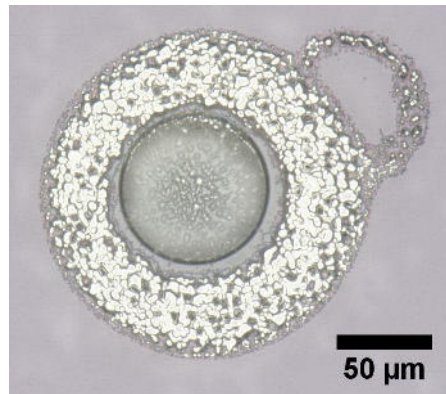
**Abbildung 5.21:** Querschnitt eines Vias nach dem Druck von 16 mal zwei Tropfen mit einer Wartezeit von 60 s, gesintert bei 400 °C für 30 Minuten.

Es wurde nun also eine durchgehende Seitenwandbedeckung mit Silber hergestellt. Es fehlt allerdings noch eine zuverlässig elektrisch leitende Verbindung zur Waferoberfläche, um die Kontaktierung zu ermöglichen. Auch in der Draufsicht erscheint der Hohlviaansatz



**Abbildung 5.22:** Querschnitt eines Vias nach dem Druck von 8 mal zwei Tropfen mit einer Wartezeit von 60 s, gesintert bei 200 °C für 30 Minuten.

durch das gezielte Überfluten bereits vielversprechend (Abb. 5.23). Es muss, wie bereits erwähnt, nur noch der Übergang von Viawand zu Viaoberfläche geschlossen werden, da ein kleiner Bereich um das Vialoch herum bereits durch den Viafüllprozess mit Silber bedeckt wird.



**Abbildung 5.23:** Hohlvia in der Draufsicht.

Die Lösung für die ausreichende Bedeckung der Kanten ist eine simple Erhöhung der im Kantenbereich aufgetragenen Silbermenge. Dies kann beispielsweise dadurch erfolgen, dass die gezielte Überflutung der Vias leicht erhöht wird. Da die Abstufung durch Erhöhung der abgesetzten Tropfenanzahl deutlich zu grob ist, kann beispielsweise die Trocknungszeit zwischen zwei Druckserien verringert werden. Im Laufe des Prozesses verbleibt dann Serie für Serie ein wenig mehr ungetrocknete Flüssigkeit im Via, so dass sich die Menge überlaufender Tinte Schritt für Schritt erhöht. Eine exakte Quantifizierung dieses Effektes in dem Sinne, dass eine benötigte Trocknungszeit für eine bestimmte Substrattemperatur angegeben wird, wäre natürlich wünschenswert. Das größte Hindernis dabei ist aber, dass mit den gegebenen Mitteln weder die Tintenmenge im Via zu unterschiedlichen Zeitpunkten bestimmbar ist, noch die übergelaufene Tintenmenge direkt nach dem Absetzen der Tropfen.

Eine Aussage darüber, wieviel Tinte in dem Via verbleiben muss, um den Viaüberlauf

angemessen zu erhöhen kann also nicht getroffen werden. Die Machbarkeit dieses Vorgehens kann aber dennoch gezeigt werden. In Abb. 5.24 sind einige Vias nach dem Druck unterschiedlich vieler Serien dargestellt<sup>3</sup>. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich nach dem Druck weniger Serien nur wenig Silber auf der Waferoberfläche befindet. Da die Tinte im Via bis zum Druck der nächsten Serie nicht vollständig trocknet, erhöht sich mit jeder Serie die Menge übergelaufener Tinte. Ebenfalls zu sehen ist insbesondere in Abb. 5.24f die ansteigende Menge nicht getrockneter Tinte im Via.

Noch besser zu erkennen ist die gute Kantenbedeckung durch den erhöhten Überlauf der Tinte über den Rand der Vias in REM-Aufnahmen. Abb. 5.25 zeigt einige nebeneinanderliegende Viaöffnungen mit guter Kantenbedeckung. Durch die Verkippung der Probe wird auch ein Teil der gut mit Silberpartikeln bedeckten Viainnenwand sichtbar.

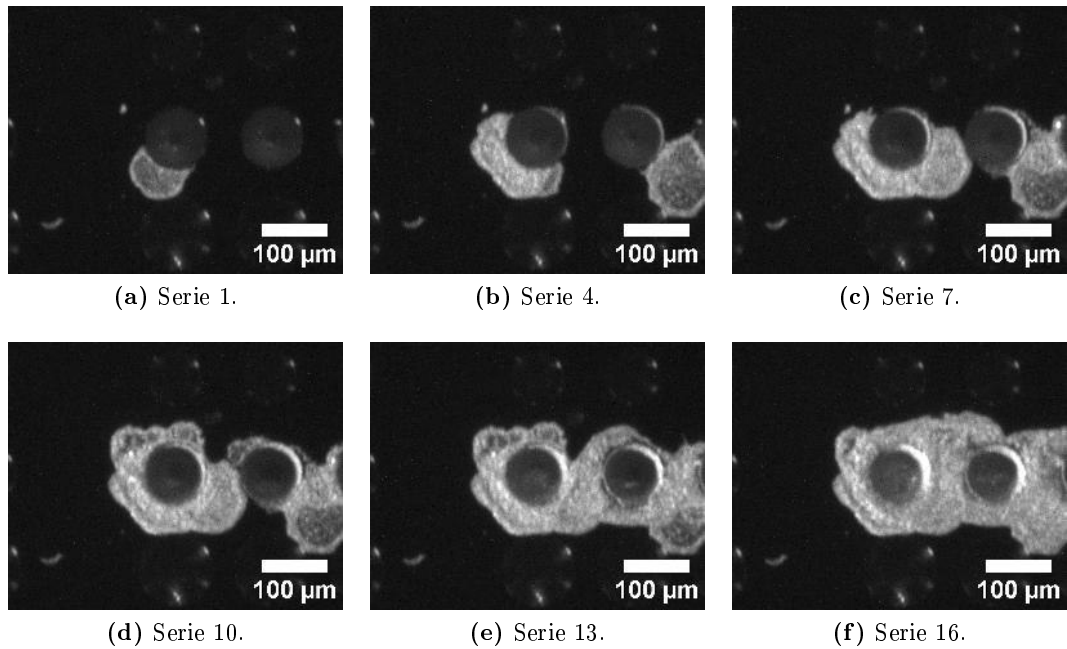
Eine gute Kantenbedeckung zeigen auch Druckversuche in einem Vorläufer zu den nachfolgend betrachteten Daisy-Chain-Wafern für Widerstandsketten (Abb. 5.26). Bei diesen Vias wurde allerdings keine Seitenwandpassivierung mit TEOS vorgenommen und es befindet sich keine Aluminiumleiterbahn am Viaboden. Bei diesen Vorläufern mit einer Tiefe von  $250\ \mu\text{m}$  und einem Durchmesser von  $105\ \mu\text{m}$  lassen sich Silberpartikel bis zum Viaboden transportieren. Diese Tiefe lässt sich bei mit TEOS passivierten Vias nicht erreichen. Der Vorversuch zeigt jedoch, dass je nach angestrebten Viaabmessungen eine Änderung der Kombination aus Dispergiermedium und Oberfläche das gewünschte Resultat der vollständigen Bedeckung von Viawand und Viaboden herbeiführen kann.

Um den Einfluss der Viageometrie auf das Druckergebnis zu überprüfen, stehen zusätzlich zu den Wafern mit runden Vialöchern auch Wafer mit quadratischen und oktagonalen Löchern zu Verfügung. Die oktagonale Geometrie ist dabei als Zwischenschritt zwischen Kreisen und Quadraten zu verstehen. Es zeigt sich kein signifikanter Einfluss auf das Druckergebnis bei der Variation der Viaform (Abb. 5.27). Da sich kein Vorteil durch die Variation der Viageometrie zeigt, werden für nachfolgende Versuche weiterhin kreisförmige Vias verwendet.

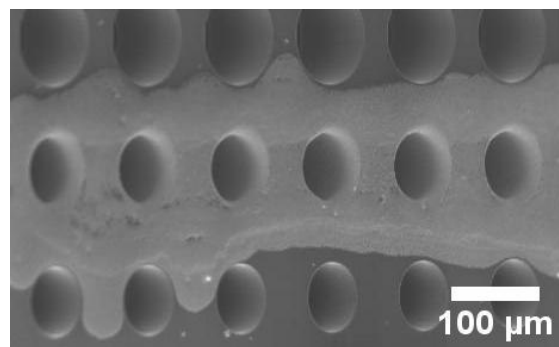
### 5.3.3 Daisy-Chains (Widerstandsketten)

Um messtechnisch festzustellen, ob eine elektrisch leitende Verbindung zwischen Viaboden und Waferoberfläche hergestellt wird und welche Qualität diese Verbindung hat, muss das Waferlayout angepasst werden. Mit einem sog. Daisy-Chain-Layout (Abb. 5.28) werden Widerstandsketten aus mehreren Vias möglich. Das Muster kann dabei beliebig fortgesetzt werden, um beliebig lange Ketten zu erhalten. Dazu wird ein Wafer mit bereits präparierten Vialöchern von unten angeschliffen. Die dabei entstehende Öffnung der Vialöcher wird mit einem sog. Sealglas, also einer dünnen Glasplatte, verschlossen. Zuvor wird auf dieses Sealglas jedoch eine TEOS-Schicht aufgetragen, um darauf Aluminiumkontaktierungen so zu strukturieren, dass jeweils zwei Viaböden elektrisch miteinander verbunden werden. Für die elektrische Charakterisierung müssen dann noch die

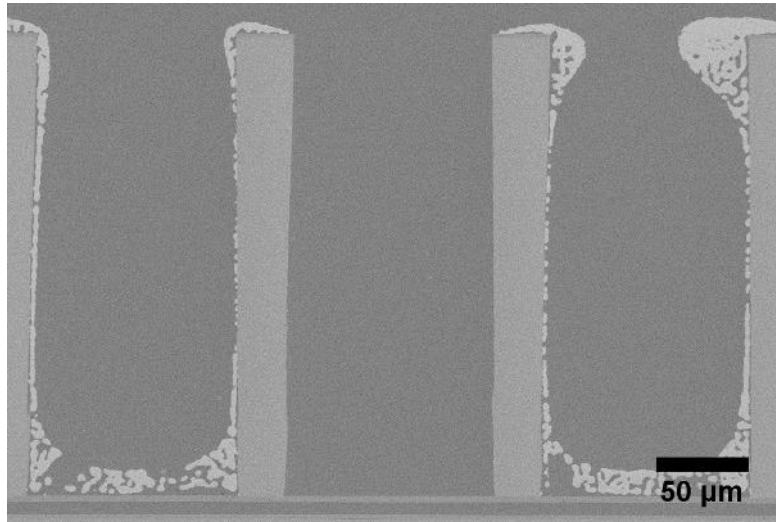
<sup>3</sup>Die in Abb. 5.24 und Abb. 5.25 gezeigten Vias haben einen sehr geringen Abstand. Sie resultieren aus dem Layout für Widerstandsketten, das in Unterabschnitt 5.3.3 genauer beschrieben wird.



**Abbildung 5.24:** Vias in Draufsicht nach dem Druck unterschiedlich vieler Serien mit unvollständiger Trocknung. Es resultiert ein bei jeder Serie leicht erhöhter Überlauf, der für Kantenbedeckung sorgt. Die Aufnahmen mittels der Substratkamera zeigen die Vias unmittelbar vor dem Druck der nächsten Serie.



**Abbildung 5.25:** REM-Aufnahme von nebeneinanderliegenden Vias. Die Verkipfung der Probe zeigt die gute Bedeckung mit Silberpartikeln der Viainnenwand und der Kante zur Waferoberfläche.



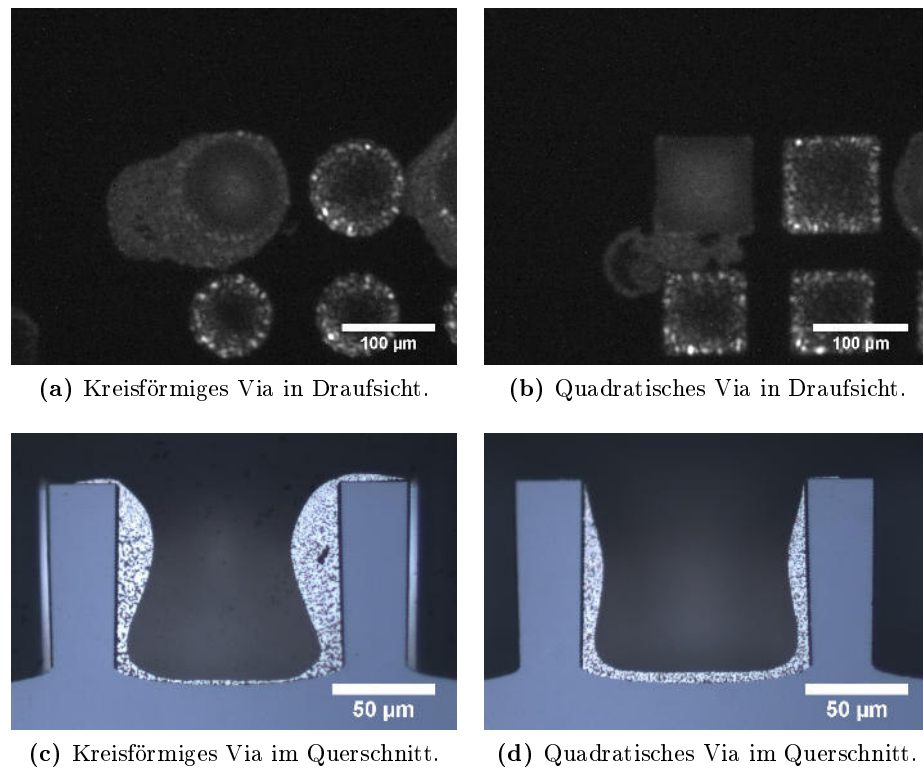
**Abbildung 5.26:** REM-Aufnahme von zwei Vias im Vorläufer zum Daisy-Chain-Layout im Querschnitt. Die Silberbedeckung bis hin zum Viaboden ist bei derart tiefen Vias ( $250\ \mu\text{m}$  Tiefe bei  $115\ \mu\text{m}$  Durchmesser) nur möglich, da keine TEOS-Passivierung vorliegt.

Viaseitenwände bedruckt und eine Kontaktierfläche auf der Waferoberfläche aufgebracht werden.<sup>4</sup>

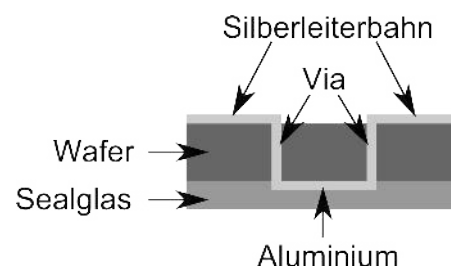
Auf den bisher vorgestellten Wafern finden sich Via-Abstände von  $705\ \mu\text{m}$  in eine und  $1410\ \mu\text{m}$  in die andere Richtung (Abb. 5.29). Damit verbleibt ausreichend Platz, um Strukturen für die elektrische Kontaktierung auf die Waferoberfläche zu drucken. Die Wafer für die Druckversuche zu Widerstandsketten stammen allerdings aus einem komplett neuen Prozess, inkl. neuer Masken für die Strukturierung. Entgegen der aufgestellten Vorgaben liegt dabei ein durch den Projektpartner geändertes Layout (Abb. 5.30) für die Via-Anordnung vor, bei dem die Abstände um den Faktor 10 reduziert sind. Schon der Blick auf Abb. 5.24 und Abb. 5.25 zeigt, dass der gezielte Überlauf durch die geringen Viaabstände zu Kurzschlüssen zwischen benachbarten Vias führen muss. Da zusätzlich nur jeweils zwei benachbarte Vias über die Aluminiumkontaktierung am Boden verbunden sind, können nicht einfach einzelne Vias beim Druck ausgelassen werden. Abhilfe schafft letztendlich das sehr zeitaufwändige, gezielte Abtragen von Silber mittels eines Focused Ion Beam (FIB).

Wegen des großen Aufwands für eine Trennung der gedruckten Strukturen auf der Oberfläche der Wafer, liegt nur eine Probe mit aufgetrennten Verbindungen vor. Diese Probe erlaubt die elektrische Charakterisierung von zwei Widerstandsketten, die aus jeweils zwei Vias bestehen (Abb. 5.31). Die Auftrennung mittels eines FIB erfolgt durch den Projektpartner, genauso wie auch die grafische Darstellung der Messungen. Die Vias haben eine Tiefe von  $100\ \mu\text{m}$  und einen Durchmesser von  $150\ \mu\text{m}$ .

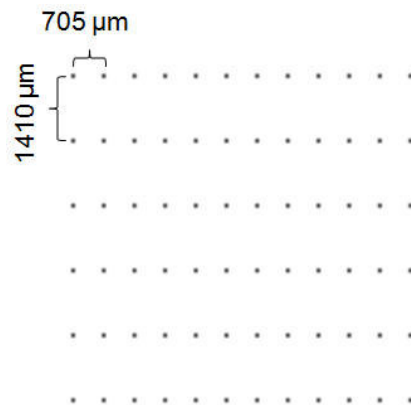
<sup>4</sup>Sowohl die Schliffarbeiten als auch die elektrischen Messungen an den Widerstandsketten werden durch den Projektpartner durchgeführt.



