



Anwendungsorientierte Untersuchung der elektrischen Eigenschaften siebgedruckter Schichten des elektroaktiven Terpolymers P(VDF-TrFE-CTFE)

Fakultät Elektrotechnik und Wirtschaftsingenieurwesen
der Hochschule Landshut

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades
Master of Engineering

vorgelegt von

Alexander Sedlmaier

geboren am 08.04.1999 in Landshut

Eingereicht am _____

Erstprüfer: Prof. Dr. paed. Artem Ivanov

Zweitprüfer: Prof. Dr. rer. nat. Christian Faber

Erklärung zur Masterarbeit

Name, Vorname des Studenten: _____

Hiermit erkläre ich, dass ich die Arbeit selbständig verfasst, noch nicht anderweitig für Prüfungszwecke vorgelegt, keine anderen als die angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benützt sowie wörtliche und sinngemäße Zitate als solche gekennzeichnet habe.

Datum: _____ Unterschrift: _____

Freigabeerklärung des Studenten

Name, Vorname des Studenten: _____

Hiermit erkläre ich, dass die vorliegende Masterarbeit in den Bestand der Hochschulbibliothek aufgenommen werden kann und

ohne Sperrfrist

oder nach einer Sperrfrist von

1 Jahr

2 Jahren

3 Jahren

5 Jahren

10 Jahren oder länger

über die Hochschulbibliothek zugänglich gemacht werden darf.

Datum: _____ Unterschrift: _____

Abstract

In dieser Arbeit werden gedruckte Schichten des ferroelektrischen Terpolymers P(VDF-TrFE-CTFE) untersucht. Dies umfasst den Druck des Materials mit Siebdruck sowie die elektrische Auswertung der gedruckten Kondensatoren. Beim Druck wird insbesondere auf die Auswahl der Substratmaterialien, die Erstellung des Layouts, die Strukturierung der Siebe mit dem Layout, den kompletten Druckprozess, inklusive der Wahl der Druck und Trocknungsparameter, sowie die optische Untersuchung der gedruckten Schichten eingegangen. Bei der elektrischen Auswertung wird ein besonderes Augenmerk auf die PE-Hysteresekurven sowie die Heilung der Kondensatoren gelegt. Des Weiteren werden der elektrokalarische sowie der elektrostriktive Effekt dieser Kondensatoren untersucht.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	VIII
Tabellenverzeichnis	XIV
Abkürzungsverzeichnis	XVI
Symbolverzeichnis	XVII
1 Einleitung	1
1.1 Einführung	1
1.2 Stand der Technik	3
2 Ferroelektrische Eigenschaften	4
2.1 Dielektrische Eigenschaften	4
2.1.1 Permittivität und Kapazität	5
2.1.2 Elektrisches Feld	5
2.1.3 Elektrische Polarisation bei linearen Dielektrika	7
2.1.4 Frequenzeigenschaften	8
2.2 Elektrische Polarisation bei Ferroelektrika	12
2.2.1 Reversible remanente Polarisation	12
2.2.2 PE-Hysteresekurven	13
2.3 Physikalische Effekte	17
2.3.1 Heckmann-Diagramm	17
2.3.2 Nutzbare Effekte klassischer Ferroelektrika	18
2.3.2.1 Piezoelektrischer Effekt	18
2.3.2.2 Pyroelektrischer Effekt	19
3 Ferroelektrische Materialien	22
3.1 Klassische Ferroelektrika	22
3.2 Organische Ferroelektrika	23
3.2.1 Copolymer P(VDF-TrFE)	24
3.2.2 Terpolymer P(VDF-TrFE-CTFE)	24
3.2.3 Anwendungen	26

4	Nutzbare Effekte des Terpolymers P(VDF-TrFE-CTFE)	28
4.1	Elektrostriktiver Effekt	28
4.2	Elektrokalorischer Effekt	32
5	Siebdruck	37
5.1	Siebgewebe	37
5.2	Siebstrukturierung	38
5.3	Druckvorgang	39
	Praktischer Teil	41
6	Erste Testserie	42
6.1	Vorbereitung	42
6.1.1	Substratmaterial	42
6.1.2	Layout und Siebstrukturierung	42
6.2	Druck und optische Inspektion	44
6.2.1	Druckparameter	44
6.2.2	Druckvorgang und Trocknung	45
6.2.3	Optische Begutachtung	46
6.2.4	Optische Profilmessung	51
6.3	Elektrische Auswertung	55
6.3.1	Heilungsvorgang	56
6.3.2	PE-Hysteresekurven	59
6.3.3	Aktorische Eigenschaften	66
6.3.4	Elektrokalorische Eigenschaften	68
7	Zweite Testserie	73
7.1	Vorbereitung	73
7.1.1	Substratmaterial	73
7.1.2	Layout und Siebstrukturierung	73
7.2	Druck und optische Inspektion	76
7.2.1	Druckparameter	76
7.2.2	Druckvorgang und Trocknung	77
7.2.2.1	Silberzuleitung	77
7.2.2.2	Elektrode 1	78
7.2.2.3	Piezotech RT	79

7.2.2.4	Elektrode 2	80
7.2.2.5	Drucke auf Silikonsubstrate	81
7.2.2.6	Zwei-Kondensator-Aufbau	81
7.2.3	Optische Begutachtung der Polymerschichten	81
7.3	Elektrische Auswertung	86
7.3.1	Heilungsvorgang	86
7.3.1.1	Gleichspannungsheilung	86
7.3.1.2	Stromstoßheilung	94
7.3.1.3	Zusammenfassung	97
7.3.2	PE-Hysteresekurven	98
7.3.3	Ansteuerung mit Rechteckspannung	107
7.3.4	Aktorische Eigenschaften	109
7.3.5	Thermoelektrische Effekte	110
8	Dritte Testserie	114
8.1	Vorbereitung	114
8.2	Druck und optische Inspektion	114
8.2.1	Druckparameter	114
8.2.2	Druckvorgang und Trocknung	115
8.2.2.1	Elektrode 1 & 2	115
8.2.2.2	Piezotech RT	116
8.2.2.3	Drucke auf Silikonsubstrate	117
8.2.2.4	Zwei-Kondensator-Aufbau	118
8.2.3	Optische Begutachtung der Polymerschichten	118
8.2.4	Rakelvergleich	118
8.3	Elektrische Auswertung	120
8.3.1	Heilungsvorgang	120
8.3.1.1	Gleichspannungsheilung	120
8.3.1.2	Stromstoßheilung	123
8.3.2	Elektrochromes Verhalten	126
8.3.3	PE-Hysteresekurven	130
8.3.4	Verlustwinkelberechnung	135
8.3.5	Ansteuerung mit Rechteckspannung	138
8.3.6	Aktorische Eigenschaften	143
8.3.7	Thermoelektrische Effekte	143

9 Zusammenfassung praktischer Teil	145
10 Schluss	149
10.1 Fazit	149
10.2 Ausblick	151
Literaturverzeichnis	I
Anhang A	IV
Anhang B	VII
Anhang C	X
Anhang D	XIII
Anhang E	XXXII

Abbildungsverzeichnis

2.1	Veranschaulichung des Zusammenhangs der vier Eigenschaften Di-, Piezo-, Pyro- und Ferroelektrizität in Form eines Venn-Diagramms	4
2.2	Vereinfachtes Ersatzschaltbild eines verlustbehafteten Kondensators und den eingezeichneten Stromflüssen des Leitungsstrom i_L und Verschiebungsstrom i_V	7
2.3	Darstellung der Frequenzabhängigkeit der reellen (ϵ'_r) und imaginären (ϵ''_r) Dielektrizitätszahl mit Zuordnung verschiedener Frequenzbereiche und Polarisationsarten	10
2.4	Darstellung des Zusammenhangs der reellen und imaginären Dielektrizitätszahl sowie des Verlustwinkels	11
2.5	Hysteresekurve eines klassischen Ferroelektrikums mit den markanten Punkten und Verläufen Neukurve, remanente Polarisation, Koerzitivfeldstärke, maximale Polarisation	12
2.6	Hysteresekurven eines idealen und realen Kondensators, eines ohmschen Widerstandes und eines klassischen Ferroelektrikums	14
2.7	Hysteresekurve des ferroelektrischen Werkstoffs P(VDF-TrFE-CTFE) mit ausgeprägter Eigenschaft eines linearen Dielektrikums	15
2.8	Heckmann-Diagramm zur Veranschaulichung der verschiedenen Effekte ferroelektrischer Werkstoffe	17
2.9	Nicht linearer Temperaturverlauf der remanenten Polarisation und möglichen Linearisierungen mit der Steigung λ	20
3.1	Abbildung einer unpolaren Bariumtitanat-Einheitszelle und zwei mögliche polarisierte Einheitszellen	22
3.2	Vergleich der Hysteresekurven des Copolymers P(VDF-TrFE) und des Terpolymers P(VDF-TrFE-CTFE)	25
3.3	Temperaturabhängigkeit der spontanen Polarisation und der relativen Permittivität	26
4.1	Vergleich der Verformung in Abhängigkeit des E-Feldes und der elektrischen Polarisation eines linearen Dielektrikums und eines Dielektrikums und eines nicht linearen Dielektrikums	30
4.2	Vergleich der piezoelektrischen Dehnung mit der elektrostriktiven Dehnung	31

4.3	Temperaturverlauf eines elektrokalischen Materials bei An- und Abschalten des angelegten E-Feldes	32
4.4	Hysteresekurven des Polymers P(VDF-TrFE) bei Temperaturen um die Curie-Temperatur bei 1 kHz Ansteuerfrequenz und elektrokalisches Temperaturänderung in Abhängigkeit der Umgebungstemperatur bei drei verschiedenen Feldstärken	34
4.5	Hysteresekurven des Polymers P(VDF-TrFE-CTFE) bei Temperaturen, die die höchsten Permittivitäten im Frequenzbereich 1 kHz bis 100 kHz aufweisen und elektrokalisches Temperaturänderung in Abhängigkeit der Umgebungstemperatur bei drei verschiedenen Feldstärken	35
4.6	Vergleich des Kühlvorgangs eines Lithium-Ionen-Akkus mit elektrokalischem Aufbau und an Luft	36
5.1	Schematische Darstellung eines Siebs mit den Parametern w und d sowie die Bindungsarten Leinenbindung und Körperbindung	37
5.2	Darstellung der drei möglichen Arten der Strukturierung eines Siebs	38
5.3	Schematische Darstellung des Siebdrucks und im Querschnitt ablaufender Siebdruckprozess	39
6.1	Layout der in das Sieb eingepprägten Struktur der ersten Polymerschicht, zweiten Polymerschicht und der Elektrode	43
6.2	Abbildung der Benetzungsschwierigkeiten nach Trocknung der ersten Polymerschicht unter Mikroskop	46
6.3	Mikroskopaufnahme der Partikel in der nassen zweiten Polymerschicht	47
6.4	Vergleich einer 500 μm Skala mit einem beobachteten Partikel in der getrockneten zweiten Polymerschicht	48
6.5	Aufnahme der Rakelkante und der darauf befindlichen Partikel	49
6.6	Mikroskopaufnahme des Elektrode 2-Drucks mit Blasenbildung, unregelmäßiger Struktur und Auslaufen der Paste im Randbereich	50
6.7	Ort der Messung der Linienprofile auf dem Substrat und die Messung der Profilhöhen in Abhängigkeit des Messortes beider Profile im Diagramm	52
6.8	Vergleich zweier Stellen mit besonders niedriger und hoher Schichtdicke der P(VDF-TrFE-CTFE) Polymerschicht	53
6.9	Oberflächendarstellung des Übergangs von der glatten ITO-Oberfläche zur raueren P(VDF-TrFE-CTFE) und PEDOT Oberfläche	54

6.10	Kontaktierung mit Kupferklebefolie und aufgelöteter Litze sowie Kontaktierung mit leitfähigem Klebstoff und eingeklebter Litze	55
6.11	Stromflüsse während des Heilungsvorgangs eines Kondensators mit Kupferklebefolienkontaktierung sowie berechnete Widerstandswerte in Abhängigkeit der angelegten Spannung	57
6.12	Messschaltung mit Messung der anliegenden Spannung am Signal U_d und Messung des Spannungsabfalls am Shunt-Widerstand am Signal U_k	60
6.13	Mit Matlab Skript berechnete Hysteresekurven des Substrats 4 links oben bei Ansteuerung mit 100V und 5Hz mit und ohne Widerstandskompensation	61
6.14	Zugrundeliegende Messung der Spannungen U_d und U_k der PE-Hysteresekurven S4 links oben	62
6.15	Berechnete anliegende Spannung und Stromfluss sowie widerstandskompensierter Stromfluss und Stromfluss eines idealen Kondensators zum Vergleich	63
6.16	Hysteresekurven des Kondensators S4 rechts oben mit Widerstandskompensation von $2,4 M\Omega$	64
6.17	Dielektrische Durchschläge bei Ansteuerung der Kondensatoren mit einer elektrischen Spannung von über $100 V$	65
6.18	Hysteresekurve eines kupferfolienkontaktierten Kondensators bei $5 Hz$ und $100 V$	66
6.19	Versuchsaufbau zur Überprüfung der elektrostatischen Funktionsweise des Aufbaus durch Wechselwirkung mit der Unterlage	67
6.20	Versuchsaufbau zur Überprüfung des elektrokalorischen Effekts durch Temperaturmessung der Fläche mit Thermoelement	69
6.21	Oszillogramme der elektrokalorischen Messung bei Ansteuerung mit $50 V$ und niedriger Frequenz sowie hoher Frequenz	70
6.22	Bestimmung des ohmschen Stromflusses des elektrokalorisch untersuchten Kondensators durch Ansteuerung mit $75 V$ Gleichspannung	71
7.1	Layout der zweiten Testserie im Layoutprogramm Target3001!	74
7.2	Nicht maßstabsgetreuer Querschnitt des schematischen Lagenaufbaus der gedruckten Schichten	75
7.3	Getrocknete NanoSilber-Schicht und Silberzuleitung der Kondensatoren C3 und C1	79
7.4	Ungleichmäßige Verteilung der Paste des PEDOT-Drucks und hellere Linien	80

7.5	Interferenzmuster in der Reflexion des Lichts der dick gedruckten, getrockneten P1-Schicht, kein Interferenzmuster bei P1& P2 Schicht	82
7.6	Mikroskopaufnahme der gedruckten Schichten mit deutlich sichtbarer Einprägung des Siebabdruckes in die Polymerschicht	83
7.7	Siebabdruck bei Druck ohne Paste auf die P1-Schicht innerhalb der Kondensatorfläche	84
7.8	Siebabdruck bei vier dünn gedruckten Polymerschichten	85
7.9	Parallelwiderstände der untersuchten Kondensatoren C1 und C2 der zweiten Testserie vor Heilung in Abhängigkeit der Anzahl gedruckter Polymerschichten	87
7.10	Aufgeschmolzene Elektrodenübergänge bei Kondensatoren mit zwei Polymerschichten	88
7.11	IR-Aufnahme im Moment des Aufschmelzens des untersuchten C1 Kondensators mit zwei Polymerschichten	89
7.12	Nicht maßstabgetreue, schematische Darstellung des unkritischen und kritischen Elektrodenübergangs	90
7.13	Fotografie des Brandflecks sowie IR-Aufnahme beim Heilungsvorgang bei 20 V	91
7.14	Aufschmelzverhalten eines Zwei-Kondensator-Systems mit markierten auffälligen Stellen ohne Aufschmelzungen	94
7.15	Heilungsschaltung mit Vorladung des Heilungskondensators und Entladung .	95
7.16	Elektrische Durchschläge bei Zwei-Kondensator-System nach Heilungsvorgang mit Stromstoß	97
7.17	Gemessene angelegte Spannung und gemessene sowie berechnete Stromflüsse des Kondensators 3P4 C1	99
7.18	PE- und EI-Diagramm des Kondensators 3P4 C1 bei 10 Hz und 150 V Amplitude	100
7.19	PE- und EI-Diagramm eines Kondensators mit zwei Polymerschichten bei Ansteuerfrequenzen von 5 und 20 Hz sowie Amplituden von 100 und 150 V .	102
7.20	PE- und EI-Diagramm eines Kondensators mit drei Polymerschichten bei Ansteuerfrequenzen von 5 und 20 Hz sowie Amplituden von 100 und 150 V . . .	103
7.21	PE- und EI-Diagramm eines Kondensators mit vier Polymerschichten bei Ansteuerfrequenzen von 5 und 20 Hz sowie Amplituden von 100 und 150 V . . .	104
7.22	PE-Hysteresekurven verschiedener Schichtdicken bei 20 Hz und 100 V Spannungsamplitude	106
7.23	PE-Hysteresekurven eines Ein- und Zwei-Kondensator-Systems	107
7.24	Strommessung bei angelegter Rechteckspannung bei 1 mHz und 75 V Amplitude	108

7.25	Eingerollte Silikonfolie bei Ansteuerung der Kondensatoren mit einer Spannungsamplitude von 150 V	110
7.26	Aufbau zum Kühlen und Heizen der Substrate mit Peltier-Element	111
7.27	Messung der anliegenden Spannung bei Raumtemperatur, Kühlen, Heizen, Kühlen, Raumtemperatur	112
7.28	Messung der anliegenden Spannung bei langem Heizvorgang	113
8.1	Vergleich der Elektrode 1-Drucke (PEDOT) mit den alten und neuen Druckparametern	116
8.2	Benetzungsschwierigkeiten beim Druck der Elektrode 1 (PEDOT) auf die Silikonfolien G1051A1T15	117
8.3	Vergleich einer noch unbenutzten Rakel Carbon S HQ mit der in der ersten Testserie verwendeten Rakel	119
8.4	Vergleich der in der zweiten und dritten Testserie verwendeten Rakeln mit 75° und 85° Shorehärte	120
8.5	Wärmebildkamera-Aufnahme des Heilungsprozesses mit Gleichspannung bei unterschiedlicher Polarität der angelegten Spannung	121
8.6	Zeitliche Stromverläufe bei Polaritätswechsel der angelegten Gleichspannung bei einem noch nicht geheilten Zwei-Kondensator-System	122
8.7	Aufschmelzen eines Zwei-Kondensator-Systems bei 350 V Stromstoßheilung .	124
8.8	Aufschmelzen eines Zwei-Kondensator-Systems bei 350 V Stromstoßheilung mit E1 NanoSilber	125
8.9	Schematische Darstellung des Stromflusses beim Heilungsvorgang	126
8.10	Schematische Darstellung des Aufbaus eines elektrochromen Elements	127
8.11	Infrarotaufnahme bei Heilungsvorgang mit Stromstoß bei 350 V und Fotografie des elektrochromen Bereichs kurz nach Heilungsvorgang	128
8.12	Zwei-Kondensator-System nach Stromstoßheilung mit fast vollflächig elektrochromer und somit kapazitiv wirksamer Fläche	129
8.13	PE- und EI-Diagramm eines Kondensators mit zwei Polymerschichten bei Ansteuerfrequenzen von 5 und 20 Hz sowie Amplituden von 100 und 150 V .	130
8.14	PE- und EI-Diagramm eines Kondensators mit drei Polymerschichten bei Ansteuerfrequenzen von 5 und 20 Hz sowie Amplituden von 100 und 150 V . . .	131
8.15	PE- und EI-Diagramm eines Kondensators mit vier Polymerschichten bei Ansteuerfrequenzen von 5 und 20 Hz sowie Amplituden von 100 und 150 V . . .	132
8.16	PE- und EI-Diagramme des Zwei-Kondensator-Systems	134

8.17	Angelegte Spannung und gemessene sowie berechnete Stromflüsse des Zwei-Kondensator-Systems	135
8.18	Berechneter Verlustwinkel $\tan\delta$ in Abhängigkeit der Frequenz	136
8.19	Strommessung bei angelegter Rechteckspannung bei 5 mHz und 75 V Amplitude	138
8.20	Strommessung bei angelegter Rechteckspannung bei 2 mHz und 40 V Amplitude	139
8.21	Simulationsmodell der Ersatzschaltung eines Zwei-Kondensator-Aufbaus bei Ansteuerung mit Rechteckspannung in LT-Spice	140
8.22	Simulationsergebnis der Ersatzschaltung eines Zwei-Kondensator-Aufbaus bei Ansteuerung mit Rechteckspannung	141
8.23	Simulationsergebnis der Ersatzschaltung eines Ein-Kondensator-Aufbaus bei Ansteuerung mit Rechteckspannung	142
8.24	Einrollen der Silikonfolie ohne angelegte Spannung und mit angelegter Spannung am Kondensator	143
8.25	Messung der am Kondensator anliegenden Spannung sowie der Stromfluss durch das Peltier-Element	144

Tabellenverzeichnis

6.1	Siebparameter der ersten Testserie	44
6.2	Druckparameter der ersten Testserie	44
6.3	Kapazitäten der geheilten Kondensatoren nach Anlegen einer Wechselspannung von 100V Amplitude bei verschiedenen Messfrequenzen	58
7.1	Siebparameter der zweiten Testserie	76
7.2	Druckparameter der zweiten Testserie	77
7.3	Gleichspannungs-Heilungsvorgang des Kondensators 3P4 C3	92
7.4	Gemessene Kapazitäten der Substrate 3P4 (drei Polymerschichten) und 4P3 (vier Polymerschichten) bei 100 Hz und 1 kHz	93
7.5	Gemessene Kapazitäten nach Stromstoßheilung der Kondensatoren mit zwei Polymerschichten	95
7.6	Gemessene Kapazitäten nach Stromstoßheilung eines Zwei-Kondensator-Aufbaus mit drei Polymerschichten	96
7.7	Kompensierte Widerstände und Kapazitäten der PE-Messungen der zweiten Testserie	105
8.1	Druckparameter der dritten Testserie	115
8.2	Kompensierte Widerstände und Kapazitäten der PE-Messungen der dritten Testserie	133
8.3	Berechnete Verlustfaktoren und Verlustwinkel der zweiten Testserie	137
8.4	Berechnete Verlustfaktoren und Verlustwinkel der dritten Testserie	137

Abkürzungsverzeichnis

CTFE Chlortrifluorethylen	1
PEDOT Poly-3,4-ethylendioxythiophen	1
TrFE Tetrafluorethylen	1
VDF Vinylidenfluorid	1
FR Flame-Retardant	2
OLED organische Leuchtdiode	2
PVDF Polyvinylidenfluorid	2
CFE Chlorfluorethylen	34
ITO Indium-Zinnoxid	42
PET Polyethylenterephthalat	42
MEK Methylethylketone	45
MATLAB MATrix LABoratory	53
GND Ground	70
PU Polyurethan	73

Symbolverzeichnis

Symbol	Beschreibung	Einheit
C	Kapazität	F
ε_0	Elektrische Feldkonstante	$\frac{As}{Vm}$
ε_r	Relative Dielektrizitätszahl	1
ε	Dielektrizitätszahl	$\frac{As}{Vm}$
A	Aktive Kondensatorfläche	m^2
d	Abstand zwischen zwei Kondensatorplatten	m
E	Elektrische Feldstärke	$\frac{V}{m}$
U	Elektrische Spannung	V
D	Dielektrische Verschiebung	$\frac{As}{m^2}$
i_V	Verschiebungsstrom	A
i_L	Leitungsstrom	A
i	Gesamtstromfluss	A
J_L	Elektrische Stromdichte	$\frac{A}{m^2}$
R	Elektrischer Widerstand	Ω
P	Elektrische Polarisierung	$\frac{C}{m^2}$
X_C	Impedanz Kondensator	Ω
f	Frequenz	Hz
φ	Phasenverschiebung	$^\circ$
δ	Verlustwinkel	$^\circ$
ε'_r	Reelle relative Dielektrizitätszahl	1
ε''_r	Imaginäre relative Dielektrizitätszahl	1
Q_V	Elektrische Ladung	C
d	Piezoelektrischer Verzerrungskoeffizient	$\frac{C}{N}$ bzw. $\frac{m}{V}$
s	Elastizitätskonstante	$\frac{N}{m^2}$
S	Verformung	1
T	Mechanische Spannung	$\frac{N}{m^2}$
p	Pyroelektrischer Koeffizient	$\frac{C}{K}$
Q	Elektrostriktiver Koeffizient	$\frac{m^4}{C^2}$
M	Elektrostriktiver Koeffizient	$\frac{m^2}{V^2}$
T	Temperatur	K

1 Einleitung

Dieses Einleitungskapitel soll einen Überblick über die Thematik der gedruckten Elektronik verschaffen. Im ersten Unterkapitel wird auf die Fertigungstechnologien, die eingesetzten Materialien und mögliche Anwendungsbereiche gedruckter Elektronik eingegangen. Zudem wird in einem weiteren Unterkapitel der Stand der Technik in Bezug auf das untersuchte Terpolymer P(Vinylidenfluorid (VDF)-Tetrafluorethylen (TrFE)-Chlortrifluorethylen (CTFE)) erläutert.

1.1 Einführung

Die gedruckte Elektronik hat in den vergangenen Jahren immer mehr an Aufmerksamkeit gewonnen. Der Grund dafür sind unter anderem neue Materialien mit vielfältig nutzbaren physikalischen Effekten sowie auch neuer oder verbesserter Fertigungsverfahren, um diese Materialien drucken zu können. Neben dem Siebdruck werden weitere Druck- und Fertigungstechnologien in Wissenschaft und Industrie eingesetzt, um gedruckte Elektronik zu realisieren. Zu weiteren möglichen Verfahren zählen Standarddruckverfahren, wie der Tintenstrahldruck (engl. Ink-Jet), sowie Industriedruckverfahren, wie der Tiefdruck. Andererseits finden auch neuere Fertigungstechnologien, wie der 3D-Druck oder das Beschichtungsverfahren Slot-die Coating (dt. Schlitzdüsen-Beschichtung), Verwendung [1].

Materialien, die für die gedruckte Elektronik eingesetzt werden, können vielfältige elektrische Eigenschaften besitzen. Im Fall des Siebdrucks müssen sie eine gewisse pastöse, beziehungsweise zähflüssige Konsistenz aufweisen, weshalb die Stoffe oftmals in Lösemittel gelöst sind, welches nach dem Druck durch einen Trocknungsvorgang verdampft wird. Als Leiterbahn- und Elektrodenmaterial wird aufgrund der hohen Leitfähigkeit häufig Silber verwendet. Weitere druckbare, metallische Leiterbahn- und Elektroden-Materialien sind Kupfer, Graphit oder sogar Gold. Neben Metallen finden auch Stoffe, wie beispielsweise Phosphor oder Phosphorverbindungen, Anwendung, welche zur Herstellung von Elektrolumineszenzdisplays verwendet werden können.

Eine weitere Materialgruppe, die seit den letzten Jahrzehnten vermehrt in der gedruckten Elektronik verwendet wird, sind die Polymere. Da diese oftmals von organischer Struktur, also kohlenstoffbasiert, sind, wird dieser Bereich auch organische Elektronik genannt. Häufig verwendete Materialien sind das halbleitende Polymer Poly-3,4-ethylendioxythiophen

(PEDOT) und das teilkristalline, ferroelektrische Polyvinylidenfluorid (PVDF), bei welchem die ferroelektrischen Eigenschaften und die damit verbundenen Effekte Piezo-, Pyro- und Dielektrizität ausgenutzt werden.

Durch die verschiedenen Eigenschaften der druckbaren Materialien und der Möglichkeit diese durch die genannten Druckmethoden in Lagen auf- oder nebeneinander zu drucken und somit elektrisch zu verschalten, können verschiedenste Anwendungen realisiert werden. Beispiele hierfür reichen von einfachen passiven elektrischen Bauelementen, sowie auch aktiven Bauteilen, wie Dioden und Transistoren, über Displays, wie Elektrolumineszenzdisplays und organische Leuchtdioden (OLEDs) bis hin zu gedruckten Solarzellen.

Doch nicht nur die druckbaren Materialien und die Fertigungstechnik spielen bei der gedruckten Elektronik eine Rolle. Zudem ist auch das Substrat, also jenes Material auf das gedruckt wird, von Bedeutung. Hierbei kommen einerseits flexible Substrate, wie Folien oder Papier, zum Einsatz, um bewegliche Elektronik herzustellen, andererseits kann auch auf klassische, nicht flexible Materialien, wie Flame-Retardant (FR)-4 oder keramische Substrate, gedruckt werden.

In nachfolgender Arbeit werden die elektrischen Eigenschaften eines auf PVDF basierenden, elektroaktiven Terpolymers näher untersucht. Weiterhin wird auf die gewonnenen Erkenntnisse in Bezug auf den Druck der Polymerpaste, welcher mit Siebdruck durchgeführt wird, verstärkt eingegangen. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Anwendungsorientierung der designten Schaltungen. Hierbei wird vor allem auf einen praktikablen Druckaufwand und geringe Ansteuerspannungen geachtet. Neben diesen Hauptaspekten werden auch relevante Effekte und Beobachtungen beschrieben, die während der durchgeführten Messungen und Tests auffällig sind.

1.2 Stand der Technik

Das in dieser Arbeit untersuchte Material P(VDF-TrFE-CTFE) kann in Anwendungen eingesetzt werden, in denen die dielektrischen, elektrostriktiven und elektrokalischen Eigenschaften des Terpolymers ausgenutzt werden.

Die dielektrischen Eigenschaften sind in Anwendungen gefragt, in denen eine hohe Permittivität gefordert ist. Ein konkretes Anwendungsbeispiel hierfür ist der Einsatz als Gate-Dielektrikum in organischen Transistoren sowie auch als klassisches Dielektrikum in einem Kondensator [2].

Zudem kann das Material in aktorischen Anwendungen eingesetzt werden, welche den elektrostriktiven Effekt des Polymers ausnutzen. Ein Hersteller dieses Terpolymers, Arkema, zeigt die aktorischen Anwendungsmöglichkeiten des Materials anhand eines gedruckten Lautsprechers und eines Schmetterlings mit beweglichen Flügeln. Grundsätzlich sind alle Anwendungen, die den inversen piezoelektrischen Effekt ausnutzen, auch mit diesem Material möglich, da die beiden Effekte eng miteinander verwandt sind.

Der in Forschung und Entwicklung am meisten untersuchte Effekt des Materials ist die Elektrokalik. Elektrokalische Materialien reagieren auf das Anlegen und Abschalten eines elektrischen Feldes mit Erwärmung und Abkühlung. Ein Grund des hohen Forschungsinteresses ist, dass die Ursache dieses Effekts auf Strukturebene noch nicht hinreichend geklärt ist. Da man mit diesem Material ohne Flüssigkeiten oder Gase kühlen kann, macht es dieses Polymer für Kühlanwendungen besonders interessant. In diesem Zusammenhang fällt oftmals der englische Begriff Solid-State Cooling (dt. Festkörperkühlung). Zu dieser Thematik sind in den letzten Jahren viele wissenschaftliche Veröffentlichungen erschienen, die vielversprechende Ergebnisse in Bezug auf die technische Nutzbarkeit des elektrokalischen Effekts dieses Polymers aufzeigten. Ein im größeren Maßstab technisch nutzbares Kühlsystem, basierend auf dem elektrokalischen Effekt dieses Materials, ist zum jetzigen Zeitpunkt (Stand Mai 2023) nicht bekannt.

Vor allem in Bezug auf den Siebdruck dieses Polymers sind die Informationen und Daten nur sehr begrenzt, was die Notwendigkeit der Untersuchung siebgedruckter Schichten des Materials unterstreicht.

2 Ferroelektrische Eigenschaften

Ferroelektrizität ist eine Eigenschaft verschiedener Materialien, bei der durch das Anlegen einer elektrischen Spannung die Richtung der spontanen Polarisation (siehe Kapitel 2.2.1) in einem Material geändert werden kann. Diese Eigenschaft ermöglicht es, ferroelektrische Materialien in verschiedensten Anwendungen einzusetzen. Bei klassischen ferroelektrischen Werkstoffen (z. B. Bariumtitanat) werden oftmals der piezo- und pyroelektrische Effekt (siehe Kapitel 2.3.2) ausgenutzt. Das nachfolgende Blasendiagramm zeigt, wie die verschiedenen Effekte miteinander zusammenhängen.

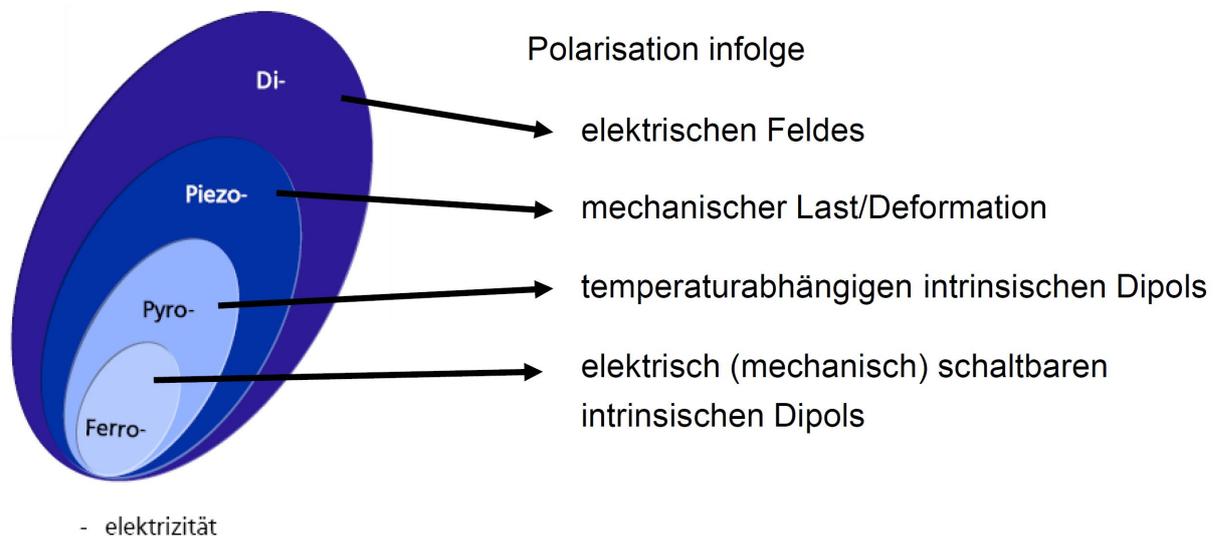


Abbildung 2.1: Veranschaulichung des Zusammenhangs der vier Eigenschaften Di-, Piezo-, Pyro- und Ferroelektrizität in Form eines Venn-Diagramms [3]

Aus Abbildung 2.1 kann man erkennen, dass alle ferroelektrischen Stoffe sowohl pyro- als auch piezo- und dielektrische Eigenschaften aufweisen. Durch die Vielfalt an nutzbaren Effekten finden diese Materialien in verschiedensten Bereichen der Technik, insbesondere in der Aktorik und Sensorik, Anwendung.

2.1 Dielektrische Eigenschaften

Da es sich, wie in Abbildung 2.1 zu sehen ist, bei jedem Ferroelektrikum auch um ein Dielektrikum handelt, werden die notwendigen theoretischen Hintergründe zu dielektrischen Werkstoffen nachfolgend näher erläutert. Die folgenden Unterkapitel beinhalten wichtige Formeln

und Erklärungen zu physikalischen Größen und Zusammenhängen, auf welche im weiteren Verlauf dieser Arbeit Bezug genommen werden wird und somit eine wichtige Grundlage für das Verständnis bilden.

2.1.1 Permittivität und Kapazität

Dielektrika sind nicht leitende Materialien, da sie im Gegensatz zu elektrischen Leitern keine freien Ladungsträger besitzen, die einen Ladungstransport ermöglichen. Dielektrische Werkstoffe werden beispielsweise als Ladungsspeicher eingesetzt, um kurzzeitige Schwankungen einer Spannungsquelle auszugleichen. Zudem können sie in Wechselspannungsanwendungen verwendet werden, bei welchen der frequenzabhängige Wechselstromwiderstand (Impedanz) ausgenutzt wird, um unerwünschte Frequenzanteile zu unterdrücken. Um ein Dielektrikum verwenden zu können, muss es mit einem elektrisch leitenden Material kontaktiert werden. Das Gesamtsystem aus zwei Elektroden und dem Dielektrikum wird Kondensator genannt.

Zur Charakterisierung der kapazitiven Funktionsweise dieser Materialien wird die relative Permittivität ε_r verwendet. Dabei handelt es sich um eine dimensionslose Größe. Die Referenz für diese charakterisierende Zahl ist das Vakuum, dessen relative Dielektrizitätszahl eins beträgt. In der Regel weisen Dielektrika Permittivitäten größer eins auf (abgesehen von einigen Spezialfällen). Ein erster Zusammenhang, bei der die Permittivitätszahl eine entscheidende Rolle spielt, ist die Berechnung der Kapazität eines Plattenkondensators (siehe Formel 2.1).

$$C_{\text{Plattenkondensator}} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{d} \quad (2.1)$$

Anhand des Zusammenhangs aus Formel 2.1 ist zu erkennen, dass sowohl die Geometrie des Kondensators als auch die materialspezifische, relative Dielektrizitätszahl ε_r wesentlichen Einfluss auf die Kapazität des Plattenkondensators haben. Das Produkt aus der elektrischen Feldkonstante ε_0 und der stoffabhängigen Dielektrizitätszahl ε_r wird Permittivität genannt und mit dem Formelzeichen ε abgekürzt.