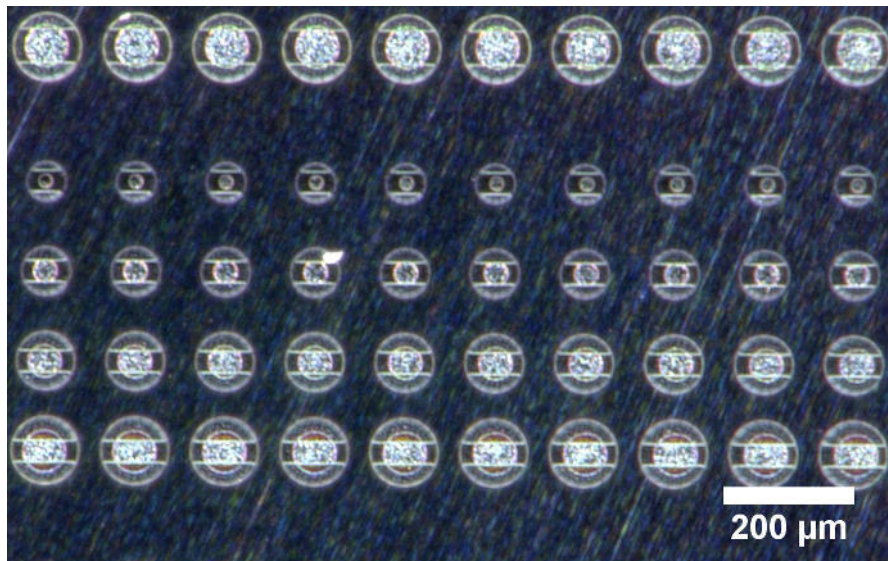
**Abbildung 5.27:** Vergleich der Druckergebnisse bei kreisförmiger und quadratischer Viageometrie.



**Abbildung 5.28:** Skizze des Daisy-Chain-Layouts für Widerstandsketten.



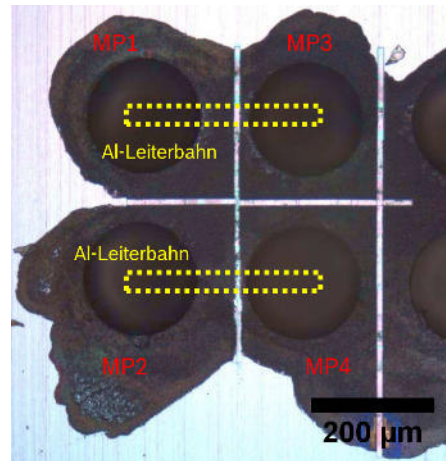
**Abbildung 5.29:** Skizze zum bisherigen und für Widerstandsketten vorgeschlagenen Layout für Viaabstände.



**Abbildung 5.30:** Umgesetztes Layout für Widerstandsketten unter dem Lichtmikroskop. Die Abstände der Vias sind hier deutlich zu gering, um ohne Nachbehandlung Widerstandsketten zu erzeugen.

## 5 Druck in Through Silicon Vias

Gemessen werden die Widerstände zwischen den Messpunkten MP1 und MP3 sowie zwischen MP2 und MP4, um diese kleinstmöglichen Widerstandsketten zu charakterisieren. Außerdem wird der Widerstand zwischen MP1 und MP4 sowie MP2 und MP3 gemessen, um festzustellen, ob die elektrische Leitung durch den FIB-Schnitt über die Viaoberfläche unterbrochen ist.



**Abbildung 5.31:** Vias in der Draufsicht nach dem Auftrennen der Verbindungen auf der Viaoberfläche mittels FIB. Skizziert sind die Messpunkte MP und die im Wafer liegenden Aluminiumleiterbahnen.

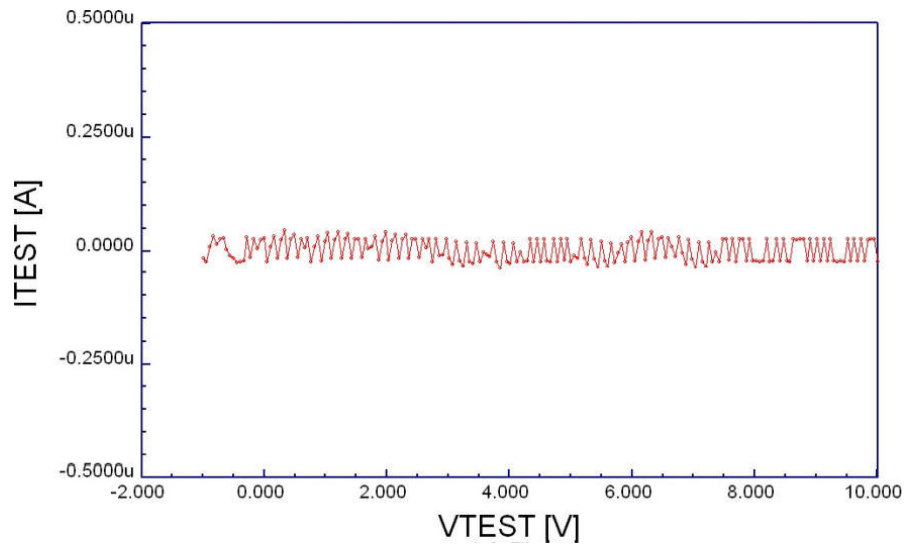
Für die Querverbindung zwischen MP1 und MP4 wird nach dem FIB-Schnitt kein Stromfluss erwartet. Abb. 5.32 zeigt das Resultat der Strommessung bei variiertter Spannung. Erwartungsgemäß fließt kein Strom.

Ein analoger Verlauf des Stroms bei variiertter Spannung zeigt sich auch zwischen den Messpunkten MP2 und MP3. Entsprechend ist auch hier der FIB-Schnitt erfolgreich. Damit kann davon ausgegangen werden, dass ein Stromfluss zwischen den Messpunkten MP1 und MP2 sowie zwischen MP3 und MP4 nur über die gedruckte Silberstruktur und die Aluminiumleiterbahn im Inneren des Wafers verläuft.

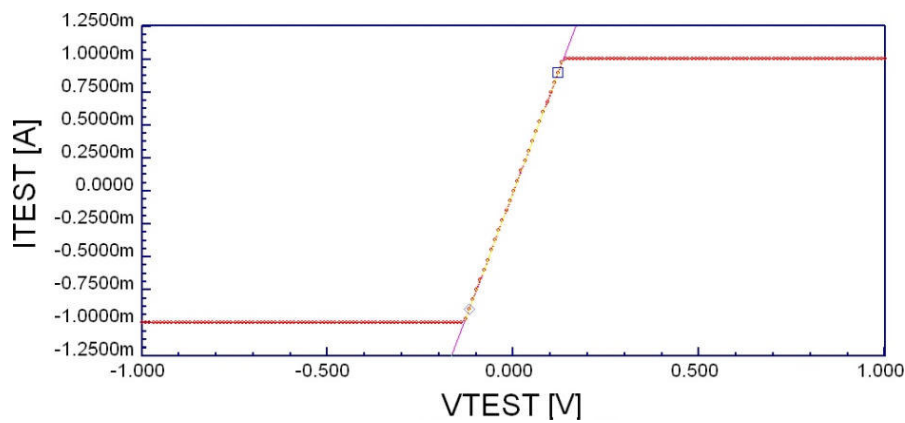
Für die Messung zwischen MP1 und MP3 ergibt sich der Verlauf in Abb. 5.33. Er ist gekennzeichnet durch ohmsches Verhalten im niedrigen Spannungsverlauf. Bei höheren Spannungen geht der Strom in Sättigung über. Der elektrische Widerstand von der Waferoberfläche über die zwei Hohlvias und die Aluminiumleiterbahn zurück auf die Waferoberfläche liegt hier bei etwa  $130\ \Omega$ .

Qualitativ zeigt die Messung zwischen MP2 und MP4 den gleichen Verlauf wie zwischen MP1 und MP3. Der Gesamtwiderstand dieser kurzen Widerstandskette liegt aber etwas höher bei  $200\ \Omega$ .

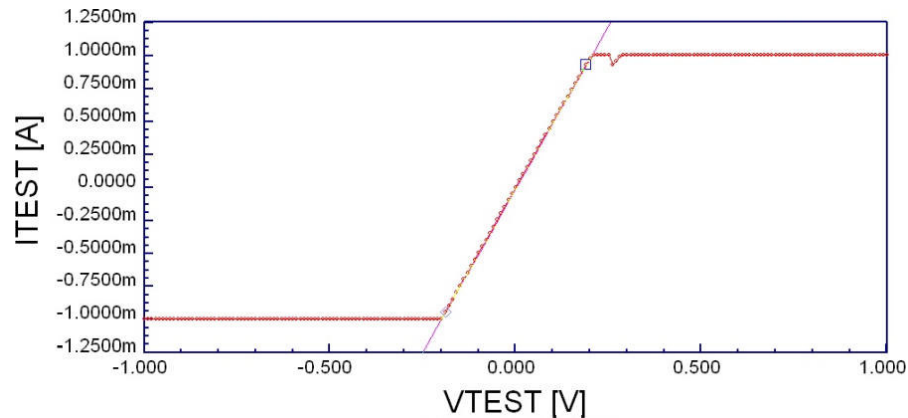
Ein Gesamtwiderstand von  $130$  bzw.  $200\ \Omega$  für die elektrische Leitung durch nur zwei Vias erscheint zunächst recht hoch. Insbesondere, da ein einzelnes Via schon ab einer durchgehenden Seitenwandbedeckung von nur  $5\ \mu\text{m}$  Dicke einen Widerstand von nur



**Abbildung 5.32:** Messung des Stroms  $I_{TEST}$  zwischen MP1 und MP4 in Abhängigkeit von der Spannung  $V_{TEST}$ . Es besteht keine leitfähige Verbindung, womit ein erfolgreicher FIB-Schnitt belegt ist.



**Abbildung 5.33:** Messung des Stroms  $I_{TEST}$  zwischen MP1 und MP3 in Abhängigkeit von der Spannung  $V_{TEST}$ . Der ermittelte Widerstand liegt bei etwa  $130\ \Omega$ .



**Abbildung 5.34:** Messung des Stroms  $I_{TEST}$  zwischen MP2 und MP4 in Abhängigkeit von der Spannung  $V_{TEST}$ . Der ermittelte Widerstand liegt bei etwa  $200\ \Omega$ .

noch etwa  $0,7\ \text{m}\Omega$  hätte<sup>5</sup>. Es muss also geklärt werden, woher diese hohen Werte stammen. Es handelt sich hier um eine Reihenschaltung aus Messwiderständen, dem Übergang von der Waferoberfläche über die Viakante hinweg zum Viaboden, über den Kontaktwiderstand von Silberpartikeln zur Aluminiumleiterbahn, durch das Aluminium selbst und anschließend umgekehrt wieder zur Waferoberfläche zurück.

Einfach lässt sich der Kontaktwiderstand von gedruckten Silberpartikeln zum Aluminium analysieren. Dafür wird ein mit Aluminium beschichteter Wafer mit Kontaktpads aus Silber bedruckt. Es wird dann der Widerstand von einem Silberpad über das Aluminium zum nächsten Silberpad in  $0,5\ \text{cm}$  Entfernung gemessen. Dies bildet eine Messung von einem Viaboden zum Boden des benachbarten Vias ab. Die Messung wird an 35 gedruckten Proben durchgeführt. Es ergibt sich ein mittlerer Widerstand von  $(0,09 \pm 0,04)\ \Omega$ . Über eine gleich lange Messstrecke auf dem Wafer zeigt sich ein Widerstand von  $(0,05 \pm 0,01)\ \Omega$ . Der Kontaktwiderstand ist gegenüber dem Widerstand des reinen Aluminiums also deutlich messbar, fällt aber gegenüber den großen Gesamtwiderständen der Widerstandsketten nicht ins Gewicht. Die Ursache für den hohen Widerstand muss also in der Silberbedeckung der Vias bzw. der Viakante liegen.

Zur Analyse der Bedeckung von Via und Viakante wird ein Querschliff angefertigt. Es ist dabei verfahrensbedingt nicht möglich, von beiden Viapaaren Querschnitte anzufertigen. Abb. 5.35 zeigt zwei der Vias im Querschnitt. Bereits hier erscheint die Kantenbedeckung gering ausgeprägt zu sein, während der Viaboden und die Viawände gut mit Silberpartikeln bedeckt sind. Verdeutlicht wird dies in der Detailansicht sowohl von der Kante Abb. 5.36a als auch vom Viaboden Abb. 5.36b.

<sup>5</sup>Dieser Wert ergibt sich aus dem spezifischen Widerstand von Silber unter der Annahme eines Hohlzylinders mit den Abmaßen der Vias und einer Wandstärke von  $5\ \mu\text{m}$ .

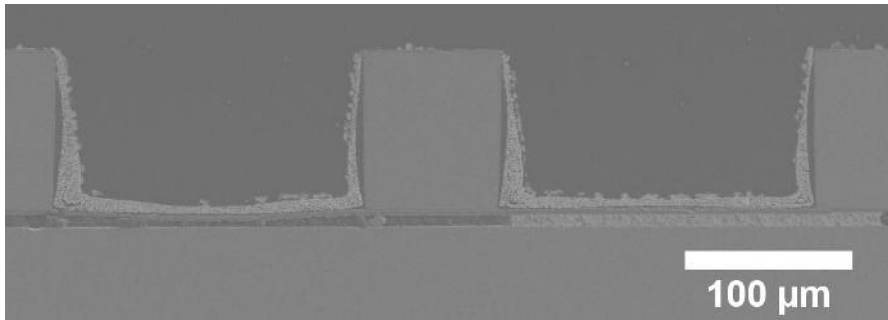
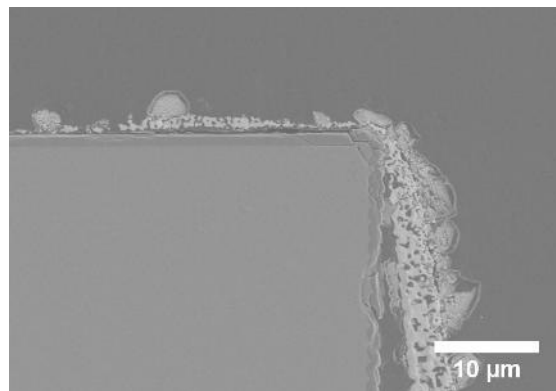
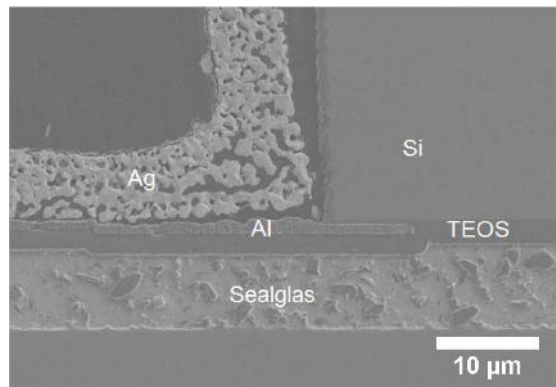


Abbildung 5.35: REM-Aufnahme der Vias zu MP1 und MP3 im Querschnitt.



(a) Kante eines elektrisch charakterisierten Vias.



(b) Boden eines elektrisch charakterisierten Vias.

Abbildung 5.36: REM-Aufnahmen des linken Vias aus Abb. 5.35 im Detail.

## 5.4 Bewertung des Prozesses

Die Erprobung der zwei Varianten zur Metallisierung zeigt unterschiedlich gute Erfolge. Der Versuch zur Erzeugung von Vollvias führt dazu, dass im oberen Teil der Vias viel Material verbleibt, aber nicht ausreichend viele Silberpartikel zum Viaboden transportiert werden können. Außerdem zeigt sich, dass eine vollständige Füllung der Vias aufgrund des Sinterschrumpfes der kleinen Partikel nicht ohne Risse und Hohlräume umgesetzt werden kann, solange nur eine Partikelgröße von 300 nm bei einer Sintertemperatur von 300 °C verwendet wird. Der Ansatz Hohlvias zu drucken zeigt deutlich vielversprechendere Resultate. Hier lässt sich eine vollständige Metallisierung der Viainnenwände und des Viabodens realisieren.

Eine letzte Hürde bei der Metallisierung vom Viaboden bis zur Waferoberfläche stellen die Kanten der Vias dar. Hier kann der gezielte Viaüberlauf Abhilfe schaffen. Das heißt, es wird so viel Tinte in das Via gegeben, dass es leicht überläuft, um auch die Kante mit Silber bedecken zu können.

Die elektrische Charakterisierung von gedruckten Widerstandsketten ergibt Widerstände von 130  $\Omega$  und 200  $\Omega$ . Dieser zunächst hoch erscheinende Wert kann durch die schlechte Kantenbedeckung bei den untersuchten Proben erklärt werden. Eine elektrische Charakterisierung von Proben mit ausreichender Kantenbedeckung, wie sie beispielsweise in Abb. 5.25 gezeigt ist, steht noch aus. Sie kann wegen dem Ende der Kooperation mit dem Projektpartner im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden.

Insgesamt zeigt sich der Ansatz des Tintenstrahldrucks von Through Silicon Vias als geeigneter Prozess für die Viametallisierung. Damit ist ein neues Anwendungs- und Forschungsfeld für den funktionellen Tintenstrahldruck erfolgreich erschlossen.

## 6 Polymere für die Einbettung elektronischer Bauteile

In den vorangehenden Kapiteln werden elektrisch funktionelle Strukturen durch den Tintenstrahl Druck von Silberpartikeln erzeugt. Auch Polymere als organische Bestandteile von Tinten können wichtige Funktionen in gedruckten Strukturen übernehmen. Sie können für die Einbettung elektronischer Bauteile verwendet werden. Damit lassen sich die Strukturen beispielsweise auch gegen Berührung und Abrieb schützen. Die Eignung der Polymere gründet sich darin, dass sie eine geringe thermische und elektrische Leitfähigkeit aufweisen können. Ihre relativ geringe Dichte [85] sorgt gleichzeitig dafür, dass dem Tintenstrahl Druck inhärente Probleme, insbesondere Sedimentation, nur in geringerem Maße zu erwarten sind.

Zunächst werden die drei Polymergruppen Thermoplaste, Elastomere und Duroplaste nach [86] betrachtet. Anschließend werden sie hinsichtlich ihrer Eignung als einbettendes Material bewertet und einige prinzipiell geeignete Polymere vorgestellt.

### 6.1 Polymergruppen nach mechanisch-thermischem Verhalten

Bei der Polymersynthese werden Monomere zu kettenartigen Makromolekülen verbunden. Hauptbestandteile der Molekülketten sind Kohlenstoff und Wasserstoff. Die Molekülstruktur und weitere Bestandteile können chemische, mechanische, elektrische und thermische Eigenschaften des Polymers beeinflussen [87]. Ein weiterer wichtiger Faktor für die Bestimmung der konkreten Eigenschaften ist die Art der Vernetzung der Molekülketten. Die Vernetzung ist maßgebend für die Einteilung der Polymergruppen nach ihrem mechanisch-thermischem Verhalten [86].

Auf dem Tintenstrahl Druck basierende Prozesse erfordern von den Polymeren eine gewisse mechanische und chemische Stabilität. Diese sind bei erhöhten Temperaturen geringer ausgeprägt [88]. Die Reaktion auf Umwelteinflüsse, beispielsweise Feuchtigkeit, unterscheidet sich stark von einem Polymer zum anderen [85].

#### 6.1.1 Duroplaste

Duroplaste weisen den größten Vernetzungsgrad der drei Polymergruppen auf. Sie liegen engmaschig vor (Abb. 6.1). In dieser engen Vernetzung liegt begründet, dass Duroplaste nach der Formgebung nicht weiter thermisch bearbeitbar sind. Sie zersetzen sich ohne vorangehendes Erweichen oder Schmelzen bei Erreichen der Zersetzungstemperatur  $T_z$ , da die Vernetzung eine Verschiebung der Molekülketten gegeneinander verhindert (Abb. 6.2).

## 6 Polymere für die Einbettung elektronischer Bauteile

Duroplaste basieren meist auf Kunstharzen und Härtern. Thermische Behandlung führt zur Aushärtung [87, 89].

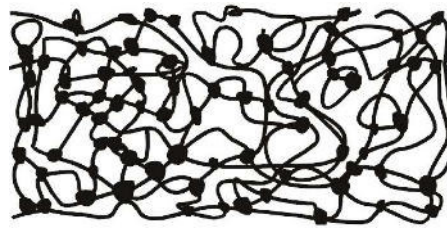


Abbildung 6.1: Stark vernetzte Struktur eines Duroplasts [87].

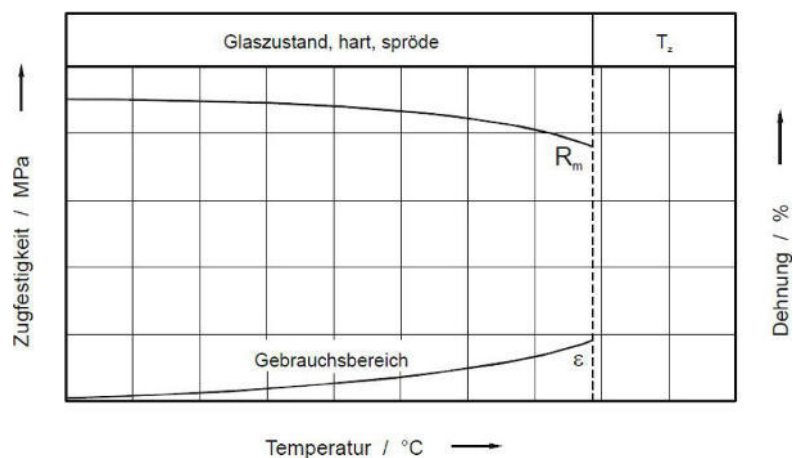


Abbildung 6.2: Zugfestigkeit im Temperaturverlauf für Duroplaste [87].

### 6.1.2 Elastomere

Die Vernetzung von Elastomeren ist deutlich weitmaschiger ausgeprägt als bei Duroplasten (Abb. 6.3). Dadurch ergibt sich eine hohe elastische Verformbarkeit (z.B. Gummiband). Elastomere nehmen beim Wegfall der äußeren Kraft wieder ihre ursprüngliche Form ein.

Die Vernetzung erfolgt durch Vulkanisation. Füllstoffe können die Festigkeit der Elastomere erhöhen. Wie bei Duroplasten ist kein Schmelzen möglich. Der übliche Nutzbereich bezüglich der Temperatur liegt zwischen der Glasatemperatur  $T_g$  und der Zersetzungstemperatur  $T_z$  (Abb. 6.4). Unterhalb der Glasatemperatur liegt das Elastomer in einem hartelastischen Zustand vor, in dem es nur wenig dehnbar ist.

### 6.1.3 Thermoplaste

Im Gegensatz zu den beiden anderen Polymergruppen weisen Thermoplaste keine Vernetzung auf. Die Makromoleküle sind hier jedoch verflochten. Bei Raumtemperatur sind

6.1 Polymergruppen nach mechanisch-thermischem Verhalten

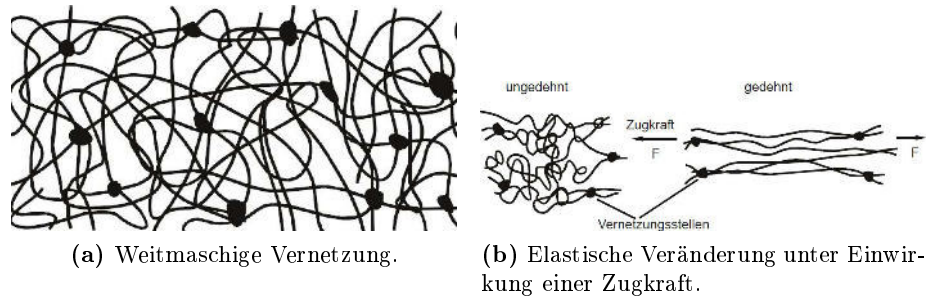


Abbildung 6.3: Struktur eines Elastomers [87].

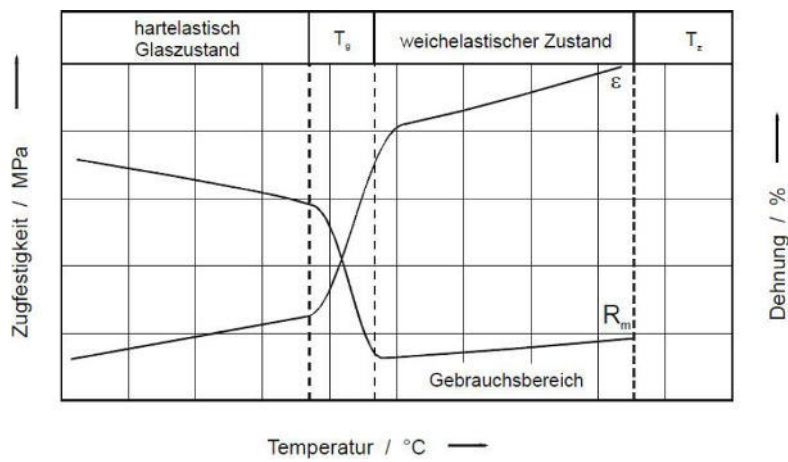
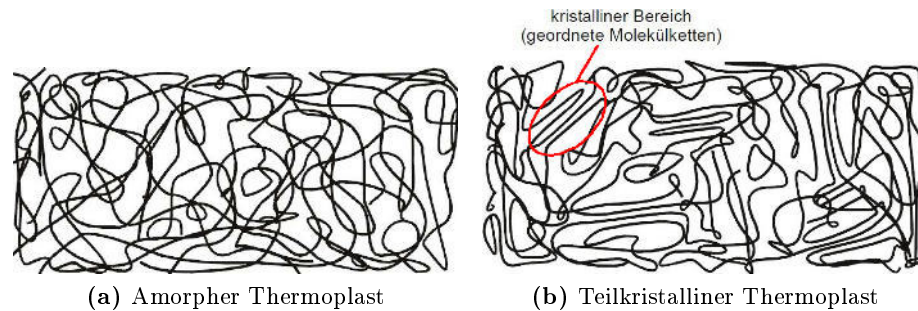


Abbildung 6.4: Zugfestigkeit im Temperaturverlauf für Elastomere [87].

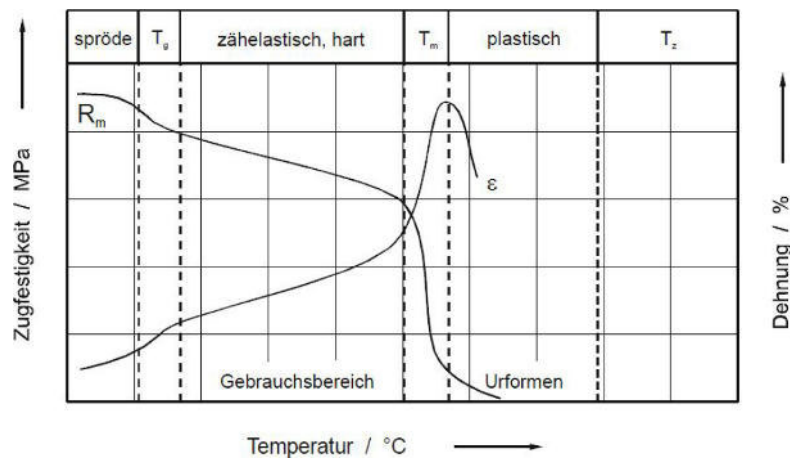
## 6 Polymere für die Einbettung elektronischer Bauteile

Thermoplaste spröde oder zähelastisch. Eine Erhöhung der Temperatur führt zu einer verstärkten Beweglichkeit der Molekülketten. Die Festigkeit und die Steifigkeit des Thermoplasts nehmen dadurch ab. Bevor es durch zugeführte Wärme zur Zersetzung kommt (ab der Schmelztemperatur  $T_m$ ), verflüssigt sich das Polymer [90] (Abb. 6.6).

Bei Thermoplasten wird weiter zwischen amorpher und teilkristalliner Form unterschieden. Amorphe Thermoplaste weisen eine gänzlich ungeordnete Struktur der Makromoleküle auf (Abb. 6.5a), während es bei teilkristallinen Thermoplasten geordnete Bereiche gibt (Abb. 6.5b). Erst durch die kristallinen Bereiche besteht die Möglichkeit zur plastischen Verformung. Bei amorphen Thermoplasten ist diese nicht gegeben, da solche Thermoplaste bei höheren Temperaturen direkt schmelzen.



**Abbildung 6.5:** Unterschiedliche Ordnung der Makromoleküle von Thermoplasten [87].



**Abbildung 6.6:** Zugfestigkeit im Temperaturverlauf für teilkristalline Thermoplaste [87].

## 6.2 Eignung für den Druck eingebetteter elektronischer Bauteile

Die wesentliche Beschränkung hinsichtlich verwendbarer Polymere ergibt sich dadurch, dass das einbettende Material die selben Bearbeitungsschritte durchlaufen muss, wie auch das elektrisch funktionelle Material. Wichtig ist dabei vor allem die angewandte maximale Temperatur im Bearbeitungsprozess. Die erforderliche Prozesstemperatur für die funktionellen Partikel kann beispielsweise durch die Verringerung der Partikelgröße verringert werden (Abb. 5.6). Grundsätzlich stellt aber das verwendete Polymer die obere Grenze der Temperatur auf. Daher sollte es möglichst temperaturbeständig sein. Da die nachträgliche Formgebung durch Wärmebehandlung nur bei Thermoplasten möglich ist (Abschnitt 6.1), werden nur diese als potenziell geeignet betrachtet.

Weiterhin gelten die üblichen durch den Tintenstrahl Druck gestellten Rahmenbedingungen. Dazu gehören insbesondere die Größe der verwendeten Feststoffe, die Viskosität der Tinte sowie die Stabilität gegen Sedimentation bzw. Aufschwimmen der verwendeten Partikel. Die Partikelgröße ist wegen des Durchmessers der Druckerdüsen auf wenige Mikrometer begrenzt (siehe Kapitel 2). Dagegen lässt sich die Viskosität mit Partikeln bestimmter Größe mehr oder weniger frei einstellen, indem der Feststoffgehalt reduziert oder erhöht wird. Sedimentation ist ein deutlich geringeres Problem als bei Silberpartikeln, da die Dichte von Kunststoffen deutlich dichter an der Dichte der üblichen Dispergiermedien liegt (um etwa  $1\text{ g/cm}^3$ ). Vollständig umgangen wird die Fragestellung der Sedimentation, wenn eine Polymer-Dispergiermittel-Kombination verwendet wird, bei der das Polymer gelöst wird.

Anwendungsbezogene elektrische Eigenschaften sind der spezifische Durchgangswiderstand, die Durchschlagfestigkeit und die Dielektrizitätszahl. Damit wird im Prinzip betrachtet, ob sich das jeweilige Material als Isolator eignet, ohne die Funktion der eingebetteten Bauteile maßgeblich zu beeinflussen.

Für die gemeinsame Wärmebehandlung mit Silber ist zudem auch relevant, wie groß die Unterschiede in den Ausdehnungskoeffizienten sind. Dabei sind Faktoren zwischen zwei und zehn üblich [91, 85]. Eine große Differenz könnte bei der Wärmebehandlung zu starken Verspannungen zwischen den einzelnen Komponenten führen und damit mechanische Schäden verursachen. Aus dem gleichen Grund muss auch der Sinterschrumpf der gemeinsam verarbeiteten Materialien zusammen passen [92]. Da er jedoch auch von der Dichte der Kugelpackung nach dem Druck abhängt, verbleibt hier zunächst nur ein experimenteller Ansatz zur Evaluation verschiedener Kunststoffe.

Das primäre Auswahlkriterium von Polymeren für die Einbettung elektronischer Bauteile bleibt ihre Temperaturbeständigkeit.

## 6.3 Experimentelle Untersuchung unterschiedlicher Polymere

Dieser Abschnitt stellt die verschiedenen Schritte zur Untersuchung möglicherweise geeigneter Polymere dar. Zunächst wird dazu die Verträglichkeit mit Dispergiermedien untersucht. Im Anschluss daran wird die Temperaturbeständigkeit der Partikel betrachtet, bevor dann einige fertige Tinten analysiert werden. Weiterhin werden sowohl Druckver-

suche auf Keramik als auch in Kombination mit Silbertinte dargestellt.

Drei unterschiedliche Polymere werden im Rahmen dieser Arbeit hinsichtlich ihrer Eignung für die Einbettung elektrischer Bauteile verwendet. Sie stammen aus der Reihe „Techpolymer“ von Sekisui Plastics Co., Ltd. [93]. Eine bereits bestehende Anwendung für die Techpolymere ist die Verwendung bei der Herstellung von Liquid Crystal Displays (LCDs, Flüssigkristallanzeigen). Die gleichmäßige Lichtdiffusion der sphärischen Partikel sorgt hier für ein helleres Bild auf dem Display. Aber auch in Leuchtdioden werden Techpolymere verwendet, um ein gleichmäßigeres Leuchten zu erreichen. Neben der Verwendung in Kosmetikprodukten werden einige Techpolymere auch genutzt, um in Farben und Tinten für Mattierung zu sorgen und gleichzeitig die Kratzfestigkeit zu erhöhen. Die Polymere werden durch Suspensionspolymerisation hergestellt. Dabei lassen sich die Partikelgrößenverteilung, die Hitzebeständigkeit, der Vernetzungsgrad und andere Eigenschaften über den Herstellungsprozess einstellen. So ergibt sich für die jeweilige Anwendung die bestmögliche Eigenschaftskombination.

Bei den verwendeten Polymeren handelt es sich um Polymethylmethacrylat (PMMA). Einige Größenangaben und ihr Vernetzungsgrad gemäß Hersteller sind in Tab. 6.1 dargestellt. Gemäß den angegebenen Temperaturbeständigkeiten sollte nach Abb. 5.6 zumindest die Verarbeitung von SSX-101 und BMSA-18GN bereits mit einer Silbertinte möglich sein, die auf 300 nm Partikeln beruht.

**Tabelle 6.1:** Größenangaben der betrachteten Polymere nach Herstellerangaben.

	SSX-101	BMSA-18GN	MB-4
Temperaturbeständig bis	250-270 °C	250-270 °C	
Mittlere Größe in $\mu\text{m}$	1,51	0,81	5
$d_{25}$ in $\mu\text{m}$	1,38		3,8
$d_{75}$ in $\mu\text{m}$	1,57		5,97
$d_{95}$ in $\mu\text{m}$			1

### 6.3.1 Verträglichkeit mit Dispergiermedien

Als mögliche Dispergiermedien werden Aceton (ACE), BC, Butyldiglykolacetat (BCA), Isopropanol (Iso) und Wasser in Betracht gezogen. Ihre prinzipielle Eignung für den Druck ergibt sich aus ihrer Viskosität. Darüber hinaus besteht ggf. die Möglichkeit auf Lösungen basierte Tinten herzustellen, z.B. mit Hilfe von ACE. Die aus Datenblättern entnommenen Eigenschaften der möglichen Dispergiermedien sind in Tab. 6.2 dargestellt.

Die Untersuchung der Verträglichkeit erfolgt, indem die Polymerpartikel mit dem jeweiligen Dispergiermedium vermischt werden. Es erfolgt dann eine Betrachtung der Mischungen unter dem Mikroskop sofort nach dem Vermischen, nach 24 Stunden und nach 5 Tagen. Damit könnten ggf. langsam ablaufende Reaktionen berücksichtigt werden.

Tab. 6.3 zeigt die Ergebnisse der Versuche in kompakter Form. Aufgrund der thermischen Eigenschaften des Acetons trocknen die jeweiligen Proben an Luft sehr schnell.

**Tabelle 6.2:** Eigenschaften möglicher Dispergiermedien für Polymertinten [94, 95, 96, 97].

	Dichte in g/cm <sup>3</sup>	Siedetemperatur in °C	Viskosität bei 20 °C in mPas
ACE	0,79	56	0,32
BC	0,95	228-232	5,90
BCA	0,97	238-248	3,44
Iso	0,78	82	2,20
Wasser	0,99	100	1,00

Bemerkenswert ist hier vor allem, dass die Partikel MB-4 in ACE und BCA für eine Zähflüssigkeit sorgen. Hier tritt also augenscheinlich eine Reaktion auf. Der Ablauf dieser Reaktion ist relativ langsam, was sich dadurch zeigt, dass zu den früheren Messzeitpunkten noch einzelne Partikel unter dem Mikroskop zu erkennen sind (siehe Abb. 6.7).

Partikelbasierte Tinten lassen sich somit prinzipiell mit allen drei Polymeren herstellen. Mit den ausgewählten Dispergiermedien bietet sich zudem die Möglichkeit, Lösungen mit MB-4 Partikeln herzustellen. Aufgrund der Größe der Partikel von etwa 5 μm erscheint dies als vorteilhaft. In Partikelform wären sie zu groß für den Tintenstrahl Druck.