2.1.2 Elektrisches Feld

Eine weitere wichtige physikalische Größe in Zusammenhang mit Dielektrika ist das elektrische Feld. Hierfür wird zunächst ein Kondensator ohne Dielektrikum betrachtet. Es wird angenommen, dass zwischen den beiden Kondensatorplatten ein Vakuum ($\varepsilon_r = 1$) herrscht.

Das E-Feld in einem Vakuumkondensator berechnet sich wie folgt:

$$E_0 = \frac{U}{d} \quad (2.2)$$

Aus der Formel 2.2 ist zu erkennen, dass höhere elektrische Felder (bei gleich bleibender elektrischer Spannung) erreichbar sind, wenn der Plattenabstand klein ist. Nun wird ein Dielektrikum zwischen die Kondensatorplatten eingebracht. Das führt dazu, dass das E-Feld um ein Gegenfeld E_P , welches das elektrische Feld der Polarisationsladungen darstellt, abgeschwächt wird (siehe Formel 2.3).

$$E_m = \frac{E_0}{\varepsilon_r} = E_0 - E_P \quad (2.3)$$

Um vom E-Feld der Polarisationsladungen zur physikalischen Größe der elektrischen Polarisation zu gelangen, muss die Sicht von den E-Feldern auf die zu- und abfließenden elektrischen Ladungen gerichtet werden. Diese Sichtweise wird durch die dielektrische Verschiebung D beschrieben. Diese Größe ist ein Maß für die zu- und abfließenden Ladungen in Abhängigkeit der Kondensatorplattenoberfläche und wird dementsprechend in $\frac{C}{m^2}$ angegeben. Wird ein Kondensator mit einer Spannungsquelle verbunden, fließen so viele Ladungen, bis das Polarisationsfeld E_P kompensiert und das ursprüngliche Feld wieder hergestellt ist. Dadurch erhöht sich die dielektrische Verschiebung um den Faktor ε_r (siehe Formel 2.4) [4].

$$D_m = D_0 \varepsilon_r = \varepsilon_0 \varepsilon_r E_0 \quad (2.4)$$

Da fließende Ladungen die dielektrische Verschiebung verursachen, herrscht ein elektrischer Stromfluss, welcher als Verschiebungsstrom i_V bezeichnet wird (siehe Formel 2.5). i_V kann berechnet werden, indem die zeitliche Ableitung der dielektrischen Verschiebung über die aktive Kondensatorfläche aufintegriert wird [5].

$$i_V(t) = \int_A \frac{d}{dt} D_m dA \quad (2.5)$$

$$i_L(t) = \int_A J_L dA \quad (2.6)$$

$$i(t) = \int_A (J_L + \frac{d}{dt} D_m) dA \quad (2.7)$$

Wie Formel 2.6 zeigt, gibt es neben dem Verschiebungsstrom noch eine weitere Stromart, welcher als Leitungsstrom i_L bezeichnet wird. Die Summe dieser beiden Ströme ist der Gesamtstrom i (siehe Formel 2.7). Bei einem verlustbehafteten Kondensator, wie er in Abbil-

dung 2.2 dargestellt ist, fließt der Leitungsstrom durch den parasitären Parallelwiderstand und der Verschiebungsstrom durch den idealen Kondensator.

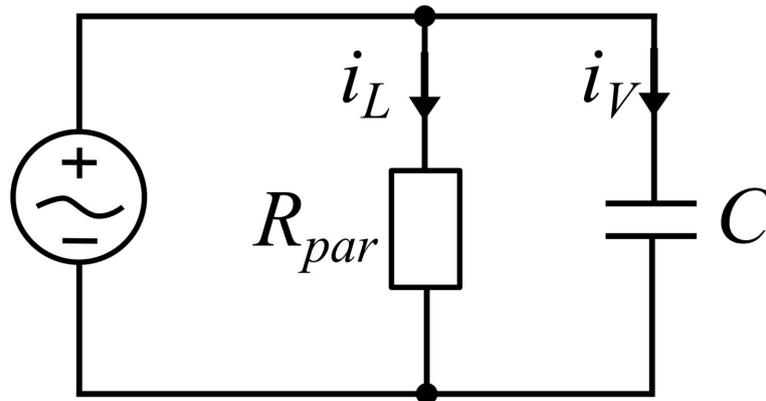


Abbildung 2.2: Vereinfachtes Ersatzschaltbild eines verlustbehafteten Kondensators und den eingezeichneten Stromflüssen des Leitungsstrom i_L und Verschiebungsstrom i_V

Diese Ersatzschaltung (siehe Abbildung 2.2) ist eine vereinfachte Darstellung eines realen Kondensatoraufbaus. Welche zusätzlichen parasitären Bauelemente in der Ersatzschaltung berücksichtigt werden müssen, hängt stark von dem individuell betrachteten Kondensator ab.

2.1.3 Elektrische Polarisation bei linearen Dielektrika

Im vorigen Kapitel (siehe Kapitel 2.1.2) wurde bereits erwähnt, dass die dielektrische Verschiebung eng mit der elektrischen Polarisation zusammenhängt. Weitere wichtige physikalische Größen sind das elektrische Feld und die relative Permittivität des verwendeten Dielektrikums. Die Formeln 2.8 und 2.9 beschreiben den Zusammenhang der dielektrischen Verschiebung mit der elektrischen Polarisation, wobei D_0 der elektrischen Flussdichte des Vakuums entspricht.

$$D_m = \varepsilon_r D_0 = D_0 + P \quad (2.8)$$

$$P = D_m - D_0 \quad \text{mit} \quad D_0 = \varepsilon_0 E_0 \quad (2.9)$$

Aus der Formel 2.9 ist ersichtlich, dass die elektrische Flussdichte des Vakuums von der dielektrischen Verschiebung subtrahiert werden muss, um die Polarisation zu erhalten. Der

Grund dafür ist, dass das Vakuum kein dem angelegten elektrischen Feld entgegengesetztes E-Feld der Polarisationsladungen erzeugt und somit von der Gesamtpolarisation abgezogen werden muss. Das kann anhand der nach E_P umgestellten Formel 2.3 gezeigt werden (siehe Formel 2.10).

$$E_P = \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r} E_0 \quad (2.10)$$

Wird für ε_r der Wert eins (für Vakuum) eingesetzt, ist zu erkennen, dass das elektrische Feld der Polarisationsladungen verschwindet. Die Ursache dafür ist, dass im Vakuum keine Ladungsträger vorhanden sind, welche eine Polarisation ausbilden können.

Ein weiterer wichtiger Zusammenhang ergibt sich, wenn Formel 2.4 in die Gleichung der elektrischen Polarisation eingesetzt wird. Die rein dielektrische Polarisation wird oftmals als induzierte Polarisation bezeichnet, da sie durch das angelegte elektrische Feld eingepägt wird.

$$P = \varepsilon_0 \varepsilon_r E_0 - \varepsilon_0 E_0 = \varepsilon_0 E_m (\varepsilon_r - 1) \quad (2.11)$$

Die Formel 2.11 zeigt, dass bei linearen, isotropen Dielektrika, bei denen ε_r über weite Frequenzbereiche konstant bleibt, ein linearer Zusammenhang zwischen der angelegten elektrischen Feldstärke und der Polarisation herrscht, welcher maßgeblich von der relativen Dielektrizitätszahl beeinflusst wird. Bei Ferroelektrika ist das nicht mehr der Fall. Dies wird im Kapitel 2.2 näher erläutert.

Für den in der Formel 2.11 enthaltenen Faktor $(\varepsilon_r - 1)$ kann die physikalische Größe der elektrischen Suszeptibilität χ_e verwendet werden. Somit entspricht das Produkt aus der elektrischen Feldkonstante und der Suszeptibilität der Steigung dieser Geradengleichung.

2.1.4 Frequenzeigenschaften

Da im späteren Verlauf dieser Arbeit die Frequenzeigenschaften von Dielektrika noch benötigt werden, enthält dieses Kapitel einen kurzen Überblick über diese. Die wichtigsten Merkmale von Kondensatoren in Bezug auf deren Frequenzeigenschaften sind die Impedanz sowie die Verluste in einem Dielektrikum, welche eine nicht zu vernachlässigende Frequenzabhängigkeit besitzen. Formel 2.12 beschreibt den Zusammenhang der Impedanz mit Frequenz und Kapazität.

$$X_C = \frac{1}{2\pi fC} \quad (2.12)$$

Mit zunehmender Frequenz wird die Impedanz eines Kondensators kleiner. Zudem weisen (bei gleichbleibender Frequenz) große Kapazitäten kleinere Impedanzen auf, als Kondensatoren mit kleinen Kapazitätswerten (vgl. Formel 2.12).

Neben der Impedanz des Kondensators ist die Parallelschaltung eines Widerstandes (RC-Parallelschaltung) an einer Wechselspannungsquelle relevant für spätere Untersuchungen. Bei der Berechnung der Hystereseurve muss der Stromfluss durch den parasitären Parallelwiderstand R_p kompensiert werden. Da es sich bei R_p um einen ohmschen Widerstand handelt, kann dieser Stromfluss, der mit dem ohmschen Gesetz berechnet werden kann, vom Gesamtstromfluss subtrahiert werden.

Ein weiterer wichtiger Aspekt in Zusammenhang mit verlustbehafteten Kondensatoren ist der Verlustwinkel δ und der daraus berechnete Verlustfaktor DF , die sich wie folgt berechnen:

$$\tan\varphi = \frac{R}{X_C} \quad (2.13)$$

$$\delta = 90^\circ - \varphi \quad (2.14)$$

$$DF = \tan\delta \quad (2.15)$$

Der Verlustwinkel bewirkt eine Verschiebung des Stromflusses relativ zur angelegten Spannung am Kondensator. Idealerweise beträgt diese Verschiebung 90° , weshalb bei idealen Kondensatoren keine Verlustleistung entsteht. Beim realen Fall mit ohmschem Parallelwiderstand ist der Stromfluss nicht um exakt 90° verschoben, dadurch entsteht Verlustleistung im Dielektrikum.

Bisher wurde vereinfachend angenommen, dass ε_r eine frequenzunabhängige, konstante Größe ist. Die materialspezifischen Dielektrizitätszahlen werden meist bei Frequenzen von 10 Hz bis 1 kHz und Raumtemperatur gemessen und angegeben. Wird mit anderen Frequenzen angesteuert, können sich die Dielektrizitätszahlen stark von den in der Literatur zu findenden Werten unterscheiden. Bei sehr niedrigen Frequenzen spielen Relaxationsprozesse eine Rolle, während bei hohen Frequenzen Resonanzen zum Tragen kommen (siehe Abbildung 2.3) [6].

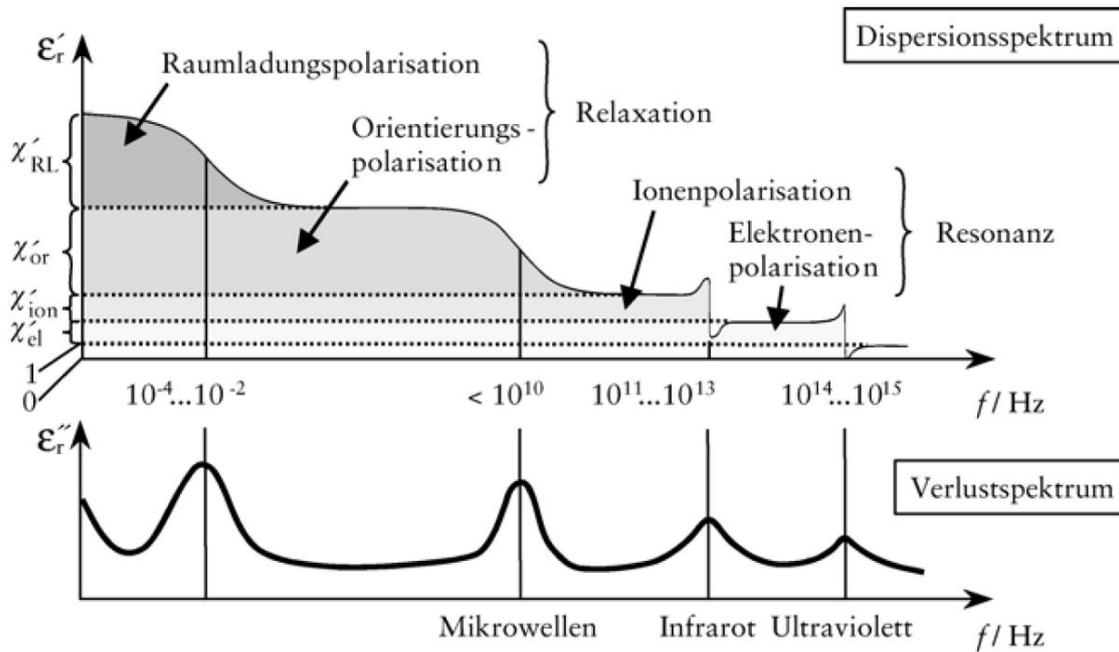


Abbildung 2.3: Darstellung der Frequenzabhängigkeit der reellen (ϵ'_r) und imaginären (ϵ''_r) Dielektrizitätszahl mit Zuordnung verschiedener Frequenzbereiche und Polarisationsarten [6]

Beim Kondensatorbetrieb eines Dielektrikums sind die Ansteuerfrequenzen typischerweise im Bereich der Raumladungs- und Orientierungspolarisation. Somit können beim Betrieb Relaxationseffekte auftreten. Dabei handelt es sich um mechanische Umorientierungsprozesse im Material. Bei Ferroelektrika finden solche mechanischen Prozesse statt, da sich hierbei Ionen einer Einheitszelle, beispielsweise durch die Einwirkung elektrischer Felder, verschieben können. Dies wird im Kapitel 3.1 anhand des Ferroelektrikums Bariumtitanat erläutert. Diese Polarisationsarten sind unabhängig voneinander zu betrachten. Die Ausprägung der Raumladungs- und Orientierungspolarisation ist materialspezifisch.

Neben der rein reellen, relativen Permittivität ϵ'_r ist auch der imaginäre Anteil ϵ''_r von Bedeutung. Dieser beeinflusst die Verlustleistung des Dielektrikums maßgeblich. Aus dem imaginären und reellen Anteil kann der Verlustwinkel $\tan\delta$ berechnet werden (siehe Formel 2.17), welcher dieselbe Auswirkung wie ein parasitärer Parallelwiderstand hat, allerdings anderen Ursprungs ist [6].

$$\epsilon_r = \epsilon'_r - i\epsilon''_r \quad (2.16)$$

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''_r}{\epsilon'_r} \quad (2.17)$$

Abbildung 2.4 zeigt den Zusammenhang des rein reellen Anteils der Dielektrizitätszahl ϵ'_r , des imaginären Anteils ϵ''_r und des Verlustwinkels $\tan\delta$.

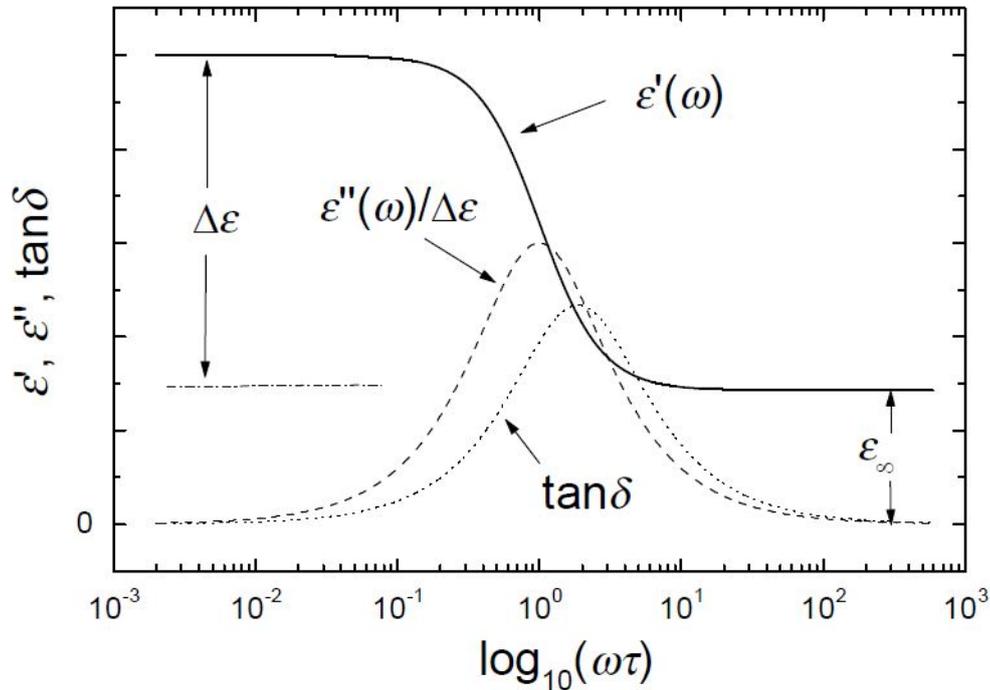


Abbildung 2.4: Darstellung des Zusammenhangs der reellen und imaginären Dielektrizitätszahl sowie des Verlustwinkels [7]

Die x-Achse des Diagramms in Abbildung 2.4 ist ohne Dimension angegeben. Der Wert 1 auf der x-Achse dieses Diagramms entspricht der angegebenen Frequenz des ersten Verlustspektrums im Diagramm in Abbildung 2.3 (10^{-4} bis 10^{-2} Hz). Wie anhand der Formel 2.17 zu sehen ist, ist das Verhältnis des komplexen und reellen Anteils für den Verlustwinkel $\tan\delta$ entscheidend.

Ein Beispiel der praktischen Auswirkung dieser Relaxationsprozesse ist der Nachladeeffekt bei Kondensatoren, welcher auch dielektrische Absorption genannt wird. Dieser tritt auf, wenn Kondensatoren mit hohen Gleichspannungen lange aufgeladen und danach entladen werden. Obwohl der Kondensator scheinbar komplett entladen wurde, ist eine elektrische Spannung zu messen, die unter Umständen mehrere Minuten oder sogar Stunden messbar bleibt.

2.2 Elektrische Polarisation bei Ferroelektrika

Dieses Kapitel bildet eine wichtige Grundlage für das theoretische Verständnis des physikalischen Phänomens der Ferroelektrizität. Der wichtigste Unterschied zwischen einem linearen Dielektrikum und einem Ferroelektrikum ist, dass durch das Anlegen einer Spannung eine remanente Polarisation in ferroelektrischen Dielektrika entsteht, die reversibel ist (siehe Kapitel 2.2.1). Im zweiten Unterkapitel (siehe Kapitel 2.2.2) wird auf die PE-Hysteresekurven (P steht für Polarisation, E für elektrisches Feld) näher eingegangen, welche insbesondere bei Ferroelektrika ein wichtiges Instrument sind, um diese Materialien zu charakterisieren. Zudem wird die Berechnung der Polarisation bei angelegter Wechselspannung erläutert.

2.2.1 Reversible remanente Polarisation

Das Hauptmerkmal ferroelektrischer Stoffe ist die remanente Polarisation (auch bleibende oder spontane Polarisation genannt), welche reversibel, also umkehrbar, ist. Das bedeutet, dass auch ohne angelegte Spannung am ferroelektrischen Dielektrikum die Dipole eine Ausprägung in eine Richtung und somit eine elektrische Polarisation aufweisen.

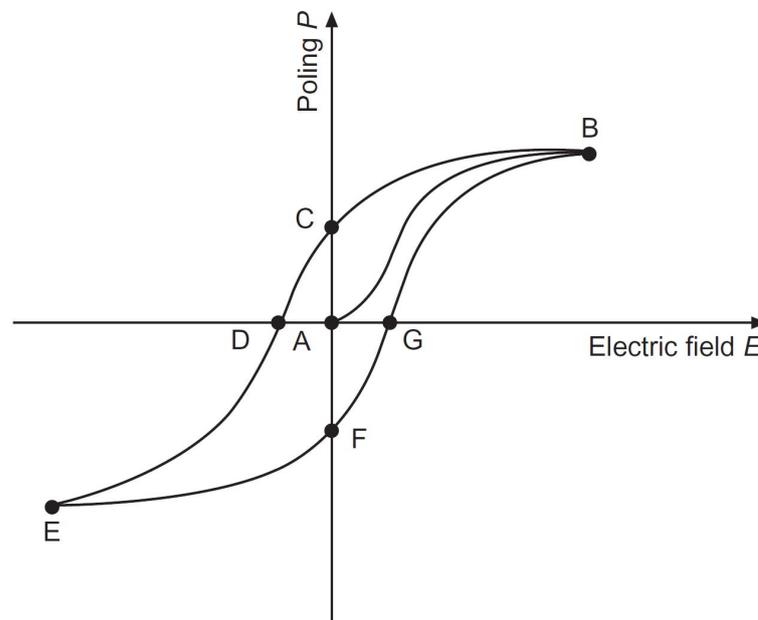


Abbildung 2.5: Hysteresekurve eines klassischen Ferroelektrikums mit den markanten Punkten und Verläufen Neukurve (von A nach B), remanente Polarisation (C und F), Koerzitivfeldstärke (D und G), maximale Polarisation (B und E) [8]

Anhand der Hystereseschleife aus Abbildung 2.5 ist die remanente Polarisation an den Punkten C und F zu sehen. In der Literatur wird dieser Punkt oftmals mit P_R oder P_S abgekürzt und beschreibt die Polarisation, welche bestehen bleibt, wenn keine Spannung und somit auch kein elektrisches Feld mehr anliegt. Es ist zu erkennen, dass sowohl eine positive, als auch eine negative remanente Polarisation möglich ist. Das bedeutet, dass die Polarisation umkehrbar, also reversibel, ist. Ist ein Dielektrikum positiv polarisiert, so kann diese Polarisation umgekehrt werden, indem ein negatives elektrisches Feld, dessen Betrag größer als die Koerzitivfeldstärke E_C (Punkte D und G) ist, angelegt wird. Die maximale Polarisation, die mit den Punkten B und E gekennzeichnet ist, wird häufig mit P_{max} abgekürzt.

2.2.2 PE-Hysteresekurven

Wie im Kapitel 2.1.3 bereits erwähnt, ist das Produkt aus der elektrischen Suszeptibilität und der elektrischen Feldkonstante der entscheidende Faktor bei der Berechnung der elektrischen Polarisation. Werden Dielektrika mit hohen relativen Permittivitäten untersucht, ist eine Unterscheidung zwischen Suszeptibilität und Permittivität aufgrund des Zusammenhangs $\chi_e = \varepsilon_r - 1$ nicht mehr notwendig.

Bei Ferroelektrika ist der einfache, lineare Zusammenhang zwischen Polarisation und elektrischem Feld nicht mehr gegeben. Die relative Permittivität ist somit die gesuchte Größe. Da diese nicht direkt messbar ist, muss ein anderer physikalischer Zusammenhang zur Berechnung der Polarisation gefunden werden.

Aus der Einheit der elektrischen Polarisation ist zu sehen, dass diese in Ladung pro Fläche ($\frac{C}{m^2}$) angegeben wird. Zudem ist bekannt, dass diese Ladungen durch einen Stromfluss, den Verschiebungsstrom, entstehen. Dieser Strom kann beispielsweise mit einem Shunt-Widerstand gemessen werden. Bei der Fläche handelt es sich um die aktive Fläche des Kondensatoraufbaus.

Zunächst wird der Verschiebungsstrom i_V berechnet, indem der ohmsche Stromfluss vom gemessenen Gesamtstromfluss subtrahiert wird. Durch Integration des berechneten Verschiebungsstroms über eine Spannungsperiode (Periodendauer T) erhält man die Ladung Q_V (siehe Formel 2.18). Aus der berechneten Ladung kann die elektrische Polarisation mit der Formel 2.19 bestimmt werden.

$$D_m = \frac{Q_V}{A} \quad \text{mit} \quad Q_V = \int_0^T i_V dt \quad (2.18)$$

$$P = \frac{Q_V}{A} - \varepsilon_0 E_0 \quad (2.19)$$

In Abbildung 2.6 sind verschiedene PE-Hysteresekurven dargestellt. Das elektrische Feld dieser Hystereseschleifen wird oftmals in $\frac{V}{\mu m}$ angegeben. Der Grund dafür sind die Schichtdicken der ferroelektrischen Werkstoffe, welche oftmals im ein- oder zweistelligen Mikrometerbereich liegen.

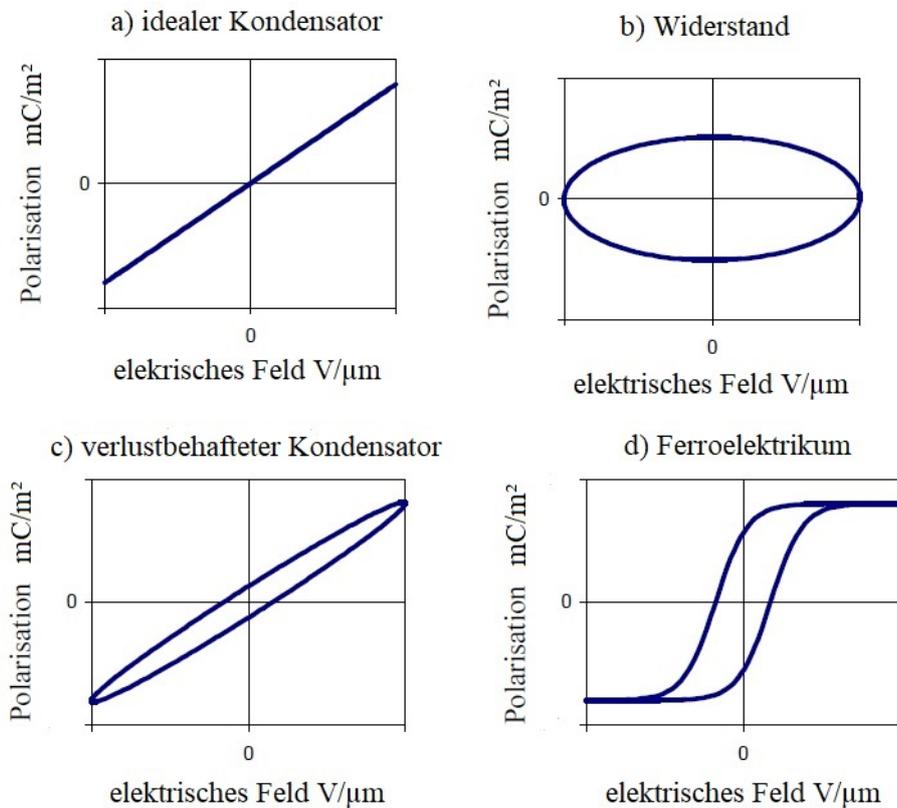


Abbildung 2.6: Hysteresekurven eines idealen und realen Kondensators, eines ohmschen Widerstandes und eines klassischen Ferroelektrikums [9] (geändert)

Anhand des Diagramms des idealen Kondensators (siehe Abbildung 2.6, links oben) ist der lineare Zusammenhang zwischen der Polarisation und des elektrischen Feldes zu erkennen. Die Steigung dieser Geraden entspricht dem Produkt aus elektrischer Feldkonstante und materialspezifischer, relativer Permittivität. Bei einem Vergleich der Hystereseschleifen des

verlustbehafteten Kondensators und des ohmschen Widerstandes ist zu erkennen, dass der verlustbehaftete Kondensator eine Art „Mischung“ aus idealem Kondensator und Widerstand bildet. Schaltungstechnisch handelt es sich dabei um eine RC-Parallelschaltung. Beim Widerstand und dem verlustbehafteten Kondensator ist anzunehmen, dass, ebenso wie beim Ferroelektrikum, eine remanente Polarisation vorliegt. Das ist allerdings nicht der Fall, da der ohmsche Widerstand frei bewegliche Ladungsträger enthält und sich die Ladungen somit ausgleichen können.

Bei dem in dieser Arbeit untersuchten Ferroelektrikum P(VDF-TrFE-CTFE) hat die Hystereseschleife einen anderen Verlauf als bei dem oben dargestellten klassischen Ferroelektrikum. Der Unterschied ist, dass bei klassischen Ferroelektrika der rein lineare Anteil der feldstärke-abhängigen Polarisation, wie er in der Hystereseurve eines idealen Kondensators zu sehen ist, sehr gering ist. Bei dem Ferroelektrikum P(VDF-TrFE-CTFE) ist das nicht der Fall. Die Eigenschaften des linearen Dielektrikums sind stärker ausgeprägt als bei klassischen Ferroelektrika. Nachfolgende Hystereseurve zeigt dieses Verhalten (siehe Abbildung 2.7).

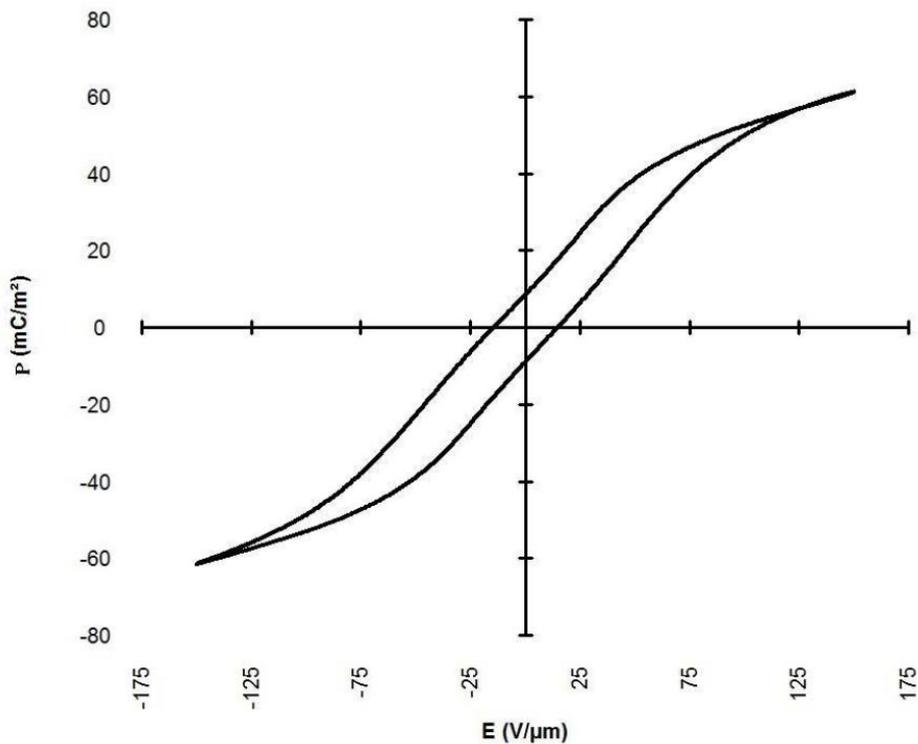


Abbildung 2.7: Hystereseurve des ferroelektrischen Werkstoffs P(VDF-TrFE-CTFE) mit ausgeprägter Eigenschaft eines linearen Dielektrikums [10]

Anhand der PE-Kurve aus Abbildung 2.7 sind sowohl die linearen Eigenschaften, welche im Bereich zwischen -50 und $+50 \frac{V}{\mu m}$ zu sehen sind, als auch die typischen ferroelektrischen Eigenschaften, die anhand der remanenten Polarisation, die bei etwa $10 \frac{mC}{m^2}$ liegt, erkennbar. Zudem ist die abnehmende Steigung der Kurve (Sättigung) ab etwa $\pm 50 \frac{V}{\mu m}$ ein klassisches Merkmal eines ferroelektrischen Dielektrikums.

In diesem Zusammenhang wird der Stromfluss wieder interessant. Wie bereits anhand der RC-Parallelschaltung gesehen, besteht der Stromfluss aus der Summe des Leitungs- und Verschiebungsstroms. Dieser Gesamtstromfluss muss nun um eine weitere Komponente, den Polarisationsstrom i_P , der durch die Ferroelektrizität eines Materials gegeben ist, erweitert werden (siehe Formeln 2.20 und 2.21).

$$i(t) = i_R(t) + i_C(t) + i_P(t) \quad (2.20)$$

$$i(t) = \frac{U}{R} + C \frac{d}{dt} U + A \frac{d}{dt} P \quad (2.21)$$

Im Kapitel 2.2 wurde die Formel für den Verschiebungsstrom linearer Dielektrika erläutert. Dieser elektrische Strom muss der Stromkomponente i_C in Formel 2.20 (beziehungsweise 2.21) entsprechen.

$$C \frac{d}{dt} U = \int_A \frac{d}{dt} D_m dA \quad \text{mit} \quad D_m = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{U}{d} \quad (2.22)$$

$$C \frac{d}{dt} U = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{d} \frac{d}{dt} U \quad (2.23)$$

$$C \frac{d}{dt} U = C \frac{d}{dt} U \quad (2.24)$$

Der Stromfluss des linearen Dielektrikums kann durch die zeitliche Ableitung der angelegten Spannung berechnet werden. Bei Ansteuerung mit Sinusspannung folgt der Stromfluss der zeitlichen Ableitung und ist somit um 90° phasenverschoben. Anhand des Polarisationsstroms ist zu erkennen, dass dieser der zeitlichen Ableitung der Polarisation folgt. Der zeitliche Bezug ist aus den PE-Hysteresekurven nicht direkt erkennbar. Deutlich zu sehen sind allerdings die beiden Feldstärken, an denen die Polarisationsänderung am größten ist (siehe Abbildung 2.5). Dabei handelt es sich um die Koerzitivfeldstärken $-E_C$ und E_C .

2.3 Physikalische Effekte

Ferroelektrika weisen zahlreiche physikalische Effekte auf. Einen Überblick über diese Effekte verschafft das Heckmann-Diagramm, auf das im ersten Unterkapitel näher eingegangen wird. Des Weiteren werden in diesem Kapitel zwei häufig genutzte Effekte klassischer Ferroelektrika, die Piezo- und Pyroelektrizität, erläutert.

2.3.1 Heckmann-Diagramm

Das Heckmann-Diagramm bringt physikalische Größen über eine Materialeigenschaft oder einen physikalischen Effekt miteinander in Zusammenhang.

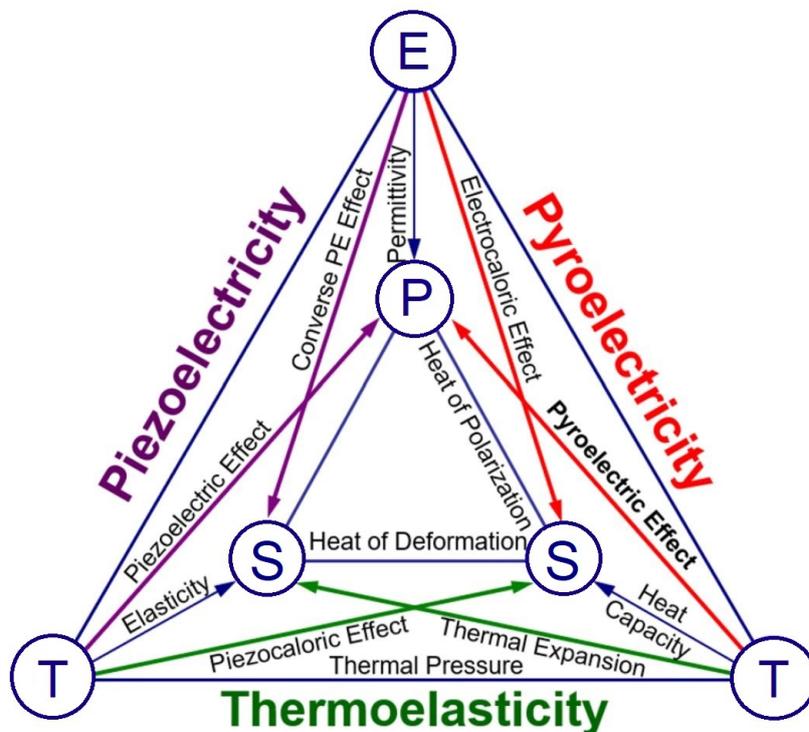


Abbildung 2.8: Heckmann-Diagramm zur Veranschaulichung der verschiedenen Effekte ferroelektrischer Werkstoffe [11] (geändert)

Hinweis: In diesem Diagramm kommen die physikalischen Größen T und S in zwei unterschiedlichen Zusammenhängen vor. Bei dem piezoelektrischen Effekt steht T für die mechanische Spannung und S für die Verformung. Bei thermischen Zusammenhängen (Pyroelektrizität) steht T für die Temperatur und S für die Entropie. Im weiteren Verlauf wird immer klar benannt sein, um welche physikalische Größe es sich handelt.

Die Vorgehensweise, um das Diagramm (siehe Abbildung 2.8) zu lesen, wird nachfolgend anhand eines Beispiels beschrieben. Zunächst ist eine Größe gesucht, die auf das jeweilige Ferroelektrikum angewendet wird. Das kann beispielsweise ein elektrisches Feld, eine Temperatur oder eine mechanische Spannung (die drei Größen des äußeren Dreiecks) sein. Für dieses Beispiel wird das elektrische Feld verwendet. Nachfolgend sind die vom elektrischen Feld weglaufenden Pfeile zu betrachten. Diese zeigen, dass das elektrische Feld Einfluss auf die Polarisierung, die Entropie und die mechanische Verformung hat. Beschrieben wird dieser Einfluss immer durch einen Effekt oder eine Größe, welcher an den Pfeilen vermerkt ist.

2.3.2 Nutzbare Effekte klassischer Ferroelektrika

Das Heckmann-Diagramm hat bereits gezeigt, dass Ferroelektrika viele nutzbare physikalische Eigenschaften haben können. Zwei häufig verwendete Effekte sind der piezoelektrische und pyroelektrische Effekt. Die Grundlage für diese Eigenschaften ist eine hohe spontane Polarisierung des Ferroelektrikums. Da das bei vielen, häufig verwendeten Ferroelektrika der Fall ist, werden diese nachfolgend als klassische Ferroelektrika bezeichnet.

Bei dem untersuchten Ferroelektrikum P(VDF-TrFE-CTFE) sind die Effekte, die bei klassischen Ferroelektrika häufig genutzt werden (Piezo- und Pyroelektrizität) nicht stark ausgeprägt. Dennoch sind sie relevant, da sie mit den im untersuchten Polymer ausgeprägten Effekten Elektrostriktion und Elektrokalorik eng verwandt sind.

2.3.2.1 Piezoelektrischer Effekt

Der piezoelektrische Effekt beschreibt das Auftreten einer elektrischen Polarisierung bei Anwendung einer mechanischen Spannung auf ein piezoelektrisches Material (direkter piezoelektrischer Effekt). Zudem gibt es einen inversen Piezoeffekt, welcher durch das Anlegen eines elektrischen Feldes eine mechanische Verformung des piezoelektrischen Materials hervorruft. Diese beide Effekte werden mit den Gleichungen 2.25 und 2.26 beschrieben. Hierbei stehen S und T für die mechanische Verformung und die mechanische Spannung.

$$D = d \cdot T + \varepsilon^T \cdot E \quad (\text{direkter Piezoeffekt}) \quad (2.25)$$

$$S = s^E \cdot T + d \cdot E \quad (\text{inverser Piezoeffekt}) \quad (2.26)$$

Die beiden Gleichungen (Formeln 2.25 und 2.26) bestehen jeweils aus zwei Summanden. Eine zentrale Bedeutung spielt dabei der Koeffizient d , welcher die Änderung der Verzerrung auf das elektrische Feld beschreibt. Zudem sind die Koeffizienten ε^T (Permittivität bei konstanter

mechanischer Spannung) und s^E (Elastizitätskonstante bei konstantem elektrischen Feld) relevant, da beim direkten Piezoeffekt ein elektrisches Feld erzeugt wird, und beim inversen Effekt eine mechanische Spannung wirkt. Da der Piezoeffekt Ausprägungen in verschiedene Raumrichtungen besitzt, werden diese Koeffizienten mittels Tensoren beschrieben.

Bei praktischen Anwendungen, die den inversen Piezoeffekt ausnutzen, reicht es oftmals die Verformung S in eine Raumrichtung zu berechnen. Die Haupteffekte bei aktorischen Anwendungen sind der Longitudinaleffekt (d33-Effekt, siehe Formel 2.28) und der Transversaleffekt (d31-Effekt, siehe Formel 2.27). Beim Longitudinaleffekt besitzen der Vektor der wirkenden Kraft und der Vektor der angelegten Feldstärke dieselbe Richtung. Beim Transversaleffekt wirkt die piezoelektrisch erzeugte Kraft quer zum angelegten E-Feld.

$$S_1 = s_{11}^E \cdot T_1 + d_{31} \cdot E_3 \quad (\text{Transversaleffekt}) \quad (2.27)$$

$$S_3 = s_{33}^E \cdot T_3 + d_{33} \cdot E_3 \quad (\text{Longitudinaleffekt}) \quad (2.28)$$

Die Indizes in den Formeln 2.27 und 2.28 stehen für die Richtungen im Koordinatensystem (1 steht für x-Richtung, 2 für y-Richtung, 3 für z-Richtung). Anhand des Transversaleffekts ist zu sehen, dass die Verformung in x-Richtung wirkt, während der Vektor des elektrischen Felds in z-Richtung ausgerichtet ist. Der Zusammenhang wird durch den piezoelektrischen Koeffizienten d_{31} beschrieben.

Die Formeln des inversen piezoelektrischen Effekts stellen eine Vereinfachung des komplexen realen Verlaufs der Verformung beziehungsweise Dehnung dar. Sie gelten zudem nur bei Ansteuerung in bestimmten elektrischen Spannungsbereichen. Abbildung 4.2 im Kapitel 4.1 stellt die Dehnungsverläufe eines piezoelektrischen und elektrostriktiven Materials in Abhängigkeit des angelegten E-Feldes dar.

2.3.2.2 Pyroelektrischer Effekt

Der pyroelektrische Effekt beschreibt die Abhängigkeit der Polarisierung eines pyroelektrischen Materials von der Temperatur. Pyroelektrische Materialien reagieren auf eine Änderung der Temperatur mit Ladungstrennung. Die Verringerung der Polarisierung ist bis zur materialspezifischen Curie-Temperatur möglich. Steigt die Temperatur auf diesen Wert, ist keine remanente Polarisierung mehr vorhanden. Der Zusammenhang von Temperatur und Polarisierung ist im Allgemeinen nicht linear. Bei kleinen Temperaturänderungen lässt sich der Zusammenhang allerdings linearisieren. In Abbildung 2.9 sind sowohl der nicht lineare

Verlauf, als auch mögliche Linearisierungen mit der Steigung λ , welche stark temperaturabhängig ist, zu sehen.

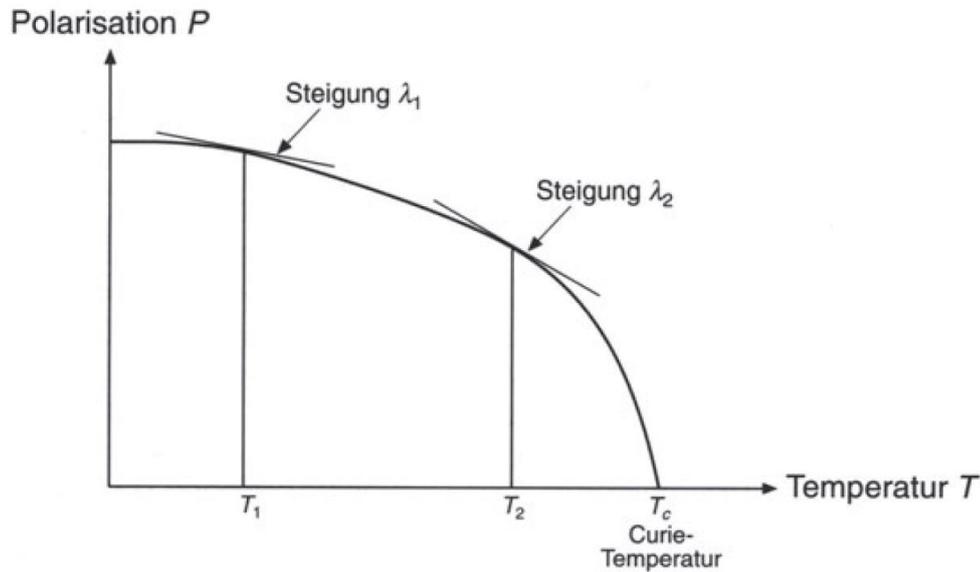


Abbildung 2.9: Nicht linearer Temperaturverlauf der remanenten Polarisation und möglichen Linearisierungen mit der Steigung λ [12]

Beim reinen pyroelektrischen Effekt wird davon ausgegangen, dass die mechanische Ausdehnung ε_{mech} sowie das elektrische Feld E konstant bleiben. Formel 2.29 zeigt die Gleichung zur Berechnung des pyroelektrischen Koeffizienten $p_{primary}$.

$$p_{primary} = \left(\frac{\partial P_R}{\partial T} \right)_{\varepsilon_{mech}, E} \quad (2.29)$$

Neben der reinen Pyroelektrizität gibt es einen nicht zu vernachlässigenden sekundären Effekt (auch falscher pyroelektrischer Effekt genannt), welcher aufgrund der temperaturabhängigen Ausdehnung des Materials entsteht (unter anderem durch den piezoelektrischen Effekt) und die remanente Polarisation beeinflusst. Der primäre pyroelektrische Koeffizient bei Ferroelektrika besitzt in der Regel ein negatives Vorzeichen und ist meist deutlich größer als der sekundäre Koeffizient, dessen Vorzeichen sowohl negativ als auch positiv sein kann [13].

Als pyroelektrischer Koeffizient wird nachfolgend das Formelzeichen p verwendet. p ist die Summe des primären und sekundären pyroelektrischen Koeffizienten.

Die pyroelektrische Ladungsänderung eines Materials kann mit der Formel 2.30 berechnet

werden.

$$|\Delta Q| = pA|\Delta T| \quad (2.30)$$

Eine weitere Möglichkeit ist die Bestimmung der Temperatur über die anliegende Spannung (siehe Formel 2.31). Das Problem dabei ist, dass ein System mit sehr hohem Isolationswiderstand benötigt wird, da sich sonst die Ladungen über den geringen Widerstand ausgleichen.

$$|\Delta U| = \frac{pA}{C}|\Delta T| \quad (2.31)$$

Der pyroelektrische Effekt wird häufig in Wärmebildkameras (Infrarotkameras) genutzt, da die Sensorempfindlichkeit nur schwach von der Wellenlänge der einfallenden Strahlung abhängt [12].

3 Ferroelektrische Materialien

Während die ferroelektrischen Eigenschaften im vorherigen Kapitel beschrieben wurden, werden in diesem Abschnitt die Materialien näher betrachtet, die Ferroelektrizität aufweisen. Anhand eines klassischen Ferroelektrikums wird beschrieben, was ein Ferroelektrikum von einem Dielektrikum unterscheidet (siehe Kapitel 3.1). Im zweiten Unterkapitel werden die organischen Ferroelektrika P(VDF-TrFE) und P(VDF-TrFE-CTFE) behandelt. Dabei wird Bezug auf deren chemische und elektrische Eigenschaften, insbesondere die PE-Hysteresekurven, genommen.

3.1 Klassische Ferroelektrika

Als klassisches Ferroelektrikum werden in dieser Arbeit ferroelektrische Materialien bezeichnet, die eine hohe remanente Polarisierung aufweisen und eine typische nicht lineare PE-Hysteresekurve besitzen. Häufig genannte Materialien in diesem Zusammenhang sind Bariumtitanat (BaTiO_3) sowie Blei-Zirkonat-Titanat ($\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$)). Dabei handelt es sich um Kristalle.

Kristalle weisen eine regelmäßige Struktur auf. Die kleinste Einheit dieses regelmäßigen Aufbaus wird Einheitszelle genannt und ist in Abbildung 3.1 anhand der Bariumtitanat-Einheitszelle zu sehen.

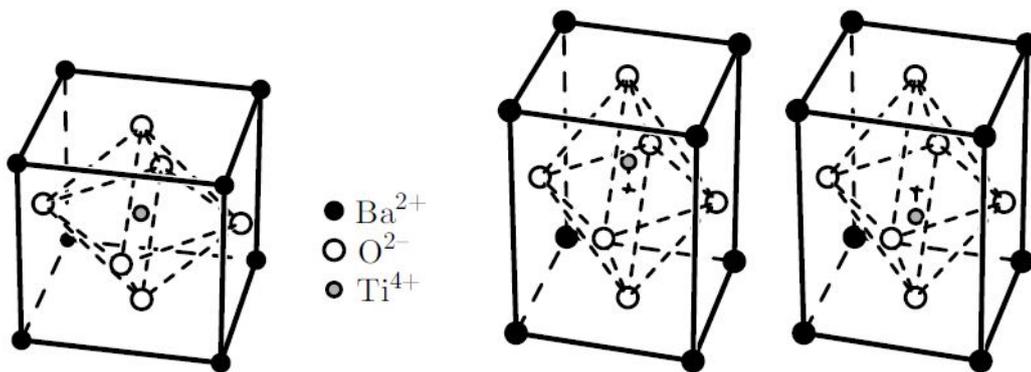


Abbildung 3.1: Abbildung einer unpolaren Bariumtitanat-Einheitszelle (links) und zwei mögliche polarisierte Einheitszellen (Mitte und rechts) [14]

In der linken Darstellung in Abbildung 3.1 ist die Bariumtitanat-Einheitszelle unpolar. Der

Ladungsschwerpunkt wird durch das vierfach positiv geladene Titan-Ion bestimmt, welches sich im unpolaren Fall im Zentrum der Einheitszelle befindet. Dies ist der Fall, wenn die Temperatur des Ferroelektrikums einen Wert oberhalb der Curie-Temperatur annimmt. Wird der Bariumtitanat-Kristall abgekühlt, deformiert sich die Zelle und weist eine Ausprägung in eine Raumrichtung auf. Durch das Abkühlen unter die Curie-Temperatur entsteht ein positives und negatives Energieminimum, welche ein elektrisches Dipolmoment verursachen und somit die remanente Polarisierung erzeugen. Wird beim Abkühlen ein elektrisches Feld angelegt, kann eine beliebige, gewünschte Polarisierungsrichtung eingepreßt werden [15].

Zudem ist es wichtig, das ferroelektrische Material nicht nur als Molekül oder Einheitszelle zu betrachten, sondern die Sichtweise zu vergrößern. In diesem Zusammenhang ist oftmals von Domänen die Rede. Dabei handelt es sich um Bereiche, welche dieselbe Polarisierungsrichtung aufweisen und aus vielen Elementarzellen, ähnlich den Weiß'schen Bezirken bei Ferromagneten, bestehen. Aufgrund der Analogie zu Ferromagneten hat die Ferroelektrizität seinen Namen, obwohl dieser Effekt keinen Zusammenhang zu dem Präfix ferro (dt. Eisen) aufweist. Ist ein Ferroelektrikum bereits polarisiert, zeigen die Domänen, welche auch als Dipole angesehen werden können, in eine Richtung. Durch die Ausrichtung der Dipole ist ein Ende des Dielektrikums negativ geladen, während das andere Ende positiv geladen ist. Diese Oberflächenladungen können allerdings nicht abgegriffen werden, da sie durch nicht bewegliche Ladungsträger entstehen und sich somit bei einem Kurzschluss nicht ausgleichen können. Trotz der Oberflächenladungen liegt in der Regel keine Spannung am Ferroelektrikum an, da sich diese Ladungen durch frei bewegliche Ladungsträger in der Umgebung ausgleichen.

3.2 Organische Ferroelektrika

Neben den oben genannten klassischen, anorganischen Ferroelektrika, gibt es auch organische ferroelektrische Werkstoffe. Das bedeutendste Material ist das teilkristalline Polymer PVDF. In technischen Anwendungen wird meist ein Copolymer eingesetzt, das auf diesem Polymer basiert. Ein Copolymer besteht aus zwei unterschiedlichen Monomeren, welche durch Polymerisation zu einem Copolymer werden. Bei dem zweiten Polymer, das in diesem Kapitel näher betrachtet und im praktischen Teil untersucht wird, handelt es sich um ein Terpolymer, das dementsprechend aus drei Monomeren besteht.

3.2.1 Copolymer P(VDF-TrFE)

Das Copolymer P(VDF-TrFE) ist eine Mischung aus den Monomeren VDF und TrFE. PVDF ist auch ohne das zusätzliche Monomer TrFE ferroelektrisch. Im Gegensatz zu PVDF hat das Copolymer allerdings den Vorteil, dass es nicht mechanisch gestreckt werden muss, um vom unpolaren Zustand, welcher α -Phase genannt wird, in den polaren Zustand (β -Phase) zu gelangen. Um das Material zu polarisieren, reicht es, eine elektrische Spannung an das Ferroelektrikum anzulegen [16].

Ein weiteres Argument für das Copolymer ist die Erhöhung der Kristallinität des Materials, welche die ferroelektrischen Eigenschaften, insbesondere die Piezoelektrizität, verbessern. Die technisch interessantesten Mischungsverhältnisse sind 60-80 % PVDF und dementsprechend 20-40 % TrFE. Die Prozentangaben werden in diesem Zusammenhang immer in % mol angegeben. Das Copolymer hat jedoch für manche Anwendungen eine negative Auswirkung in Form einer reduzierten Curie-Temperatur, welche beim Mischungsverhältnis P(60 % VDF, 40 % TrFE) nur noch etwa 80°C beträgt [17].

3.2.2 Terpolymer P(VDF-TrFE-CTFE)

Das Terpolymer P(VDF-TrFE-CTFE) besitzt im Gegensatz zum Copolymer ein weiteres Monomer, CTFE. Dieser Zusatz beeinflusst die ferroelektrischen Eigenschaften des Materials maßgeblich. Im Gegensatz zum Copolymer weist das Terpolymer eine geringere bleibende Polarisation auf. Die linearen dielektrischen Eigenschaften sind bei diesem Material allerdings deutlich stärker ausgeprägt, als es beim Copolymer der Fall ist. Während dieses die Hysteresekurve eines klassischen Ferroelektrikums aufweist (hohe remanente Polarisation und typische nicht lineare PE-Hysteresekurve, siehe linke Hysteresekurve in Abbildung 3.2), ist die Hysteresekurve des Terpolymers von einem in weiten Bereichen linearen Verhalten geprägt (siehe rechte Hysteresekurve in Abbildung 3.2). Ein Ferroelektrikum hat zu gewissen Teilen immer einen linearen, dielektrischen Anteil. Bei klassischen Ferroelektrika überwiegen die ferroelektrischen Eigenschaften jedoch deutlich.

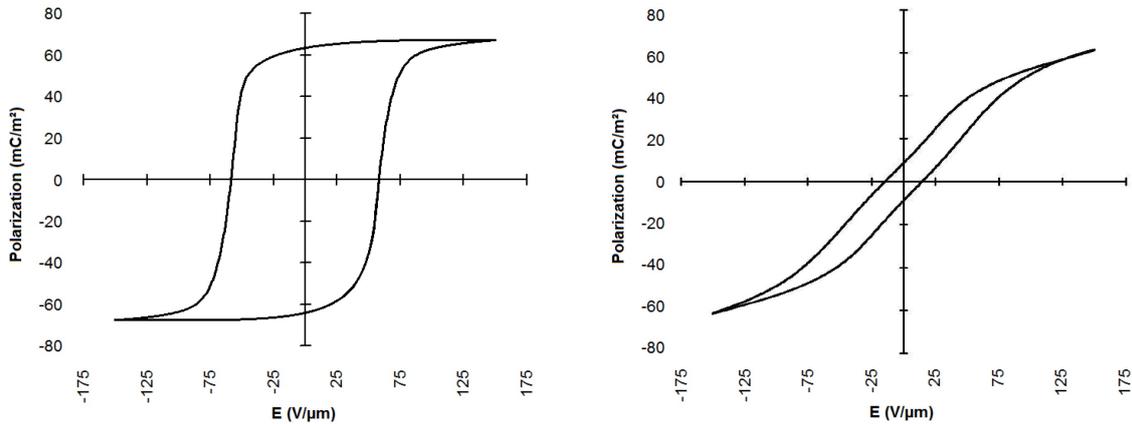


Abbildung 3.2: Vergleich der Hysteresekurven des Copolymers P(VDF-TrFE) [18] und des Terpolymers P(VDF-TrFE-CTFE) bei Raumtemperatur [19]

Der Grund für das unterschiedliche Polarisationsverhalten der beiden Polymere liegt in den Domänengrößen. Im Terpolymer sind die Domänen kleiner als im Copolymer, weshalb hierbei oftmals von Nanodomänen gesprochen wird. Durch die kleineren Domänen sind die dielektrischen Eigenschaften stärker ausgeprägt [20].

Unter bestimmten Temperaturbedingungen können sich die Hysteresekurven des Co- und Terpolymers ähneln. Wird das Copolymer, das eine hohe remanente Polarisation aufweist, bis zur materialspezifischen Curie-Temperatur erhitzt, sinkt die remanente Polarisation (siehe Kapitel 2.3.2.2). Außerdem steigt die relative Permittivität und somit das dielektrische Verhalten. Die Temperaturverläufe der spontanen Polarisation P_s beziehungsweise P_r und der relativen Permittivität ϵ_r sind im Diagramm in Abbildung 3.3 dargestellt.

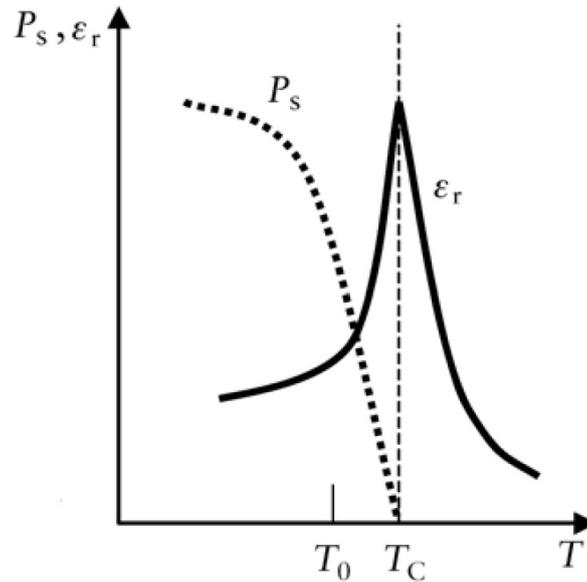


Abbildung 3.3: Temperaturabhängigkeit der spontanen Polarisation und der relativen Permittivität [6]

Anhand der Abbildung 3.3 ist zu sehen, dass die Dielektrizitätszahl bei der Curie-Temperatur T_C ein Maximum erreicht. Überschreitet das Material diese Temperatur, findet ein sogenannter Phasenübergang statt. Unter T_C wird von der ferroelektrischen, über T_C von der paraelektrischen Phase gesprochen. Diese Temperaturabhängigkeit der spontanen Polarisation ist für den Effekt der Elektrokalorik interessant und wird deshalb im Kapitel 4.2 nochmals aufgegriffen.

Bei dem im praktischen Teil verwendeten Terpolymer, das von der Firma Arkema hergestellt und mit dem Produktnamen Piezotech RT vertrieben wird, beträgt der Anteil des Monomers CTFE 9%. Die Anteile der Monomere VDF und TrFE sind vom Hersteller nicht angegeben. Arkema vertreibt zudem das Copolymer P(VDF-TrFE) mit verschiedenen Mischungsverhältnissen. Im Anhang A ist ein Datenblatt mit technischen Angaben, wie den Curie-Temperaturen und Dielektrizitätszahlen der von Arkema vertriebenen Materialien, enthalten [21].

3.2.3 Anwendungen

Durch die sich deutlich unterscheidenden Hysteresekurven sind die auf der Ferroelektrizität basierenden Effekte unterschiedlich ausgeprägt. Während das Copolymer in Anwendungen eingesetzt werden kann, in denen eine hohe remanente Polarisation genutzt wird, ist das

Terpolymer für Anwendungen geeignet, bei denen eine hohe relative Permittivität gefragt ist.

Das Copolymer kann für Anwendungen verwendet werden, in denen der piezo- und pyroelektrische Effekt genutzt wird. Beispiele hierfür sind Druck- oder Beschleunigungssensoren (piezoelektrischer Effekt), sowie Infrarot-Strahlungsdetektoren (pyroelektrischer Effekt).

Einsatzmöglichkeiten für das Terpolymer sind Anwendungen, die den elektrostriktiven Effekt ausnutzen. Bei der Elektrostriktion handelt es sich um einen aktorischen Effekt, der mit dem inversen Piezoeffekt verwandt ist, und somit beispielsweise für die Schallerzeugung eingesetzt werden kann. Ein weiterer nutzbarer Effekt ist die Elektrokalik, welcher aktuell für Kühlanwendungen erforscht wird. Hierbei ist oftmals von Solid-State Cooling (dt. Festkörperkühlung) die Rede, da mit diesem Material ohne Flüssigkeiten oder Gase gekühlt werden kann. Diese beiden physikalischen Effekte werden in nachfolgendem Kapitel erläutert (siehe Kapitel 4). Zudem kann das Material als high-k (dt. hohe Permittivität) Dielektrikum in den Gate-Elektroden von Transistoren eingesetzt werden [2].

Aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften des Terpolymers, verglichen mit klassischen Ferroelektrika, wird dieses Material im Englischen häufig mit den Adjektiven „electroactive“ und „relaxor“ genannt, welche die aktorischen Eigenschaften und die hohe Permittivität des Materials hervorheben.

4 Nutzbare Effekte des Terpolymers P(VDF-TrFE-CTFE)

Im Kapitel 3.2.3 wurden die beiden Effekte Elektrostriktion und Elektrokalorik in Zusammenhang mit der praktischen Anwendung des Terpolymers P(VDF-TrFE-CTFE) bereits genannt. Diese beiden Effekte werden nun näher betrachtet.

4.1 Elektrostriktiver Effekt

Im Kapitel 3.2.3 wurde bereits erwähnt, dass die Elektrostriktion eng mit dem inversen piezoelektrischen Effekt verwandt ist. Der inverse Piezoeffekt beschreibt die Verformung eines Dielektrikums, welche bei diesem Effekt proportional von der angelegten Spannung beziehungsweise des elektrischen Feldes abhängt. Der elektrostriktive Effekt hingegen beschreibt die Abhängigkeit der Dehnung eines Materials vom Quadrat der elektrischen Polarisation. Aufgrund dieses quadratischen Zusammenhangs ist die Dehnung und die damit verbundene Verformung bei Materialien mit hoher elektrostriktiver Wirkung oftmals deutlich höher als bei Werkstoffen mit einer durch den inversen piezoelektrischen Effekt hervorgerufenen Verformung. Ähnlich wie bei dem Piezoeffekt kann der elektrostriktive Effekt mittels Tensoren beschrieben werden (siehe Formel 4.1) [22].

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Q_{11} & Q_{12} & Q_{13} & 0 & 0 & 0 \\ Q_{21} & Q_{22} & Q_{23} & 0 & 0 & 0 \\ Q_{31} & Q_{32} & Q_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & Q_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & Q_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & Q_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_1^2 \\ P_2^2 \\ P_3^2 \\ P_2 P_3 \\ P_3 P_1 \\ P_1 P_2 \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

Auch bei der Elektrostriktion sind, analog zum piezoelektrischen Effekt, eine transversale und longitudinale Verformung möglich. Als Beispiel wird nachfolgend der Transversaleffekt erläutert. Hierbei handelt es sich um eine Verformung quer zur Richtung des angelegten E-Feldes. Im Gegensatz zum piezoelektrischen Effekt ist nicht die Stärke des elektrischen Feldes maßgeblich für die Verformung, sondern das Quadrat der elektrischen Polarisation. Wird ein elektrisches Feld in z-Richtung angelegt (Richtung 3) und die Verformung in x-Richtung

(Richtung 1) gesucht, so ist dieser Zusammenhang über den elektrostriktiven Koeffizienten Q_{31} gegeben (siehe Formel 4.2).

$$S_3 = Q_{31}P_1^2 \quad (4.2)$$

Neben dem elektrostriktiven Koeffizienten Q gibt es auch den Koeffizienten M . Mit dem Faktor M wird der Zusammenhang des Quadrates der elektrischen Feldstärke mit der Verformung beschrieben. Dieser Koeffizient stellt eine Vereinfachung der Berechnungen dar, da die Polarisierung im Allgemeinen schwieriger zu messen ist, als das elektrische Feld. Die Formeln 4.3 und 4.4 zeigen die Formeln zur Berechnung der Verformung mit dem jeweiligen Koeffizienten. Formel 4.5 zeigt den direkten Zusammenhang zwischen Q und M in Form einer Gleichung.

$$S = Q\varepsilon^2 E^2 \quad (4.3)$$

$$S = ME^2 \quad (4.4)$$

$$Q\varepsilon^2 = M \quad (4.5)$$

Das Problem bei der Verwendung des Koeffizienten M ist der oftmals nicht lineare Verlauf der Polarisierung aufgrund der Sättigung bei hohen elektrischen Feldern. M kann somit nur bei Ansteuerung mit kleinen E-Feldern verwendet werden, da in diesem Fall von einem konstanten ε_r über die gesamte angesteuerte Feldstärke ausgegangen wird. Abbildung 4.1 aus Quelle [23] unterstützt diese Aussage.

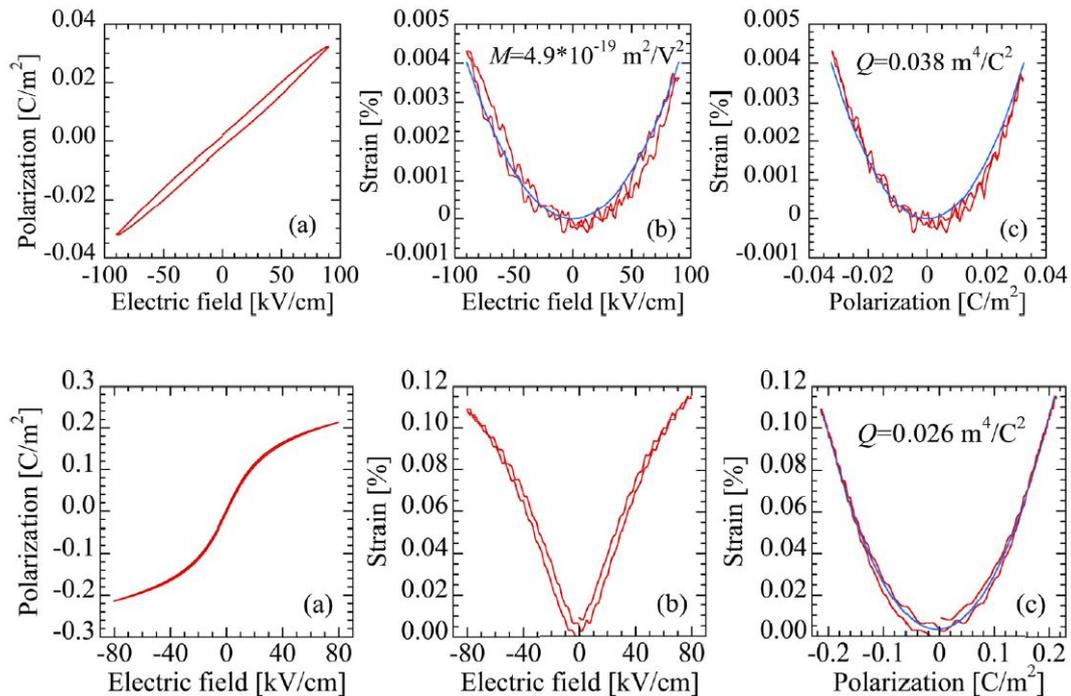


Abbildung 4.1: Vergleich der Verformung in Abhängigkeit des E-Feldes und der elektrischen Polarisation eines linearen Dielektrikums und eines Dielektrikums (oben) und eines nicht linearen Dielektrikums (unten) [23]

Anhand der oberen drei Diagramme aus Abbildung 4.1, welche bei einem linearen Dielektrikum zu messen sind, ist zu sehen, dass sowohl der Koeffizient M als auch Q über die gesamte angesteuerte Feldstärke sehr gut mit den gemessenen Ergebnissen übereinstimmen. Grund dafür ist, dass dieses Dielektrikum, anders als das nicht lineare Dielektrikum (untere drei Diagramme in Abbildung 4.1), trotz der hohen Feldstärke nicht in die Sättigung gelangt. Das nicht lineare Dielektrikum hat eine stark feldstärkeabhängige Permittivität (aufgrund der Sättigung bei hoher Feldstärke). Der Koeffizient M wäre somit nur in einem sehr begrenzten Bereich bestimmbar, weshalb für ein solches nicht lineares Dielektrikum Q besser geeignet ist, um die elektrostriktive Wirkung zu beschreiben. Bei dem Dielektrikum aus den unteren drei Diagrammen handelt es sich, trotz des nicht linearen Verlaufs, nicht um ein Ferroelektrikum, da es keine remanente Polarisation ausbildet.

Nachfolgende Abbildung 4.2 zeigt zwei Diagramme, welche die mechanische Dehnung in Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke eines piezoelektrischen und eines elektrostriktiven Materials darstellen.

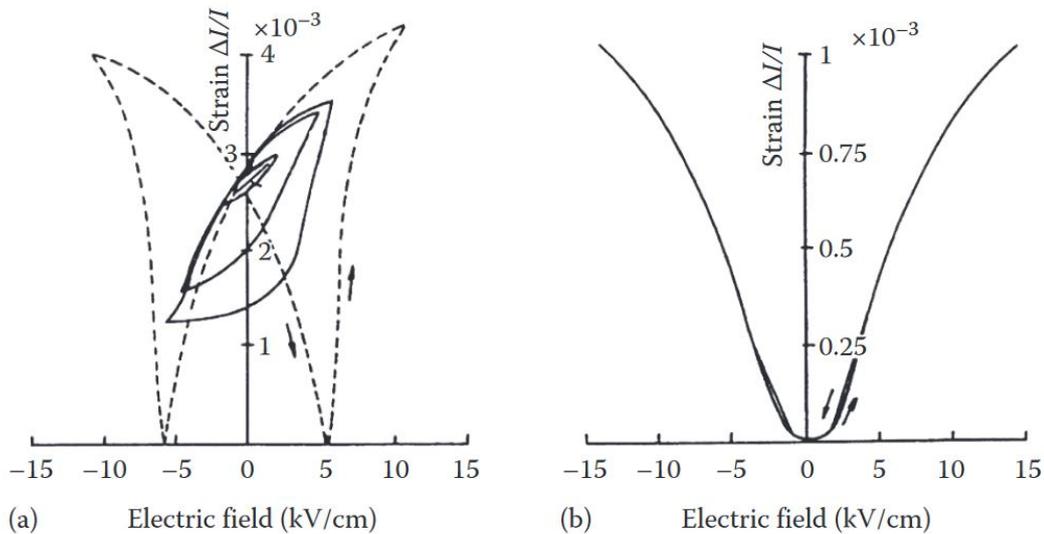


Abbildung 4.2: Vergleich der piezoelektrischen Dehnung (links) mit der elektrostriktiven Dehnung (rechts) [24]

Das linke Diagramm in Abbildung 4.2 stellt den Dehnungsverlauf eines vorwiegend piezoelektrischen Materials dar. Zu sehen sind starke Änderungen der Dehnung bei $\pm 5 \frac{kV}{cm}$. Dabei handelt es sich um die positive und negative Koerzitivfeldstärke des Materials. Der gestrichelte Verlauf entspricht der Ansteuerung mit einer bipolaren Spannung, respektive Feldstärke, welche größer als die Koerzitivfeldstärke ist. Die inneren (nicht gestrichelten) Verläufe stellen Ansteuerungen mit bipolarer Feldstärke innerhalb der Koerzitivfeldstärke dar. Hierbei ist ein deutlich nicht lineares Verhalten zu sehen. Wie bereits im Kapitel 2.3.2.1 erwähnt, gelten die linearen Formeln dieses Effekts nur bei Feldstärken, welche deutlich kleiner als die Koerzitivfeldstärke sind. Zudem ist zu sehen, dass eine remanente Dehnung im Material vorhanden ist. Der Grund dafür ist die hohe spontane Polarisierung, die diese Materialien aufweisen. Die remanente Dehnung ist bei rein elektrostriktiv wirksamen Materialien nicht vorhanden, weil Materialien, die diesen Dehnungsverlauf aufweisen, keine oder nur eine geringe remanente Polarisierung besitzen. Zudem ist an der rechten Kurve zu sehen, dass sich keine „Schmetterlingskurve“, wie es beim klassischen Ferroelektrikum mit hoher remanenter Polarisierung der Fall ist, ausbildet. Das liegt daran, dass die Koerzitivfeldstärke gering ist. Mit abnehmender Koerzitivfeldstärke verschmälert sich somit diese Kurve.

Ferroelektrika weisen in der Regel beide Effekte auf. Besitzen sie eine hohe remanente Polarisierung und eine damit meist verbundene hohe Koerzitivfeldstärke ist der piezoelektrische Effekt stärker ausgeprägt. Das ist bei dem Copolymer P(VDF-TrFE) der Fall. Ist die remanen-

te Polarisation sowie die Koerzitivfeldstärke gering, wie bei dem untersuchten Terpolymer P(VDF-TrFE-CTFE), wirkt das Ferroelektrikum vorwiegend elektrostriktiv.