**Tabelle 6.3:** Verhalten der Partikel in den möglichen Dispergiermedien. Das Symbol ✓ steht hier dafür, dass sich die Partikel nicht auflösen, ein X steht für Auflösung.

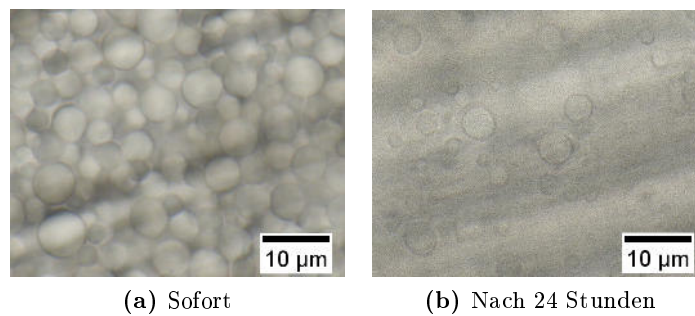
	SSX-101	BMSA-18GN	MB-4
ACE	✓	✓	X, viskos
BC	✓	✓	✓
BCA	✓	✓	X, viskos, silikonartig
Iso	✓	✓	✓
Wasser	✓	✓	✓

### 6.3.2 Temperaturbeständigkeit

Da nur für zwei der drei Polymere grobe Herstellerangaben über die Temperaturbeständigkeit vorliegen, wird diese untersucht. Zum einen werden die Partikel bei unterschiedlichen Temperaturen behandelt und unter dem REM betrachtet. Zum anderen wird eine thermogravimetrische Analyse durchgeführt. Der Auftrag auf die metallischen Probenhalter erfolgt dabei mit einer geringen Menge Lösungsmittel, um eine Verunreinigung des Gerätes zu verhindern.

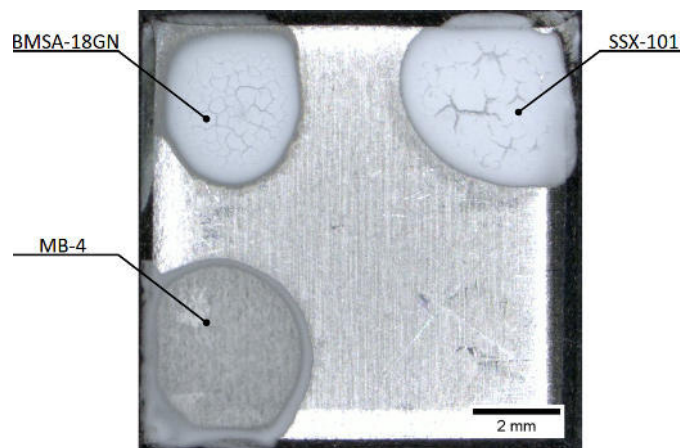
Eine für 30 Minuten auf eine Temperatur von 200 °C erhitzte Probe ist in Abb. 6.8 dargestellt. Die Risse in den Schichten aus SSX-101 und BMSA-18GN deuten auf Verspannungen hin. Bei den MB-4 Partikeln sind solche Mikrorisse mit bloßem Auge nicht zu erkennen. Die Betrachtung im REM zeigt bei MB-4 Partikeln bereits bei 200 °C deutliche

## 6 Polymere für die Einbettung elektronischer Bauteile



**Abbildung 6.7:** MB-4 Partikel in Aceton zu unterschiedlichen Zeitpunkten nach der Mischung.

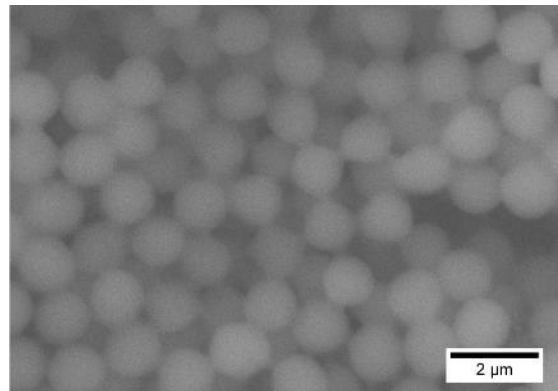
Versinterungen, während sich bei den SSX-101 Partikeln kleine Sinterhalse ausgebildet haben. Die BMSA-18GN liegen dagegen weiterhin als einzelne Partikel vor (Abb. 6.9).



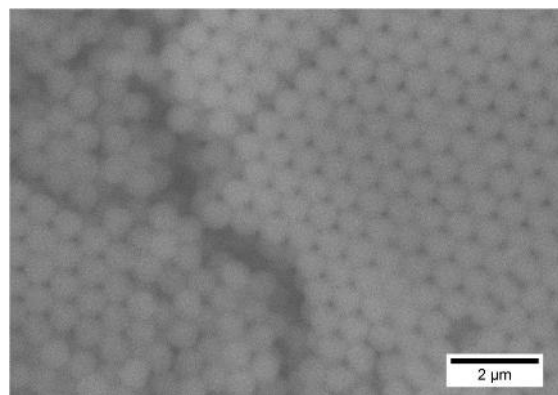
**Abbildung 6.8:** Polymere auf Edelstahlsubstrat nach Wärmebehandlung bei 200 °C für 30 Minuten.

Die Wärmebehandlung bei weiteren Temperaturen zeigt, dass die MB-4 Partikel zwischen 275 und 300 °C vollständig aufschmelzen und bei 400 °C nahezu vollständig verbrennen. Die anderen beiden Polymere verbrennen ebenfalls bis 400 °C. Verfärbungen treten insbesondere bei BMSA-18GN schon bei deutlich niedrigeren Temperaturen auf. Eine genauere Beurteilung des Verhaltens unter erhöhten Temperaturen erlaubt die Thermogravimetrie. Die Temperaturerhöhung erfolgt mit 10 °C/min von 20 °C bis 450 °C. Nach einer Haltezeit von 10 Minuten erfolgt eine langsame Abkühlung. Die Messkurve für BMSA-18GN Partikel ist in Abb. 6.10 dargestellt. Der Massenanstieg bei niedrigen Temperaturen wird durch Einstellungen der Mikrowaage verursacht. Dadurch lässt sich die Temperatur zunächst nicht eindeutig bestimmen, bei der eine Masseabnahme gegenüber der Startmasse erfolgt. Diese Temperatur ist aber gerade die interessierende Temperatur, da sie als Zersetzungstemperatur aufgefasst werden kann. Es gibt nun al-

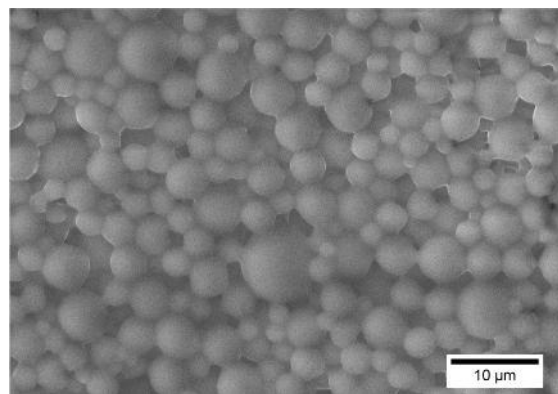
### 6.3 Experimentelle Untersuchung unterschiedlicher Polymere



(a) SSX-101



(b) BMSA-18GN



(c) MB-4

**Abbildung 6.9:** Polymere auf Edelstahlsubstrat nach Wärmebehandlung bei 200 °C für 30 Minuten unter dem REM.

## 6 Polymere für die Einbettung elektronischer Bauteile

so die Möglichkeit als Zersetzungstemperatur die Temperatur des Nulldurchgangs der Massendifferenz zu wählen. Stattdessen werden jedoch sowohl der niedrige Temperaturbereich als auch der Massenabfall mit einer Geraden angenähert. Die Temperatur ihres Kreuzungspunktes wird als Zersetzungstemperatur aufgefasst.

Qualitativ zeigen sich sowohl bei SSX-101 als auch bei MB-4 Partikeln die gleichen Verläufe. Die Zersetzungstemperaturen liegen bei 255-260 °C für SSX-101 und BMSA-18GN sowie bei 225-235 °C für MB-4. Bezogen auf die Temperaturbeständigkeit sind also prinzipiell alle drei Polymere mit einfachen Silbertinten mit Partikelgrößen unter 300 nm verarbeitbar.

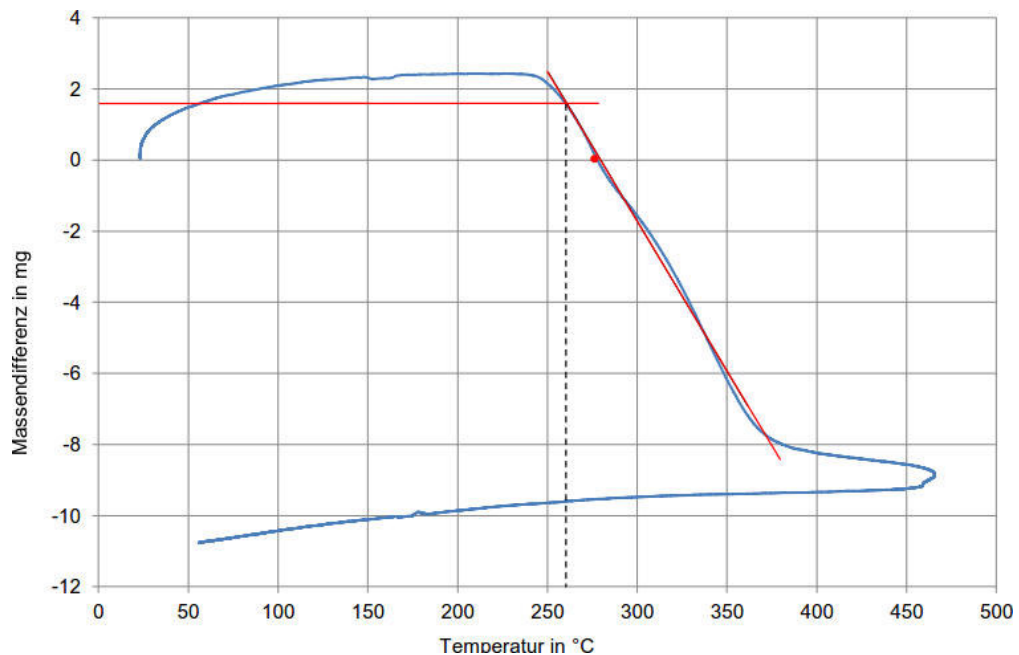


Abbildung 6.10: Massenveränderung von BMSA-18GN bei Temperaturerhöhung.

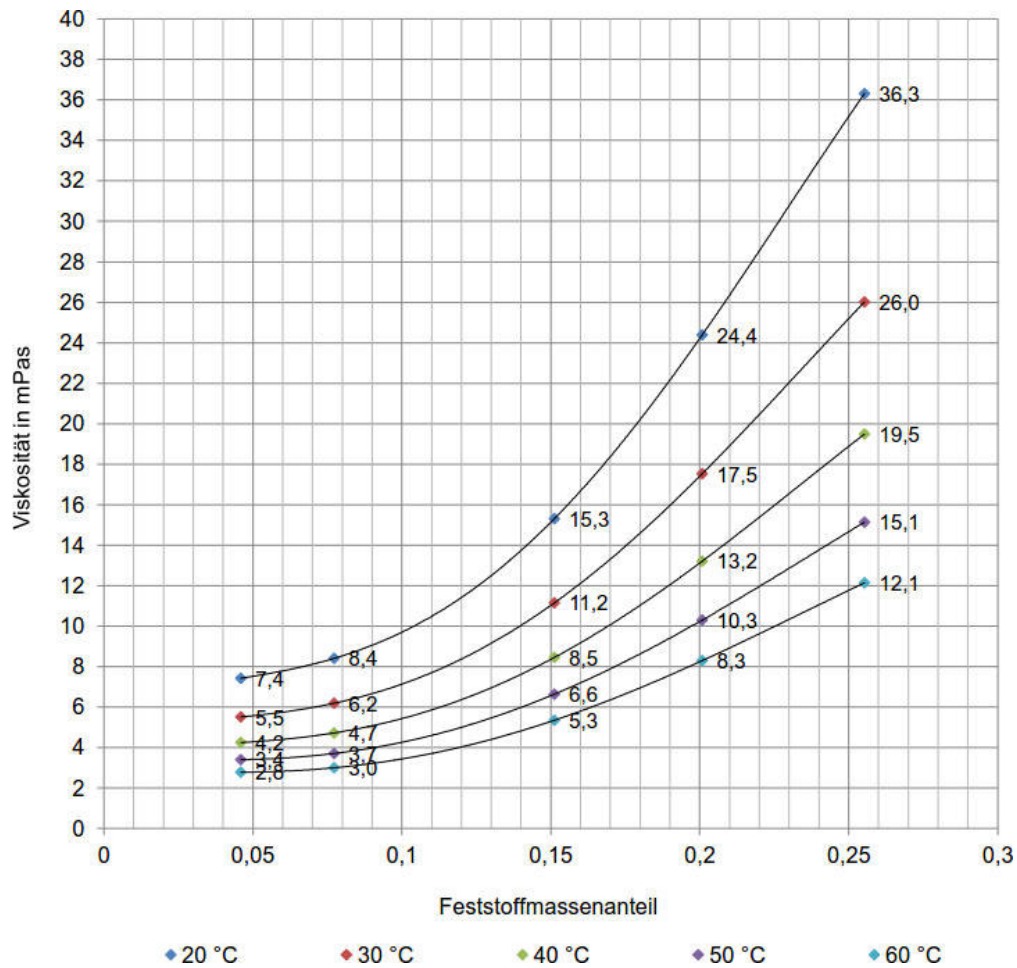
### 6.3.3 Polymertinten

Die Polymere werden mit den in Kapitel 4 beschriebenen Methoden in Pastenform gebracht. Nach der Verdünnung zu einer Tinte erfolgt die Bestimmung der Viskosität der Tinten, um die Druckbarkeit sicher zu stellen.

Für BMSA-18GN in BC zeigt sich ein exponentieller Zusammenhang zwischen dem Massenanteil des Feststoffes und der Viskosität (Abb. 6.11).

Die Pasten mit SSX-101 und MB-4 Partikeln zeigen ein bisher unbekanntes Verhalten. Sie erscheinen nach einigen Stunden bzw. Tagen ausgetrocknet. Bei anderen Pasten ist dieser Effekt bisher nicht aufgetreten. Es werden auch aus diesen Partikeln mit BC Tinten hergestellt. Die erreichten Viskositäten sind in Tab. 6.4 dargestellt. Darunter ist auch eine Tinte mit einer Mischung aus BMSA-18GN und MB-4 Partikeln. Ab 60 °C steigt die Viskosität bei Tinten mit MB-4 stark an. Bei dieser Temperatur ziehen diese

### 6.3 Experimentelle Untersuchung unterschiedlicher Polymere



**Abbildung 6.11:** Exponentieller Zusammenhang zwischen Viskosität und Feststoffanteil in % für BMSA-18GN Tinten bei verschiedenen Temperaturen.

Tinten Fäden. Es finden also vermutlich temperaturinduzierte Reaktionen statt, die zu einer Verfestigung der Flüssigkeit führen.

Die Tinte mit MB-4 Partikeln lässt sich nicht durch einen Filter mit einer Maschengröße von etwa  $30\ \mu\text{m}$  drücken. Für den Druck mit Hilfe von BC sind diese Partikel also ungeeignet.

Zwar lassen sich mit SSX-101 Partikeln in BC Tropfen erzeugen, es ist aber nicht gelungen, eine stabile Tropfenbildung zu erreichen. Ebenso problematisch ist der Druck der Mischfarbe mit BMSA-18NG und MB-4 Partikeln.

**Tabelle 6.4:** Temperaturabhängige Viskosität in mPas von Polymeren in BC.

Temperatur in °C	SSX-101	MB-4	$\frac{2}{3}$ BMSA-18NG + $\frac{1}{3}$ MB-4
20	18,2	17,5	14,9
30	12,9	12,3	10,6
40	9,7	8,0	7,7
50	8,0	6,7	6,3
60	6,7	261,8	48,9

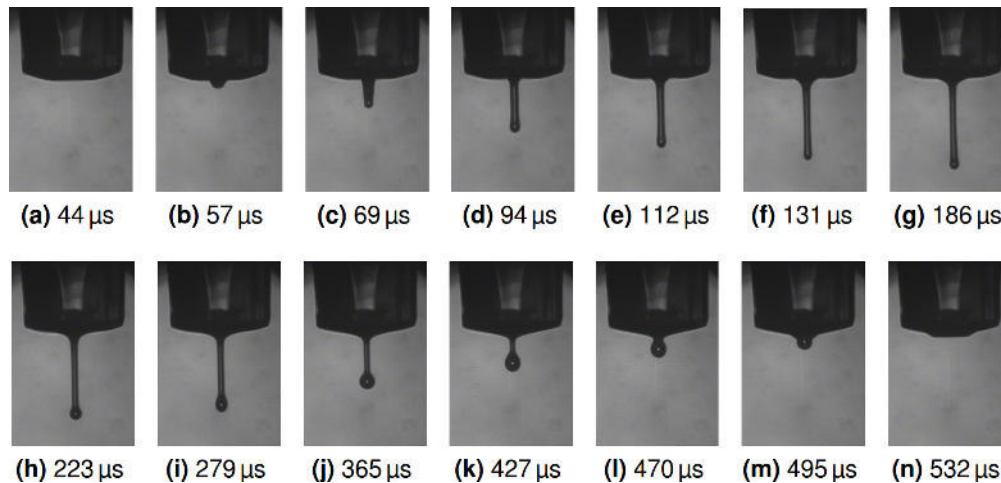
Wie bereits erwähnt, sind die MB-4 Partikel zu groß, um in Partikelform verdrückt zu werden. Es wird daher ein Versuch des Drucks mit einer Lösung der Partikel in BCA unternommen. Die zugehörigen Viskositäten sind in Tab. 6.5 dargestellt.