4.2 Elektrokalorischer Effekt

Einen weiteren Effekt, den das Terpolymer P(VDF-TrFE-CTFE) aufweist, ist die Elektrokalorik. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes an ein elektrokalorisches Material heizt sich dieses auf. Beim Abschalten des Feldes kühlt das Material. Die Heiz- und Kühlwirkung entsteht durch die Polarisationsänderung und einer damit einhergehenden Entropieänderung im Material. Abbildung 4.3 zeigt die Temperaturänderung eines elektrokalorischen Materials bei einer angelegten Feldstärke.

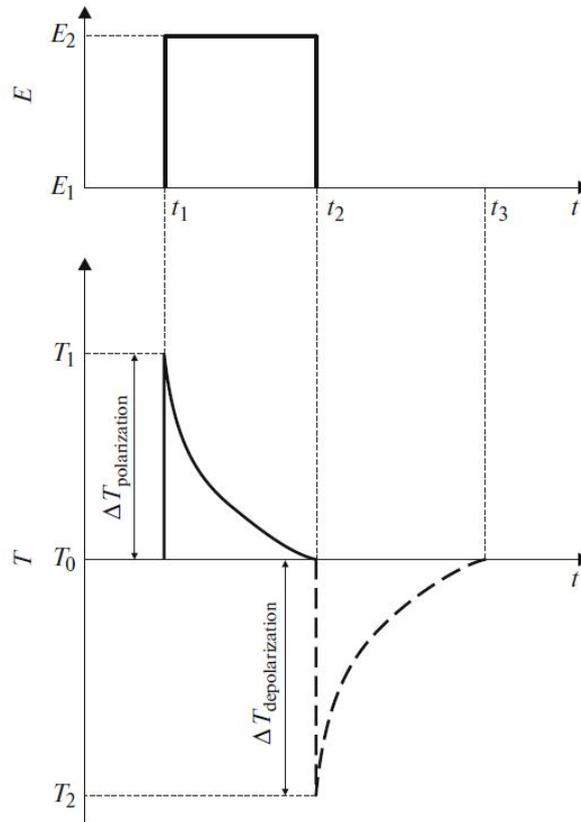


Abbildung 4.3: Temperaturverlauf eines elektrokalorischen Materials bei An- und Abschalten des angelegten E-Feldes [25]

Wird ein elektrisches Feld an ein solches Material angelegt, erhitzt es sich. Nachdem sich das Material wieder der Umgebungstemperatur T_0 angeglichen hat, wird das anliegende E-Feld

abgeschaltet. Im Moment in dem das E-Feld abgeschaltet wird, kühlt sich das Material auf eine Temperatur ab, die unter der Umgebungstemperatur T_0 liegt (siehe Abbildung 4.3).

Wartet man, bis sich die Temperatur des Materials wieder der Umgebungstemperatur T_0 angeglichen hat und schaltet das anliegende E-Feld ab, kühlt sich das Material auf eine Temperatur ab, die unter der Umgebungstemperatur T_0 liegt.

Die elektrokalendarische Temperaturänderung bei einer Änderung des angelegten E-Feldes wird mit folgender Formel berechnet [26]:

$$\Delta T = -T \int_{E_1}^{E_2} \frac{1}{C} \left(\frac{\partial P_r}{\partial T} \right)_E dE \quad (4.6)$$

Anhand der partiellen Ableitung $\left(\frac{\partial P_r}{\partial T} \right)$ in der Formel 4.6 ist zu sehen, dass es sich um den pyroelektrischen Koeffizient aus Formel 2.29 handelt. Für möglichst hohe elektrokalendarische Temperaturänderungen sollte diese Ableitung hohe Werte annehmen. Im Diagramm in Abbildung 2.9 ist zu erkennen, dass der Betrag der Steigung des Zusammenhangs der remanenten Polarisierung mit der Temperatur nahe der Curie-Temperatur am Größten ist. Weiterhin spielen die Wärmekapazität und absolute Temperatur eine Rolle. Für große elektrokalendarische Temperaturänderungen sind niedrige Wärmekapazitäten und hohe absolute Temperaturen vorteilhaft. Durch das negative Vorzeichen, das in der Formel enthalten ist, und dem fallenden Verlauf des Zusammenhangs der remanenten Polarisierung in Abhängigkeit der Temperatur, ist beim Anlegen eines elektrischen Feldes eine Temperaturzunahme zu erwarten. Wird hingegen die Spannung abgeschaltet, kühlt das Material elektrokalendarisch.

Simulationsergebnisse aus der Quelle [26] zeigen obige Vermutungen anhand berechneter elektrokalendarischer Temperaturänderungen aus gemessenen PE bzw. DE-Hystereseschleifen. Zunächst wird das Copolymer P(VDF-TrFE) mit 55% VDF und 45% TrFE untersucht. Die Curie-Temperatur bei dieser Zusammensetzung liegt bei etwa $80^\circ C$. Die vier linken Diagramme aus Abbildung 4.4 zeigen die gemessenen Hystereseschleifen bei vier verschiedenen Temperaturen. Diese Messungen wurden bei einer Frequenz von $1 kHz$ durchgeführt. Das rechte Diagramm zeigt die berechnete elektrokalendarische Temperaturänderung ΔT in Abhängigkeit der Umgebungstemperatur bei drei unterschiedlichen Feldstärken.

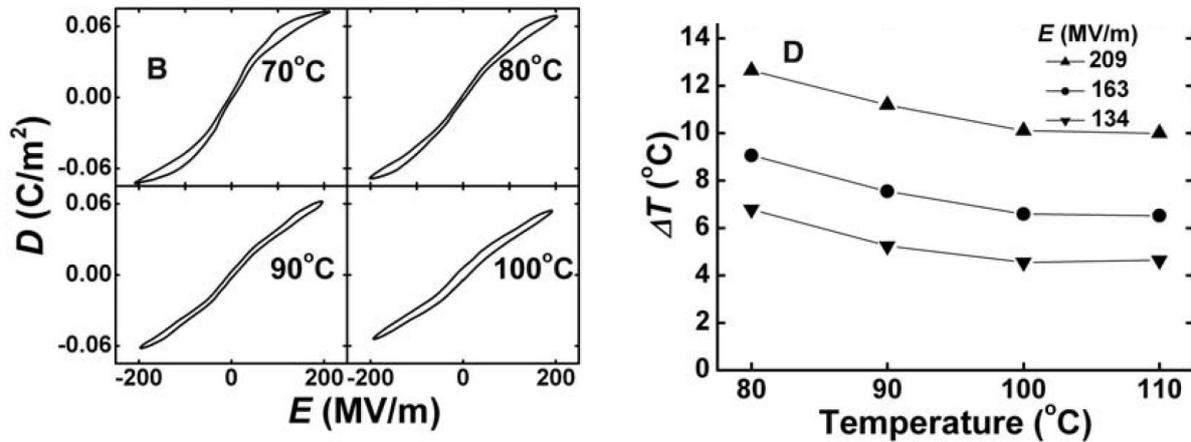


Abbildung 4.4: Hysteresekurven des Polymers P(VDF-TrFE) bei Temperaturen um die Curie-Temperatur(links) und elektrokalorische Temperaturänderung in Abhängigkeit der Umgebungstemperatur bei drei verschiedenen Feldstärken [26]

Anhand der Hysteresekurven ist zu sehen, dass diese im Temperaturbereich um die Curie-Temperatur nahezu keine remanente Polarisation mehr ausbilden. Die induzierte Polarisation überwiegt hier deutlich. Bei einem Vergleich der obigen Hysteresekurven (siehe Abbildung 4.4) mit der Hysteresekurve des Copolymers in Abbildung 3.2, welche bei Raumtemperatur aufgenommen wurde, ist zu sehen, dass die PE-Hystereseschleifen des Copolymers nahe der Curie-Temperatur nicht mehr mit der Kurve bei Raumtemperatur übereinstimmt. Sie ähnelt der PE-Schleife des Terpolymers P(VDF-TrFE-CTFE).

Des Weiteren wurde in der Veröffentlichung [26] das Terpolymer P(VDF-TrFE-Chlorfluorethylen (CFE)) mit 59,2 % VDF, 33,6 % TrFE sowie 7,2 % CFE untersucht. Im später untersuchten Polymer ist nicht das Monomer CFE, sondern CTFE enthalten. Die Auswirkungen auf die Materialeigenschaften des Terpolymers sind bei beiden Monomeren ähnlich (siehe Anhang A). Die gewählten Temperaturen, bei denen die DE-Hystereseschleifen gemessen wurden, orientieren sich am Verlauf der relativen Permittivität in Abhängigkeit der Temperatur bei den Frequenzen $1 kHz$, $10 kHz$ und $100 kHz$. Die Maxima der Permittivitäten bei diesen Frequenzen liegen nun nicht mehr (wie beim Copolymer) bei Temperaturen zwischen $70^\circ C$ und $80^\circ C$, sondern im Bereich um etwa $35^\circ C$. Diese Temperaturen sind näher an der Raumtemperatur, welche die praktische Einsetzbarkeit dieses Effekts verbessert. Nachfolgende Diagramme (siehe Abbildung 4.5) zeigen die Hysteresekurven und die elektrokalorische Temperaturänderung in Abhängigkeit der Umgebungstemperatur des Terpolymers.

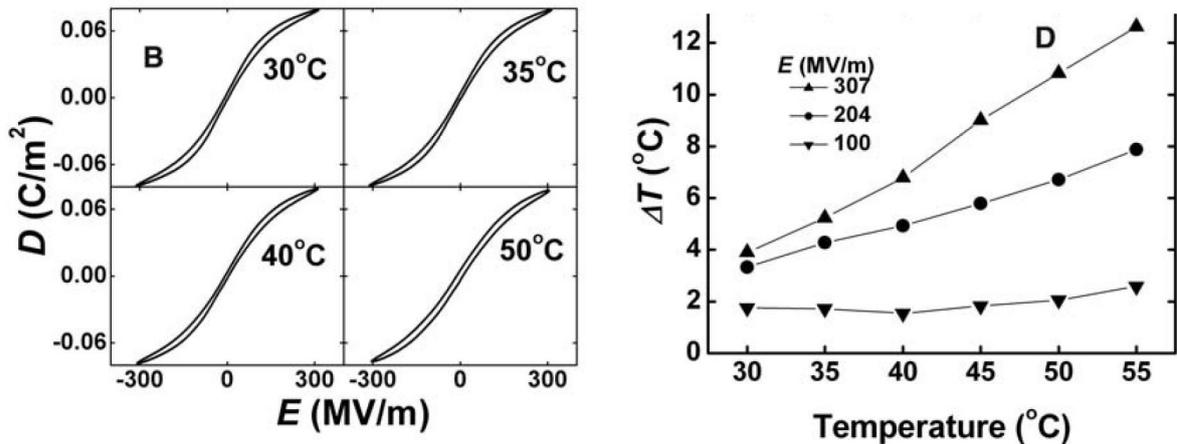


Abbildung 4.5: Hysteresekurven des Polymers P(VDF-TrFE-CTFE) bei Temperaturen, die die höchsten Permittivitäten im Frequenzbereich 1 kHz bis 100 kHz aufweisen (links) und elektrokalorische Temperaturänderung in Abhängigkeit der Umgebungstemperatur bei drei verschiedenen Feldstärken [26]

Der Verlauf der elektrokalorischen Temperaturänderung ΔT (rechtes Diagramm in Abbildung 4.4) zeigt, dass mit diesem Material bei $55\text{ }^{\circ}C$ eine Temperaturänderung von $12\text{ }^{\circ}C$ theoretisch möglich ist, während es bei dem Copolymer $80\text{ }^{\circ}C$ Umgebungstemperatur braucht, um dieselbe elektrokalorische Temperaturänderung zu erzeugen. Die Hysteresekurven, die den berechneten elektrokalorischen Temperaturänderungen zugrunde liegen, wurden bei 1 kHz Ansteuerfrequenz aufgenommen.

Die elektrokalorische Wärme- und Kälteentwicklung sind räumlich nicht getrennt, wie beispielsweise beim Peltier-Effekt. Um die Kälteentwicklung nutzen zu können, muss eine Trennung des Heiz- und Kühlvorgangs stattfinden. Dies kann beispielsweise realisiert werden, indem das Material beim Heizvorgang an eine Wärmesenke, welche die entstandene Wärme an die Umgebung abführt und das Material auf Raumtemperatur abkühlt, und beim Kühlvorgang an eine Wärmequelle, welche abgekühlt werden soll, angebracht wird. Diese Methode wird in der Veröffentlichung aus Quelle [27] erläutert. Die Anziehung des Materials zu der Wärmesenke und Wärmequelle geschieht durch elektrostatische Anziehung. Die verwendeten Ansteuerfrequenzen bewegen sich im Bereich um 1 Hz . Durch die niedrige Ansteuerfrequenz von 1 Hz wird nur ein Kühlzyklus pro Sekunde erzeugt. In diesem Bereich sind unter Umständen schon Verluste durch Raumladungspolarisation zu erwarten. Zudem sind laut der Berechnung (siehe Quelle [26]) höhere elektrische Felder notwendig, als sie in dem praktischen Anwendungsfall verwendet wurden. In der Anwendung aus Quelle [27] wurde nicht erwähnt, dass mit dem Material eine Kühlung unter Raumtemperatur möglich ist. Es wurde

lediglich ein heißer Lithium-Ionen-Akku heruntergekühlt. Ein Vergleich des Abkühlvorgangs mit dem elektrokalischen Aufbau und dem Abkühlen an Luft ist anhand des Diagramms in Abbildung 4.6 dargestellt.

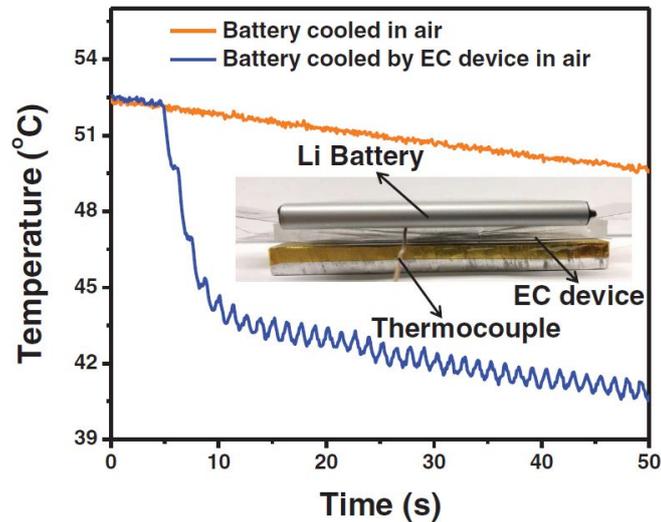


Abbildung 4.6: Vergleich des Kühlvorgangs eines Lithium-Ionen-Akkus mit elektrokalischem Aufbau und an Luft [27]

Durch das schnelle Anziehen des elektrokalischen Aufbaus an die Wärmesenke beziehungsweise Wärmequelle kann die angestaute Wärme über die entstehende Luftzirkulation abgeführt werden. Dieser Vorgang stellt allerdings keine aktive (mittels elektrokalischem Effekt), sondern nur eine passive Kühlung dar.

In den letzten Jahren zeigte sich ein verstärktes Interesse an der Untersuchung des elektrokalischen Effekts dieses Terpolymers. Das spiegelt sich in zahlreichen wissenschaftlichen Veröffentlichungen wider. Aufgrund der vielversprechenden Forschungsergebnisse zur elektrokalischen Funktionsweise dieses Materials wird zunehmend auch an praktischen Anwendungen gearbeitet. Aktuell wird das Material noch erforscht und optimiert, um die Anwendungsmöglichkeiten zu erweitern.

5 Siebdruck

In diesem Kapitel wird die grundlegende Funktionsweise des Siebdrucks anhand des Siebgebewebes, der Herstellung eigener entwickelter Strukturen in einem Sieb und des Druckvorgangs erläutert.

5.1 Siebgewebe

Die Auswahl eines Siebgebewebes stellt den ersten Schritt bei der Strukturierung eines neuen Siebes dar. Das Gewebe muss an die spezifischen Anforderungen des zu druckenden Materials sowie das später in das Sieb eingeprägte, gewünschte Layout angepasst sein. Im technischen Einsatz sind viele verschiedene Siebe mit unterschiedlichen Drahtmaterialien und Bindungsarten im Einsatz. Als Drahtmaterial wird in der gedruckten Elektronik häufig Edelstahl oder Nylon verwendet. Bei den Bindungsarten kann zwischen der einfacheren Leinenbindung und der Körperbindung (kalandriertes Gewebe) unterschieden werden.

Neben der Material- und Bindungsart spielen die siebspezifischen Parameter Drahtstärke d und Maschenanzahl pro Zoll m (engl. mesh oder mesh/inch) eine wichtige Rolle. Aus diesen beiden Siebparametern können die weiteren relevanten Größen offene Siebfläche O , die Gewebedicke D und der theoretische Farbauftrag V_{th} berechnet werden. Die Abbildung 5.1 zeigt die beiden Bindungsarten Leinen- und Körperbindung (rechts) sowie die Parameter lichte Maschenweite w und Drahtstärke d in einer schematischen Darstellung.

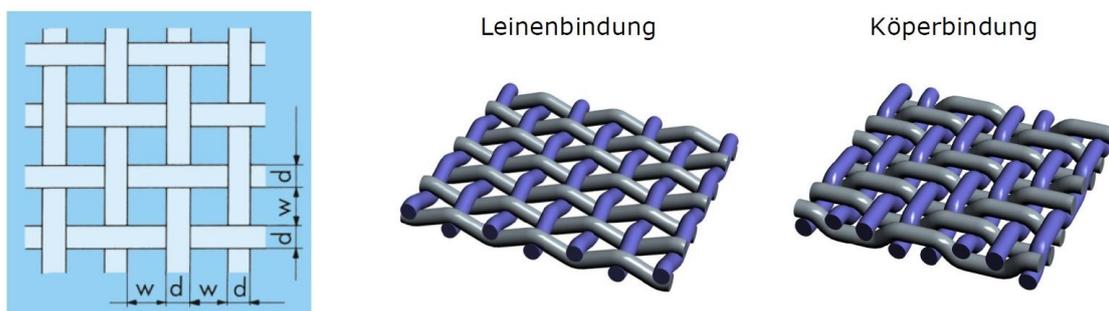


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung eines Siebs mit den Parametern w und d (links) sowie die Bindungsarten Leinenbindung (mittig) und Körperbindung (rechts) [1]

Ein weiteres wichtiges Merkmal eines Siebes ist der Fadenwinkel. Die im späteren Verlauf

verwendeten Siebe haben einen Fadenwinkel von $22,5^\circ$. Dieser Winkel stellt im Vergleich zu 90° und 45° einen Kompromiss hinsichtlich der Verteilung des Rakeldrucks, der Standzeit und der Linienauflösung der Strukturen parallel zur Rahmenkante dar [1].

Die Formeln zur Berechnung der weiteren Parameter sowie eine Tabelle des Siebherstellers Koenen, deren Siebe im praktischen Teil verwendet werden, sind im Anhang B enthalten.

5.2 Siebstrukturierung

Bei der Siebstrukturierung wird ein gewünschtes Layout in ein Sieb eingepägt. Hierzu wird zunächst ein Fotoplot erstellt, welcher eine negative Abbildung der späteren freien Siebfläche enthält. Bei der Strukturierung gibt es im Wesentlichen drei verschiedene Varianten, welche in Abbildung 5.2 dargestellt sind.

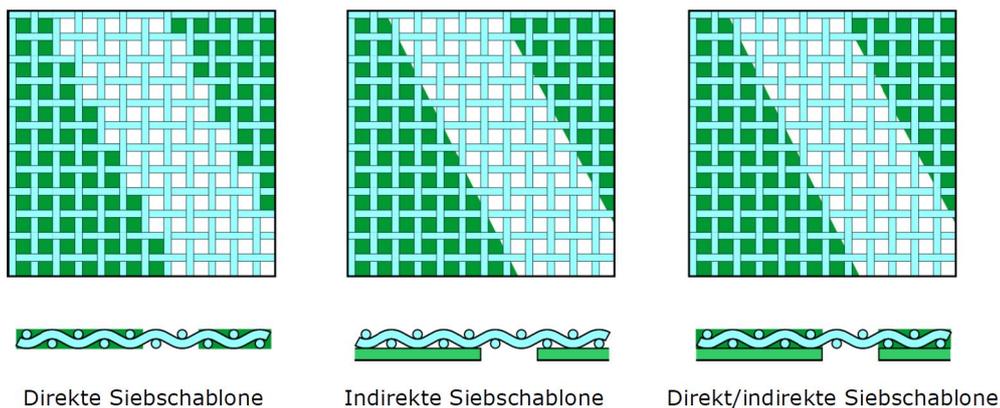


Abbildung 5.2: Darstellung der drei möglichen Arten der Strukturierung eines Siebs [1]

Bei den im praktischen Teil durchgeführten Drucken wird die direkt/indirekte Siebschablone verwendet. Diese Variante bildet einen Kompromiss aus der direkten, welche eine hohe Standzeit ermöglicht, und der indirekten Variante, die eine sehr gute Auflösung maschenquerender Strukturen aufweist. Das ist am Vergleich der beiden Darstellungen in Abbildung 5.2 zu erkennen. Bei der direkten Siebschablone können nur ganze „Siebzellen“ ausgefüllt werden, während bei der indirekten Variante auch nur Bruchteile einer „Siebzelle“ ausgefüllt sein können, was die Auflösung erhöht.

Bei der direkten Siebschablone wird ein flüssiges Fotopolymer mittels einer Rakel auf das Sieb aufgetragen. Bei der indirekten Variante handelt es sich um eine mit Fotopolymer

beschichteten Folie, welche an das Sieb angebracht wird. Nach einem Trocknungsvorgang des Fotopolymers im Ofen, wird durch Belichtung der freien Flächen das Polymer ausgehärtet. An den Stellen, die aufgrund des Layouts nicht belichtet werden, kann das Polymer aus dem Sieb gewaschen werden.

5.3 Druckvorgang

Die mit dem Layout strukturierten Siebe können nun für den Druckvorgang verwendet werden. Dieser Druckprozess wird mit einer Rakel durchgeführt. Durch den Rakelwinkel und den Druck, den die Rakel auf das Sieb ausübt, sowie die Bewegung der Rakel, wird die verwendete Paste durch die freie Siebfläche gedruckt. Anhand der Abbildung 5.3 wird das Prinzip des Siebdrucks verdeutlicht.

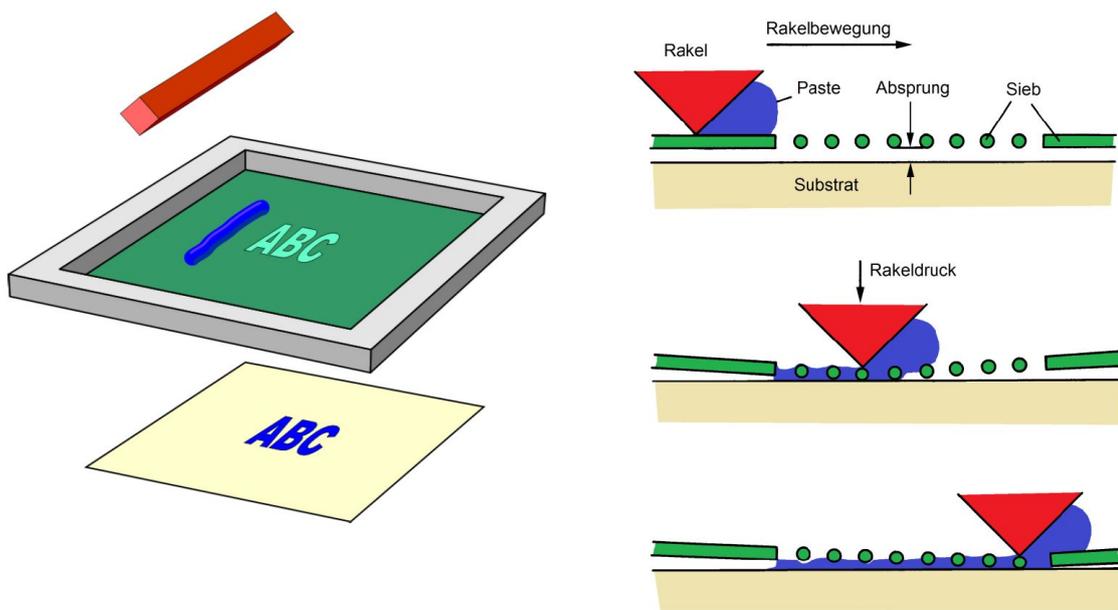


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung des Siebdrucks (links) und im Querschnitt ablaufender Siebdruckprozess (rechts) [1]

Beim Druckvorgang, der in einer Siebdruckmaschine durchgeführt wird, können verschiedene Parameter eingestellt werden. Wichtig sind hierbei der Absprung, welcher dem Abstand zwischen Substrat und Sieb entspricht, und der Rakeldruck, welcher auf das Sieb ausgeübt wird. Der Absprung ist notwendig, dass sich das Sieb nach dem Druck wieder vom Substrat abhebt. Zudem ist die Rakelgeschwindigkeit ein wichtiger Parameter, welcher auf die jeweilige

gedruckte Paste angepasst werden muss und maßgeblichen Einfluss auf die Qualität des Drucks hat.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist das Material des verwendeten Rakels. Im praktischen Teil dieser Arbeit konnte beobachtet werden, dass dieses bei langer Kontaktzeit mit der zu druckenden Paste und dessen enthaltenen Lösemitteln zu Problemen führen kann.

Praktischer Teil

Nachfolgend wird die praktische Umsetzung der Untersuchung des Terpolymers P(VDF-TrFE-CTFE) erläutert, welche in drei Testserien erfolgt. Diese Testserien sind in die beiden Teile „Druck und optische Inspektion“ sowie „Elektrische Auswertung“ unterteilt.

Mit zunehmenden Druckvorgängen und elektrischen Auswertungen konnten die Eigenschaften des Materials immer weiter charakterisiert werden. Bei den verschiedenen Testserien wurden verschiedene Systeme realisiert, die sich hinsichtlich des Substratmaterials, des Layouts, des Elektrodenmaterials, der Anzahl gedruckter Polymerschichten sowie der Anzahl übereinander gedruckter Kondensatoren unterscheiden.

Im letzten Kapitel des praktischen Teils wird eine kurze Zusammenfassung über die gewonnenen Erkenntnisse gegeben.

6 Erste Testserie

In diesem Kapitel wird die erste Testserie näher erläutert. Hierbei liegt der Fokus auf dem Druckprozess, der optischen Inspektion der gedruckten Schichten, sowie der Vermessung der erzielten Schichtdicken der Drucke. Zudem werden erste Erkenntnisse in Bezug auf die elektrische Funktionsweise der ferroelektrischen Kondensatoren erläutert.

6.1 Vorbereitung

Zur Vorbereitung der Drucke sind einige Schritte notwendig. Zuerst muss das Substratmaterial festgelegt werden. Danach erfolgt die Erstellung eines Layouts, welches später in die Siebe eingeprägt wird. Weiterhin gehört die Auswahl geeigneter Siebparameter für die jeweiligen gedruckten Schichten zu den Vorbereitungen. Der letzte Schritt ist die Strukturierung des Siebes, wie es im vorigen Kapitel erläutert wurde. Alle nachfolgenden Siebstrukturierungen werden mit der direkt/indirekten Methode durchgeführt.

6.1.1 Substratmaterial

Als Substratmaterial für die ersten Testdrucke wird eine Polyethylenterephthalat (PET)-Folie verwendet, die mit Indium-Zinnoxid (ITO) beschichtet ist. ITO ist ein leitfähiges Material, was den Druck einer Bottom-Elektrode erspart. Die Leitfähigkeit dieser Beschichtung beträgt $80 \frac{\Omega}{\text{square}}$. Im Gegensatz zur sehr ebenen, aufgedampften ITO-Schicht würde der Siebdruck einer Elektrode Unebenheiten erzeugen, welche die Schichtdickenmessung der Polymerschichten verfälschen oder zumindest erschweren könnte.

6.1.2 Layout und Siebstrukturierung

Für diese Testserie sind insgesamt drei Siebe notwendig. Zwei dieser Siebe sind für den Druck des ferroelektrischen Dielektrikums P(VDF-TrFE-CTFE) nötig. Das dritte Sieb enthält das Layout der Top-Elektrode, welche die elektrische Kontaktierung der gedruckten Polymerschichten herstellt. Auf einen Zuleitungsdruck wird bei dieser Testserie verzichtet. Die Zuleitungen werden mit leitfähigem Silberkleber und einem Draht sowie mit leitfähigen Kupferklebefolien und angelötetem Draht hergestellt. Auf jedes Substrat werden vier Kondensatoren gedruckt (Rechtecke).

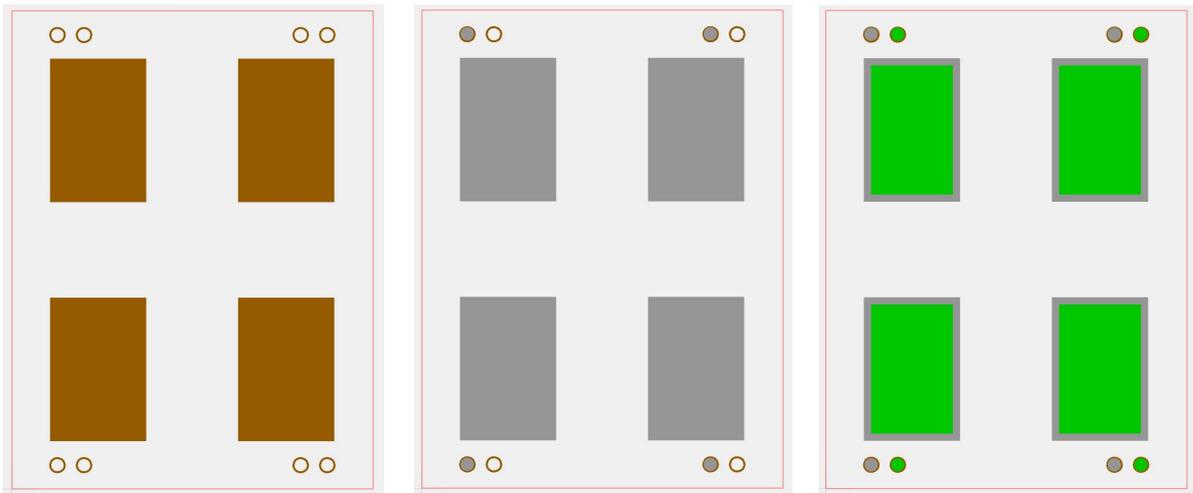


Abbildung 6.1: Layout der in das Sieb eingepägten Struktur der ersten Polymerschicht (links, braun), zweiten Polymerschicht (mittig, grau) und der Elektrode (rechts, grün)

Die in Abbildung 6.1 dargestellten Layouts werden in die drei Siebe eingepägt. Im jeweiligen Sieb sind die Flächen, welche im Layout farbig sind, frei. Das bedeutet, dass beim Druckvorgang durch diese Flächen das Material durchgedruckt wird. Bei einem Vergleich der beiden Polymerschichten (links und mittig) ist zu sehen, dass sich die vier Flächen genau überdecken. Der doppelte Druck der Polymerschicht verhindert Löcher. Falls beispielsweise im Sieb der ersten Polymerschicht Defekte vorhanden sind, werden diese durch den Druck mit dem zweiten Sieb, bei dem an den Stellen keine Defekte vorhanden sind, ausgeglichen. Da es sich bei der Polymerschicht um ein Dielektrikum handelt, ist es wichtig solche Löcher, welche durch den Druck der zweiten Elektrode zu Kurzschlüssen der Top- und Bottom-Elektrode führen können, zu vermeiden. Beim Druck der ersten Polymerschicht werden neben den vier Flächen jeweils zwei Ringe pro Fläche gedruckt. Anhand dieser Ringe können die Drucke der zweiten Polymerschicht und der Elektrode ausgerichtet werden. Zudem ist zu sehen, dass die Top-Elektrode (im Layout grün) flächenmäßig kleiner ist als die Polymerschichten. Dabei handelt es sich um einen Sicherheitsabstand. Da das Substrat auf der gesamten Fläche leitfähig ist, muss die Top-Elektrode etwas kleiner sein, um nicht durch Ungenauigkeiten während des Drucks Kurzschlüsse zur Bottom-Elektrode zu erzeugen.

Vor der Strukturierung müssen Siebe mit passenden Siebparametern für die jeweilige zu druckende Paste gewählt werden. Tabelle 6.1 zeigt die Siebparameter der drei Siebe. Falls weitere Siebparameter benötigt werden, sind diese in der ersten Tabelle im Anhang B (Edelstahldrahtgewebe hochfest) zu finden. Anhand der Meshzahl pro Zoll und des Drahtdurchmessers

kann das Sieb mittels der Tabelle eindeutig identifiziert werden.

Bezeichnung	Siebnr.	Meshzahl pro Zoll	Drahtdurchmesser [μm]	Drahtwinkel [$^\circ$]	Kapillarfildicke [μm]
Polymer1	5	230	25	22,5	15
Polymer2	4	230	25	22,5	15
Elektrode2	8	325	30	22,5	15

Tabelle 6.1: Siebparameter der ersten Testserie

Die Wahl der Siebparameter und Kapillarfildicke für die Deckelektrode (Elektrode2), welche mit der Paste ME801 (PEDOT) gedruckt wird, erfolgte aus bereits gesammelten Erfahrungswerten im Druck dieser Paste. Das technische Datenblatt dieses Materials ist im Anhang C beigefügt. Mit der Polymerpaste Piezotech RT-TS (P(VDF-TrFE-CTFE)) der Firma Arkema wurden im Labor für elektronische Hybridschaltungen an der Hochschule Landshut noch keine Versuche durchgeführt. Hierfür wird zunächst ein Sieb mit den in der Tabelle 6.1 gegebenen Werten gewählt.

6.2 Druck und optische Inspektion

Dieses Kapitel beschreibt in vier Unterkapiteln den Ablauf des Druckprozesses, die dabei beobachteten Besonderheiten und die optische Auswertung der Drucke.

6.2.1 Druckparameter

Die Tabelle 6.2 zeigt die gewählten Druckparameter des Drucks der beiden Polymerschichten sowie der Deckelektrode.

Druck	Rakelgeschw. vor [mm/s]	Rakelgeschw. zurück [mm/s]	Rakeldruck vor/zurück [N]	Fluten ja/nein	Absprung [mm]
Polymer1	50	75	35/35	ja	1,0
Polymer2	50	75	35/35	ja	1,0
Elektrode2	70	70	25/25	ja	1,0

Tabelle 6.2: Druckparameter der ersten Testserie

Bei den ersten Tests haben sich die gewählten Parameter (siehe Tabelle 6.2) als praktikabel herausgestellt. Der Druck des Polymers konnte mit Flutrakel durchgeführt werden. Das bedeutet, dass in Vorwärtsrichtung gedruckt und in Rückwärtsrichtung geflutet wird. Beim Fluten wird die am Sieb befindliche Paste zurückgeschoben, um das Sieb für den nächsten Druck zu füllen. Beim Vorgang des Flutens befindet sich das Sieb nicht am Substrat.

6.2.2 Druckvorgang und Trocknung

Vor dem Druck wurde die verwendete Paste Piezotech RT-TS einer optischen Begutachtung unterzogen. Es waren keine weißen Feststoffe (engl. solid whites) in der Paste festzustellen. Sollten solche Feststoffe vorhanden sein, empfiehlt es sich, die Paste auf eine Temperatur von $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu erwärmen und vorsichtig umzurühren. Sind immer noch Feststoffe vorhanden, sollte die Paste mit einem $1\text{ }\mu\text{m}$ Filter gefiltert werden. Diese Informationen stammen aus einer E-Mail Konversation vom 14.10.2022 mit einem Mitarbeiter von Arkema, der Herstellerfirma des Polymers.

Die mit ITO-beschichteten Substrate werden vor dem Druck nicht gereinigt, da hierbei die Gefahr besteht, die leitfähige Schicht zu beschädigen. Der Druckvorgang der ersten Polymerschichten verlief nach der Findung geeigneter Druckparameter ohne Probleme und wurde ohne größere Wartezeiten durchgeführt. Die Trocknung dieser ersten Schicht fand im Boxofen statt. Die eingestellte Temperatur betrug $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, die Trocknungsdauer eine Stunde. Im Anschluss wurde der Druck der zweiten Polymerschicht mit derselben Rakel durchgeführt. Die Druckzeit der zweiten Polymerschicht war deutlich länger als beim Druck der ersten Schicht, da hier die gedruckten, noch nicht getrockneten Schichten genauer im Mikroskop begutachtet wurden. Die Trocknung der zweiten Polymerschicht erfolgte unter denselben Bedingungen wie die Trocknung der ersten Schicht.

Die Reinigung der Siebe nach dem Druck des Piezotech RT Polymers stellte sich als schwierig heraus. Weder mit Wasser noch mit Ethanol konnten die Siebe rückstandsfrei gereinigt werden. Bei der nächsten Testserie wird deshalb Methylethylketone (MEK) verwendet, was laut Datenblatt ein wirksames Lösemittel für das Polymer ist.