**Tabelle 6.5:** Temperaturabhängige Viskosität von MB-4 in BCA mit unterschiedlichen Feststoffanteilen.

Temperatur in °C	Visk. bei FSA 1% in mPas	Visk. bei FSA 5,6% in mPas
20	7,9	388,3
30	6,3	254,5
40	5,2	189,9
50	4,4	151,0
60	3,8	124,1

Die Tropfenbildung für die Lösung mit einem FSA von 1% ist in Abb. 6.12 dargestellt. Es bildet sich ein langer Tropfen. Anstatt wie beim Druck sonst üblich abzureißen, zieht sich der Tropfen wieder zurück in die Düse. Der Grund hierfür liegt im elastischen Verhalten der Lösung. Die durchgeführten Viskositätsmessungen erfassen keine Rückstellkräfte innerhalb der untersuchten Flüssigkeit. Dafür wären oszillatorische Messungen nötig, bei denen der Messkegel hin und her rotiert wird.

Sedimentation tritt in den hergestellten Tinten während des Druckens nicht merklich auf. Ein Langzeitversuch von 48 Tagen mit BMSA-18GN in BC zeigt aber bereits ab 2 Tagen eine sichtbare Sedimentation (Abb. 6.13). Dabei zeigt sich auch, dass die Zugabe von Ethylzellulose nur einen geringen Einfluss auf die Sedimentationsgeschwindigkeit hat. Dies lässt sich durch die nur geringen Dichtedifferenzen von Polymeren, Dispergierten



**Abbildung 6.12:** Tropfenbildung einer 1% Lösung MB-4 in BCA. Die Zeitangabe bezieht sich jeweils auf die Zeit nach Auslösung des Piezopulses am Druckkopf.

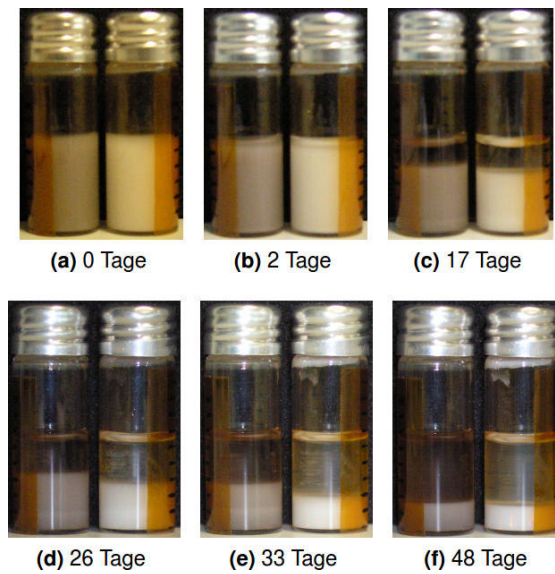
und Ethylzellulose erklären. Zudem ist die Agglomeration von Partikeln ein geringeres Problem als bei Silberpartikeltinten.

### 6.3.4 Druck auf Keramiksubstraten

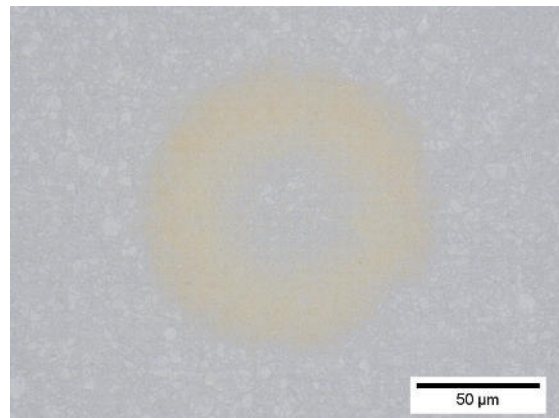
Da sich nur die Tinte mit BMSA-18GN Partikeln für den Druck als geeignet herausgestellt hat, werden Druckversuche nur mit einer solchen Tinte mit einem FSA von 0,14 in BC durchgeführt. Als ersten Schritt bietet es sich an, den gedruckten Spot zu betrachten. Eine Herangehensweise dafür ist die optische Vermessung des gedruckten Spots mit dem Mikroskop. Der mittlere Radius beträgt  $60,5 \mu\text{m}$ . Daraus kann dann aus geometrischen Betrachtungen ein geeigneter Spotabstand ermittelt werden. Da die Polymertinten auf den weißen Keramiksubstraten nur schwer erkennbar sind, wird hierzu eine geringe Menge Farbstoff in die Tinten gegeben. Abb. 6.14 zeigt einen Spot einer BMSA-18GN Tinte auf Keramik. Es ist ein deutlicher Kaffee-Ring-Effekt erkennbar [98]. Bei der Trocknung des Dispergiermediums wird also ein großer Teil des gedruckten Feststoffes an den Rand des Spots transportiert. Der Kaffee-Ring-Effekt könnte durch eine geeignete Zusammensetzung der Tinte aus mehreren Dispergiermedien zur Herbeiführung von Marangoni-Strömungen eingedämmt werden, welche dem Transport von Feststoff zum Rand des Spots entgegenwirken [99]. Damit gehen aber möglicherweise auch Probleme mit der Verträglichkeit von Dispergiermedien und Partikeln einher. Alternativ kann das Druckmuster angepasst werden, um homogenere Schichten herbeizuführen. Einfache geometrische Betrachtungen zum Spotabstand sind auf derartige Fälle nicht immer direkt übertragbar.

Um ein Neudesign einer Tinte zu umgehen, werden also unterschiedliche Spotabstände in ihrem Druckbild verglichen. Es stellt sich zunächst ein Abstand von  $100 \mu\text{m}$  als am besten heraus, um zusammenhängende Flächen zu drucken. Mit dieser Auflösung werden nun Flächen von  $100 \cdot 40$  Spots mit 10 bzw. 20 Schichten gedruckt. Daran schließt sich

6 Polymere für die Einbettung elektronischer Bauteile



**Abbildung 6.13:** Sedimentation von BMSA-18NG in BC mit Ethylzellulose (links) und ohne Ethylzellulose (rechts).



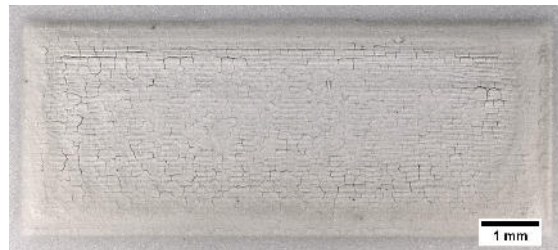
**Abbildung 6.14:** BMSA-18GN Spot auf Keramik.

### 6.3 Experimentelle Untersuchung unterschiedlicher Polymere

eine Wärmebehandlung bei 250 °C an.

Um den Effekt der Wärmebehandlung auf die gedruckten Strukturen zu ermitteln, werden diese vorher und nachher unter dem 3D-Mikroskop vermessen. Es ergeben sich Höhen von 23 bis 40  $\mu\text{m}$  für 10 Schichten und 43 bis 65  $\mu\text{m}$  für 20 Schichten. Die Werte ändern sich durch die Wärmebehandlung kaum.

Die Wärmebehandlung hat jedoch einen wesentlichen Effekt auf die gedruckte Struktur. Es entstehen über die gesamte Fläche viele kleine Risse (Abb. 6.15). Ohne eine Optimierung des Ergebnisses ist nicht damit zu rechnen, dass sich hochwertige Strukturen zur Einbettung elektronischer Bauteile drucken lassen. Nach der Wärmebehandlung scheint es aber, dass einzelne Linien innerhalb der gedruckten Polymerschicht zu erkennen sind. Dies deutet auf eine nicht vollständig homogene Schicht hin und sollte daher den Ansatzpunkt für Optimierungen bilden.



**Abbildung 6.15:** Gedruckte BMSA-18GN-Struktur mit 100 · 40 Spots und 20 Schichten nach der Wärmebehandlung.

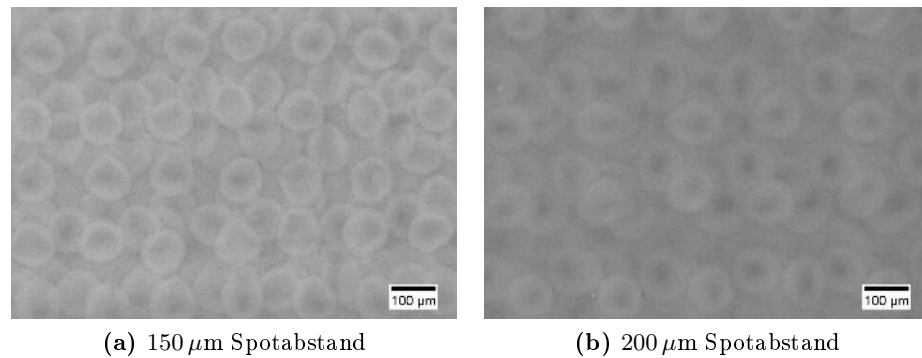
Um für eine geschlossene Schicht zu sorgen, wird der versetzte Druck (siehe Abschnitt 2.2) verwendet. So zeigt sich sowohl für einen Spotabstand von 150  $\mu\text{m}$  als auch von 200  $\mu\text{m}$  eine geschlossene Schicht vor und nach der Wärmebehandlung (Abb. 6.16). Dabei ist die Oberfläche aber leicht inhomogen. Die einzelnen Spots der Schicht sind unter dem Mikroskop noch deutlich zu erkennen.

Für die Einbettung von gedruckter Elektronik spielt diese Rauheit von äußeren Schichten nur eine untergeordnete Rolle. Bei innen liegenden Polymerschichten sollte eine gewissen Anzahl gedruckter Schichten funktionellen Materials für eine Glättung der resultierenden Oberfläche sorgen.

#### 6.3.5 Kombiniertes Druck mit elektrisch funktionellem Material

Bei der Einbettung elektrischer Bauteile in Polymerstrukturen muss die Polymertinte natürlich auch auf funktionelles Material gedruckt werden, beispielsweise auf Silberschichten. Dabei ist zu beachten, dass die ersten gedruckten Schichten beim Materialübergang auf eine Oberfläche mit anderen Eigenschaften treffen, als beim Druck auf Keramik. Dadurch kann sich möglicherweise ein verändertes Druckbild ergeben.

Mit nur einer gedruckten Schicht (BMSA-18GN) bildet sich eine homogene Polymeroberfläche auf einer zuvor gedruckten Silberschicht aus. In diesen Schichten finden sich aber einige Lücken, durch die die Silberschicht hindurchscheint (Abb. 6.17a). Da damit in einem größeren elektronischen Bauteil Kurzschlüsse einhergehen würden, werden wei-



**Abbildung 6.16:** Geschlossene BMSA-18GN Schichten mit 100·40 Spots und 20 versetzt gedruckten Schichten nach der Wärmebehandlung.

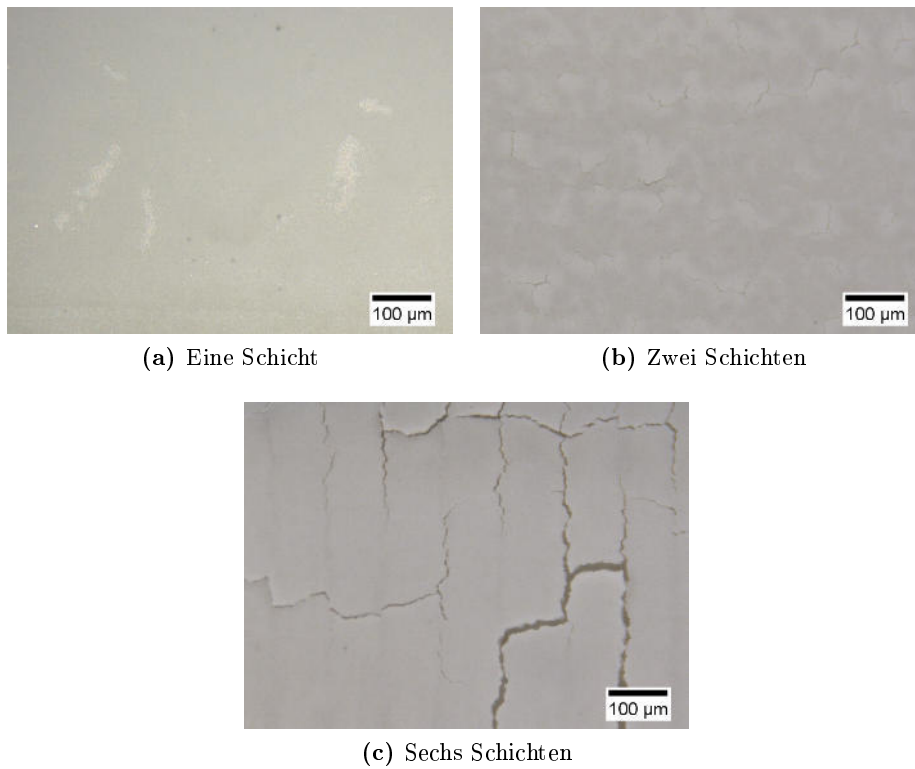
tere Polymerschichten gedruckt. Allerdings bilden sich schon ab zwei Schichten Risse bei der Wärmebehandlung, die mit dem verwendeten Druckverfahren auf Keramiksubstraten nicht weiter auftreten (Abb. 6.17b). Mit jeder weiteren Polymerschicht verstärkt sich der Effekt. Es treten mehr und größere Risse auf, so dass Polymerstrukturen auf Silberschichten bei mehr als zwei Schichten als unbrauchbar angesehen werden müssen.

Eine Anpassung der Substrattemperatur während des Druckvorganges verbessert die Resultate nicht. Zudem tritt die Rissbildung auch auf anderen metallischen Flächen wie Aluminium oder Edelstahl (jeweils als Bulk) auf. Darauf deuten auch schon die Vorversuche zur Temperaturbeständigkeit (z.B. Abb. 6.8) hin. Es liegt damit die Vermutung nahe, dass diese Partikel in der vorliegenden Form nicht ohne weitere Additive nutzbar sind, um geschlossene Flächen auf gedruckten Silberstrukturen zu erzeugen. Es bleibt zu fragen, ob die Verarbeitung mit deutlich geringeren Wärmebehandlungstemperaturen (deutlich unter 250 °C) zu besseren Ergebnissen führt. Tinten für leitfähiges Material, die bei derart niedrigen Temperaturen nutzbar sind, waren zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Teilstudie jedoch nicht verfügbar.

## 6.4 Bewertung des Prozesses

Trotz der vielversprechenden Versuche zum Druck von Polymerstrukturen konnte bisher keine Einbettung elektronischer Bauteile umgesetzt werden. Dies liegt an der bisher nur mangelhaften Kombinierbarkeit von Polymer- und Silbertinten. Ein möglicher Ansatz, um hier Abhilfe zu schaffen, wäre die Verwendung von Silbertinten mit Polymerzusätzen. Zum einen lassen sich dadurch die thermischen Eigenschaften, insbesondere was die Wärmeausdehnungskoeffizienten angeht, annähern und zum anderen lässt sich dadurch die notwendige Wärmebehandlungstemperatur absenken.

Die Versuche zeigen zudem auf, dass eine alleinige Betrachtung der Eignung von Polymeren für bestimmte Temperaturbereiche nicht ausreichend ist. Bei der Kombination verschiedener Materialien zu geschichteten Systemen ist immer auch die Interaktion der



**Abbildung 6.17:** Polymerschichten (BMSA-18GN) auf zuvor gedruckten Silberschichten nach der Wärmebehandlung.

## 6 *Polymere für die Einbettung elektronischer Bauteile*

Materialien zu beachten. Dies zeigt sich beispielsweise auch beim Druck von mehrschichtigen Kondensatoren [92].

## 7 Organisch-anorganische Komposite-Tinten

In Abschnitt 3.3 wird bereits erwähnt, dass die Erzeugung leitfähiger Silberstrukturen im Bereich von 200 °C bis zur Raumtemperatur schon lange möglich ist [57, 58, 59, 60, 61, 62, 63]. Dabei darf aber nicht vernachlässigt werden, dass die geringen verwendeten Temperaturen möglicherweise zu Lasten der Haftfähigkeit gehen. Neben der Verwendung immer kleinerer Partikel zur Herabsetzung der Temperatur [100] könnten Haftvermittler als weiteres funktionelles Material verwendet werden. Für diese Funktion bieten sich Polymere an, da sie deutlich geringere Schmelztemperaturen aufweisen als Silber.

Anders als im vorangehenden Kapitel 6, geht es nun also nicht um den Druck einer reinen Polymertinte für die Formgebung. Das Ziel ist hier die Verwendung von Polymeren als funktionellen Bestandteil von organisch-anorganischen Kompositetinten. Es erfolgt ein Vergleich hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften und Substrathaftung mit herkömmlichen Silbertinten verglichen. Dadurch werden Aussagen darüber möglich, ob eine Hinzugabe von Polymeren (hier wird PMMA verwendet) die Haftfähigkeit verbessert, ohne die elektrischen Eigenschaften maßgeblich zu verschlechtern.

### 7.1 Einfluss von Haftvermittler und Partikelgröße auf den elektrischen Widerstand

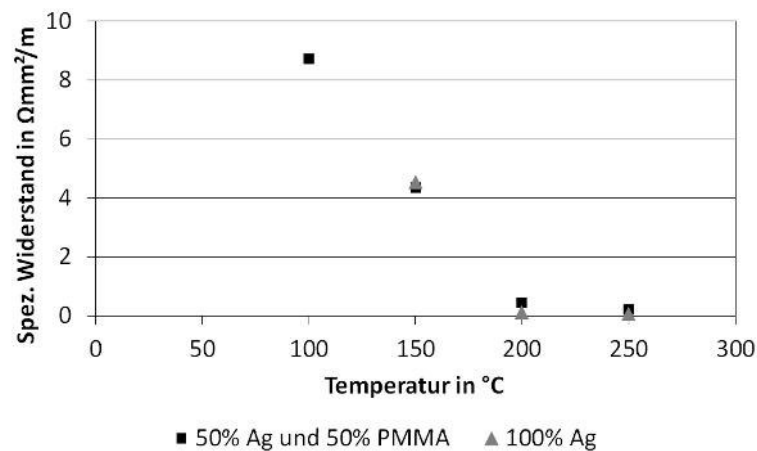
Die Bewertung des Widerstands von im Tintenstrahldruck erzeugten Strukturen erfolgt im Vergleich mit dem Widerstand des massiven Festkörpers. Dadurch wird deutlich, ob noch Potential zur Verringerung des Widerstands besteht. Silber hat einen spezifischen Widerstand von  $0,016 \Omega\text{mm}^2/\text{m}$ .

Für eine Tinte mit einer Feststoffzusammensetzung von 50 % Silber und 50 % PMMA bezogen auf das Volumen reicht der spezifische Widerstand von  $8,7 \Omega\text{mm}^2/\text{m}$  bei einer Sintertemperatur von 100 °C bis zu  $0,18 \Omega\text{mm}^2/\text{m}$  bei einer Sintertemperatur von 250 °C (siehe Abb. 7.1). Ohne die Hinzugabe von PMMA sinkt der spezifische Widerstand bei einer Sintertemperatur von 250 °C ab auf  $0,06 \Omega\text{mm}^2/\text{m}$ . Mit PMMA ist der minimal erreichte spezifische Widerstand also etwa 11 Mal größer als von massivem Silber, während er ohne PMMA nur vier Mal höher liegt.

Trotz des etwas erhöhten spezifischen Widerstands zeigt sich ein Vorteil bei der Verwendung von PMMA als Haftvermittler. Nur damit lassen sich bereits bei 100 °C leitfähige Bahnen drucken. Dies lässt sich damit begründen, dass die Hinzugabe von PMMA zu einem homogeneren Querschnitt der Leiterbahnen und damit zu einer besseren Verbindung führt.

## 7 Organisch-anorganische Komposite-Tinten

Die Hinzugabe von PMMA kann daher, trotz der leichten Verschlechterung des spezifischen Widerstands, für verbesserte Druckergebnisse sorgen. PMMA ist daher ein mögliches Material für die Verbesserung der Haftung.



**Abbildung 7.1:** Spezifischer Widerstand von Leiterbahnen aus 300 nm Partikeln aufgetragen gegen die Sintertemperatur. Die Legende zeigt die Zusammensetzung des Feststoffanteils bezogen auf das Volumen.

Werden kleinere Silberpartikel verwendet, so reichen bereits niedrigere Temperaturen aus, um einen geringeren spezifischen Widerstand zu erreichen. Mit einem mittleren Durchmesser von 50 nm ergibt sich bei 100 °C ein spezifischer Widerstand von  $3,0 \Omega\text{mm}^2/\text{m}$ , der sich bei einer Sintertemperatur von 200 °C auf  $0,59 \Omega\text{mm}^2/\text{m}$  absenkt (siehe Abb. 7.2).

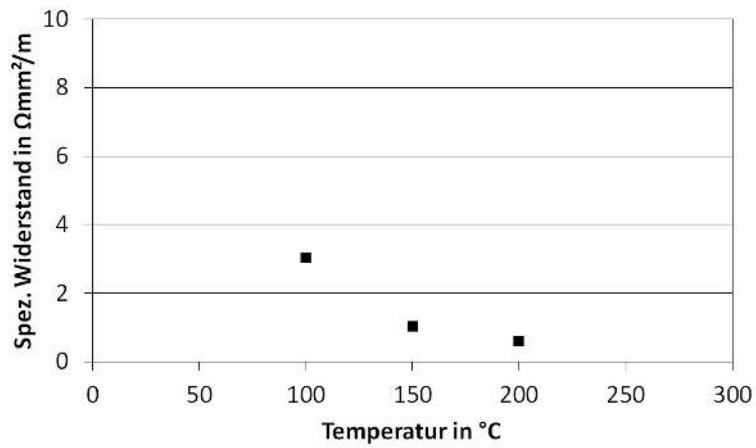
Das bedeutet, während die Zugabe von PMMA den spezifischen Widerstand bei niedrigen Sintertemperaturen nicht zu sehr erhöht, hat die Verwendung von größeren Partikeln einen sehr starken Einfluss.

## 7.2 Einfluss von Haftvermittler und Partikelgröße auf die Haftung

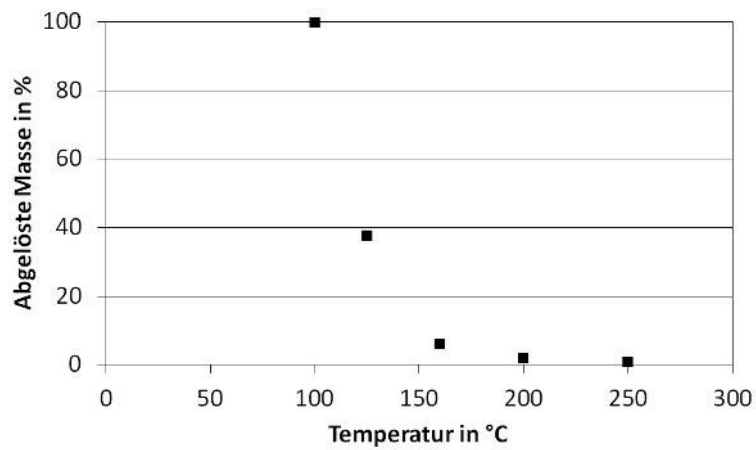
Für die Beurteilung der Haftung wird das in Abschnitt 3.3 entwickelte Verfahren im Ultraschallbad verwendet. Im Rahmen der Erprobung des Verfahrens zeigte sich bereits, dass die Verwendung von kleineren Partikeln dafür sorgt, dass die Haftung deutlich verbessert werden kann. Dies gilt für hohe und niedrige Sintertemperaturen (vergleiche Abb. 3.14 und Abb. 3.17).

Bereits bei einer Zusammensetzung des Feststoffanteils aus  $\frac{1}{3}$  PMMA und  $\frac{2}{3}$  Silber lässt sich die Haftung deutlich erhöhen (Abb. 7.3). Die geringste Temperatur, bei der nahezu keine Ablösung durch das Ultraschallbad erfolgt, kann durch die Zugabe von PMMA um fast 40 °C reduziert werden.

## 7.2 Einfluss von Haftvermittler und Partikelgröße auf die Haftung



**Abbildung 7.2:** Spezifischer Widerstand von Leiterbahnen aus 50 nm Partikeln aufgetragen gegen die Sintertemperatur.



**Abbildung 7.3:** Anteil der abgelösten Masse nach Ultraschallbehandlung von 300 nm Silber-PMMA-Tinte ( $\frac{1}{3}$  PMMA und  $\frac{2}{3}$  Silber im FSA) auf Keramik.

### 7.3 Bewertung von PMMA als Haftvermittler in leitfähigen Tinten

Die Zugabe von PMMA zu Silbertinten erhöht den spezifischen Widerstand der gedruckten Strukturen in vertretbarem Maß. Insbesondere liegt dies darin begründet, dass das PMMA das Druckbild positiv beeinflussen kann. Wichtiger ist aber, dass die Zugabe von PMMA die Haftung der gedruckten Strukturen deutlich erhöhen kann. Es stellt neben der Verwendung kleinerer Partikel also ein angemessenes Werkzeug zur Reduktion der verwendeten Sintertemperaturen dar. Der Vorteil gegenüber anderen Techniken ist, dass damit keine chemische Nachbehandlung oder zusätzlichen Geräte erforderlich sind.

Weitere Verbesserungen lassen sich durch die Verwendung von leitfähigen Polymeren erwarten. Diese sollten den Widerstand der gedruckten Strukturen noch weniger erhöhen als das verwendete PMMA, während sie den Vorteil der stärkeren Haftung beibehalten.

## 8 Druck piezoelektrischer Schichten

Piezoelektrische Materialien lassen sich verwenden, um Sensoren, Aktoren und Energiewandler herzustellen. Dabei wird ausgenutzt, dass eine an einen Piezokristall angelegte elektrische Spannung diesen deformiert bzw. eine Deformation des Kristalls ein elektrisches Feld erzeugt. Gerade für Sensoren, Aktoren und Energiewandler sind zwei piezoelektrische Effekte wichtig. Beim Transversaleffekt ( $d_{31}$ -Effekt) wirkt die mechanische Kraft quer zum angelegten Feld. Mechanische Kräfte parallel zum Feld werden mit dem Longitudinaleffekt ( $d_{33}$ -Effekt) beschrieben.

Dieses Kapitel befasst sich mit ersten Versuchen des Drucks piezoelektrischer Schichten aus Blei-Magnesium-Niobat-Blei-Titanat (PMN-PT). Dieses Material weist neben einer hohen Permittivität vielversprechende piezoelektrische Eigenschaften [101, 102, 103] und große Elektrostriktion (Deformation durch die angelegte Spannung) auf [104, 105, 106]. Interessant ist der Inkjet-Druck für die Herstellung von piezoelektrischen Schichten unter anderem, weil damit erzeugte Schichten gewöhnlich bei deutlich geringeren Temperaturen gesintert werden können als das Bulk-Material. Für hochwertige funktionelle Schichten muss allerdings ein chemisch homogenes Pulver vorliegen. Bei der Festkörpersynthese entstehen häufig Pulver, die eher inhomogen sind. Im Bulk-Material können hohe Temperaturen Diffusionsprozesse verstärken, so dass das Material homogener wird [107]. Gerade diese Temperaturen finden aber bei der Dickschichttechnik keine Anwendung. Das hier verwendete Pulver muss also auf eine andere Weise seine chemische Homogenität erhalten.

Sowohl die Substrate als auch das verwendete PMN-PT-Pulver wurden am Electronic Ceramics Department des Jožef Stefan Instituts (Ljubljana, Slovenien) hergestellt [108].

### 8.1 Substrate

Um nach dem Druck Aussagen über die piezoelektrischen Eigenschaften zu treffen, wird der Longitudinaleffekt verwendet, also  $d_{33}$  bestimmt. Dafür sind Elektroden notwendig. Es werden 3 mm dicke, gegossene Aluminiumsubstrate (Alcoa A-16) verwendet. Auf diese Substrate wird Platinpaste (Ferro 6412) mittels Siebdruck aufgetragen und bei 1200 °C für eine Stunde gesintert. Es ergibt sich eine Elektrode mit einer Dicke von 10  $\mu\text{m}$ .

### 8.2 PMN-PT-Synthese

Das hier verwendete Material ist ein Blei-Magnesium-Niobat-Blei-Titanat (0,65PMN-0,35PT bzw. kurz PMN-PT). Ausgangsmaterialien für die Synthese sind PbO (99,9 %, Sigma-Aldrich), MgO (98 %, Sigma-Aldrich), TiO<sub>2</sub> (99,8 %, Alfa Aesar) und Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

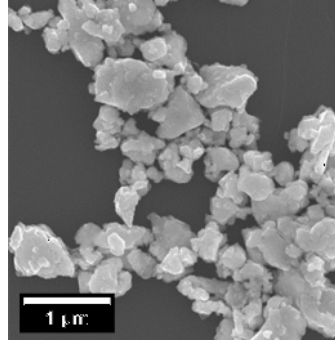


Abbildung 8.1: PMN-PT-Partikel unter dem REM.

(99,9 %, Sigma-Aldrich). Diese Stoffe werden gemäß der oben erwähnten Stöchiometrie für das PMN-PT in einer Planetenmühle (Retsch PM 400) vermahlen. Abweichend von der Stöchiometrie werden zusätzlich 2 mol% PbO verwendet, um beim Sintern verlorenes PbO zu ersetzen. Nach der anschließenden Mahlung in einer Attritormühle ( $800 \text{ min}^{-1}$  für 4 Stunden in Isopropanol) werden die Partikel getrocknet und gesiebt, bevor sie für eine Stunde auf  $700 \text{ °C}$  erhitzt werden [102, 108]. Es ergibt sich eine enge Partikelgrößenverteilung mit einem Median von  $0,32 \mu\text{m}$ .

### 8.3 PMN-PT-Tinte

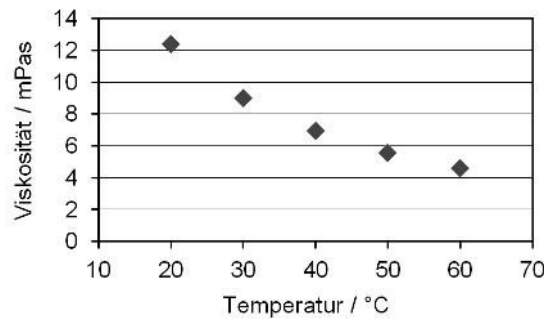
Die Partikel werden mit BC und Ethylzellulose zu einer Paste verarbeitet und schließlich zu einer Tinte aufgelackt (siehe Kapitel 4). Ein weiterer Stoff, der in die Tinte gegeben wird, ist Glasfritte (5 Gew.-% in der Paste). Die Fritte dient zur Erhöhung der Haftung der gedruckten Strukturen auf dem Substrat.

Der Kontaktwinkel von BC auf der Platinelektrode beträgt unter  $5^\circ$ . Die Tinte spreitet also auf der Elektrode.

Wie für jede Tinte lässt sich die druckerbedingte Zielviskosität durch unterschiedliche Verdünnungsgrade mit unterschiedlichen Drucktemperaturen erreichen. Die hier verwendete Zusammenstellung hat einen Feststoffanteil von 18,5 Gew.-%. Er lässt sich in Volumenprozent umrechnen, wenn die Tintendichte gemessen wird. Diese beträgt  $1,13 \text{ g/cm}^3$ , wodurch sich ein Feststoffanteil von etwa 10 Vol.-% ergibt. Damit erreicht die Tinte eine Viskosität im Zielbereich (9 mPas bei einer Scherrate von  $1000 \text{ s}^{-1}$ ) bei einer Temperatur von  $30 \text{ °C}$ . Die Tropfengenerierung zeigt jedoch bei  $55 \text{ °C}$  (siehe Abb. 8.2) die besten Ergebnisse, daher wird diese Düsentemperatur für die Druckversuche eingestellt. Dabei ergibt sich ein Tropfendurchmesser von  $67 \mu\text{m}$ .

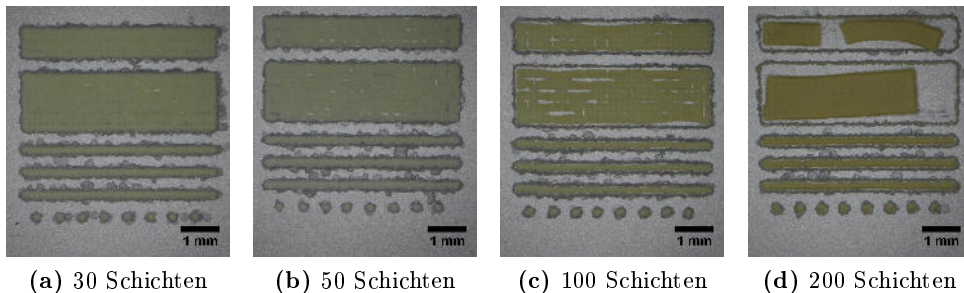
### 8.4 Druck der PMN-PT-Tinte

Die gedruckten Schichten zeigen eine sehr inhomogene Struktur, wenn sie mit einer der Spotgröße angemessenen Auflösung von  $150 \mu\text{m}$  gedruckt werden (Abb. 8.3a). Es gibt



**Abbildung 8.2:** Tintenviskosität für Temperaturen von 20 °C bis 60 °C bei einer Viskosität von  $1000 \text{ s}^{-1}$ .

sehr dick bedeckte Bereiche, zwischen denen kaum Material aufgetragen wird. Dies ist auf den geringen Kontaktwinkel zwischen Tinte und Substrat zurück zu führen, wodurch sich für gewöhnlich nur inhomogene und breite Strukturen drucken lassen. Beim Sintern der Schichten (950 °C für 2 Stunden) entstehen an den dünnen Stellen Risse und Löcher, da sich das gesamte Material beim Sintern zusammen zieht. Je mehr Schichten gedruckt werden, desto stärker wird dieser Effekt (Abb. 8.3b und Abb. 8.3c). Bei sehr vielen Schichten (hier 200) treten hingegen keine Risse mehr auf. Durch den Sinterschrumpf zieht sich die Schicht jedoch so stark zusammen, dass sie sich vom Substrat ablöst (Abb. 8.3d).

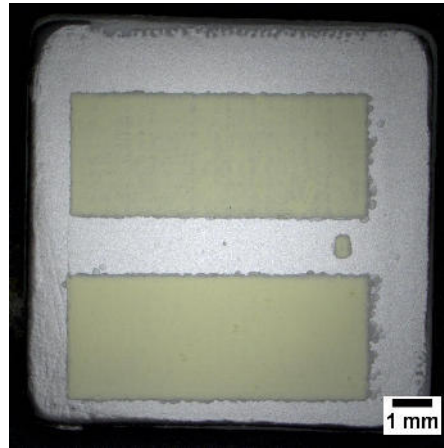


**Abbildung 8.3:** Konventionell gedruckte PMN-PT-Schichten.

Trotz der augenscheinlich schlechten Druckergebnisse lässt sich der Koeffizient  $d_{33}$  für die Schichten bestimmen. Er beträgt 1–2 pm/V für 50 Schichten, 4 pm/V für 30 Schichten und 6 pm/V für 100 Schichten. Die unterschiedlichen Werte resultieren vermutlich aus den Inhomogenitäten und Defekten der Schichten. Sie liegen aber alle in der gleichen Größenordnung.

Im Vergleich zum Bulk-Material [102] oder Dickschichten, die mittels Siebdruck hergestellt werden ( $d_{33} > 150 \text{ pm/V}$  [109, 110]), sind die erreichten Werte sehr niedrig. Mit diesen ersten Versuchen zeigt sich aber bereits die Realisierbarkeit piezoelektrischer Schichten durch den Inkjet-Druck.

Um die Druckergebnisse zu verbessern, wird der versetzte Druck (siehe Abschnitt 2.2)



**Abbildung 8.4:** PMN-PT-Dickschicht mit versetztem Druck nach dem Sintern. Oben 20 Schichten, unten 40 Schichten.

verwendet. Es ergibt sich ein deutlich homogeneres Druckbild (Abb. 8.4) bei 20 bzw. 40 Schichten mit einer Schichtdicke von  $23,5\ \mu\text{m}$  bzw.  $47\ \mu\text{m}$ . Die Schichtdicke wurde dabei abgeschätzt durch die Grundfläche der Schicht, die Anzahl abgesetzter Tropfen und deren Volumen. Durch die Homogenität zeigen sich auch keine Ablöseeffekte mehr. Der piezoelektrische Koeffizient lautet hier  $d_{33} = 2\ \text{pm/V}$ .