Nachdem beide Polymerschichten gedruckt wurden, folgt der Druck der Deckelektrode (Elektrode 2). Für diesen Druck wurde die Paste ME801 verwendet, die vor der Verwendung eine Minute lang mit einem Stabmixer aufgerührt wurde. Nach dem Druck erfolgt die Trocknung im Boxofen bei einer eingestellten Temperatur von $110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Trocknungsdauer beträgt

eine Stunde.

6.2.3 Optische Begutachtung

Bei der ersten Polymerschicht sind deutliche Benetzungsschwierigkeiten zu sehen. Diese sind mit bloßem Auge wahrzunehmen. Mit dem Mikroskop sind neben den großflächig zu beobachtenden Benetzungsfehlstellen kleinere Stellen mit Benetzungsschwierigkeiten zu sehen, die ohne Hilfsmittel nicht zu erkennen sind. Bei größeren Fehlstellen, wie sie in Abbildung 6.2 zu sehen sind, können zusätzliche Benetzungsschwierigkeiten durch Fingerabdrücke und damit verbundene Fettablagerungen entstehen. Bei den nachfolgenden Drucken auf nicht ITO-beschichtete Folien sollten direkt vor dem Druck die Foliensubstrate mit Alkohol gereinigt werden, um solche Verunreinigungen und damit verbundene Benetzungsschwierigkeiten zu vermeiden.

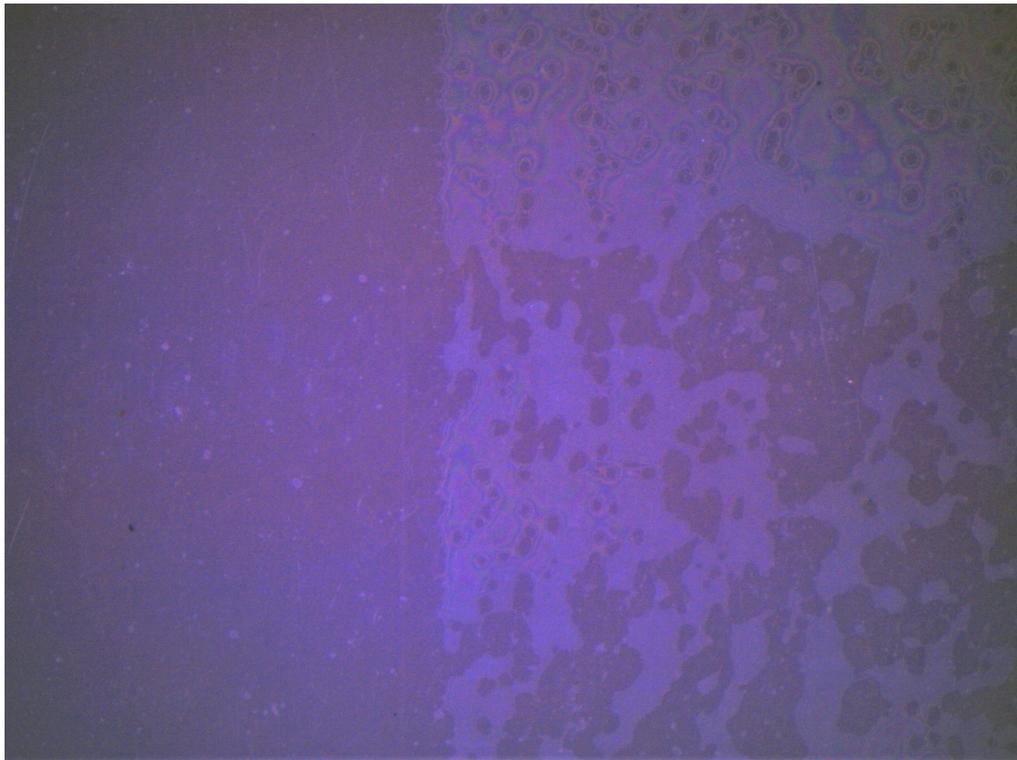


Abbildung 6.2: Abbildung der Benetzungsschwierigkeiten nach Trocknung der ersten Polymerschicht unter Mikroskop bei Vergrößerung 10

Trotz vorsichtiger Handhabung sowohl vor als auch nach dem Druck konnten kleinere Verunreinigungen bei den getrockneten ersten Polymerschichten nicht vermieden werden. Dabei

handelte es sich um kleine Fasern, welche sich entweder vor dem Druck auf der Folie abgesetzt haben oder zwischen dem Druck und Trocknungsvorgang in der nassen Schicht einlagerten. Diese Verunreinigungen können vermieden werden, indem die Folien vor dem Druck gereinigt und die Zeit zwischen Druck- und Trocknung verringert oder die Substrate in einer Flow-Box mit verbesserten Reinraumbedingungen zwischengelagert werden.

Beim Druck der zweiten Polymerschicht sind in den nassen und getrockneten Schichten Partikel zu sehen. Im nassen Zustand sind diese Partikel durchsichtig, während sie im getrockneten Zustand weißlich erscheinen. Abbildung 6.3 zeigt die Partikel in der nassen zweiten Polymerschicht. Vor allem im nassen Zustand der Polymerschicht sehen diese Rückstände wie Luftblasen aus. Es handelt sich dabei aber um kleine Festkörper, denn vorhandene Luftblasen können mit einer Nadel aufgestochen werden, während das bei diesen Partikeln nicht der Fall ist.

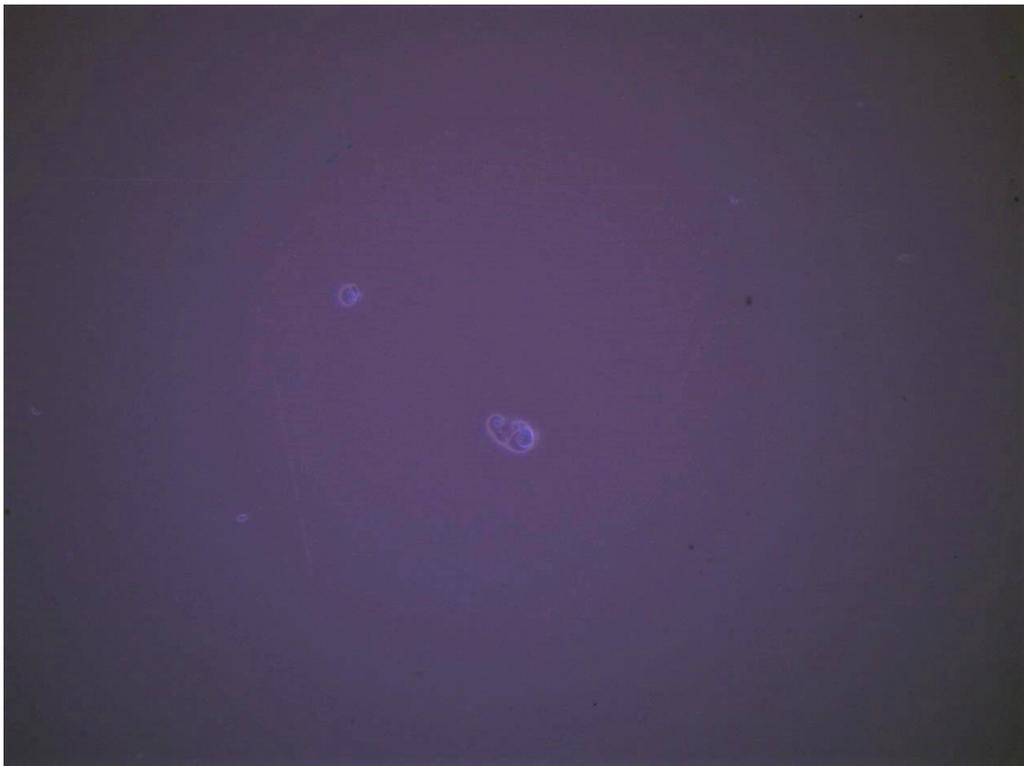


Abbildung 6.3: Mikroskopaufnahme der Partikel in der nassen zweiten Polymerschicht bei Vergrößerung 40

Die Abbildung 6.4 zeigt eine Mikroskopaufnahme einer Skala mit $500\ \mu\text{m}$ Abstand und im Vergleich dazu die Größe eines solchen Partikels in der getrockneten Polymerschicht.

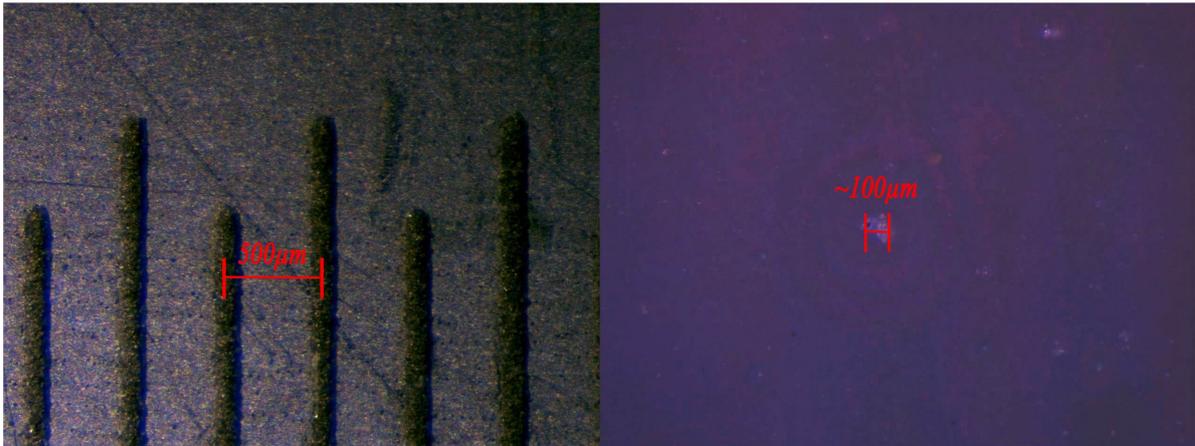


Abbildung 6.4: Vergleich einer $500\ \mu\text{m}$ Skala (bei Vergrößerung 40) mit einem beobachteten Partikel in der getrockneten zweiten Polymerschicht (bei Vergrößerung 40)

Beide Aufnahmen (siehe Abbildung 6.4) wurden bei einer Vergrößerung von 40 mit dem Mikroskop getätigt. Anhand der rechten Abbildung ist zu sehen, dass das größte Partikel im aufgenommenen Bereich etwa einem Fünftel des Abstands zweier Skalenstriche (linkes Bild) entspricht. Dies gleicht einer Ausdehnung von etwa $100\ \mu\text{m}$. Weitere beobachtete Partikel besitzen eine Ausdehnung von etwa $20\ \mu\text{m}$ bis $120\ \mu\text{m}$. Diese Ausdehnung liegt im Bereich der lichten Maschenweite, welche $85\ \mu\text{m}$ beträgt. Manche Partikel sind demnach scheinbar zu groß für diesen Drahtabstand. Aufgrund der ungenauen Messmethode ist es allerdings durchaus möglich, dass die reale Partikelausdehnung kleiner ist als der Abstand der Siebdrähte.

Da davon ausgegangen wird, dass sich diese Partikel nicht in der Paste befinden, da sie bei der ersten Polymerschicht nicht zu beobachten waren, und auch nicht bereits im Sieb vorhanden sind, da dieses im Vorfeld gründlich gereinigt und begutachtet wurde, könnten diese Partikel durch den Abrieb der Rakel, welcher durch die in der Paste enthaltenen Lösemittel verstärkt werden kann, entstehen. Ein weiterer Grund, der dafür spricht, dass es sich hierbei um Rakelabrieb handelt, ist die Zunahme dieser Partikel bei längerer Druckzeit und einer damit verbundenen längeren Benetzung der Rakel mit der Paste und den darin enthaltenen Lösemitteln, wie es beim Druck der zweiten Polymerschicht der Fall war.

Bei der Untersuchung der genutzten Rakel unter dem Mikroskop ist zu sehen, dass die darauf befindlichen Partikel den in den gedruckten Flächen beobachteten Rückständen optisch ähneln, wie nachfolgende Darstellung (siehe Abbildung 6.5) zeigt.

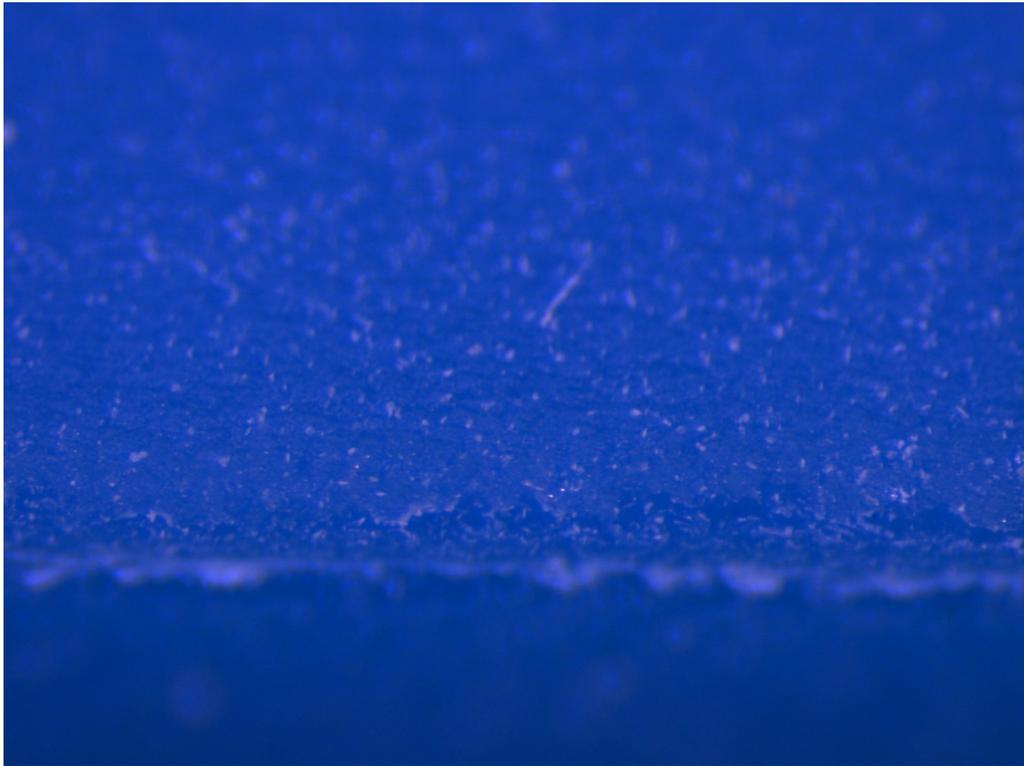


Abbildung 6.5: Aufnahme der Rakelkante bei Vergrößerung 40 und der darauf befindlichen Partikel

Diese Drucke wurden mit der Rakel Carbon S HQ (Shorehärte 65°) der Firma RKS durchgeführt. Bei einem Telefonat mit einem Mitarbeiter der Firma RKS hat sich herausgestellt, dass die verschiedenen Rakelmaterialien eine unterschiedliche Lösemittelbeständigkeit aufweisen. Es besteht also die Möglichkeit, dass ein anderes Rakelmaterial resistenter gegen das in der Paste enthaltene Lösemittel Triethylphosphat ist. Die Drucke der zweiten Testserie werden mit der Rakel Carbon S durchgeführt. Bei dieser Rakel wird das Material Vulkolan verwendet, welches ein Polyurethan-Kunststoff ist, der ohne Zusatz von Füllstoffen und Weichmachern hergestellt wird. Neben dem Material spielt auch die Shorehärte des Rakels eine wichtige Rolle in Bezug auf die Lösemittelresistenz. Rakeln mit höherer Shorehärte sind laut Hersteller lösemittelbeständiger als Rakeln mit niedrigerem Härtegrad. Zudem kann der Rakelabrieb mit steigender Druckzeit und damit einhergehender längerer Benetzung der Rakel mit der Paste und den Lösemitteln zunehmen. Nach der Benutzung der Rakeln sollten diese gut belüftet mindestens einen Tag trocknen, sodass sich das aufgenommene Lösemittel im Rakelmaterial wieder verflüchtigen kann.

Beim Druck der Elektrode 2 ist eine starke Blasenbildung und eine sehr unebene Struktur

zu erkennen. Diese Blasen sind durch das Mixen der Paste mit dem Stabmixer entstanden. Die unregelmäßige Struktur und das Auslaufen der Paste über den Rand hinaus kann durch die Druckparameterwahl verbessert werden. Diese Probleme werden in den nächsten beiden Testserien näher untersucht.

Nachfolgende Mikroskopaufnahme (siehe Abbildung 6.6) zeigt diese Luftblasen, die unregelmäßige Oberflächenstruktur, erkennbar an der ungleichen Farbgebung (hellere und dunklere Stellen), sowie das Auslaufen der Paste über den Rand, was anhand des unsaubereren Kantenverlaufs zu sehen ist. Der Grund für das Auslaufen der Paste über den Rand hinaus ist der Flutvorgang. Da die Paste nach dem Druck mit dem Flutrakel auf die Ausgangsposition zurückgeschoben wird, ist die freie Siebfläche mit der PEDOT-Paste gefüllt. Da die Paste sehr flüssig ist, läuft sie zwischen dem Fluten und dem nächsten Druck durch das Sieb hindurch. Durch den Rakeldruck beim nachfolgenden Druckprozess wird die bereits durch das Sieb hindurch gelaufene Paste über die Ränder der Siebstrukturierung hinaus gepresst. Deshalb wird bei der zweiten Testserie das Sieb nicht geflutet, sondern in beide Richtungen gedruckt.

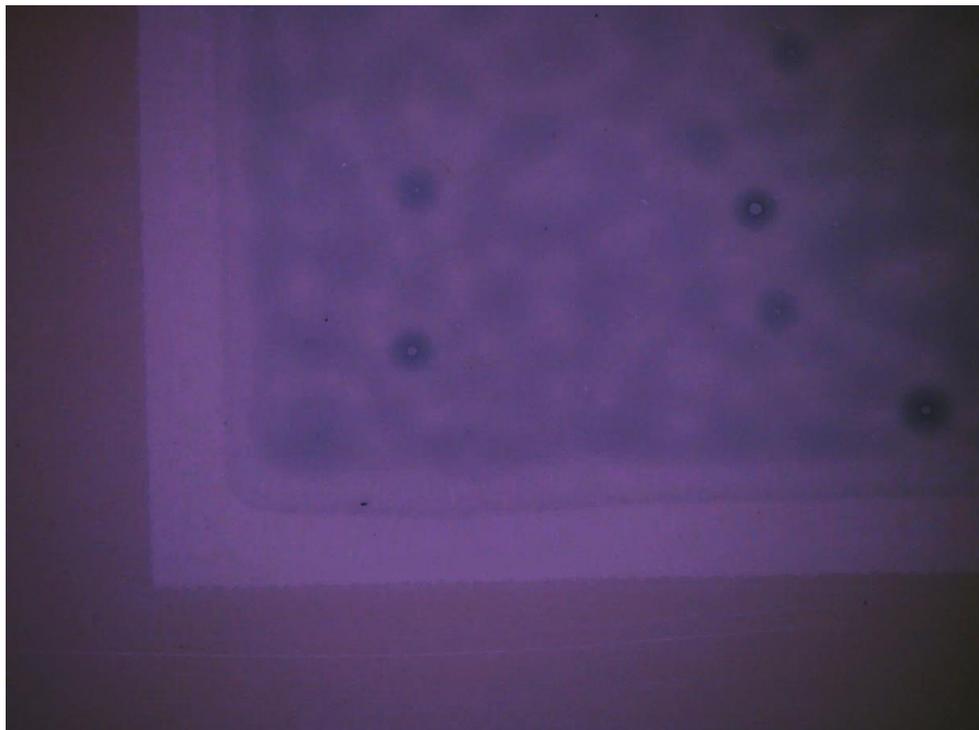


Abbildung 6.6: Mikroskopaufnahme des Elektrode 2-Drucks mit Blasenbildung, unregelmäßiger Struktur und Auslaufen der Paste im Randbereich

6.2.4 Optische Profilmessung

Ein wichtiger Punkt, der vor allem in dieser Testserie untersucht wird, ist die Schichtdicke der gedruckten Polymerschichten. Im Vorfeld konnte festgestellt werden, dass die ITO-beschichtete Folie eine sehr glatte Oberfläche aufweist, was die Messung der Polymerschichten vereinfacht. Bei späteren Testserien wird die Polymerschicht mit einer gedruckten Elektrode kontaktiert, welche in der Regel unebener als die Folienoberfläche ist und somit die Schichtdickenbestimmung erschwert. Zudem kommt erschwerend hinzu, dass das Elektrodenmaterial PEDOT (Paste ME801) mit dem optischen Messsystem im Labor für elektronische Hybridschaltungen nicht messbar ist. Die Schichtdicke des Polymers wird benötigt, um die Polarisationswerte in den PE-Hysteresekurven den elektrischen Feldern zuordnen zu können, welche dem Verhältnis der angelegten Spannung zur Schichtdicke entsprechen.

Die Bestimmung der Schichtdicke wird durchgeführt, indem ein Linienprofil des Substrats kurz vor dem Beginn der Polymerschicht gemessen wird, um Informationen über die Welligkeit des Substrats zu erhalten. Danach wird ein Linienprofil der Polymerschicht, welches etwas breiter als diese gedruckte Schicht ist, gemessen. Das Linienprofil des Substrats und der Polymerschicht sollten sich in den Randbereichen, an denen bei beiden Linienprofilen nur die Substratoberfläche vermessen wird, gleichen. Das Profil, in dem die Polymerschicht mit vermessen wird, muss sich in diesem Bereich etwas vom Substrat abheben. Nachfolgende Abbildung 6.7 zeigt, wo diese beiden Profile auf dem Substrat vermessen wurden (links) sowie die gemessenen Linienprofile (rechts).

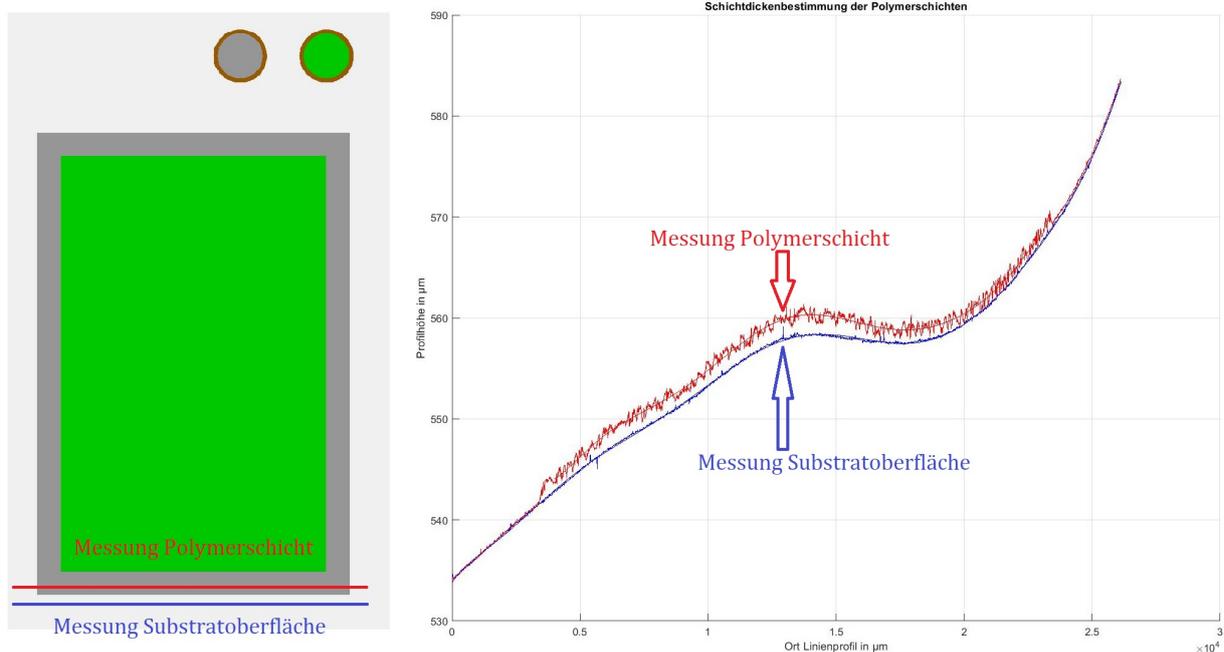


Abbildung 6.7: Ort der Messung der Linienprofile auf dem Substrat (links) und die Messung der Profilhöhen in Abhängigkeit des Messortes beider Profile im Diagramm (rechts)

Anhand der im Diagramm (siehe Abbildung 6.7) dargestellten Messung ist zu erkennen, dass sich die Verläufe, in den Bereichen an denen keine Polymerschicht vorhanden ist (Randbereiche), gleichen. Die blaue Kurve (Substratoberfläche) kann somit als Referenz betrachtet werden. Zudem ist zu sehen, dass sich die rote Kurve im Bereich, in dem das Polymer gedruckt ist, deutlich von der Substratoberfläche abhebt. Weiterhin ist zu beobachten, dass die gedruckte Polymerschicht merklich rauer als die Substratoberfläche ist. Die scheinbar starke Welligkeit des Substrats in diesem Diagramm kommt durch die Wahl der Achsskalierungen zustande. Die Auflösung der y-Achsskalierung (Profilhöhe) ist um mehrere Größenordnungen feiner als die der x-Achse (Breite der Polymerschicht auf Substrat). Aufgrund dieser unterschiedlichen Skalierungen kann die Differenz der y-Achse (Profilhöhen) der roten und blauen Polynomkurven an einem bestimmten Ort auf dem Linienprofil als Schichtdicke betrachtet werden. Wäre die Welligkeit des Substrats deutlich größer, muss die erste Ableitung (Steigung) des Regressionspolynoms der Messung der Substratoberfläche gebildet werden, die Orthogonale an einem Ort bestimmt und der Schnittpunkt mit dem Regressionspolynom der Polymerschicht errechnet werden. Die Strecke zwischen dem Ort, an dem die Orthogonale gebildet wurde und dem Schnittpunkt dieser Orthogonalen mit dem Regressionspolynom der Polymerschicht entspricht bei unebeneren Substratoberflächen der Schichtdicke.

Im Diagramm (siehe Abbildung 6.7) sind neben den gemessenen Werten auch die bereits erwähnten Polynomkurven enthalten, welche aus einer polynomialen Regression mit der Ordnung zehn im Programm MATrix LABoratory (MATLAB) mit der Funktion Polyfit berechnet wurden. Die beiden Diagramme in Abbildung 6.8 zeigen denselben Profilverlauf wie obiges Diagramm (siehe Abbildung 6.7). Hierbei wird allerdings näher an zwei markante Stellen gezoomt, an welchen die Schichtdicken besonders klein (linkes Diagramm) und groß (rechtes Diagramm) sind, um Schichtdickenwerte aus dem Diagramm ablesen zu können.

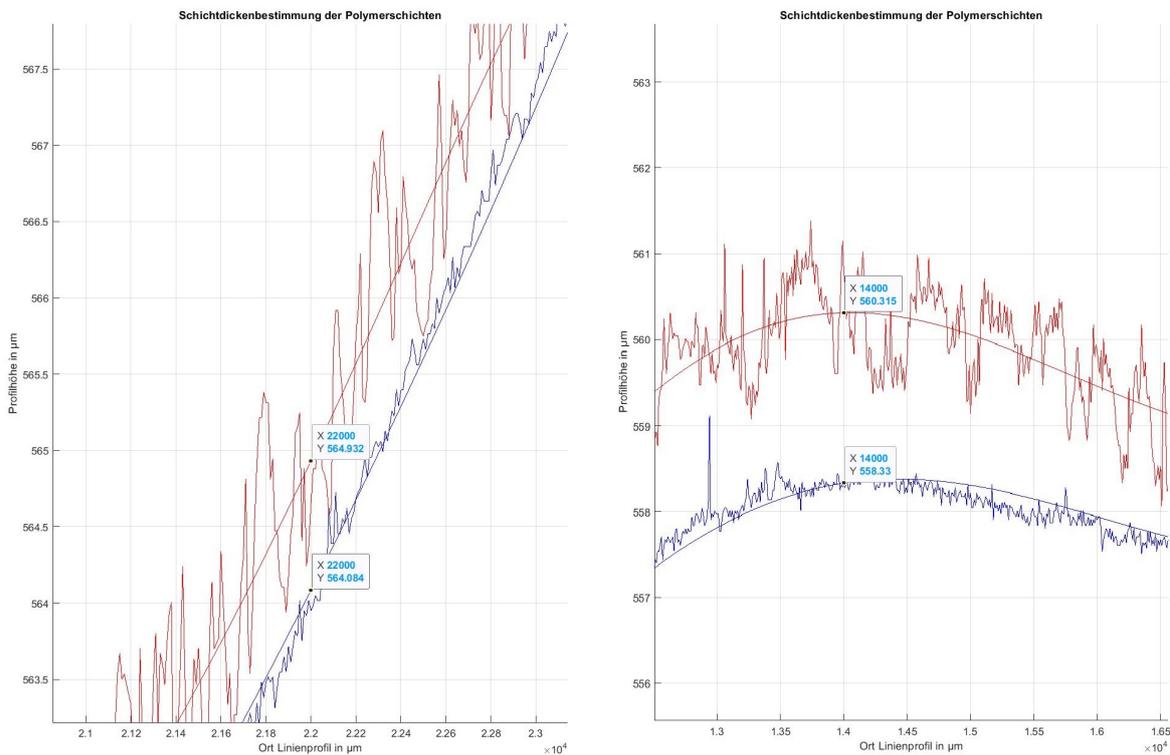


Abbildung 6.8: Vergleich zweier Stellen mit besonders niedriger und hoher Schichtdicke

Das linke Diagramm in Abbildung 6.8 (kleine Schichtdicke) ist aus dem rechten Bereich ($22000 \mu\text{m}$, vgl. Abbildung 6.7) des gesamten Schichtdickenverlaufs, während das rechte Diagramm (große Schichtdicke) etwa aus der Mitte des Profilverlaufs stammt. Die kleine Schichtdickendifferenz beträgt $0,85 \mu\text{m}$, während die große Differenz $2,00 \mu\text{m}$ beträgt. Bei der Erstellung der Hysteresekurven wird ein Wert von $1,50 \mu\text{m}$ bei zwei gedruckten Polymerschichten mit den für den Dielektrikumsdruck genutzten Sieben verwendet. Eine einheitliche Schichtdicke für eine Dielektrikums- beziehungsweise Polymerfläche ist aufgrund der Rauigkeit der gedruckten Schicht, der Welligkeit des Substrats und der begrenzten Auflösung des

optischen Messsystems nicht bestimmbar. Da dieser Wert nur für die Berechnung des elektrischen Feldes und nicht für die elektrische Polarisation benötigt wird, reicht die Abschätzung der Schichtdicke, wie sie hier durchgeführt wurde, aus.

Bei veränderten Siebparametern müssen die Schichtdicken erneut bestimmt werden. Der Parameter, welcher bei den Sieben Aufschluss über die Schichtdicke gibt, ist das theoretische Farbvolumen.

Nachfolgende Abbildung 6.9 zeigt ein Oberflächenprofil der getrockneten beiden Polymer-schichten des ferroelektrischen Polymers P(VDF-TrFE-CTFE) am Übergang von der sehr glatten ITO Oberfläche zur Polymerschicht. Ab etwa $4500 \mu\text{m}$ bis $9000 \mu\text{m}$ auf der x-Achse ist über der P(VDF-TrFE-CTFE)-Schicht die PEDOT-Schicht. Diese ist mit dem vorhandenen optischen Messsystem nicht messbar.

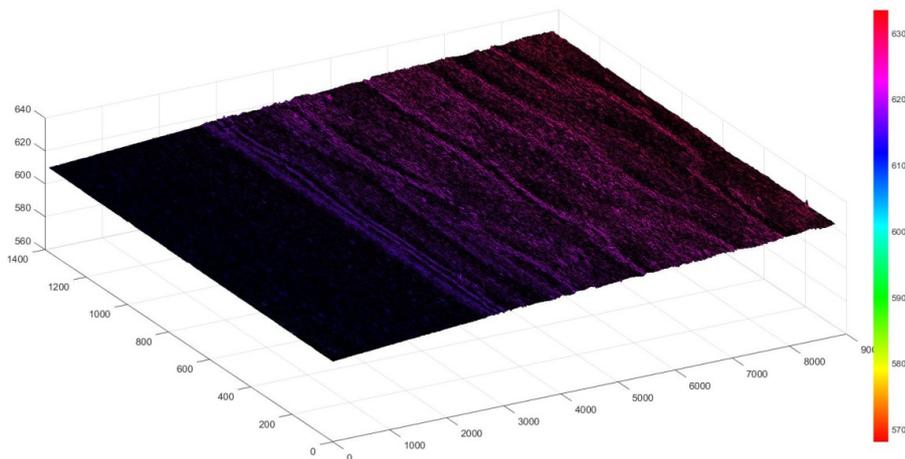


Abbildung 6.9: Oberflächendarstellung des Übergangs von der glatten ITO-Oberfläche zur rauerer P(VDF-TrFE-CTFE) und PEDOT Oberfläche

Wie auch schon am Linienprofil in Abbildung 6.7 sichtbar, ist auch in dieser dreidimensionalen Ansicht (siehe Abbildung 6.9) eine deutliche Schichtdickenerhöhung durch die Polymerschichten zu erkennen. Zudem ist eine ausgeprägte Rillenstruktur zu sehen. Aus dieser Darstellung kann gefolgert werden, dass die raue Linienprofilstruktur durch eine tatsächlich raue Oberflächenstruktur und nicht durch das Rauschen des optischen Sensors entsteht, welcher die Oberfläche des durchsichtigen Polymers nur bedingt messen könnte. Diese raue Oberfläche setzt sich über vielen Linienprofile in y-Richtung fort. Da der optische Sensor

nur punktuell misst und nicht gleich ein ganzes Linienprofil aufnimmt, kann ausgeschlossen werden, dass diese Rillenstruktur immer an derselben Stelle durch Unregelmäßigkeiten des Sensors entsteht. Eine Regelmäßigkeit dieser Rillen, beispielsweise bedingt durch die Siebstruktur, konnte nicht festgestellt werden. Zu sehen ist allerdings, dass diese Rillen parallel zur Druckrichtung verlaufen. Möglich ist, dass diese sehr dünnen Schichtunterschiede, die in dieser Abbildung als Rillenstruktur sichtbar sind, durch eine unebene Rakelkante in das Druckbild eingeprägt werden. Diese Unebenheiten sind aufgrund der für den Siebdruck sehr dünnen Schichtdicken und der endlichen Genauigkeit dieser Druckmethode erwartbar.

6.3 Elektrische Auswertung

In diesem Kapitel wird die elektrische Auswertung der gedruckten Schichten beschrieben. Der Fokus der ersten Testserie liegt zwar auf der Gewinnung erster Erkenntnisse des Druckprozesses und der Abschätzung der Dicken der gedruckten Schichten, dennoch wird auch eine elektrische Auswertung durchgeführt. Hierfür müssen die beiden Elektroden noch kontaktiert werden. Dies geschieht mit leitfähigem Kleber und Kupferlitze. Zudem wurde eine Kontaktierung mit einer Kupferklebefolie und aufgelöteter Litze realisiert. Abbildung 6.10 zeigt die beiden Kontaktierungsarten.



Abbildung 6.10: Kontaktierung mit leitfähigem Klebstoff und eingeklebter Litze (links) sowie Kontaktierung mit Kupferklebefolie und aufgelöteter Litze (rechts)

6.3.1 Heilungsvorgang

Als „Heilung“ wird der Vorgang bezeichnet, der vor der Nutzung der Kondensatoren durchgeführt werden muss, um die zunächst niedrigen ohmschen Parallelwiderstände zu erhöhen. Dies geschieht durch das Anlegen einer elektrischen Spannung, welche dafür sorgt, dass leitfähige Kanäle im Dielektrikum durch einen elektrischen Stromfluss „geheilt“ werden. Idealerweise ist nach dem Heilungsvorgang der ohmsche Parallelwiderstand des Kondensatorsystems möglichst hochohmig, sodass die Verluste gering gehalten werden können. Der Einfluss eines solchen Parallelwiderstandes auf den Kondensator wurde im Kapitel 2.1.4 bereits erläutert.