Da auch im versetzten Druck nur ein vergleichsweise niedriger  $d_{33}$ -Wert erreicht wird, müssen noch weitere Verbesserungen in der Schichtherstellung vorgenommen werden. Besonderes Potential hat dabei die Tintenzusammenstellung. Beispielsweise ist die Glasfritte ein nicht funktioneller Anteil in der Tinte, was das piezoelektrische Verhalten betrifft und kann daher einem höheren piezoelektrischen Koeffizienten entgegen wirken. Weitere Möglichkeiten zur Verbesserung der piezoelektrischen Eigenschaften liegen beim Druck- und Sinterprozess.

## 9 Zusammenfassung und Ausblick

Der funktionelle Tintenstrahldruck ist ein vielseitiges Verfahren für Forschung und industrielle Anwendungen. Ein wesentliches Merkmal ist die Möglichkeit zur maskenlosen Herstellung höchst individueller Produkte. Zu diesen Produkten gehören insbesondere auch passive elektronische Bauelemente. Damit ist der Tintenstrahldruck für ein anderes Anwendungsspektrum geeignet als andere Rapid Prototyping-Verfahren. Eine direkte Konkurrenz ist er für den Siebdruck, dessen Maskenbasierung für wesentliche Nachteile hinsichtlich Flexibilität und Individualität sorgt.

Diese Arbeit befasst sich mit der Erschließung des Tintenstrahldrucks für die Verarbeitung von Materialien mit niedrigen Sintertemperaturen, wobei auch Messverfahren für die Beurteilung von Tinten und gedruckten Strukturen entwickelt werden. Ein wichtiger Schritt für die durchgeführten Arbeiten ist die Optimierung des verwendeten Drucksystems. Dabei sind zwei wichtige Aspekte hervorzuheben. Zunächst erfolgt nun der Druck in der Form, dass festgelegte Koordinaten angefahren werden und erst bei Erreichen exakt dieser Position Tropfen abgesetzt werden. Dies erhöht die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Tropfendeposition auf dem Substrat drastisch. Eine weitere Optimierung ist die Deposition von Tropfen neben dem Substrat während der Trocknung einer gedruckten Schicht. Damit wird effektiv dem Eintrocknen des Druckkopfes entgegengewirkt, so dass zuverlässig auch längere Druckprozesse durchgeführt werden können.

Die Sedimentation der Feststoffe in Tinten wird häufig über optische Methoden (Reflektion, Transmission) untersucht. Dies bietet sich jedoch für opaque Tinten nicht an. Es wird daher eine Methode vorgestellt, mit der die Sedimentation durch elektrische Messungen bestimmt werden kann. Für die Beurteilung des Feststoffanteils in der Flüssigkeit über die Messung des Widerstandes wird ein nicht-lineares Modell vorgestellt, mit dem sich die Messergebnisse erklären lassen. Weitere Vergleiche werden durch frequenzabhängige Messungen von Impedanz und Phasenwinkel möglich. Prinzipiell sind alle untersuchten elektrischen Größen gut geeignet für die Charakterisierung der untersuchten Proben, also sowohl für leitfähiges funktionelles Material (Silberpartikel) als auch für dielektrisches Material (Bariumtitanatpartikel). Die Eignung des Verfahrens erstreckt sich von der Sedimentationsmessung, über die Prozessüberwachung und Konzentrationsmessungen von weiteren Suspensionen bis hin zur Beurteilung der Homogenität von Suspensionen.

Auch für die Bestimmung der Substrathaftung wird ein neues Verfahren vorgestellt. Gedruckte Strukturen werden in einem Ultraschallbad behandelt und der dabei abgelöste Massenanteil bestimmt. Das Verfahren ist geeignet für die quantitative Bestimmung der Haftfähigkeit beliebiger Kombinationen aus Substrat und verwendeter Tinte.

Der Tintenstrahldruck wird erfolgreich für den Druck in Through Silicon Vias erschlossen. Die Vias stellen nach ihrer Beschichtung mit leitfähigem Material eine vertikale elektrische Verbindung durch Siliziumwafer her. Sie erlauben damit die Reduktion der

## 9 Zusammenfassung und Ausblick

Größe von mikroelektronischen Bauteilen, da keine Bonddrähte um die jeweilige Chipebene herum geführt werden muss. Um dieses Ziel zu erreichen, werden zunächst geeignete Kombinationen aus Waferoberfläche und Dispergiermedium der verwendeten Tinte ermittelt. Der Fokus liegt dabei auf den Benetzungseigenschaften. Ebenfalls betrachtet wird das Sinterverhalten der verwendeten Silberpartikel. Um die Vias flexibel verwenden zu können, darf die maximale Prozesstemperatur nicht über 400 °C liegen, da nur so die Beschädigung von bereits auf dem Wafer aufgebrachten elektronischen Bauteilen ausgeschlossen werden kann. Die diskutierten Via-Varianten sind die vollständige Füllung der Vias mit leitfähigem Material und die Seitenwandbeschichtung. Aufgrund des Sinterschrumpfes und der dabei entstehenden Risse im gedruckten Material stellt sich die vollständige Füllung als nicht geeignet heraus. Durch die Seitenwandbeschichtung lassen sich leitfähige Widerstandsketten über mehrere Vias erzeugen. Die dabei resultierenden Widerstände erscheinen mit 130  $\Omega$  und 200  $\Omega$  hoch. Dies liegt an der bei den betreffenden Proben nicht ausreichenden Bedeckung der Kanten von Via zu Waferoberfläche. Die Charakterisierung entsprechend optimierter Proben steht noch aus.

Die gedruckte Elektronik wird heute noch auf vorgegebene Substrate aufgebracht. Sie liegt dann frei zugänglich vor, wodurch sie anfällig für mechanische Schäden ist. Abhilfe kann die Einbettung in ein gedrucktes Gehäuse aus Polymeren schaffen. Dafür müssen Polymere ausgewählt werden, die hinsichtlich ihres mechanisch-thermischen Verhaltens für den Tintenstrahl Druck geeignet sind. Da die nachträgliche Formgebung durch Wärmebehandlung nur bei Thermoplasten möglich ist, werden nur Polymere aus dieser Gruppe als potenziell geeignet betrachtet. Es werden verschiedene Thermoplaste untersucht. Neben ihrer Verträglichkeit mit Dispergiermedien wird auch ihre Temperaturbeständigkeit betrachtet. Im Anschluss werden Polymertinten hergestellt, wovon eine erfolgreich auf Keramiksubstrate gedruckt wird. Beim Druck auf Silberschichten zeigt sich mit der verwendeten Tinte nach dem Sintern eine rissige Struktur. Weitergehende Versuche sollten diese Wechselwirkung mit den unterschiedlichen Druckoberflächen berücksichtigen, um letztendlich eine Einbettung elektronischer Bauteile zu ermöglichen. Ein möglicher Ansatz wäre die Zugabe von Polymeren zur Silbertinte. Dadurch würde sich die erforderliche Sintertemperatur reduzieren.

Im Rahmen eines von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) geförderten Projektes zum „Aufbau organisch-anorganischer Komposite-Dickschichtkondensatoren mittels Inkjet-Druck“ (KR1851/5-1) wird das Ziel der Herabsetzung der Sintertemperatur von tintenstrahlgedruckten Strukturen durch die Verwendung von Polymeren verfolgt. Es zeigt sich, dass die Hinzugabe von Polymeren den spezifischen Widerstand gedruckter Strukturen leicht erhöht. Gleichzeitig kann aber das Druckbild der Leiterbahnen verbessert werden, so dass die Erhöhung weniger stark ausfällt als es eine Verringerung des Anteils an leitfähigem Material im Feststoffanteil zunächst vermuten lassen würde. Der wesentliche Vorteil der Hinzugabe von Polymeren zur Tinte ist aber, dass die Stabilität der gedruckten Strukturen gegenüber mechanischer Krafteinwirkung stark erhöht werden kann.

Piezoelektrische Schichten lassen sich im Tintenstrahl Druck erzeugen. Auf diesem Gebiet ist die Forschung jedoch noch nicht so weit vorangeschritten wie beim Tintenstrahl Druck passiver elektronischer Bauteile. Es ist daher als Erfolg zu werten, dass das am Electro-

nic Ceramics Department des Jožef Stefan Instituts (Ljubljana, Slovenien) hergestellte Pulver aus Blei-Magnesium-Niobat-Blei-Titanat zu einer druckbaren Tinte verarbeitet werden kann. Die wesentliche Herausforderung für zukünftige Arbeiten wird es sein, die erreichbaren piezoelektrischen Effekte der gedruckten Strukturen deutlich zu erhöhen. Erst dann bietet es sich an, die Senkung der verwendeten Sintertemperatur auch für piezoelektrische Schichten zu verfolgen.

Die dargestellten Arbeiten stellen einen weiteren Schritt auf dem Weg der Miniaturisierung dar. Sie machen den Tintenstrahl Druck für Prozesse verfügbar, in denen er bisher aufgrund von thermischen Randbedingungen nicht eingesetzt werden konnte. Zudem stellen sie wichtige Analyseverfahren zur Verfügung, die zukünftige Forschung und Produktionsprozesse im Bereich des funktionellen Tintenstrahl Drucks weiter vorantreiben werden.



# Literaturverzeichnis

- [1] CHUA, C. K. und K. F. LEONG: *Rapid Prototyping: Principles and Applications in Manufacturing*. John Wiley, 1997.
- [2] PATTNAIK, S., P. K. JHA und D. B. KARUNAKAR: *A review of rapid prototyping integrated investment casting processes*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part L-journal of Materials-design and Applications, 228(4):249–277, Oktober 2014.
- [3] CHUA, C. K., S. H. TEH und R. K. L. GAY: *Rapid prototyping versus virtual prototyping in product design and manufacturing*. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 15(8):597–603, 1999.
- [4] PRATT, M. J.: *Virtual Prototypes and Product Models in Mechanical Engineering*. In: *IFIP WG 5.10 on Virtual Environments and their Applications and Virtual Prototyping*, Seiten 113–128, 1994.
- [5] BILL, J. S. und J. F. REUTHER: *[Rapid prototyping in planning reconstructive surgery of the head and neck. Review and evaluation of indications in clinical use]*. Mund-, Kiefer- und Gesichtschirurgie : MKG, 8(3):135–53, Mai 2004.
- [6] SWAELENS, B. und J. P. KRUTH: *Medical applications of rapid prototyping techniques*. In: *Proceedings of the 4th International Conference on Rapid Prototyping*, Band 4, Seiten 107–120. University of Dayton, Juni 1993.
- [7] 3D PRINTSHOW LIMITED, GROSSBRITANNIEN, Januar 2015. <http://3dprintshow.com>.
- [8] MELCHELS, F. P. W., J. FEIJEN und D. W. GRIJPMAN: *A review on stereolithography and its applications in biomedical engineering*. Biomaterials, 31(24):6121–6130, August 2010.
- [9] ASBERG, B., G. BLANCO, P. BOSE, J. GARCIALOPEZ, M. OVERMARS, G. TOUSSAINT, G. WILFONG und B. ZHU: *Feasibility of design in stereolithography*. Algorithmica, 19(1-2):61–83, September 1997.
- [10] BREUNINGER, D., R. BECKER, A. WOLF, S. ROMMEL und A. VERL: *Generative Fertigung mit Kunststoffen - Konzeption und Konstruktion für Selektives Lasersintern*. Springer-Verlag, 2013.
- [11] CHIP DIGITAL GMBH, MÜNCHEN: *3D-Drucker im Test*, Januar 2015. <http://www.chip.de/bestenlisten/Bestenliste-3D-Drucker--index/index/id/1111>.

- [12] CONTURA MODELLBAU, BERLIN, Januar 2015. <http://www.contura-modellbau.de>.
- [13] LUCKING, T. H., F. SAMBALE, B. SCHNAARS, D. BULNES-ABUNDIS, S. BEUTEL und T. SCHEPER: *3D-printed individual labware in biosciences by rapid prototyping: In vitro biocompatibility and applications for eukaryotic cell cultures*. Engineering In Life Sciences, 15(1):57–64, Januar 2015.
- [14] SHENG, A.: *Why Ancient Silk Is Still Gold: Issues in Chinese Textile History*. Ars Orientalis, 29:147–168, 1999.
- [15] MIKUZ, M., S. S. TURK und P. F. TAVCER: *Properties of ink-jet printed, ultraviolet-cured pigment prints in comparison with screen-printed, thermo-cured pigment prints*. Coloration Technology, 126(5):249–255, 2010.
- [16] PAN, J. B., G. L. TONKAY und A. QUINTERO: *Screen printing process design of experiments for fine line printing of thick film ceramic substrates*. Journal of Electronics Manufacturing, 9(3):203–213, September 1999.
- [17] DRABCZYK, K. und P. PANEK: *Influence of screen printing parameters on the front metallic electrodes geometry of solar cells*. Circuit World, 40(1):23–26, 2014.
- [18] SALMERON, J. F., F. MOLINA-LOPEZ, D. BRIAND, J. J. RUAN, A. RIVADENEYRA, M. A. CARVAJAL, L. F. CAPITAN-VALLVEY, N. F. DEROOIJ und A. J. PALMA: *Properties and Printability of Inkjet and Screen-Printed Silver Patterns for RFID Antennas*. Journal of Electronic Materials, 43(2):604–617, Februar 2014.
- [19] HOSEL, M., R. R. SONDERGAARD, D. ANGMO und F. C. KREBS: *Comparison of Fast Roll-to-Roll Flexographic, Inkjet, Flatbed, and Rotary Screen Printing of Metal Back Electrodes for Polymer Solar Cells*. Advanced Engineering Materials, 15(10):995–1001, Oktober 2013.
- [20] HSU, S. L.-C. und R.-T. WU: *Preparation of Silver Nanoparticle with Different Particle Sizes for Low-Temperature Sintering*. In: *2010 International Conference on Nanotechnology and Biosensors*, Band 2, Seiten 55–58. IACSIT Press, 2010.
- [21] CIBIS, D.: *Inkjet-Druckprozess zur Verarbeitung elektrisch funktioneller Tinten*. Dissertation, Helmut-Schmidt-Universität / Universität der Bundeswehr Hamburg, 2008.
- [22] MARIOTTI, C., B. S. COOK, L. ROSELLI und M. M. TENTZERIS: *State-of-the-Art Inkjet-Printed Metal-Insulator-Metal (MIM) Capacitors on Silicon Substrate*. Ieee Microwave and Wireless Components Letters, 25(1):13–15, Januar 2015.
- [23] XU, Y. F., I. HENNIG, D. FREYBERG, A. J. STRUDWICK, M. G. SCHWAB, T. WEITZ und K. C. P. CHA: *Inkjet-printed energy storage device using graphene/polyaniline inks*. Journal of Power Sources, 248:483–488, Februar 2014.

- [24] WASSMER, M., W. DIEL und K. KRUEGER: *Inkjet Printing of Fine-Line Thick-Film Inductors*. Journal Micro. and Elect. Pack., 7(4):205–213, 2010.
- [25] WASSMER, M.: *Inkjet-Druck passiver elektronischer Dickschichtbauelemente*. Dissertation, Helmut-Schmidt-Universität / Universität der Bundeswehr Hamburg, 2011.
- [26] CURRLE, U.: *Funktionelle Partikeltinten für den Inkjet-Druck von mikroelektronischen Strukturen*. Dissertation, Helmut-Schmidt-Universität / Universität der Bundeswehr Hamburg, 2010.
- [27] HENNINGS, B. und R. LAMMERING: *Modelling of Wave Propagation using Spectral Finite Elements*. Proc. Appl. Math. Mech., 10(1):7–10, 2010.
- [28] HUNTER, R. J.: *Foundations of Colloid Science*. Oxford University Press, 2004.
- [29] DÖRFLER, H.-D.: *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie*. Springer-Verlag, 5 Auflage, 2002.
- [30] SCHIAFFINO, S. und A. A. SONIN: *Formation and stability of liquid and molten beads on a solid surface*. Journal of Fluid Mechanics, 343:95–110, Juli 1997.
- [31] KRÜSS GMBH DEUTSCHLAND: *Freie Oberflächenenergie*, Juli 2014. <http://www.kruss.de/de/service/schulung-theorie/glossar/freie-oberflaechenenergie/>.
- [32] FOWKES, F. M.: *ATTRACTIVE FORCES AT INTERFACES*. Ind. Eng. Chem., 56(12):40–52, Dezember 1964.
- [33] OWENS, D. K. und R. C. WENDT: *Estimation of the surface free energy of polymers*. J. Appl. Polym. Sci., 13(8):1741–1747, 1969.
- [34] KAEUBLE, D. H.: *Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids*. The Journal of Adhesion, 2(2):66–81, April 1970.
- [35] RABEL, W.: *Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren*. Farbe und Lack, 77(10):997–1005, 1971.
- [36] VAN OSS, C. J., M. K. CHAUDHURY und R. J. GOOD: *Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems*. Chem. Rev., 88(6):927–941, September 1988.
- [37] GOOD, R. J. und C. J. VAN OSS: *The Modern Theory of Contact Angles and the Hydrogen Bond Components of Surface Energies*. In: SCHRADER, M. E. und G. I. LOEB (Herausgeber): *Modern Approaches to Wettability*, Seiten 1–27. Springer US, 1992.