Der Heilungsvorgang wird zunächst so durchgeführt, dass eine Gleichspannungsquelle an die Kupferlitzen angeschlossen, die Spannung langsam erhöht und der Stromfluss gemessen wird. Hierbei ist zu beobachten, dass bei zunehmender Spannung der Stromfluss bis zu einem gewissen Spannungswert zunimmt. Wird dieser Wert überschritten, verringert sich der Stromfluss deutlich. Der Spannungswert, ab dem der elektrische Stromfluss schnell abnimmt, ist von Kondensator zu Kondensator unterschiedlich. Bei den meisten Flächen liegt diese Spannung zwischen 5 V und 30 V . Nachfolgendes Diagramm (siehe oberes Diagramm in Abbildung 6.11) zeigt die Stromflüsse bei verschiedenen Spannungen sowie die aus diesen beiden Werten berechneten Widerstandswerte in Abhängigkeit der angelegten Spannung. Bei der Messung wird folgendermaßen vorgegangen. Zunächst wird der jeweilige Spannungsschritt am Labornetzteil eingestellt. Danach wird gewartet bis das Multimeter einen konstanten Stromfluss anzeigt, welcher aufgenommen wird.

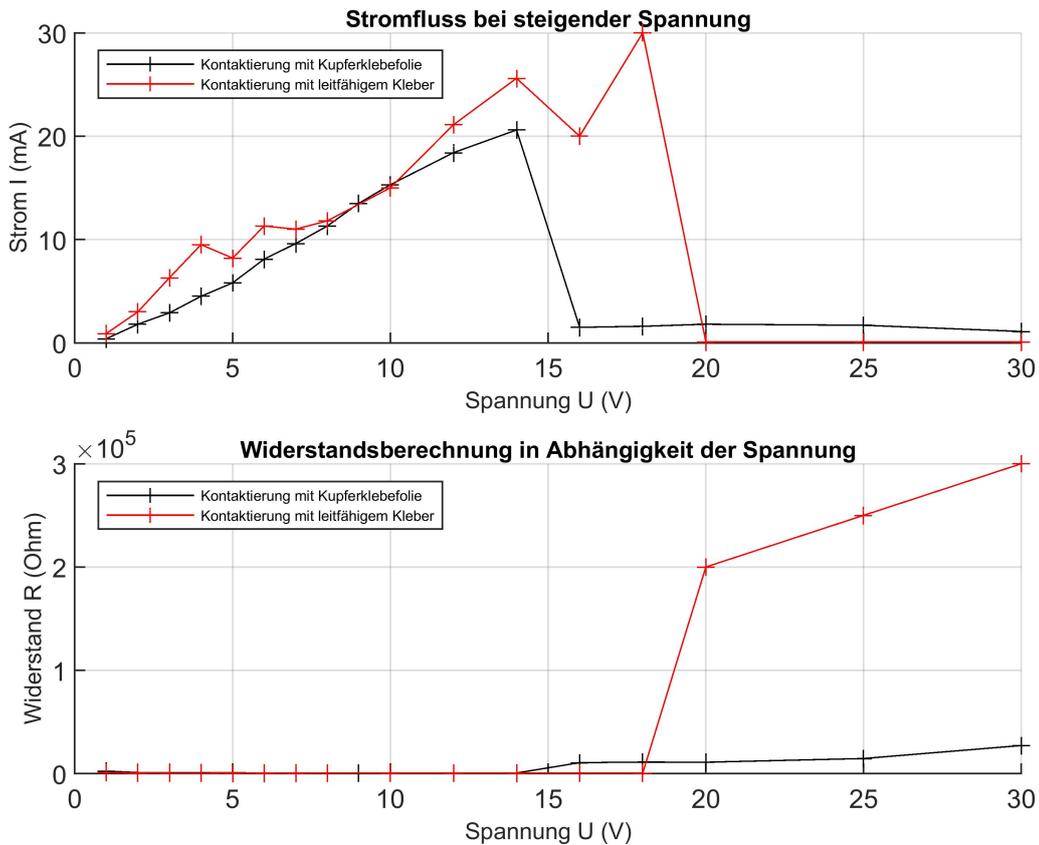


Abbildung 6.11: Stromflüsse während des Heilungsvorgangs (oben) eines Kondensators mit Kupferklebefolienkontaktierung sowie berechnete Widerstandswerte in Abhängigkeit der angelegten Spannung (unten), Stromwerte bei Spannungsstufen 1-10V (1V Schritte), 10-20V (2V Schritte), 20-30 (5V Schritte)

Bei dem mit Kupferklebefolie kontaktiertem Kondensator ist zu sehen, dass die Schwellspannung, ab der der Stromfluss abfällt, bei 14 V liegt. Der Widerstandswert ist nach erstmaliger Überschreitung der Schwellspannung höher als vor dem Erreichen dieser Spannung. Vor der erstmaligen Überschreitung der Schwellspannung beträgt der Widerstand etwa 600 Ω, während er sich nach der Überschreitung dieser Spannung auf einen Wert von etwa 10 kΩ bis 30 kΩ einstellt. Bei dem Diagramm des Heilungsvorgangs der mit leitfähigem Kleber kontaktierten Flächen ist zu sehen, dass die Schwellspannung bei 18 V liegt. Zudem ist der Widerstand nach erstmaliger Überschreitung der Schwellspannung mit 300 kΩ deutlich höher als bei dem Kondensator mit Kupferfolienkontaktierung (siehe unteres Diagramm in Abbildung 6.11).

Erst nach Anlegen einer höheren Spannung (Wechselspannung mit 100 V Amplitude), welche für die Messung der PE-Hysteresekurven verwendet wurde, konnten bei den mit Kupferfolie

kontaktierten Kondensatoren höherohmige Widerstände gemessen werden. Hierbei war auffällig, dass das Agilent LCR-Meter, bei Messfrequenz 1 kHz und Messspannung 1000 mV , Impedanzen im Megaohm-Bereich und Kapazitäten im Bereich von 100 bis 600 pF anzeigte. Bei den mit leitfähigem Klebstoff kontaktierten Flächen sind die Impedanzen deutlich geringer (im Bereich von $5\text{ k}\Omega$ bis $20\text{ k}\Omega$), die Kapazitäten jedoch höher (siehe Tabelle 6.3).

Bei einer Berechnung der relativen Dielektrizitätszahl (aus der aktiven Fläche des Kondensators und der gemessenen Kapazität) ergeben sich für kupferfolienkontaktierte Kondensatoren Werte um etwa $0,1$. Da die relative Permittivität von Dielektrika immer größer 1 sein muss, deutet dieser Wert auf eine unzureichende Kontaktierung hin. Laut Datenblatt liegt die relative Permittivität dieses Materials bei Werten zwischen 30 und 60 .

Bei den Kondensatoren, die mit leitfähigem Klebstoff kontaktiert wurden, sind Kapazitätswerte im Nanofarad Bereich messbar. Die Tabelle 6.3 zeigt die gemessenen Kapazitätswerte verschiedener Kondensatoren auf unterschiedlichen Substraten bei den Messfrequenzen 100 Hz , 1 kHz und 10 kHz . Diese Werte wurden erst nach Anlegen einer Wechselspannung von 100 V gemessen.

Kondensator (Substrat/Fläche)	Kontaktierte Fläche [cm^2]	C [nF] (100Hz, 1V)	C [nF] (1kHz, 1V)	C [nF] (10kHz, 1V)
S4, links oben	1,0	52,1	5,7	2,1
S4, rechts oben	3,0	2,1	1,7	1,2
S5, links oben	0,8	59,0	21,6	0,9
S5, links unten	0,8	6,4	2,1	1,5
S5, rechts unten	0,8	8,1	1,7	1,1
S6, links unten	1,0	52,6	4,5	1,2
S6, rechts unten	1,0	42,6	10,4	5,3

Tabelle 6.3: Kapazitäten der geheilten Kondensatoren nach Anlegen einer Wechselspannung von 100 V Amplitude bei verschiedenen Messfrequenzen

An den gemessenen Kapazitäten ist zu sehen, dass sich diese (bei gleichen Frequenzen) deutlich voneinander unterscheiden. Zudem ist erkennbar, dass sich die Kapazität mit zunehmender Messfrequenz verringert. Weiterhin ist zu sehen, dass die kontaktierte Fläche keinen Einfluss auf die Kapazität hat. Für die nachfolgende Berechnung (siehe Berechnung

6.1) der relativen Permittivitäten werden die Kapazitätswerte verwendet, die bei 100 Hz Messfrequenz aufgenommen wurden. Diese Berechnung zeigt die relativen Permittivitäten des Kondensators mit der größten Kapazität (S5, links oben) und des Kondensators mit der geringsten Kapazität (S4, rechts oben).

Geg : $A = 17\text{ mm} \cdot 27\text{ mm} = 469 \cdot 10^{-6}\text{ m}^2$; $d = 1,5 \cdot 10^{-6}\text{ m}$

$$\varepsilon_r = \frac{C \cdot d}{\varepsilon_0 \cdot A} \quad (6.1)$$

S5, links oben: $\varepsilon_r = 21,8$

S4, rechts oben: $\varepsilon_r = 0,8$

Der ε_r Wert des Kondensators „links oben“ auf Substrat 5 kommt mit einer Dielektrizitätszahl von 21,8 nahezu an den angegebenen Wertebereich von 30 bis 60 heran. Der kleinste berechnete Wert für die relative Permittivität beträgt 0,8. Dielektrika können im Regelfall nur Werte über eins annehmen. Es ist davon auszugehen, dass die einfache Kontaktierung mit dem leitfähigen Klebstoff Einfluss auf die sehr empfindlichen gedruckten Schichten hat. Falls die Kontaktierung beim realen Kondensator nicht vollflächig erfolgt, als Berechnungsgrundlage für die Fläche A in der Berechnung 6.1 aber die Gesamtfläche verwendet wird, ergeben sich kleine Werte für ε_r , die aufgrund der falsch angenommen Fläche kleiner als eins sein können. Die obigen Messwerte der Kapazitäten und die daraus berechneten Werte für die relativen Permittivitäten der ersten Testserie sind aufgrund der einfachen Kontaktierung nur als erste Anhaltspunkte zu sehen.

6.3.2 PE-Hysteresekurven

Die Messung der Hysteresekurven erfolgt, indem der untersuchte Kondensator zunächst mit Wechselspannung angesteuert wird. Dies geschieht mit einem Funktionsgenerator (Agilent 33210A) und einem nachgeschalteten Spannungsverstärker (WMA-300), welcher die Spannung des vom Funktionsgenerator ausgehenden Signals um Faktor 50 verstärkt. Die Messung der anliegenden Spannung und des durch den Kondensator fließenden Stroms wird mit dem Agilent U2355A USB-Datenlogger gemessen. Die hohe Spannung (bis zu 150V Amplitude) wird mit einem Spannungsteiler auf eine für diesen Datenlogger verträgliche Spannung her-

untergeteilt. Der Stromfluss wird mittels eines Shunt-Widerstands gemessen. Abbildung 6.12 zeigt diese Messschaltung.

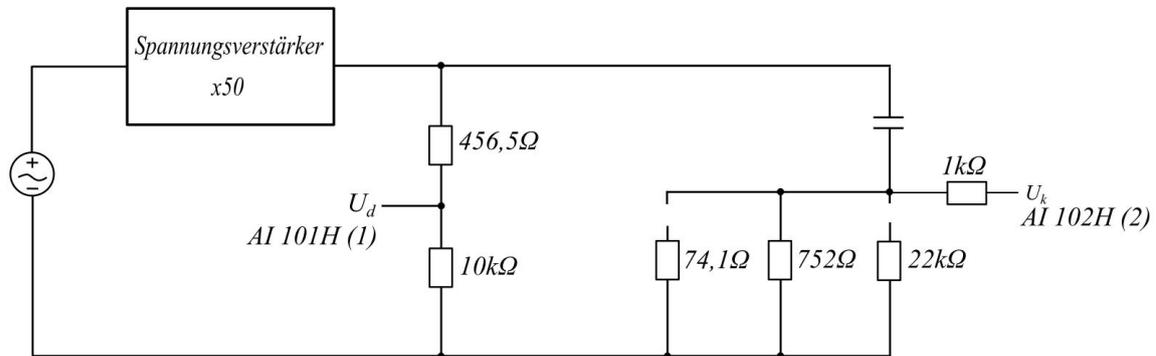


Abbildung 6.12: Messschaltung mit Messung der anliegenden Spannung am Signal U_d und Messung des Spannungsabfalls am Shunt-Widerstand am Signal U_k

Der Shunt-Widerstand der Messschaltung in Abbildung 6.12 kann mittels eines Jumpers auf drei verschiedene Werte ($74,1\ \Omega$, $752\ \Omega$, $22\ k\Omega$) eingestellt werden. Am Spannungssignal U_d wird die anliegende Spannung und am Spannungssignal U_k der Spannungsabfall des Shunt-Widerstands gemessen. Aus diesem Spannungsabfall kann der Stromfluss durch den Kondensator berechnet werden. Diese und weitere Berechnungen, die notwendig sind um die PE-Hysteresekurve der untersuchten Kondensatoren zu bestimmen, werden mit einem MATLAB Skript, welches im Anhang D beigefügt ist, durchgeführt.

Nachfolgende PE-Hysteresekurve (siehe Abbildung 6.13) stammt aus der Messung des Substrats 4 des linken, oberen Kondensators. Die Kapazität beträgt $52,1\ nF$ (bei $100\ Hz$ Messfrequenz), was einem ϵ_r von etwa 20 entspricht. Um den parasitären ohmschen Stromfluss des gemessenen Gesamtstromflusses zu unterdrücken, muss ein geeigneter Widerstandswert gefunden werden, aus dem mit der angelegten Spannung der ohmsche Stromfluss berechnet und vom Gesamtstromfluss subtrahiert wird. Dies geschieht im angefügten MATLAB Skript (siehe Anhang D) in Zeile 246. Somit erscheinen in der Hysteresekurve nur noch die kapazitiven und ferroelektrischen Anteile der Polarisation (siehe schwarze PE-Kurve in Abbildung 6.13). Anhand der schwarzen Hysteresekurve ist zu sehen, dass es sich bei dem untersuchten Material um ein Ferroelektrikum handelt, da eine remanente Polarisation vorhanden ist, die etwa bei $5\ \frac{mC}{m^2}$ liegt. Der bei diesem Kondensator verwendete Kompensationswiderstand beträgt $1,5\ M\Omega$.

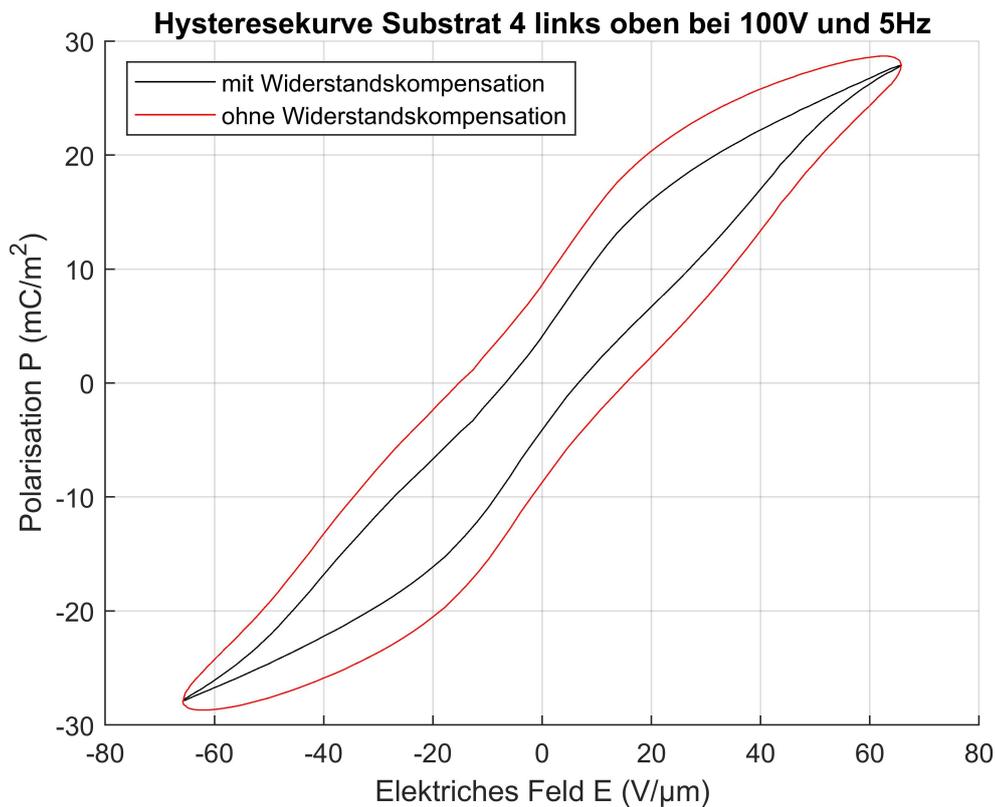


Abbildung 6.13: Mit Matlab Skript berechnete Hysteresekurve des Substrats 4 links oben bei Ansteuerung mit 100V und 5Hz mit und ohne Widerstandskompensation

Bei einem Vergleich dieser Hysteresekurve (siehe schwarze Hysteresekurve in Abbildung 6.13) mit der vom Hersteller angegebenen Hysteresekurve aus Abbildung 2.7, ist die Ähnlichkeit der beiden Verläufe zu erkennen. Zu sehen ist allerdings, dass die maximale Polarisation nur etwa halb so groß ist. Der Kondensator aus der Kurve des Herstellers ist jedoch weiter in die Sättigung hinein angesteuert, denn das elektrische Feld ist mit $150 \frac{V}{\mu m}$ doppelt so hoch, als bei den hier untersuchten Hysteresekurven.

Die für die berechnete Hysteresekurve zugrundeliegenden Spannungsmessungen von U_d und U_k sind in dem nachfolgendem Diagramm (siehe Abbildung 6.14) zu sehen.

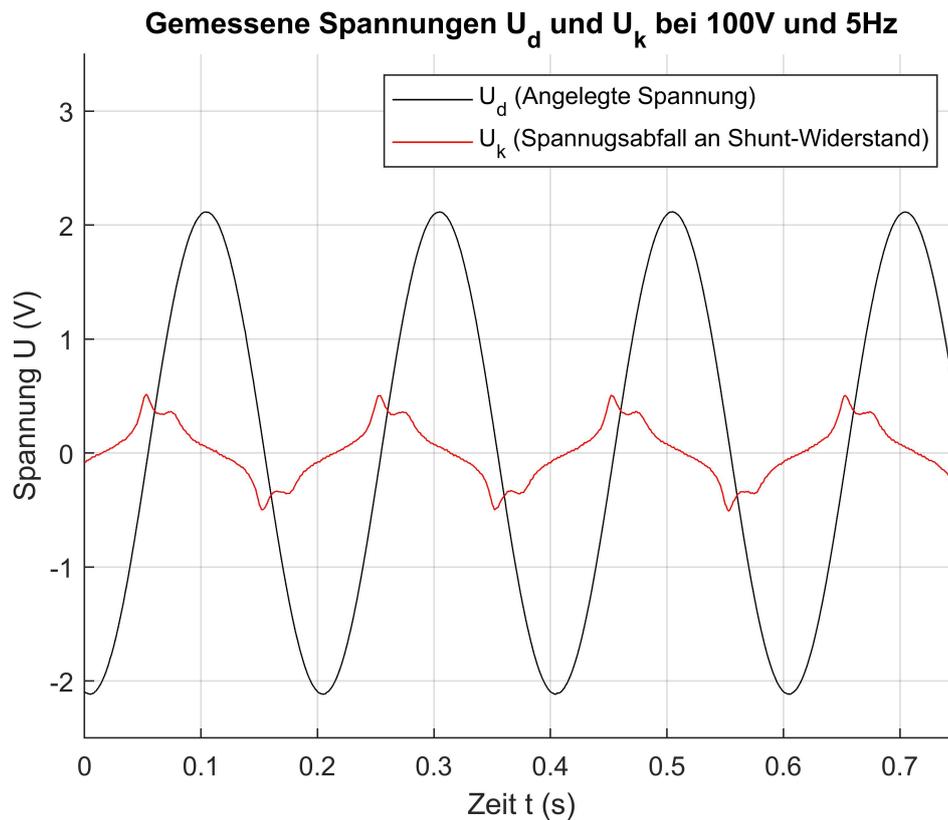


Abbildung 6.14: Zugrundeliegende Messung der Spannungen U_d und U_k der PE-Hysteresekurven S4 links oben

Um auf die reale anliegende Spannung zu kommen, muss die gemessene Spannung U_d mit dem Faktor des Spannungsteilers multipliziert werden. Zur Berechnung der Stromstärke ist U_k durch den Shunt-Widerstand zu dividieren. Das nachfolgende Diagramm (siehe Abbildung 6.15) zeigt diese berechneten Spannungs- und Stromwerte bei angelegter Sinusspannung von 5 Hz und 150 V in Abhängigkeit der Zeit.

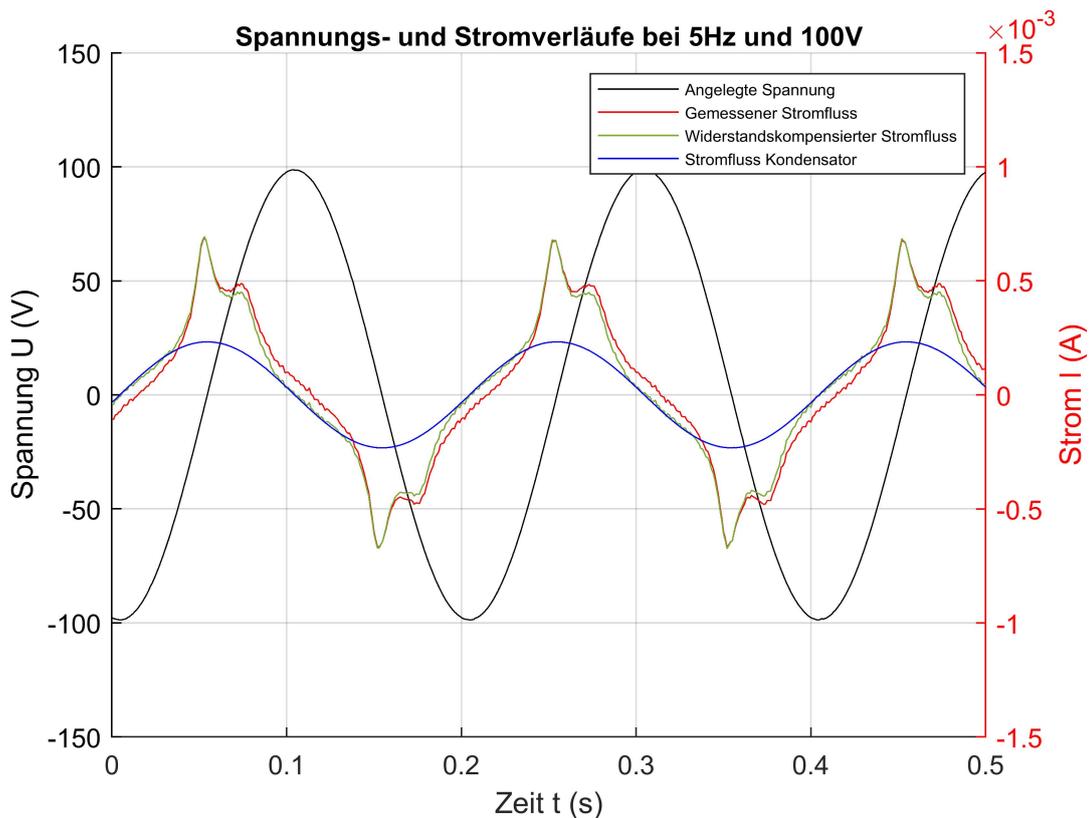


Abbildung 6.15: Berechnete anliegende Spannung und Stromfluss sowie widerstandskompensierter Stromfluss und Stromfluss eines idealen Kondensators zum Vergleich

Neben der angelegten Spannung und des gemessenen Stromflusses sind im Diagramm in Abbildung 6.15 zwei weitere Stromverläufe zu sehen. Die grüne Kurve stellt den widerstandskompensierten Verlauf dar. Aufgrund des hohen Parallelwiderstandes von $1,5\text{ M}\Omega$ unterscheiden sich die Kurven des gemessenen und widerstandskompensierten Stromflusses nur geringfügig. Des Weiteren ist zum Vergleich der Stromfluss eines idealen Kondensators abgebildet (blaue Kurve). Dieser Stromfluss ist genau um 90° zur angelegten Spannung phasenverschoben. Anhand der Kurvenverläufe des widerstandskompensierten Stromflusses und des zum Vergleich dargestellten Stromflusses des idealen Kondensators ist ein Bereich zu erkennen, indem sich die beiden Kurven überschneiden. Dieser liegt im Bereich der maximalen Ansteuerspannung. Bei niedrigen Ansteuerspannungen unterscheiden sich die Stromflüsse der Messung und des idealen Kondensators deutlich. Beim gemessenen Stromfluss ist ein deutlicher Strompeak (bei ca. 0 V Ansteuerspannung) zu sehen. Um etwa 50 V ist eine weitere Abweichung zu erkennen. Eine nähere Untersuchung der Ursache dieses von einem idealen Kondensator unterscheidenden Stromflusses wird erst in der zweiten Testserie durchgeführt, um ausschließen zu können, dass der Stromfluss durch die rudimentäre Kontaktierung mit

dem leitfähigem Kleber entsteht.

Des Weiteren sind die Hysteresekurven des danebenliegenden Kondensators interessant. Die gemessene Kapazität nach Anlegen der Wechselspannung ist sehr klein. Grund dafür ist, dass dieser Kondensator zur Untersuchung der aktorischen Effekte etwa eine viertel Stunde mit Wechselspannung beaufschlagt wurde. Die Hysteresekurve wird bei erstmaligem Anlegen der Wechselspannung und nach Ende der Beobachtung der aktorischen Eigenschaften nach etwa einer viertel Stunde gemessen (siehe Abbildung 6.16).

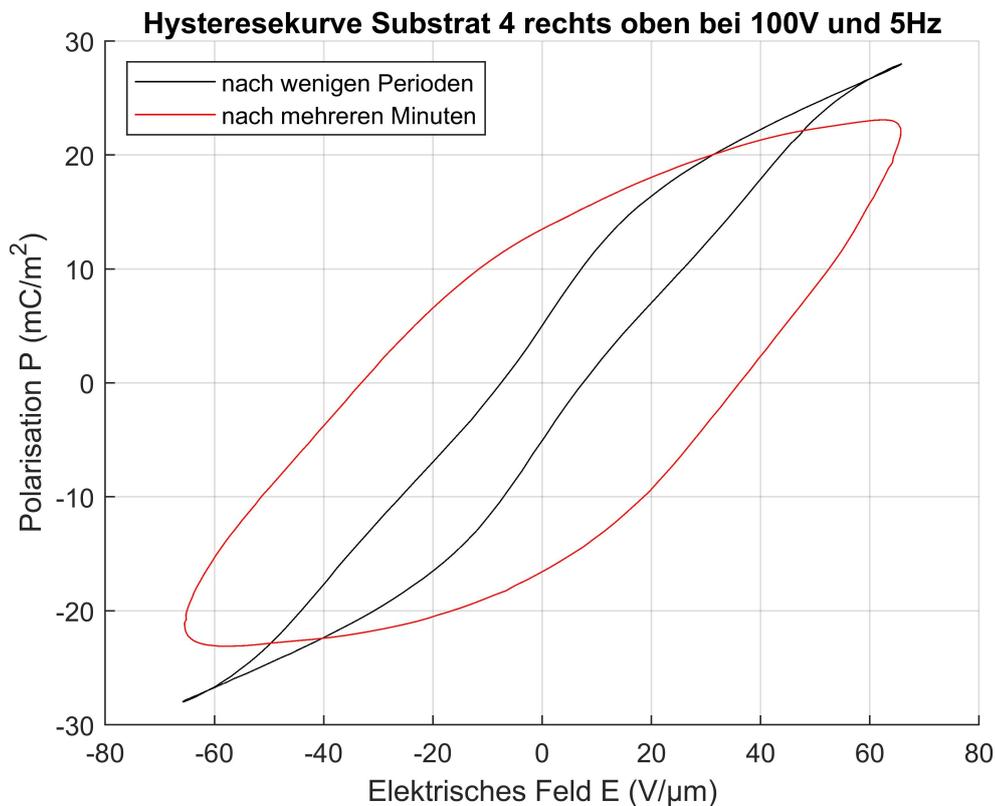


Abbildung 6.16: Hysteresekurven des Kondensators S4 rechts oben mit Widerstandskompensation von $2,4\text{ M}\Omega$

Anhand dieser Hysteresekurven (siehe Abbildung 6.16) ist zu sehen, dass sich die maximale Polarisation nach mehreren Minuten mit angelegter Wechselspannung verringert. Zudem erhöht sich die remanente Polarisation. Die Messung der Kapazitäten wird mit einer Spannung von 1 V durchgeführt. Die Steigung der Hysteresekurve, welche in guter Näherung der Permittivität des Dielektrikums entspricht, ist bei sehr kleinen E -Feldern bei der roten Kurve (nach mehreren Minuten angelegter Spannung) deutlich kleiner als bei der Kurve,

die nur wenige Sekunden mit der hohen Spannung beaufschlagt wurde (schwarze Kurve). Beide Hysteresekurven wurden mit einem Parallelwiderstand von $2,4\text{ M}\Omega$ kompensiert. Ob dieses Verhalten durch die rudimentäre Kontaktierung verursacht wird, wird in der zweiten Testserie untersucht, bei welcher die Kontaktierung der Elektroden über gedruckte Silberzuleitungen erfolgt.

Alle obigen Messungen wurden mit Spannungen von bis zu 100 V durchgeführt. Bei höheren Spannungen treten bei allen Substraten dielektrische Durchschläge auf. Diese sind vor allem unter den Klebestellen zu sehen, da hier die höchste Leitfähigkeit gegeben ist. Abbildung 6.17 zeigt die Brandstellen, welche durch solche dielektrischen Durchschläge entstehen.

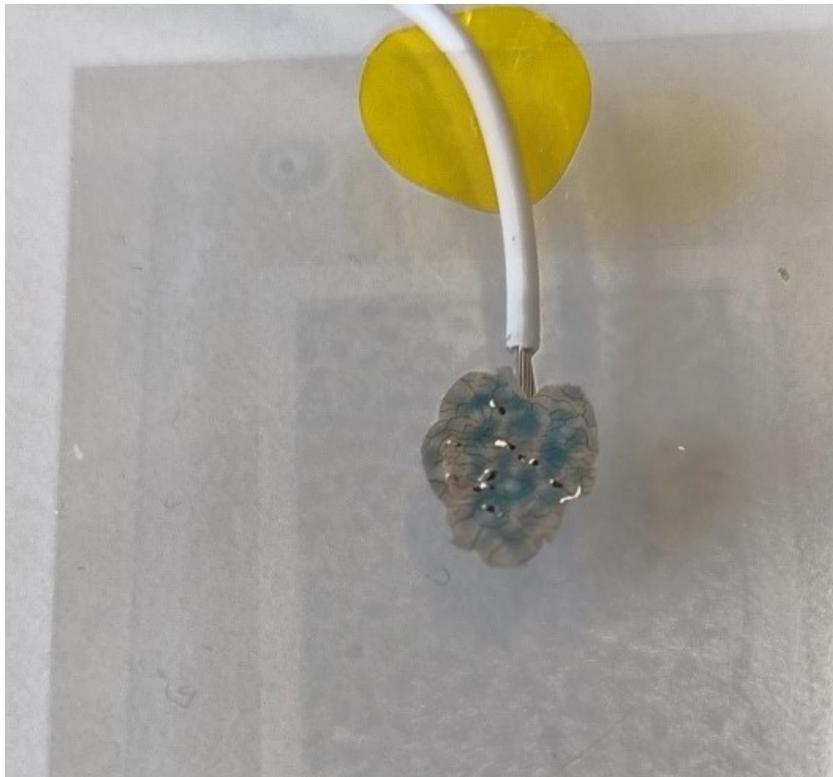


Abbildung 6.17: Dielektrische Durchschläge bei Ansteuerung der Kondensatoren mit einer elektrischen Spannung von über 100 V

Neben den mit leitfähigem Kleber kontaktierten Kondensatoren wurden auch Messungen mit den kupferfolienkontaktierten Kondensatoren durchgeführt. Anhand der sehr geringen gemessenen Kapazitätswerte im Pikofarad-Bereich sind andere PE-Kurven zu erwarten, da die kapazitiven Eigenschaften nur gering ausgeprägt sind.

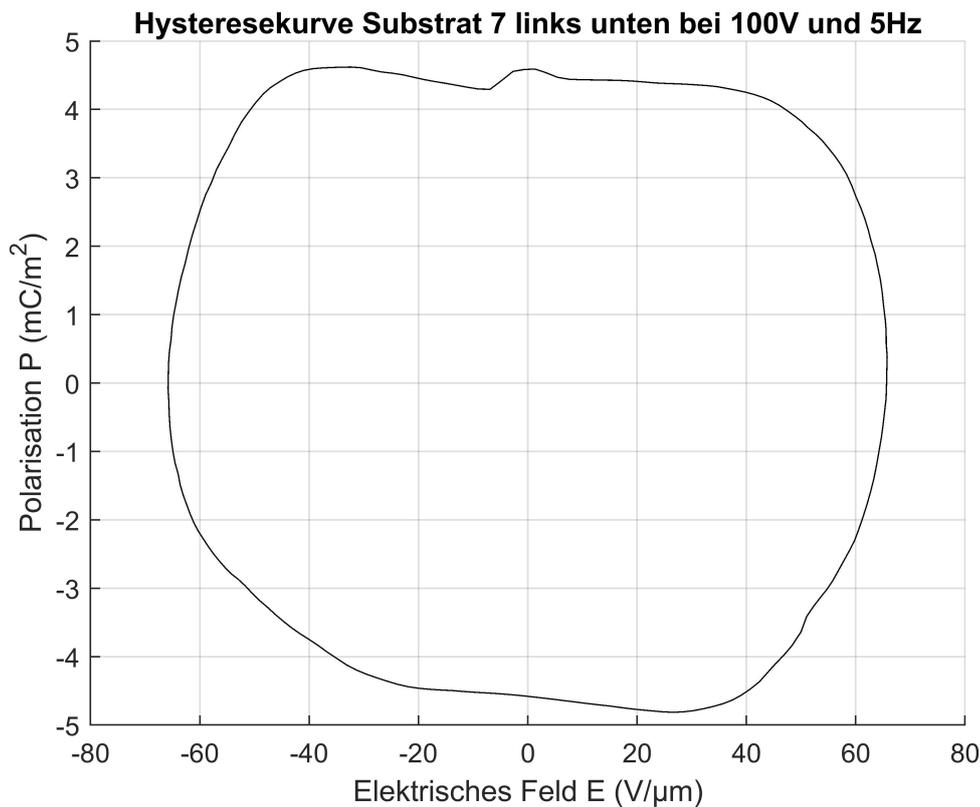


Abbildung 6.18: Hysteresekurve eines kupferfolienkontaktierten Kondensators bei 5 Hz und 100 V

Ein Vergleich der Hysteresekurve in Abbildung 6.18 mit den PE-Hysteresekurven aus Abbildung 2.6 zeigt, dass es sich bei diesem Verlauf um einen ohmschen Widerstand handelt. Dieser Kondensator wirkt somit nur noch wie ein ohmscher Widerstand und nicht mehr wie eine Kapazität oder ein Ferroelektrikum. Anhand der geringen Polarisation (im Vergleich zu obigen Hysteresekurven) ist zu folgern, dass der Widerstand sehr groß ist. Das konnte auch mit dem Agilent LCR-Meter bestätigt werden, welches Parallelwiderstände von über $5\text{ M}\Omega$ anzeigte.

6.3.3 Aktorische Eigenschaften

Die aktorischen Beobachtungen werden mit dem gleichen Aufbau wie die Spannungsmessungen, die Grundlage für die Berechnung der Hysteresekurven sind, durchgeführt. Mit dem Spannungsverstärker sind Spannungen von bis zu 150 V Amplitude möglich. Die aktorischen Eigenschaften werden nur optisch und akustisch erfasst.

Zunächst konnte ein aktorisches Verhalten beobachtet werden, welches nicht durch den elek-

trostriktiven oder inversen piezoelektrischen Effekt entsteht. Dabei handelt es sich um elektrostatische Anziehung durch Wechselwirkung des Substrats mit der Unterlage. Um dies zu beweisen, werden die Substrate auf der Tischoberfläche, auf der leitfähigen ESD-Unterlage und auf einer Kupferoberfläche getestet. Die Substrate werden mit einer unipolaren Puls-Spannung von 50 V bis 150 V und einer Frequenz von 1 kHz angesteuert. Es war zu hören, dass bei besser leitenden Unterlagen ein lauterer Ton entsteht, als bei schlechter leitenden Oberflächen. Das ist ein deutliches Indiz dafür, dass es sich bei dieser Art von Tonerzeugung nicht um den elektrostriktiven und den piezoelektrischen Effekt handelt.

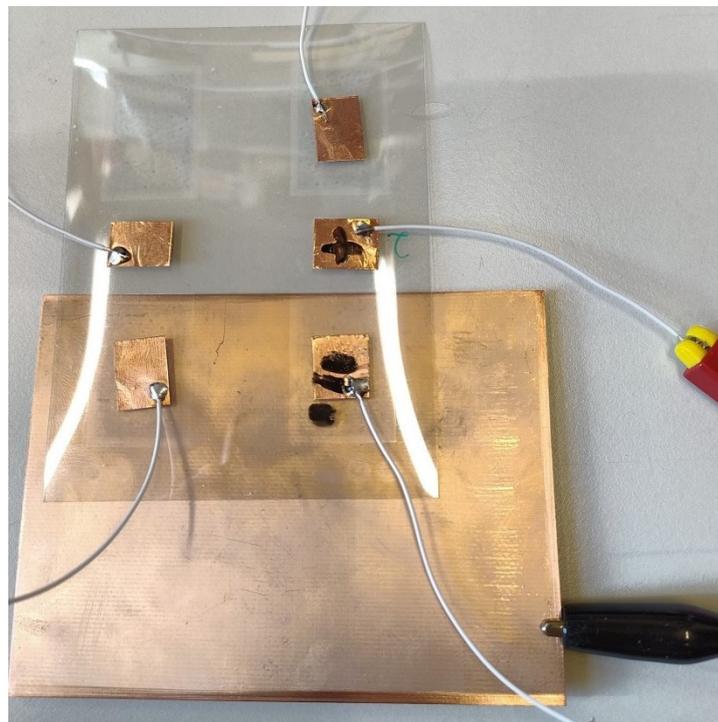


Abbildung 6.19: Versuchsaufbau zur Überprüfung der elektrostatischen Funktionsweise des Aufbaus durch Wechselwirkung mit der Unterlage

Abbildung 6.19 zeigt den Versuchsaufbau zur Überprüfung der elektrostatischen Wechselwirkung mit einer Kupferfläche als Unterlage. Dazu wird die Kupferfläche mit dem GND-Ausgang des Spannungsverstärkers verbunden. Die ITO-Oberfläche des Substrats wird an den positiven Ausgang des Spannungsverstärkers angeschlossen. Bei Ansteuerung mit einer unipolaren, positiven Puls-Spannung ist aufgrund der leitfähigen ITO-Oberfläche und der ebenfalls sehr gut leitenden Kupferunterlage eine größere Lautstärke zu vernehmen. Je nachdem wie groß die überlappende Fläche des Substrats mit der Kupferunterlage ist, ist ein lauter oder leiser Ton zu hören. Wird der positive Ausgang des Spannungsverstärkers an eine

der vier PEDOT-Elektroden angeschlossen, ist die Lautstärke deutlich geringer, da die Fläche einer PEDOT-Elektrode etwa nur ein Zehntel der Fläche der ITO-Oberfläche, welche der gesamten Substratfläche entspricht, abdeckt. Zudem spricht für ein elektrostatisches Verhalten, dass sowohl bei Kontaktierung mit leitfähigem Kleber, als auch mit der Kupferklebefolie (wie in der Abbildung 6.19 zu sehen) ähnliche Lautstärken erzeugbar sind, obwohl die mit Folie kontaktierten Kondensatoren nahezu keine kapazitive Funktionsweise mehr aufweisen.

Um die akustische Funktionsweise durch den elektrostriktiven und inversen piezoelektrischen Effekt zu untersuchen, wird das Substrat in der Luft hängend beobachtet, da hierbei elektrische Wechselwirkungen mit der Unterlage ausgeschlossen werden können. Bei niedrigen Frequenzen um etwa 5 Hz kann bei Amplituden ab 100 V eine leichte Verformung der Substrate optisch beobachtet werden. Bei Frequenzen um etwa 1 kHz und Spannungsamplituden von 150 V sind Töne zu vernehmen, welche deutlich leiser sind, als die durch die elektrostatische Wechselwirkung mit leitfähigen Unterlagen erzeugten Töne. Die vernehmbaren Lautstärken sind bei Ansteuerung mit Rechteckspannung größer als bei Ansteuerung mit Sinusspannung.

6.3.4 Elektrokalorische Eigenschaften

Die Messung der elektrokalorischen Funktionsweise der Kondensatoren wird mit nachfolgendem Versuchsaufbau (siehe Abbildung 6.20) und einem Substrat, welches mit leitfähigem Klebstoff kontaktiert wurde, durchgeführt. Der elektrokalorische Effekt kann nur an den Substraten, die mit leitfähigem Klebstoff kontaktiert wurden, beobachtet werden, da nur diese kapazitive und ferroelektrische Eigenschaften aufweisen.

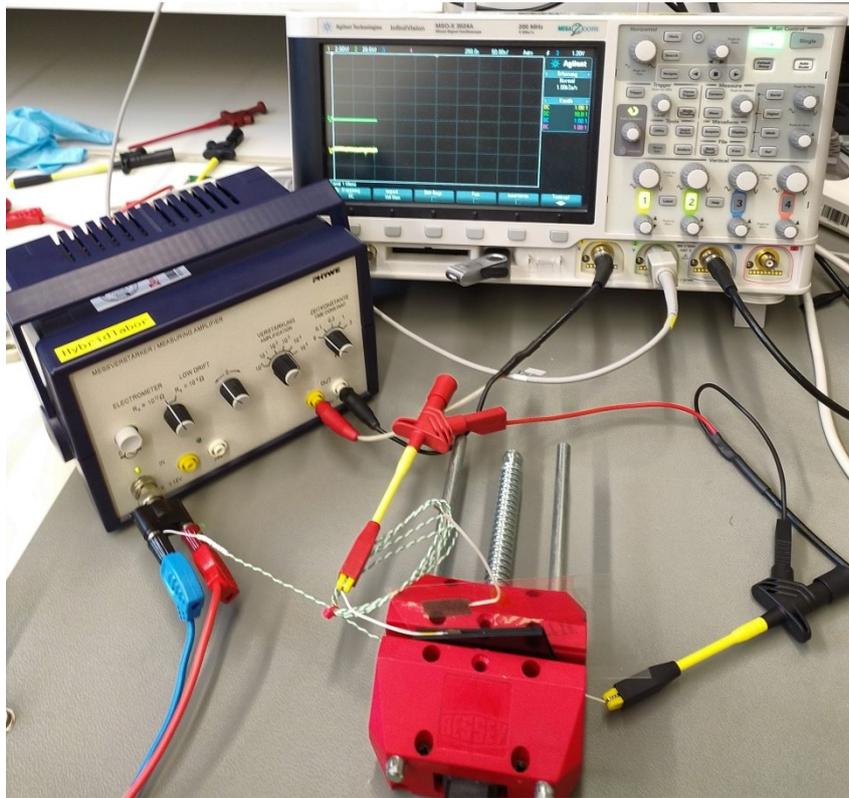


Abbildung 6.20: Versuchsaufbau zur Überprüfung des elektrokalorischen Effekts durch Temperaturmessung der Fläche mit Thermoelement

Die Kondensatoren werden mit einer unipolaren Rechteckspannung mit einer Amplitude von 50 V angesteuert, welche mit dem Oszilloskop gemessen wird, um sie zeitlich mit der Temperaturmessung vergleichen zu können. Die Temperatur wird mit einem Typ-K Thermoelement gemessen, welches im Schraubstock auf die Rückseite des Substrats mittig zum angesteuerten Kondensator eingeklemmt wird (siehe Abbildung 6.20). Diese Einklemmung verhindert eine Verfälschung der Temperaturmessung durch äußere Einflüsse. Um die erzeugte Spannung des Thermoelements am Oszilloskop anzeigen zu können, werden die Anschlüsse an den Eingang eines Elektrometerverstärkers angeschlossen, bei welchem eine Verstärkung von 10^4 eingestellt wird. Zunächst ist die absolute Veränderung der Temperatur nicht relevant. Mit diesem ersten Versuch soll überprüft werden, ob bei langer Ansteuerung mit einer Spannung von 50 V die Temperatur wieder auf Raumtemperatur abfällt, um dann beim Abschalten der Spannung einen negativen Temperatursprung messen zu können (vgl. Abbildung 4.3). Nachfolgende Oszillogramme (siehe Abbildung 6.21) zeigen die angelegten Spannungen am Kondensator (grün) sowie die gemessenen Spannungen am Thermoelement (gelb).

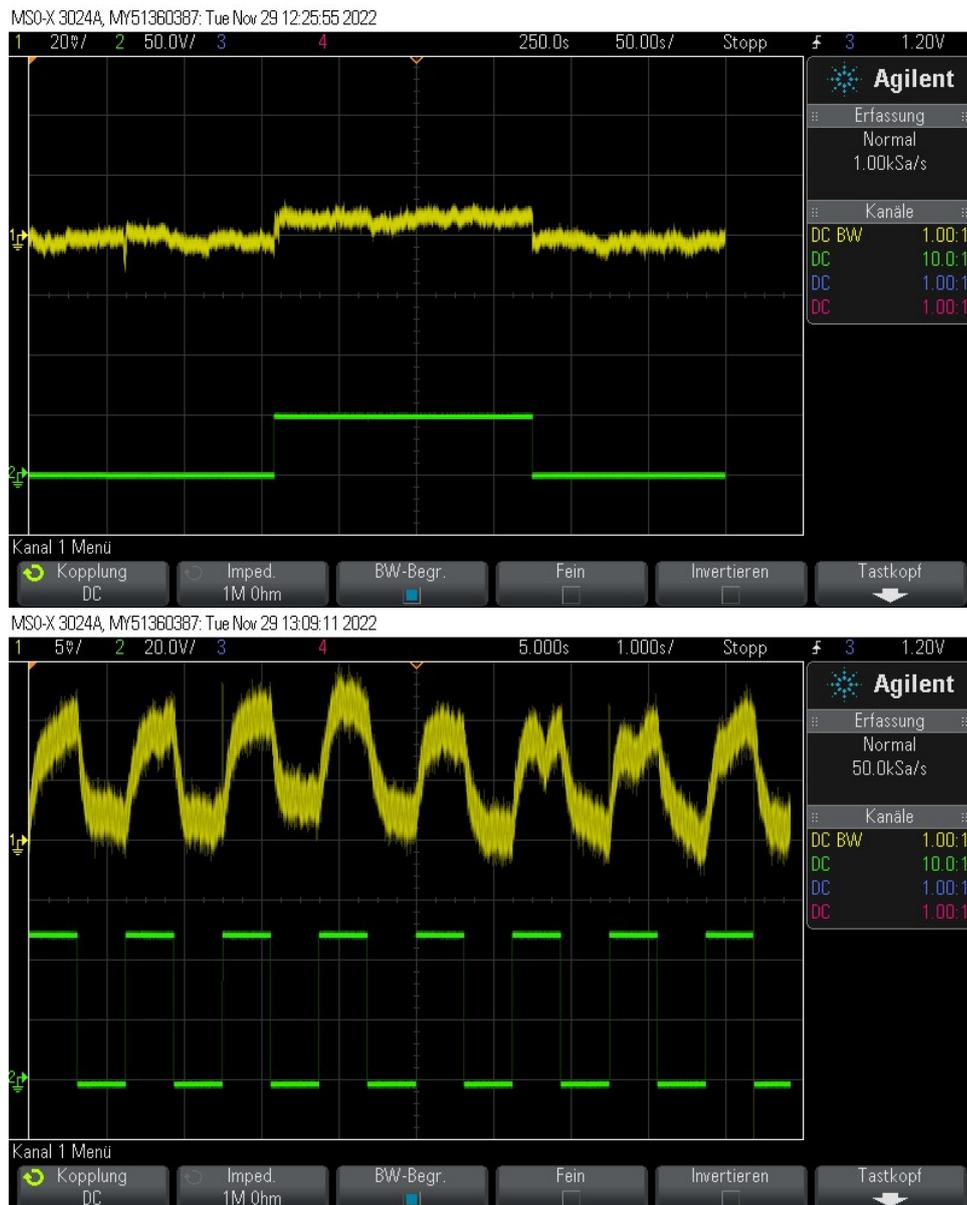


Abbildung 6.21: Oszillogramme der elektrokalorischen Messung bei Ansteuerung mit 50 V und niedriger Frequenz sowie hoher Frequenz

Anhand des oberen Oszillogramms in Abbildung 6.21 (niedrige Ansteuerfrequenz) ist zu sehen, dass die Temperatur beim Anlegen der Spannung ansteigt, aber selbst bei On-Zeiten von drei Minuten nicht wieder auf Raumtemperatur absinkt. Erst beim Abschalten der Spannung sinkt die Temperatur wieder auf das Raumtemperatur-Niveau, welches im Oszillogramm durch das Ground (GND)-Symbol angezeigt wird. Bei Ansteuerung mit höherer Frequenz (unteres Oszillogramm in Abbildung 6.21) ist der zeitliche Verlauf beim Schalten

der Spannung zu erkennen. Hierbei ist eine zeitliche Verzögerung zu sehen. Beim elektrokalendarischen Effekt ist allerdings von schnelleren Temperaturänderungen auszugehen als sie in diesem Diagramm zu sehen sind. Dieses zeitliche Verhalten kann auch aufgrund der Trägheit der Temperaturmessung entstehen. Diese kann durch die Wärmekapazität des Fühlers sowie die Position des Temperaturfühlers, welche auf der Rückseite der bedruckten Fläche liegt, beeinflusst werden. Somit liegt die PET-Folie zwischen dem elektrokalendarischen Material und dem Thermoelement, was durch die Wärmekapazität eine zeitliche Verzögerung erzeugt.

Aus den Messungen kann gefolgert werden, dass es sich bei den Temperatursprüngen nicht um elektrokalendarische Temperaturänderungen handelt. Eine zweite Möglichkeit der Temperaturänderung sind ohmsche Verluste. Dadurch, dass der ohmsche Stromfluss, anders als der kapazitive oder ferroelektrische Stromfluss, bei Ansteuerung mit einer konstanten Spannung über längere Zeit immer vorhanden ist, spricht die Messung bei niedriger Frequenz für ohmsche Verluste. Das nachfolgende Diagramm (siehe Abbildung 6.22) zeigt den ohmschen Stromfluss bei Ansteuerung mit 75 V Amplitude.

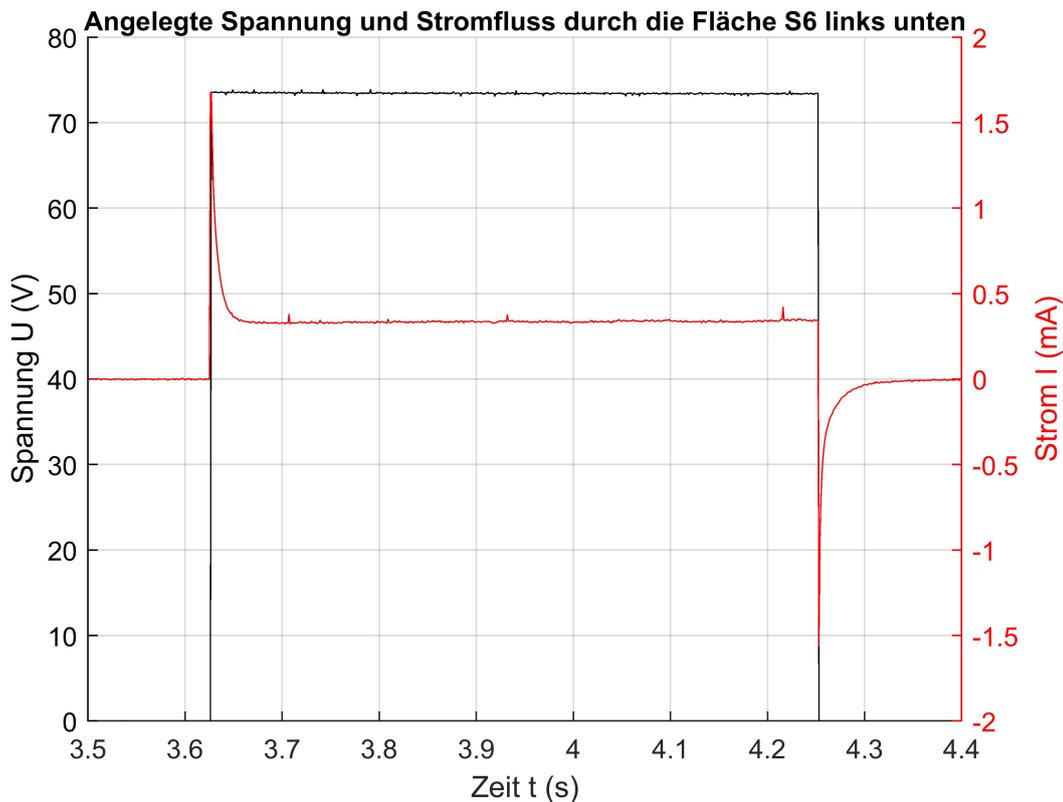


Abbildung 6.22: Bestimmung des ohmschen Stromflusses des elektrokalendarisch untersuchten Kondensators durch Ansteuerung mit 75 V Gleichspannung

Nachdem kein kapazitiver Stromfluss mehr vorhanden ist (etwa 20 ms nach Anlegen der 75 V), bleibt nur noch ein Konstantstrom, der dem ohmschen Stromfluss entspricht. Dieser beträgt etwa $350\text{ }\mu\text{A}$. Aufgrund der hohen angelegten Spannung entsteht durch diesen Stromfluss eine Verlustleistung von etwa 25 mW . Diese hohe Verlustleistung spricht für rein ohmsche Temperatursprünge.

7 Zweite Testserie

Im Gegensatz zur ersten Testserie werden in der zweiten Testserie verschiedene Veränderungen vorgenommen, welche aufgrund gewonnener Erkenntnisse getätigt werden. Hierzu zählt, dass die Zuleitungen gedruckt werden, da die Kontaktierung mit dem leitfähigen Kleber und vor allem mit der Kupferfolie zu Problemen führten. Zudem wird, zusätzlich zu PEDOT, das leitfähigere NanoSilber als Elektrodenmaterial verwendet. Eine weitere Änderung wird beim Rakelmaterial vorgenommen. Diese und weitere Veränderungen werden in den jeweiligen Unterkapiteln näher erläutert.

7.1 Vorbereitung

Zur Vorbereitung dieser Testserie sind dieselben Schritte notwendig, die in der ersten Testserie bereits erläutert wurden. In dieser Testserie werden allerdings andere Substratmaterialien sowie auch ein anderes Layout verwendet.

7.1.1 Substratmaterial

Als Substratmaterial wird eine Melinex PET-Folie (ST504) der Firma DuPont mit einer Dicke von $125\ \mu\text{m}$ verwendet, welche aufgrund der Temperaturbeständigkeit und den chemischen Eigenschaften häufig Anwendung als Substratmaterial in der gedruckten Elektronik finden. Diese Folien haben keine leitfähige Beschichtung, weshalb bei dieser Testserie eine gedruckte Elektrode 1 benötigt wird. Neben der PET-Folie wird auf die Silikonfolie N1051A1T10 der Firma General Silicones gedruckt. Dabei handelt es sich um eine $100\ \mu\text{m}$ dicke Silikonfolie, die mit einer dünnen Schicht Polyurethan (PU) ($1 - 2\ \mu\text{m}$) beschichtet und auf einer $75\ \mu\text{m}$ starken PET-Folie aufgebracht ist. Die PU-Schicht ist notwendig für die Haftung der Pasten auf dem Substrat. Nach dem Druck kann die PET-Folie entfernt werden. Die Drucke auf Silikonfolie sind vor allem zur Beobachtung der aktorischen Eigenschaften interessant, da diese Folien deutlich flexibler sind als die Melinex PET-Substrate und somit die aktorischen Eigenschaften des Materials deutlicher sichtbar werden.

7.1.2 Layout und Siebstrukturierung

Abbildung 7.1 zeigt das Layout der zweiten Testserie. Zu sehen sind die Zuleitungen, welche für die Kontaktierung der Elektroden und der Steckverbindung verantwortlich sind (blau,

Fiducial S), die Substratelektrode E1 (in rosa, Fiducial E1), die Deckelektrode E2 (in grün, Fiducial E2), sowie die beiden Polymerschichten P1 und P2 (braun und grau, Fiducials P1 und P2).

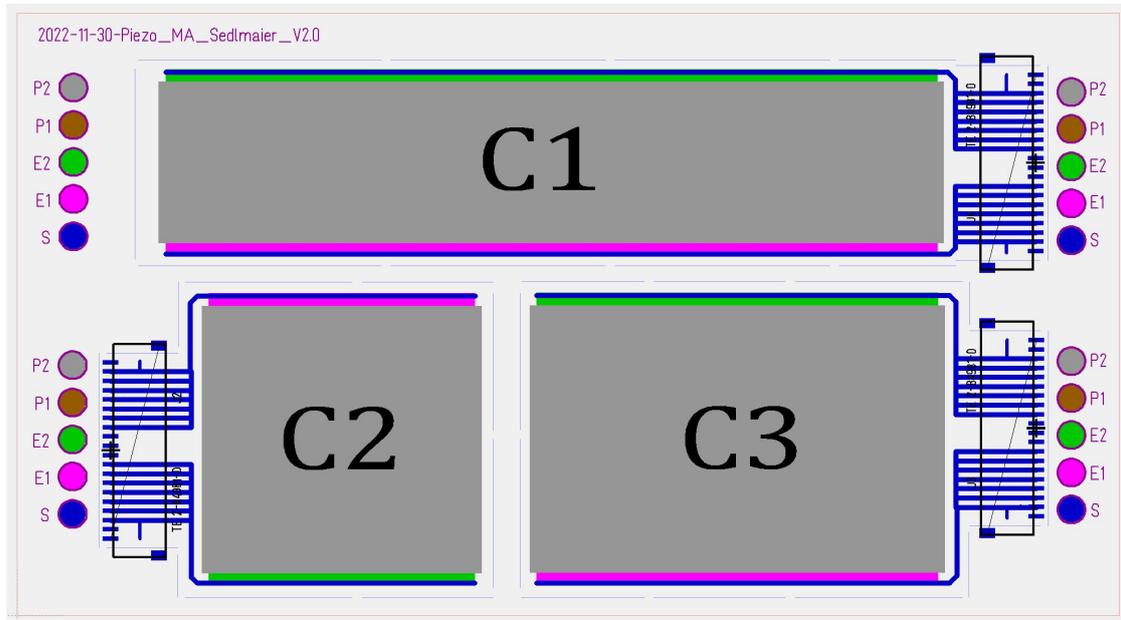


Abbildung 7.1: Layout der in das Sieb eingprägten Struktur der ersten Polymerschicht (links, braun), zweiten Polymerschicht (mittig, grau) und der Elektrode (rechts, grün)

Insgesamt befinden sich auf einem Substrat drei Kondensatoren. Die Kondensatoren C1 und C3 haben eine kapazitiv wirksame, aktive Fläche von etwa 12 cm^2 . Der Kondensator C2 besitzt eine aktive Fläche von 8 cm^2 . Durch diese großen Flächen sollen die aktorischen Eigenschaften besser beobachtbar gemacht werden.

Anhand eines schematischen Querschnitts (siehe Abbildung 7.2) ist der Aufbau und die elektrische Funktionsweise des Kondensators besser zu erkennen. Hierbei ist sowohl ein Ein-Kondensator-System als auch ein Zwei-Kondensator-System, bei dem auf die Deckelektrode (E2) weitere Lagen des Dielektrikums (P1 und P2) sowie die Elektrode E1 gedruckt wird, zu sehen. Dieser Aufbau verdoppelt die wirksame Fläche des Kondensators.

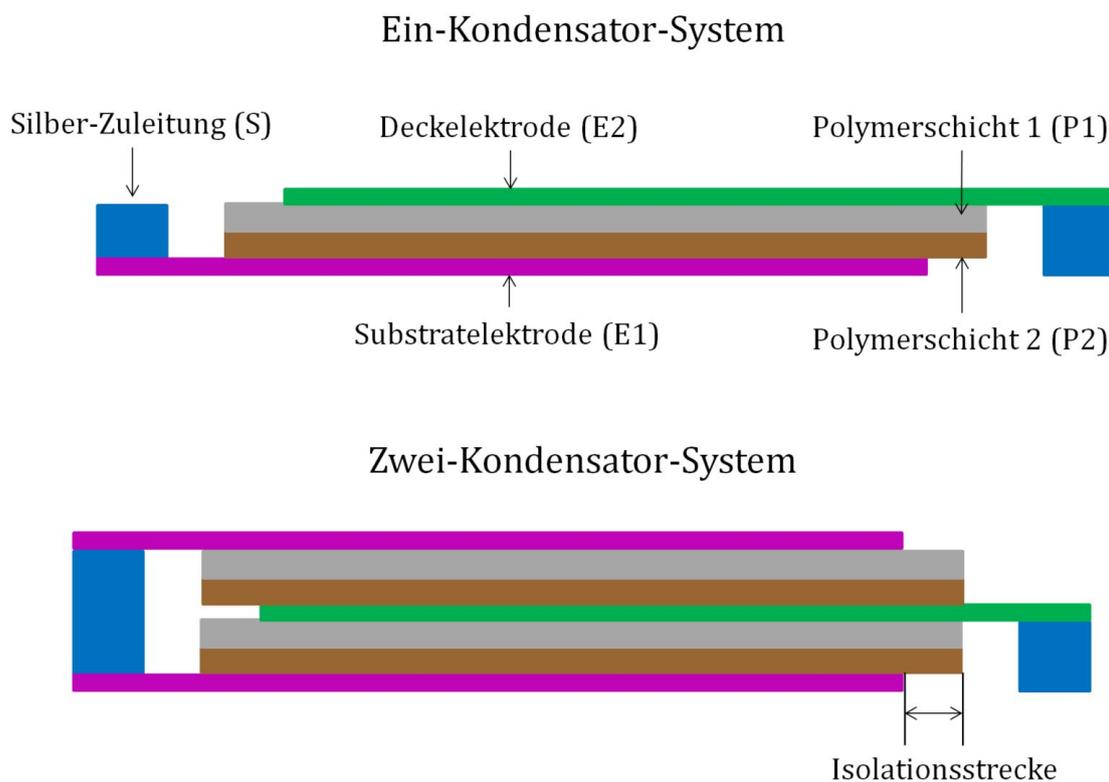


Abbildung 7.2: Nicht maßstabsgetreuer Querschnitt des schematischen Lageraufbaus der gedruckten Schichten

Ein wichtiger Parameter, der im Layout berücksichtigt werden muss, ist die Isolationsstrecke (siehe Abbildung 7.2) zwischen den beiden Elektroden, welche bei diesem Layout $0,75\text{ mm}$ beträgt. Die Isolationsstrecke verhindert Kurzschlüsse der beiden Elektroden, falls es im Druckprozess zu Unregelmäßigkeiten kommt.

Da es bei der ersten Testserie bei angelegten Spannungen von über 100 V Amplitude schon zu dielektrischen Durchschlägen kam, werden für die Polymer 1-Schicht zwei Siebe mit unterschiedlichem theoretischen Farbvolumen verwendet. Die weiteren Siebparameter des Siebs mit der Bezeichnung Polymer 1 (dick) sind in der zweiten Tabelle im Anhang B (Edelstahldrahtgewebe) zu finden. Für E1 und E2 werden jeweils zwei unterschiedliche Siebe für PEDOT und NanoSilber als Elektrodenmaterial verwendet. Bei NanoSilber handelt es sich um kleinste Silberpartikel im Nanometerbereich. Ein Datenblattauszug der verwendeten Siebdruckpaste ist im Anhang E zu finden. Zudem werden in dieser Testserie die Zuleitungen der Elektroden (Silber-Zuleitung) gedruckt. Die Tabelle 7.1 zeigt die Siebparameter und Kapillarfilmthicken der in dieser Testserie verwendeten Siebe.

Bezeichnung	Sieb- nr.	Meshzahl pro Zoll	Drahtdurchm. [μm]	Drahtwinkel [$^\circ$]	Kapillarfilmdicke [μm]
Silberzuleitung	44	325	24	22,5	20
E1 (PEDOT)	37	325	30	22,5	15
E1 (NanoSilber)	91	400	18	22,5	10
P1 (dünn)	4	230	25	22,5	15
P1 (dick)	75	165	50	22,5	10
P2	5	230	25	22,5	15
E2 (NanoSilber)	21	400	18	22,5	10
E2 (PEDOT)	80	325	30	22,5	15

Tabelle 7.1: Siebparameter der zweiten Testserie

7.2 Druck und optische Inspektion

Dieses Kapitel beinhaltet die Beschreibung des Druckvorgangs der zweiten Testserie. Zudem wird auf die optische Auswertung der gedruckten Schichten anhand von Mikroskopaufnahmen eingegangen.

7.2.1 Druckparameter

Für den Druck des Terpolymers werden die Druckparameter der ersten Testserie übernommen, da das Druckbild, bis auf Benetzungsschwierigkeiten an manchen Stellen, sehr gut aussah. Wie sich bei weiteren Drucken des Polymers herausstellte, sind die Benetzungsschwierigkeiten auf die Substratoberfläche zurückzuführen. Die ITO-beschichteten Folien der ersten Testserie wurden nicht gereinigt, um sicherzustellen, dass die leitfähige Beschichtung nicht beschädigt wird. Bei den Drucken auf die Melinex PET-Folien sowie auf die Elektrodenmaterialien PEDOT und NanoSilber sind keine derartigen Benetzungsschwierigkeiten mehr festzustellen. Die Parameter für die Drucke der Silberzuleitung (Bectron 6662) und der NanoSilber-Paste werden aufgrund bereits gewonnener Erfahrungen im Druck dieser Pasten eingestellt. Bei den Drucken der PEDOT-Paste kam es bei der ersten Testserie zu einem Verlaufen über die freie Siebfläche hinaus. Aufgrund dessen wird bei den folgenden PEDOT-Drucken das Sieb nicht mehr geflutet. Die nachfolgende Tabelle 7.2 zeigt die verwendeten Druckparameter dieser Testserie.

Druck	Rakelgeschw. vor [mm/s]	Rakelgeschw. zurück [mm/s]	Rakeldruck vor/zurück [N]	Fluten ja/nein	Absprung [mm]
Silber Zuleitung	100	130	50/55	ja	1,3
E1 (NanoSilber)	70	70	30/30	ja	1,3
P1 & P2	50	75	35/35	ja	1,0
E2 (PEDOT)	70	70	25/25	nein	1,3
E2 (NanoSilber)	70	70	30/30	ja	1,3

Tabelle 7.2: Druckparameter der zweiten Testserie

In dieser Testserie wird die Elektrode 1 aller Substrate mit NanoSilber gedruckt. Bei der Elektrode 2 wird sowohl PEDOT als auch NanoSilber verwendet werden.

7.2.2 Druckvorgang und Trocknung

Nachfolgende Unterkapitel enthalten die Beschreibung des Druckvorgangs sowie die Vorgehensweise und Parameter der Trocknung der gedruckten Schichten. In dieser Testserie werden verschiedene Varianten von Kondensatoren hergestellt, welche sich hinsichtlich des theoretischen Farbauftrags der verwendeten Siebe (bei P1 Druck), der Gesamtschichtdicke des Dielektrikums (durch variable Anzahl gedruckter Polymerschichten), des Elektrodenmaterials und der beiden Substratmaterialien (PET- und Silikonfolie) unterscheiden.

Zwischen den beiden Testserien wurde bei Temperaturmessungen im Boxofen festgestellt, dass die eingestellte Temperatur von der realen Temperatur stark abweichen kann. Im verwendeten Boxofen können drei Bleche im Ofen platziert werden. Sind alle drei Bleche im Ofen, unterscheiden sich die Temperaturen, welche auf den verschiedenen Blechen gemessen wurden, deutlich voneinander. Bei einer eingestellten Temperatur von 150°C ist eine Temperaturdifferenz von oberer und unterer Schiene von bis zu 25°C möglich. Ein homogener Trocknungsvorgang aller Substrate ist mit dem Boxofen nur realisierbar, wenn sich nur ein Blech im Ofen befindet. Bei einer eingestellten Temperatur zwischen 70°C und 150°C beträgt die reale Temperatur etwa 5 bis 10°C mehr als am Ofen eingestellt wurde.

7.2.2.1 Silberzuleitung

Die Silberzuleitung wird bei allen für diese Testserie vorbereiteten Substraten zuerst gedruckt. Diese hat die Aufgabe die beiden Elektroden zu kontaktieren. Diese Kontaktierung

ist mit dem Kontaktkamm verbunden, der später für die Spannungsversorgung und für die Messungen an einen Flachbandstecker angeschlossen wird. Vor dem Druck werden die Substrate mit Isopropanol gereinigt, um Verunreinigungen auf der Substratoberfläche zu entfernen. Die verwendete Paste Bectron CP6662 wird vor dem Druck eine viertel Stunde im Zentrifugalmischer vermischt.

Die Drucke der Silberzuleitungen verliefen ohne größere Probleme. Nur bei längeren Wartezeiten zwischen zwei Drucken (etwa 10 *min*) konnte beobachtet werden, dass, ähnlich wie bei den PEDOT-Drucken der zweiten Testserie, leichte Verschmierungen zu sehen sind, da die Paste nach dem Fluten durch das Sieb läuft. Beim Druck dieser Paste wird allerdings weiterhin geflutet, da im normalen Druckbetrieb die Wartezeiten deutlich geringer sind. Bei den PEDOT-Drucken sind die Verschmierungen selbst bei normalen Wartezeiten zwischen zwei Drucken von 1 – 2 *min* schon vorhanden. Die Drucke wurden mit der Rakel Carbon S HQ (blaue Rakelkante) durchgeführt.

Die gedruckten Silberzuleitungen werden im Boxofen bei einer eingestellten Temperatur von 110 °C, was einer realen Temperatur von 120 °C entspricht, zehn Minuten lang getrocknet.

7.2.2.2 Elektrode 1

Nach dem Druck der Silberzuleitung wird auf alle vorbereiteten Substrate die Substratelektrode (E1) mit NanoSilber gedruckt. Der Grund für die Verwendung von NanoSilber liegt in der hohen Leitfähigkeit des Materials und der sehr glatten Oberfläche, welche für die folgenden Dielektrikumsdrucke notwendig ist. Je rauer die Oberfläche ist, auf die gedruckt wird, desto wahrscheinlicher sind Kurzschlüsse zwischen den beiden Elektroden.

Die NanoSilber-Drucke werden, wie auch die Silberzuleitungen, mit der Rakel Carbon S HQ gedruckt. Nachfolgende Mikroskopaufnahme (siehe Abbildung 7.3) zeigt die getrocknete Schicht der Elektrode 1 sowie die Silberzuleitungen. Beim NanoSilber-Druck konnte, wie auch schon beim Druck der PEDOT-Paste, beobachtet werden, dass bei längeren Wartezeiten (etwa 10 *min*) die Paste durch das Sieb läuft und zu Verschmierungen führt. Doch auch bei den Drucken mit dieser Paste wird weiterhin geflutet, da bei normalem Druckbetrieb die Wartezeiten deutlich geringer sind.

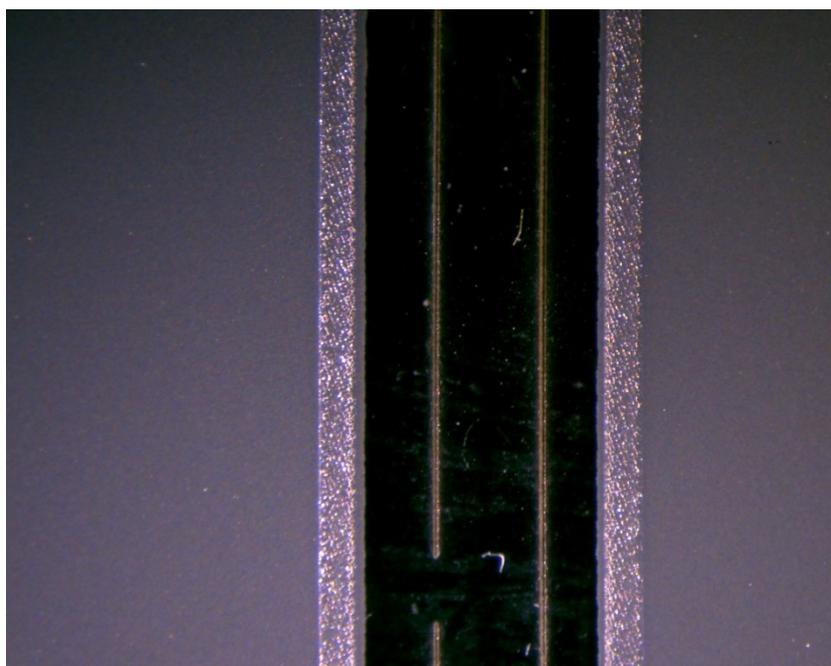


Abbildung 7.3: Getrocknete NanoSilber-Schicht und Silberzuleitung der Kondensatoren C3 (links) und C1 (rechts)

Diese Schicht wird bei einer eingestellten Temperatur von 80°C (real etwa 90°C) zehn Minuten lang im Boxofen getrocknet.