- [38] GOOD, R. J.: *Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review*. Journal of Adhesion Science and Technology, 6(12):1269–1302, Januar 1992.
- [39] RATHJEN, A., N GRAUERT, K. KRUEGER, M. MIKOLAJEK, A. FRIEDERICH und J. R. BINDER: *Electrical Measurement of Ink Sedimentation*. In: *NIP30 and Digital Fabrication 2014*, 30, 2014.
- [40] SHAW, D. J.: *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. Butterworth-Heinemann, Oxford, 4 Auflage, 1996.
- [41] TILLER, F. M. und Z. KHATIB: *The theory of sediment volumes of compressible, particulate structures*. Journal of Colloid and Interface Science, 100(1):55–67, Juli 1984.
- [42] S. H. BELL, V. T. CROWL: *Dispersion of Powders in Liquids*. Applied Science Publishers, London, 1973.
- [43] TAY, B.Y. und M.J. EDIRISINGHE: *Dispersion and stability of silver inks*. Journal of Materials Science, 37(21):4653–4661–, 2002.
- [44] CHEN, C.-N., C.-T. HUANG, W. J. TSENG und M.-H. WEI: *Dispersion and rheology of surfactant-mediated silver nanoparticle suspensions*. Applied Surface Science, 257(2):650–655, November 2010.
- [45] J. P. OLIVIER, G. K. HICKIN: *Apparatus and Process for Determining Particle Size by X-Ray Absorption Analysis*, 6 1969.
- [46] BUNDESAMT FÜR STRAHLENSCHUTZ (BFS): *Verordnung über den Schutz vor Schäden durch Röntgenstrahlung (Röntgenverordnung - RöV)*. Bundesrepublik Deutschland, 2011.
- [47] ANDREASEN, A.H.M., W. JENSEN und J.J.V. LUNDBERG: *Ein Apparat für die Dispersoidanalyse und einige Untersuchungen damit*. Kolloid-Zeitschrift, 49(3):253–265–, 1929.
- [48] BEUSELINCK, L., G. GOVERS, J. POESEN und G. DEGRAER: *Grain-size analysis by laser diffractometry: comparison with the sieve-pipette method*. Catena, 32(3-4):193–208, Juni 1998.
- [49] MOLINAROLI, E., G. DE FALCO, G. MATTEUCCI und S. GUERZONI: *Sedimentation and time-of-transition techniques for measuring grain-size distributions in lagoonal flats: comparability of results*. Sedimentology, 58(6):1407–1413, 2011.
- [50] KAMACK, H: *Particle-Size Determination by Centrifugal Pipet Sedimentation*. Anal. Chem., 23(6):844–850, Juni 1951.
- [51] MCGEARY, R. K.: *Mechanical Packing of Spherical Particles*. Journal of the American Ceramic Society, 44(10):513–522, 1961.

- [52] METROPOLIS, N. und S. ULAM: *The Monte Carlo method*. Journal of the American Statistical Association, 44(247):335–41, September 1949.
- [53] DETLEFSEN, J. und U. SIART: *Grundlagen der Hochfrequenztechnik*. Oldenbourg, 2006.
- [54] LIM, J., J. KIM, Y. J. YOON, H. KIM, H. G. YOON, S. N. LEE und J. KIM: *All-inkjet-printed Metal-Insulator-Metal (MIM) capacitor*. Current Applied Physics, 12:E14–E17, September 2012.
- [55] BEAUDROUET, E., A. VIVET, M. LEJEUNE, C. SANTERNE, F. ROSSIGNOL, C. DOSSOU-YOVO, M. MOUGENOT und R. NOGUERA: *Stability of Aqueous Barium Titanate Suspensions for MLCC Inkjet Printing*. J. Am. Ceram. Soc., 97(4):1248–1255, 2014.
- [56] RATHJEN, A., J. ZIMMERMANN, V. HAVERKAMP und K. KRÜGER: *Adhesion and Electrical Properties of Low Temperature Processed Ag-PMMA-Films in Inkjet Printing*. In: *NIP31 and Digital Fabrication 2015*, 31, 2015.
- [57] DEARDEN, A. L., P. J. SMITH, D.-Y. SHIN, N. REIS, B. DERBY und P. O'BRIEN: *A Low Curing Temperature Silver Ink for Use in Ink-Jet Printing and Subsequent Production of Conductive Tracks*. Macromol. Rapid Commun., 26(4):315–318, 2005.
- [58] SMITH, P.J., D.-Y. SHIN, J.E. STRINGER, B. DERBY und N. REIS: *Direct Ink-Jet Printing and Low Temperature Conversion of Conductive Silver Patterns*. J. Mater. Sci., 41(13):4153–4158–, 2006.
- [59] JEONG, S., H. C. SONG, W. W. LEE, Y. CHOI und B.-H. RYU: *Preparation of Aqueous Ag Ink with Long-Term Dispersion Stability and its Inkjet Printing for Fabricating Conductive Tracks on a Polyimide Film*. Journal of Applied Physics, 108(10):–, 2010.
- [60] WU, J. T., S. L. C. HSU, M. H. TSAI und W. S. HWANG: *Inkjet Printing of Low-Temperature Cured Silver Patterns by Using AgNO(3)/1-Dimethylamino-2-propanol Inks on Polymer Substrates*. Journal of Physical Chemistry C, 115(22):10940–10945, Juni 2011.
- [61] KUMPULAINEN, T., J. PEKKANEN, J. VALKAMA, J. LAAKSO, R. TUOKKO und M. MÄNTYSALO: *Low Temperature Nanoparticle Sintering with Continuous Wave and Pulse Lasers*. Optics & Laser Technology, 43(3):570–576, April 2011.
- [62] VALETON, J. J. P., K. HERMANS, C. W. M. BASTIAANSEN, D. J. BROER, J. PERELAER, U. S. SCHUBERT, G. P. CRAWFORD und P. J. SMITH: *Room Temperature Preparation of Conductive Silver Features Using Spin-Coating and Inkjet Printing*. J. Mater. Chem., 20(3):543–546, 2010.

- [63] LONG, Y., J. WU, H. WANG, X. ZHANG, N. ZHAO und J. XU: *Rapid sintering of silver nanoparticles in an electrolyte solution at room temperature and its application to fabricate conductive silver films using polydopamine as adhesive layers*. J. Mater. Chem., 21(13):4875–4881, 2011.
- [64] LEE, H. M., H. B. LEE, D. S. JUNG, J. Y. YUN, S. H. KO und S. B. PARK: *Solution Processed Aluminum Paper for Flexible Electronics*. Langmuir, 28(36):13127–13135, September 2012.
- [65] MITTAL, K. L. (Herausgeber): *Adhesion Measurement of Films and Coatings*. VSP, 1995.
- [66] TESCHNER, H.: *Druck- und Medientechnik: Informationen gestalten, produzieren, verarbeiten*. Christiani, 13 Auflage, 2010.
- [67] VOLKERT, C. A. und A. M. MINOR: *Focused Ion Beam Microscopy and Micromachining*. MRS Bulletin, 32(05):389–399, 2007.
- [68] ORLOFF, J. (Herausgeber): *Handbook of charged particle optics*, Band 1. CRC Press, 1997.
- [69] GOLDSCHMIDT, A. und H.-J. STREITBERGER: *BASF Handbuch Lackiertechnik*. Vincentz Network GmbH & Co KG, 2002.
- [70] CUNNINGHAM, E.: *On the Velocity of Steady Fall of Spherical Particles through Fluid Medium*. Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 83(563):357–365, 1910.
- [71] TAKAHASHI, K., M. HOSHINO, H. YONEMURA, M. TOMISAKA, M. SUNOHARA, M. TANIOKA, T. SATO, K. KOJIMA und H. TERAOKA: *Development of advanced 3D chip stacking technology with ultra-fine interconnection*. In: *Electronic Components and Technology Conference, 2001. Proceedings., 51st*, Seiten 541–546, 2001.
- [72] KHAN, N., V.S. RAO, S. LIM, H. S. WE, V. LEE, Z. X. WU, Y. RUI und L. EBIN: *Development of 3D silicon module with TSV for system in packaging*. In: *Electronic Components and Technology Conference, 2008. ECTC 2008. 58th*, Seiten 550–555, 2008.
- [73] BERGMANN, Y., J. REINMUTH, B. WILL und M. HAIN: *Integration of a new Through Silicon Via concept in a microelectronic pressure sensor*. In: *Thermal, Mechanical and Multi-Physics Simulation and Experiments in Microelectronics and Microsystems (EuroSimE), 2013 14th International Conference on*, Seiten 1–5, 2013.
- [74] RATHJEN, A., Y. BERGMANN und K. KRUEGER: *Feasibility Study: Inkjet Filling of Through Silicon Vias (TSV)*. In: *NIP28 and Digital Fabrication 2012*, 28, Seiten 456–460, 2012.

- [75] CLARKE, P.: *IMEC plans 450-mm fab module for 2015*, Oktober 2011. [http://www.eetimes.com/document.asp?doc\\_id=1260391](http://www.eetimes.com/document.asp?doc_id=1260391).
- [76] CLARKE, P.: *Construction of 450mm Fab 'Well Underway'*, August 2013. [http://www.eetimes.com/author.asp?doc\\_id=1319230](http://www.eetimes.com/author.asp?doc_id=1319230).
- [77] WANG, C. N.: *The Improvement of Lot Delivery Time in 450 mm Semiconductor Manufacturing*. Applied Mathematics & Information Sciences, 8(6):2983–2990, November 2014.
- [78] THUSELT, F.: *Physik der Halbleiterbauelemente: Einführendes Lehrbuch für Ingenieure und Physiker*. Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 1 Auflage, 2005.
- [79] ENDO, A., H. TSUDA und J. AKEDO: *Yttrium-Aluminum-Garnet Laser Assisted Ink-Jet Printing for Fine Ag Wiring*. In: *IMAPS/ACerS 8th International CICMT Conference and Exhibition*, April 2012.
- [80] MURATA, K., J. MATSUMOTO, A. TEZUKA, Y. MATSUBA und H. YOKOYAMA: *Super-fine ink-jet printing: toward the minimal manufacturing system*. Microsyst. Technol., 12(1-2):2–7, 2005.
- [81] DEEGAN, R. D., O. BAKAJIN, T. F. DUPONT, G. HUBER, S. R. NAGEL und T. A. WITTEN: *Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops*. Nature, 389(6653):827–829, Oktober 1997.
- [82] ENDO, A., Y. PARK und J. AKEDO: *Laser Assisted Ink-Jet Printing for Metal Wiring on Glass Substrate*. In: *IMAPS/ACerS 4th International CICMT Conference and Exhibition*, April 2008.
- [83] AKEDO, J. UND ENDO, A.: *High Aspect Patterning of Ag Fine Line by a Laser Assisted Ink-Jet Printed*. In: *IMAPS/ACerS 5th International CICMT Conference and Exhibition*, April 2009.
- [84] LIDE, DAVID R. (Herausgeber): *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A ready-reference book of chemical and physical data*. CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, Florida, 90 Auflage, 2010.
- [85] HELLERICH, W. und G. HARSCH: *Werkstoffführer Kunststoffe - Eigenschaften, Prüfungen, Kennwerte*, Band 5. Carl Hanser Verlag, 1989.
- [86] KALWEIT, A., C. PAUL, S. PETERS und R. WALLBAUM: *Handbuch für Technisches Produktdesign - Material und Fertigung Entscheidungsgrundlagen für Designer und Ingenieure*. Springer-Verlag, 2012.
- [87] ROOS, E. und K. MAILE: *Werkstoffkunde für Ingenieure - Grundlagen, Anwendung, Prüfung*. Springer-Verlag, 4 Auflage, 2011.

- [88] HORNBOGEN, E., G. EGGELER und E. WERNER: *Werkstoffe - Aufbau und Eigenschaften von Keramik-, Metall-, Polymer- und Verbundwerkstoffen*, Band 10. Springer-Verlag, 2012.
- [89] WEISSBACH, WOLFGANG: *Werkstoffkunde - Strukturen, Eigenschaften, Prüfung*. Vieweg+Teubner Verlag, 2012.
- [90] BONNET, MARTIN: *Kunststoffe in der Ingenieur Anwendung - verstehen und zuverlässig auswählen*. Vieweg+Teubner, GWV Fachverlage GmbH, 2009.
- [91] DOMININGHAUS, H.: *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*. VDI-Verlag GmbH, 1976.
- [92] JESCHKE, D., E. AHLFS und K. KRÜGER: *Inkjetprinting of Multilayer Capacitors*. Journal Micro. and Elect. Pack., 9(3):126–132, 2012.
- [93] SEKISUI PLASTICS CO., LTD.: *Techpolymer*, April 2015. <http://www.tech-p.com/en/index.html>.
- [94] BASF SE, LUDWIGSHAFEN: *Butyldiglykol*, Juni 2013. <http://www.loesemittel.basf.com/portal/load/fid226730/Butyldiglykol.pdf>.
- [95] BASF SE, LUDWIGSHAFEN: *Butyldiglykolacetat*, Juni 2013. <http://www.loesemittel.basf.com/portal/load/fid242463/Butyldiglykol-acetat.pdf>.
- [96] HEDINGER GMBH & CO. KG: *Aceton*, Oktober 2015. [http://www.hedinger.de/uploads/media/Aceton\\_v020.pdf](http://www.hedinger.de/uploads/media/Aceton_v020.pdf).
- [97] MERCK KGAA: *Isopropanol*, Juni 2013. <http://www.uni-saarland.de/fak8/springborg/lehre/lab/isoprop.pdf>.
- [98] DEEGAN, RD, O. BAKAJIN, TF DUPONT, G. HUBER, SR NAGEL und TA WITTEN: *Contact line deposits in an evaporating drop*. PHYSICAL REVIEW E, 62(1):756–765, 2000.
- [99] HU, H. und R. G. LARSON: *Marangoni Effect Reverses Coffee-Ring Depositions*. The Journal of Physical Chemistry B, 110(14):7090–7094, 2006. PMID: 16599468.
- [100] BAKHISHEV, T. und V. SUBRAMANIAN: *Investigation of Gold Nanoparticle Inks for Low-Temperature Lead-Free Packaging Technology*. Journal of Electronic Materials, 38(12):2720–2725, Dezember 2009.
- [101] KELLY, J., M. LEONARD, C. TANTIGATE und A. SAFARI: *Effect of Composition on the Electromechanical Properties of  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$  Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 80(4):957–964, 1997.
- [102] URSIC, H., J. TELLIER, M. HROVAT, J. HOLC, S. DRNOVSEK, V. BOBNAR, M. ALGUERO und M. KOSEC: *The Effect of Poling on the Properties of  $0.65\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}-0.35\text{PbTiO}_3$  Ceramics*. Japanese Journal of Applied Physics, 50(3, 1), MAR 2011.

- [103] NOBLANC, O., P. GAUCHER und G. CALVARIN: *Structural and dielectric studies of  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$  ferroelectric solid solutions around the morphotropic boundary*. Journal of Applied Physics, 79(8):4291–4297, April 1996.
- [104] UCHINO, K., S. NOMURA, L. E. CROSS, S. J. JANG und R. E. NEWNHAM: *Electrostrictive effect in lead magnesium niobate single crystals*. Journal of Applied Physics, 51(2):1142–1145, 1980.
- [105] ZHAO, J., Q. M. ZHANG, N. KIM und T. SHROUT: *Electromechanical Properties of Relaxor Ferroelectric Lead Magnesium Niobate-lead Titanate Ceramics*. Japanese Journal of Applied Physics Part 1-regular Papers Short Notes & Review Papers, 34(10):5658–5663, Oktober 1995.
- [106] URSIC, H., M. SKARABOT, M. HROVAT, J. HOLC, M. SKALAR, V. BOBNAR, M. KOSEC und I. MUSEVIC: *The electrostrictive effect in ferroelectric  $0.65Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  -  $0.35PbTiO_3$  thick films*. Journal of Applied Physics, 103(12):124101, Juni 2008.
- [107] BERNIK, S., R. B. MARINENKO, J. HOLC, Z. SAMARDZIJA, M. CEH und M. KOSEC: *Compositional homogeneity of ferroelectric  $(Pb,La)(Ti,Zr)O_3$  thick films*. Journal of Materials Research, 18(2):515–523, Februar 2003.
- [108] RATHJEN, A., C. JUNKER, H. URSIC, M. KOSEC und K. KRUEGER: *Inkjet Printing of Piezoelectric Lead Magnesium Niobate-Lead Titanate Thick Films*. In: *CICMT Conference 2013*, 9, Seiten 226–231, April 2013.
- [109] URSIC, H., M. S. ZARNIK, J. TELLIER, M. HROVAT, J. HOLC und M. KOSEC: *The influence of thermal stresses on the phase composition of  $0.65Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $0.35PbTiO_3$  thick films*. Journal of Applied Physics, 109(1):014101, Januar 2011.
- [110] KOSEC, M., H. URSIC, J. HOLC, M. HROVAT, D. KUSCER und B. MALIC: *High-Performance PMN-PT Thick Films*. Ieee Transactions On Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control, 57(10):2205–2212, Oktober 2010.



## Eigene Veröffentlichungen

- RATHJEN, A., Y. BERGMANN und K. KRUEGER: *Feasibility Study: Inkjet Filling of Through Silicon Vias (TSV)*. In: *NIP28 and Digital Fabrication 2012*, 28, Seiten 456–460, 2012.
- RATHJEN, A., C. JUNKER, H. URSIC, M. KOSEC und K. KRUEGER: *Inkjet Printing of Piezoelectric Lead Magnesium Niobate-Lead Titanate Thick Films*. In: *CICMT Conference 2013*, 9, Seiten 226–231, April 2013.
- KRUEGER, K., A. RATHJEN, Y. BERGMANN, H. WEBER: *Dispersion für die Metallisierung von Kontaktierungen*. Patent DE102013224622, November 2013
- RATHJEN, A., N. GRAUERT, K. KRUEGER, M. MIKOLAJEK, A. FRIEDERICH und J. R. BINDER: *Electrical Measurement of Ink Sedimentation*. In: *NIP30 and Digital Fabrication 2014*, 30, 2014.
- RATHJEN, A., J. ZIMMERMANN, V. HAVERKAMP und K. KRÜGER: *Adhesion and Electrical Properties of Low Temperature Processed Ag-PMMA-Films in Inkjet Printing*. In: *NIP31 and Digital Fabrication 2015*, 31, 2015.
- MIKOLAJEK, M., A. FRIEDERICH, C. KOHLER, M. ROSEN, A. RATHJEN, K. KRUEGER und JOACHIM R. BINDER: *Direct Inkjet Printing of Dielectric Ceramic/Polymer Composite Thick Films*. *Adv. Eng. Mater.*, Seiten 1294–1301, 2015.