7.2.2.3 Piezotech RT

Der Druck der Polymerschicht 1 (P1) erfolgt mit Sieb Nummer vier (siehe Tabelle 7.1). Des Weiteren werden einige P1-Schichten mit dem Sieb Nummer 75 (größeres theoretisches Farbvolumen) gedruckt. Durch die unterschiedlichen Siebe der P1-Schicht und der unterschiedlichen Anzahl an gedruckten Schichten werden verschiedene Schichtdicken des Dielektrikums realisiert. Wie sich die verschiedenen gedruckten Schichten auf die optische Qualität des Aufbaus auswirken, wird im Kapitel 7.2.3 beschrieben.

Im Gegensatz zur ersten Testserie werden bei den Polymerdrucken der zweiten Testserie zwei Veränderungen durchgeführt. Einerseits wird, wie bereits im Kapitel 6.2.3 erwähnt, ein anderes Rakelmaterial verwendet, das zudem eine höhere Shorehärte (85° statt 65°) aufweist. Andererseits werden die Substrate vor dem Druck mit einem Staubroller von Verunreinigungen befreit.

Nach dem Druck jeder Polymerschicht wird ein Trocknungsvorgang durchgeführt, der nun

im Durchlaufofen stattfindet. Die eingestellte Trocknungstemperatur beträgt 70°C , was bei dem verwendeten Durchlaufofen einer realen Temperatur von 80°C entspricht. Die Durchlaufgeschwindigkeit wird auf vier Zoll pro Minute eingestellt.

Die Reinigung der Siebe erfolgt mit MEK. Mit diesem Lösemittel ist eine einfache und rückstandsfreie Reinigung der Siebe möglich.

7.2.2.4 Elektrode 2

Die Elektrode 2 wurde sowohl mit PEDOT als auch bei einigen Substraten mit NanoSilber gedruckt. Wie in Kapitel 7.2.1 bereits erwähnt, wird bei den PEDOT-Drucken zukünftig nicht mehr geflutet. Zudem wird die Paste nicht mehr mit einem Mixer aufgerührt, da dadurch Luftblasen in der Paste entstehen, die im späteren Druckbild zu sehen sind. Mit diesen Veränderungen konnten die PEDOT-Drucke deutlich verbessert werden. Trotz dieser Maßnahmen ist noch eine ungleichmäßige Verteilung der Paste zu erkennen.

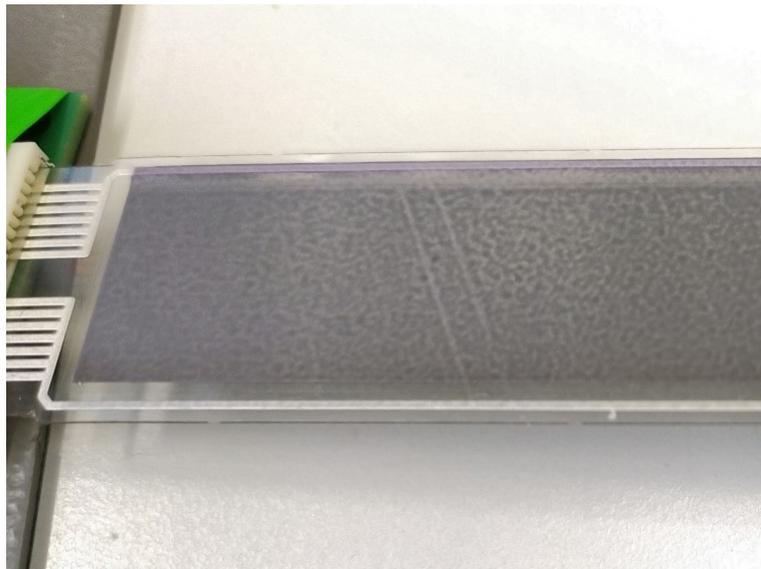


Abbildung 7.4: Ungleichmäßige Verteilung der Paste des PEDOT-Drucks und hellere Linien

Die ungleichmäßige Verteilung ist in Abbildung 7.4 anhand des Musters mit helleren und dunkleren Stellen zu erkennen. Zudem sind Striche zu sehen, deren Winkel dem Fadenwinkel des Siebes entsprechen. Zwischen dieser und der nächsten Testserie werden Versuche durchgeführt, um den PEDOT-Druck zu verbessern.

Die Elektrode 2 wird bei einer eingestellten Temperatur von 90°C (real etwa 100°C) und

einer Geschwindigkeit von vier Zoll pro Minute im Durchlaufofen getrocknet.

7.2.2.5 Drucke auf Silikonsubstrate

Neben den Melinex PET-Substraten werden auch Silikonfolien (Typ N) bedruckt. Diese Substrate durchlaufen den identischen Druckprozess, den auch die PET-Substrate durchlaufen haben. Nachdem sich beim Trocknungsvorgang der Silberzuleitungen (bei 110°C eingestellter Temperatur) das Silikonsubstrat sehr stark wölbte, wurde die Trocknungstemperatur auf 90°C reduziert. Eine leichte Wölbung war immer noch vorhanden. Bei weiteren Drucken stellte diese leichte Wölbung allerdings kein Problem dar, da das Vakuum der Siebdruckmaschine das Substrat immer noch so anziehen konnte, dass es flächig auf dem Substrattisch aufliegt. Im Datenblatt der Folien sind keine Informationen zur Temperaturstabilität gegeben. Die weiteren Druck- und Trocknungsprozesse des Piezotech RT Polymers und der Elektrode 2 unterscheiden sich nun nicht mehr von den oben beschriebenen Vorgängen.

7.2.2.6 Zwei-Kondensator-Aufbau

Beim einigen Substraten wird ein zweiter Kondensator gedruckt, wie er in Abbildung 7.2 schematisch dargestellt ist. Die Druckparameter der einzelnen Schichten bleiben gleich. Der Druck des zweiten Kondensators wird nur auf Substraten mit drei oder vier gedruckten Polymerschichten durchgeführt. Die weitere Elektrode, die für den Zwei-Kondensator-Aufbau gedruckt werden muss, entspricht dem Layout der Elektrode 1, welche nun allerdings nicht mehr mit NanoSilber, sondern mit PEDOT gedruckt wird.

7.2.3 Optische Begutachtung der Polymerschichten

Zunächst werden die Drucke der Polymer 1-Schicht, die mit dem Sieb mit größerem theoretischen Farbvolumen gedruckt wurden, beobachtet. Optisch sind keine Benetzungsschwierigkeiten oder andere Fehlstellen zu sehen. Zudem sind keine weißlichen Partikel in den Flächen zu erkennen, welche in der ersten Testserie sichtbar waren. An manchen Stellen sind unter dem Mikroskop kleine Fasern zu sehen, welche bei der Handhabung der Substrate in die Flächen eingebracht werden und trotz Reinraumbedingungen nicht vollständig vermieden werden konnten. Bei Betrachtung der gedruckten Schichten in der Reflexion des Lichts ist ein Interferenzmuster zu erkennen (siehe Abbildung 7.5, linke Fotografie). Wird die P2-Schicht auf die dicke P1-Schicht gedruckt, ist das Muster nicht mehr zu sehen (rechte Fotografie).

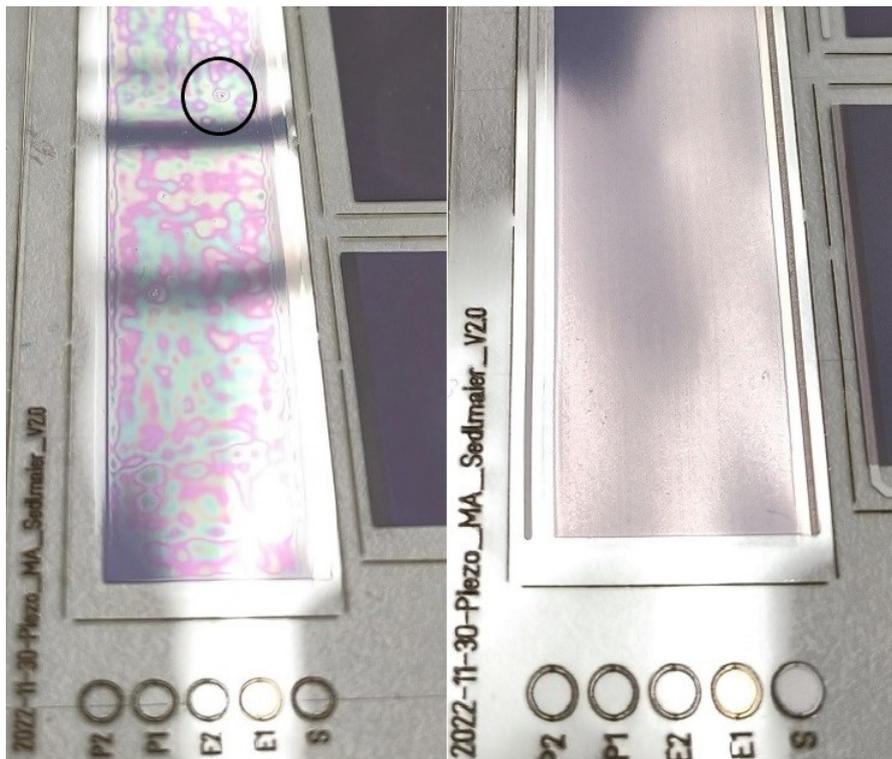


Abbildung 7.5: Interferenzmuster in der Reflexion des Lichts der dick gedruckten, getrockneten P1-Schicht (links), kein Interferenzmuster bei P1 & P2 Schicht (rechts) und Markierung eines Partikels (Faser), erkennbar durch ringförmiges Interferenzmuster

Zu sehen ist, dass durch das Überdrucken der dicken P1-Schicht mit der dünnen P2-Schicht das Interferenzmuster nicht mehr vorhanden ist (vgl. Abbildung 7.5). Zudem ist eine Stelle markiert, an der sich ein Partikel (Faser) befindet. Die Interferenzstruktur bildet eine ringförmige, wellenartige Ausbreitung um diesen Partikel aus.

Eine Mikroskopaufnahme (siehe Abbildung 7.6) des Substrats mit gedruckter P1 und P2-Schicht (Substrat aus rechter Fotografie in Abbildung 7.5) zeigt, dass sich die Siebstruktur in die Polymerschicht einprägt. Die Oberfläche ist somit zu rau, um ein sichtbares Interferenzmuster auszubilden, wie es bei dem Substrat mit einer gedruckten P1-Schicht der Fall ist (Substrat aus linker Fotografie in Abbildung 7.5).

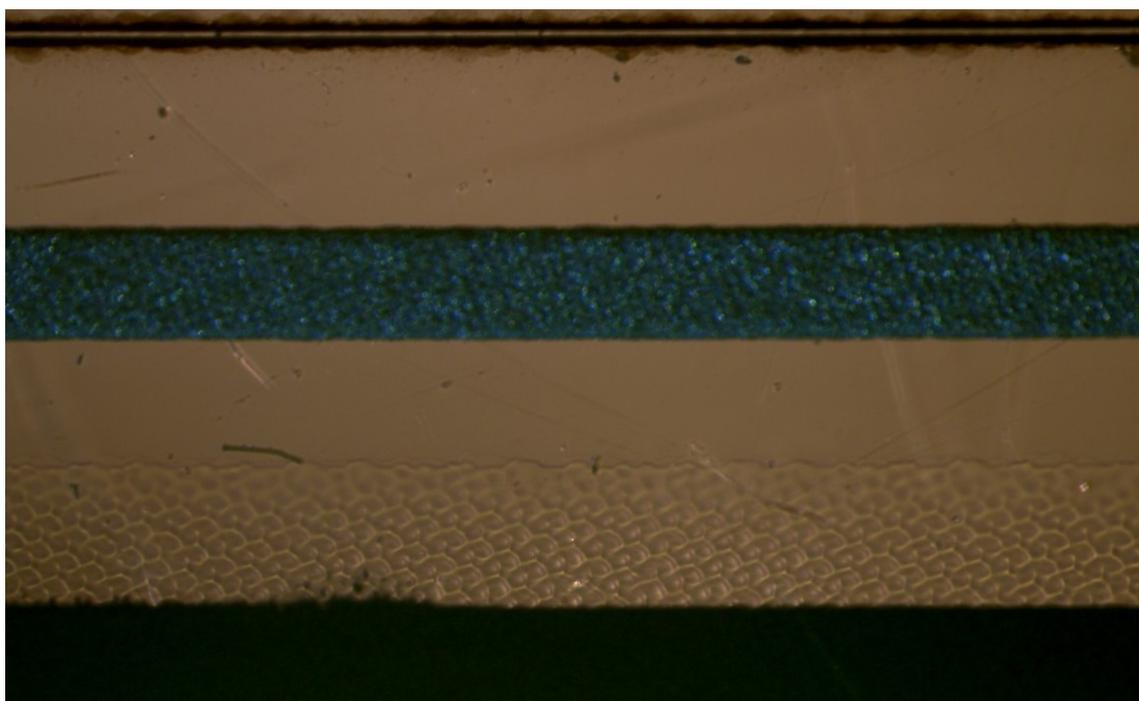


Abbildung 7.6: Mikroskopaufnahme der gedruckten Schichten mit deutlich sichtbarer Einprägung des Siebabdruckes in die Polymerschicht

Bei der ersten Testserie, bei der beide Polymerschichten mit dem Sieb mit kleinem theoretischen Farbvolumen gedruckt wurden, waren die Siebabdrücke nicht sichtbar. Die Entstehung muss mit der hohen Schichtdicke der ersten Schicht zusammenhängen. Um zu untersuchen, ob diese Siebabdrücke durch die mechanische Einwirkung des Rakeldrucks oder das chemische Anlösen der Schicht durch den Druck der P2- auf die P1-Schicht entsteht, wird ein Druck ohne Paste durchgeführt. Bei einem Druck mit der Paste kommt die P1-Schicht wieder mit Lösemittel in Berührung. Mit einem Druck ohne Paste kann somit überprüft werden, inwieweit die mechanische Beanspruchung durch den Rakeldruck die bereits gedruckte P1-Schicht beeinflusst.

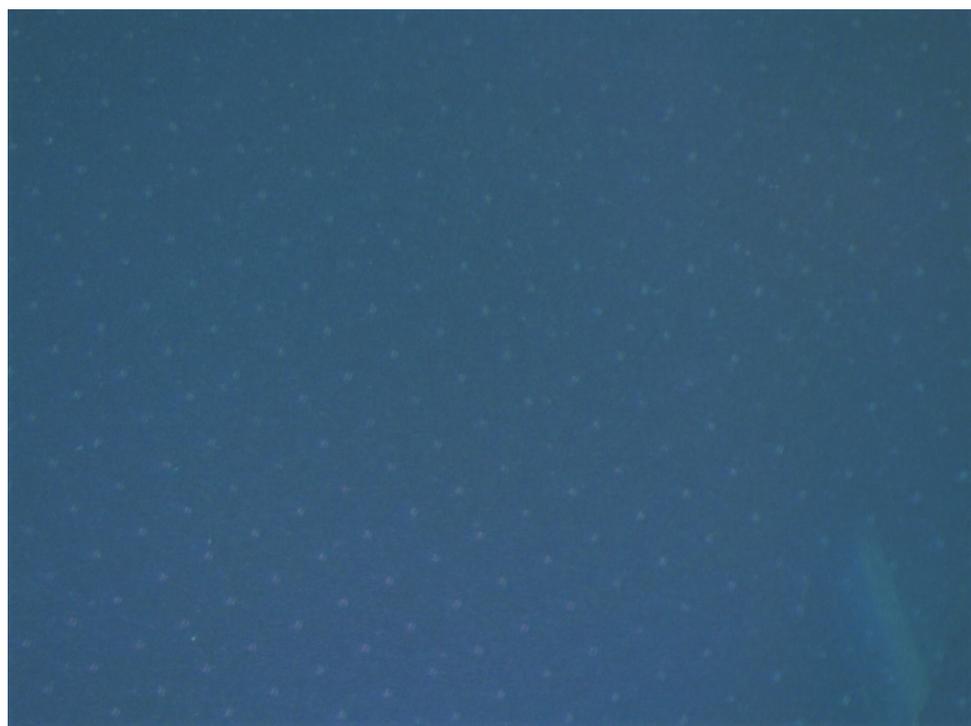


Abbildung 7.7: Siebabdruck bei Druck ohne Paste auf die P1-Schicht innerhalb der Kondensatorfläche

Bei einem Druck ohne Paste ist anhand der Mikroskopaufnahme in Abbildung 7.7 zu beobachten, dass das Siebmuster leicht zu sehen ist. Es werden allerdings nur die Punkte abgedruckt, an denen sich die Siebdrähte überlappen. Beim Vergleich der beiden Mikroskopaufnahmen ist zu erkennen, dass beim Druck mit Paste das gesamte Siebmuster abgedruckt wird (vgl. Abbildung 7.6), während ohne Paste sich nur die Überlappungen der Siebdrähte abbilden (vgl. Abbildung 7.7). Somit hat sowohl die mechanische Einwirkung als auch das chemische Anlösen Einfluss auf die gedruckten Dielektrikumsschichten. Rein optisch scheint das chemische Anlösen eine größere Auswirkung auf die Abbildung des Siebmusters zu haben.

Nachfolgend wird das P1-Sieb mit dem geringeren theoretischen Farbauftrag (Siebnr. 4) verwendet. Nun soll beobachtet werden, ab wie vielen gedruckten, dünnen Schichten das Siebmuster zu erkennen ist. Bei drei gedruckten Schichten sind im nassen Zustand die Siebdrucke leicht zu sehen, während sie im getrockneten Zustand nicht mehr zu beobachten sind. Nach insgesamt vier dünn gedruckten Schichten in der Druckreihenfolge P1, P2, P1 und P2 waren ähnlich starke Siebdrucke, wie bei den Drucken mit P1 (dicke Schicht) und P2, zu erkennen. Nachfolgende Mikroskopaufnahme (siehe Abbildung 7.8) zeigt die noch nicht

getrocknete, vierte Polymerschicht bei vier dünn gedruckten Schichten.



Abbildung 7.8: Siebabdruck bei vier dünn gedruckten Polymerschichten

Während des Druckprozesses wurde versucht, verschiedene Parameter beim Druck als auch bei der Trocknung zu verändern, um die Siebabdrücke bei den trockenen Schichten weiter zu verringern. Bei den Druckparametern wurde der Rakeldruck auf 20 N verringert. Dies verursachte keine optisch sichtbare Verbesserung. Zwischen Druck und Trocknung wurde bei einigen Substraten eine Stunde gewartet. Hierbei war zwar sichtbar, dass sich nach einer Stunde die Abdrücke der Siebstruktur etwas geglättet haben, nach der Trocknung war allerdings keine weitere Verbesserung mehr zu sehen. Bei einem Vergleich mit Substraten, die gleich nach dem Druck getrocknet wurden, waren die Ausprägungen der Abdrücke in etwa gleich stark sichtbar.

Zudem wurden einige Substrate im Boxofen auf eine Temperatur von $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($30\text{ }^{\circ}\text{C}$ über Schmelztemperatur des Materials) erhitzt. Auch nach dieser Erhitzung war die Ausprägung der Abdrücke noch in gleicher Weise gegeben.

Bei einer optischen Profilmessung konnte die Siebstruktur nicht sichtbar gemacht werden. Zudem sind auch die Schichtdicken der Polymerschichten auf den Messungen nicht eindeu-

tig zu bestimmen. Bei der Auswertung der Hysteresekurven wird deswegen auf die bereits bestimmten Schichtdicken der ersten Testserie Bezug genommen.

Zuletzt werden die Zwei-Kondensator-Systeme untersucht. Hierbei war zu sehen, dass sich die Siebabdrücke noch deutlicher abzeichneten, als bei den Ein-Kondensator-Systemen. Aufgrund der höheren Gesamtschichtdicke ist dieses Verhalten zu erwarten.

7.3 Elektrische Auswertung

Nachfolgendes Kapitel enthält die elektrische Auswertung der gedruckten Schichten. Es werden nur die Substrate untersucht, bei denen die E1-Elektrode mit NanoSilber gedruckt wurde. Ähnlich wie bei der ersten Testserie wird zunächst der Heilungsvorgang beschrieben, dann die PE-Hysteresekurven ausgewertet und zuletzt die Effekte untersucht, die das Material aufweist.

7.3.1 Heilungsvorgang

In dieser Testserie werden zwei verschiedene Heilungsmethoden verwendet. Zunächst wird mit Gleichspannung geheilt. Danach wird der Heilungsprozess mittels eines kurzen Stromstoßes durchgeführt. Dieser Vorgang wird als Stromstoßheilung bezeichnet.

7.3.1.1 Gleichspannungsheilung

Zuerst werden die beiden Substrate untersucht, bei denen beide Elektroden mit NanoSilber gedruckt wurden. Bei den insgesamt sechs Kondensatoren konnten nur sehr niedrige Parallelwiderstände zwischen $1,5 \Omega$ und $3,0 \Omega$ gemessen werden. Beim Anlegen einer Gleichspannung ist zu beobachten, dass ein Heilungsprozess bei Kondensatoren mit zwei NanoSilber Elektroden nicht möglich ist. Selbst bei einem Stromfluss von $5 A$ kann der Kondensatoraufbau nicht geheilt werden. Das bedeutet, dass mindestens eine Elektrode aus einem Material bestehen muss, das ein Heilungsverhalten ermöglichen kann. Das Elektrodenmaterial hat somit maßgeblichen Anteil am Heilungsprozess, was bedeutet, dass die Heilung nicht nur im P(VDF-TrFE-CTFE) geschieht.

Aufgrund dieser Erkenntnisse werden nur noch die Kondensatoren betrachtet, bei denen die zweite Elektrode mit PEDOT gedruckt wurde.

Nachfolgend werden die Parallelwiderstände vor dem Heilungsprozess untersucht. Das Diagramm in Abbildung 7.9 vergleicht die Kondensatoren C1 und C2 verschiedener Substrate mit zwei, drei und vier dünn aufeinander gedruckten Polymerschichten miteinander. Diese Messung wurde mit dem Fluke Multimeter durchgeführt.

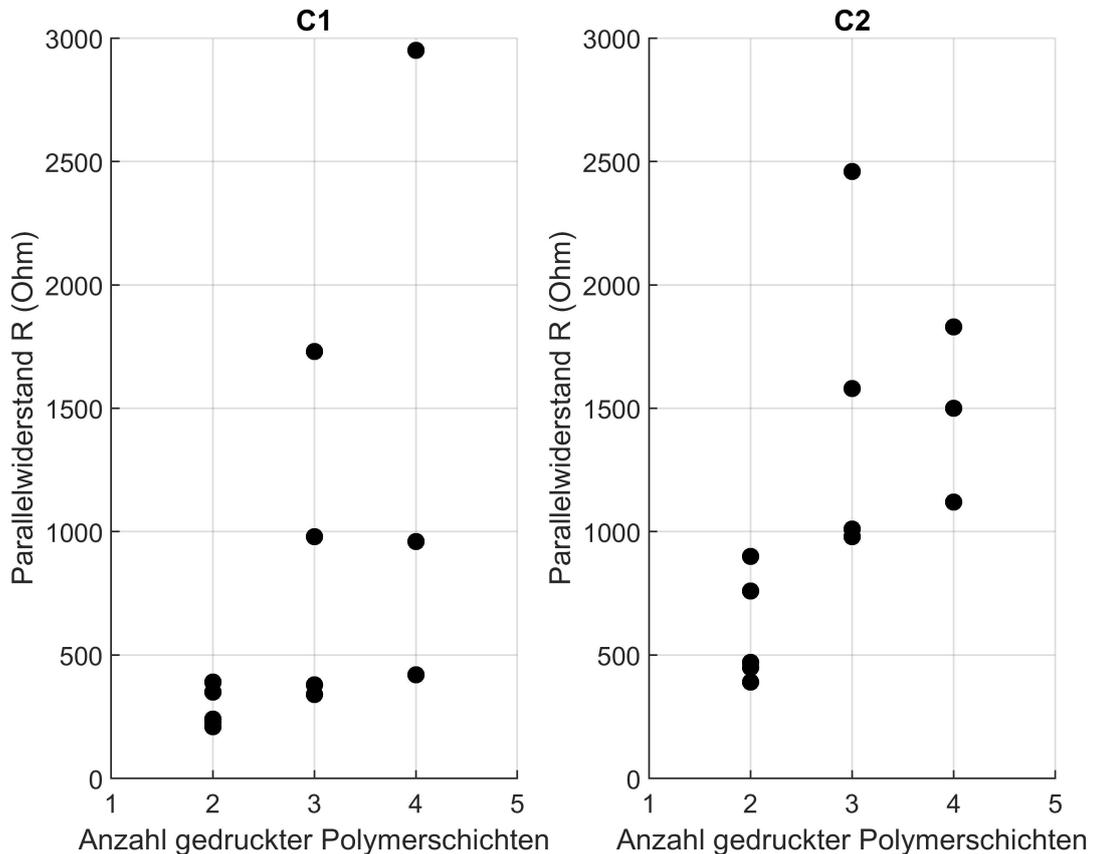


Abbildung 7.9: Parallelwiderstände der untersuchten Kondensatoren C1 und C2 der zweiten Testserie vor Heilung in Abhängigkeit der Anzahl gedruckter Polymerschichten

Anhand der Parallelwiderstandsmessungen vor dem Heilungsprozess ist zu sehen, dass die Kondensatoren mit zwei gedruckten Polymerschichten die niedrigsten Widerstände aufweisen. Beim Vergleich der Kondensatoren mit drei und vier Polymerschichten, kann nicht mehr eindeutig festgestellt werden, welche Kondensatoren die höheren Widerstandswerte aufweisen. Es wird vermutet, dass dies mit den Siebabdrücken (siehe Kapitel 7.2.3) und einer reduzierten Schichtdicke bei vier gedruckten Polymerschichten zusammenhängt, da bei geringeren Schichtdicken niedrigere Parallelwiderstände zu erwarten sind.

Der Heilungsprozess wird, wie in der ersten Testserie, durch das Anlegen einer Gleichspan-

nung durchgeführt. Bei den Substraten mit zwei Polymerschichten ist bei allen untersuchten Kondensatoren (insgesamt fünf auf drei unterschiedlichen Substraten) der Elektrodenübergang aufgeschmolzen. Die nachfolgende Aufnahme (siehe Abbildung 7.10) zeigt diese Beobachtung.

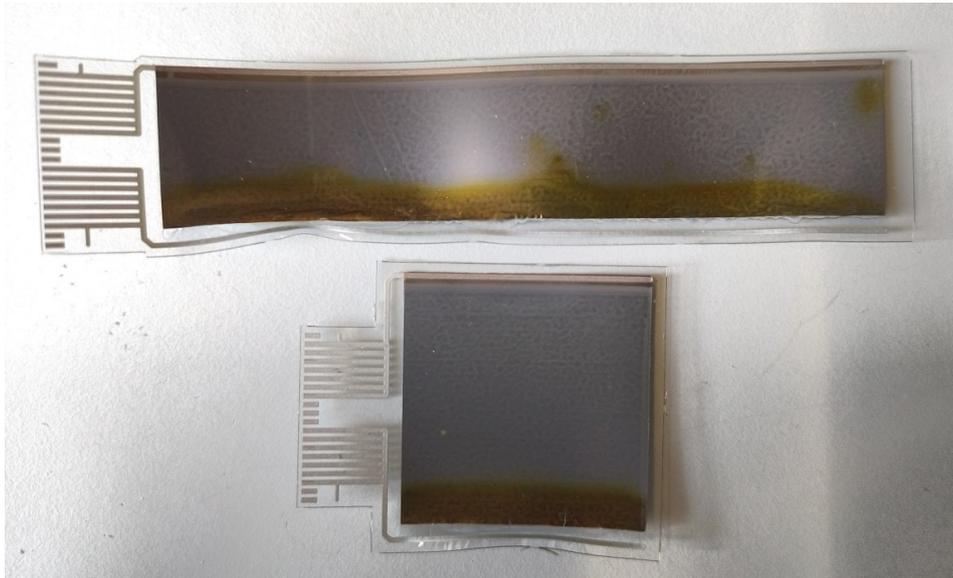


Abbildung 7.10: Aufgeschmolzene Elektrodenübergänge bei Kondensatoren mit zwei Polymerschichten

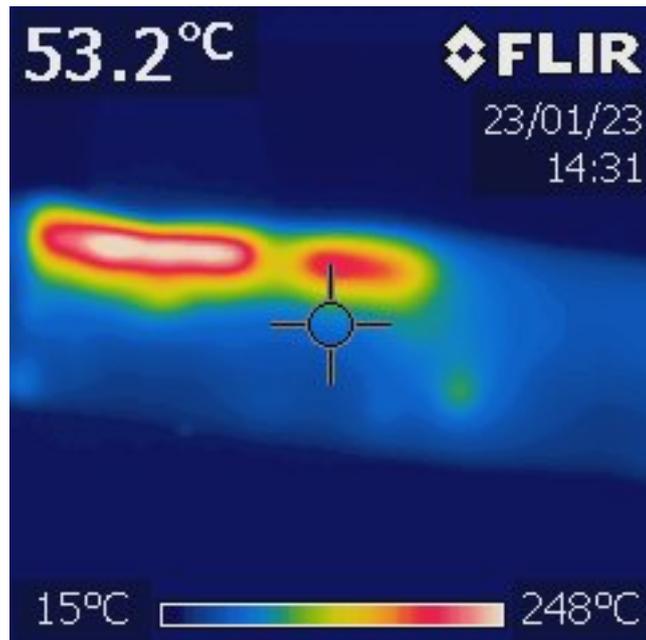


Abbildung 7.11: IR-Aufnahme im Moment des Aufschmelzens des untersuchten C1 Kondensators mit zwei Polymerschichten

Die Infrarot-Aufnahme in Abbildung 7.11 zeigt die abgestrahlte Wärme im Moment des Aufschmelzens des Elektrodenübergangs.

Bei diesen Substraten schmilzt immer der Elektrodenübergang an der E2-Zuleitung auf (unteres Bild der Abbildung 7.12). Dieser Elektrodenübergang ist der kritischere von beiden, wie in nachfolgender Abbildung 7.12 schematisch dargestellt ist.

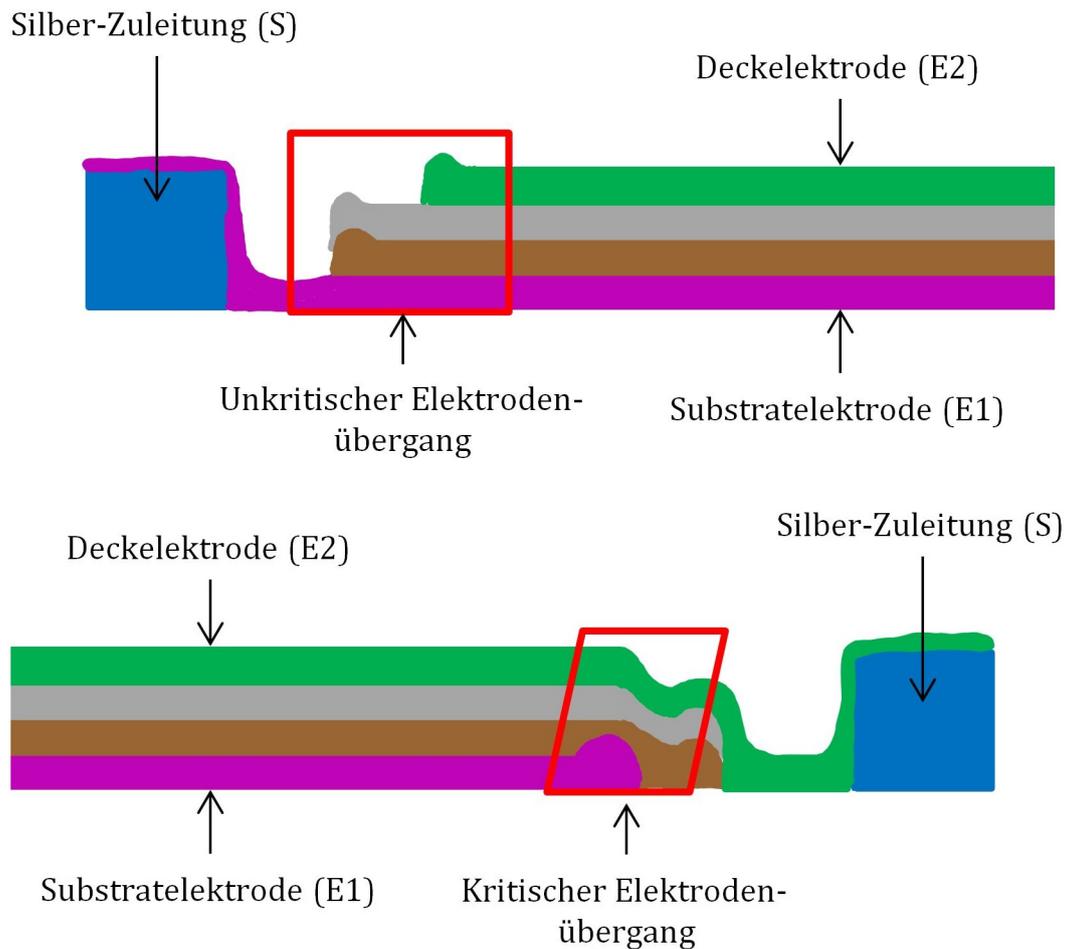


Abbildung 7.12: Nicht maßstabsgetreue, schematische Darstellung des unkritischen (oben) und kritischen (unten) Elektrodenübergangs

Die Erhöhungen an den Rändern (siehe Abbildung 7.12) der gedruckten Schichten ergeben sich durch den Siebdruck und die Strukturierung des Siebes mit der direkt/indirekten Methode. Ob die geringere Polymerschichtdicke an der kritischen Stelle die Ursache für das Aufschmelzen ist, ist noch unklar.

Bei den Substraten mit drei und vier gedruckten Dielektrikumsschichten schmilzt der Elektrodenübergang nicht mehr auf. Anhand der Infrarot-Aufnahmen während des Heilungsvorgangs ist zu sehen, dass Wärmespots im Inneren der aktiven Kondensatorfläche entstehen. Bei allen untersuchten Kondensatoren mit drei und vier Polymerschichten waren solche Wärmespots sichtbar. Oftmals bleibt die gemessene Temperatur dieser Spots unter 100°C ,

weshalb kein sichtbares Aufschmelzen zu sehen ist. Bei manchen Spots, bei denen Temperaturen über $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ messbar waren, sind punktuelle Verbrennungen an diesen Stellen sichtbar. Nachfolgende Aufnahmen (siehe Abbildung 7.13) zeigen einen solchen Wärmespot anhand der Infrarot-Aufnahme sowie als sichtbare, punktuelle Verbrennung.

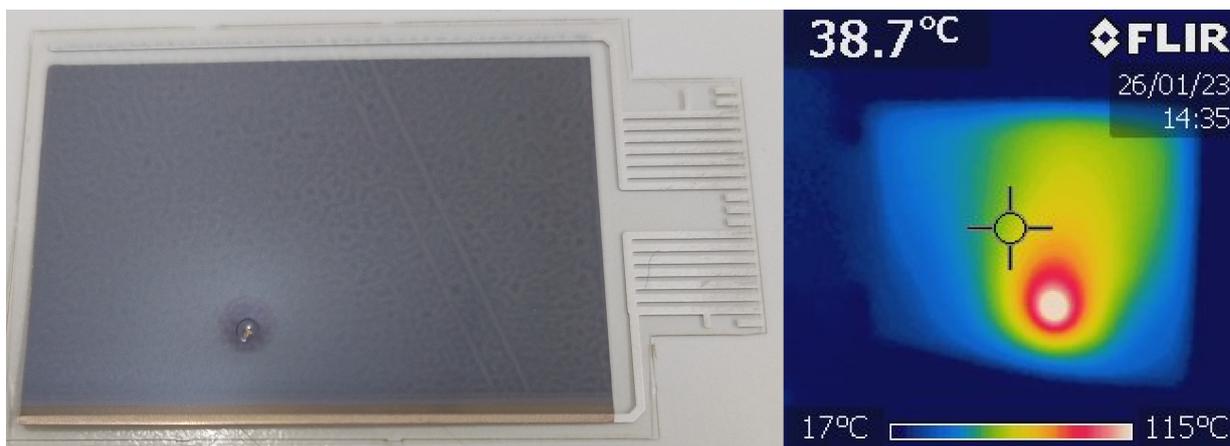


Abbildung 7.13: Fotografie des Brandflecks (links) sowie IR-Aufnahme beim Heilungsvorgang bei 20 V (rechts)

Die IR-Aufnahme (siehe Abbildung 7.13) wurde von der Rückseite des Substrats gemacht, die Fotografie des Brandflecks von der Vorderseite. Anhand der IR-Aufnahme ist zu sehen, dass der Wärmespot eine Temperatur über $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufweist.

Die Tabelle 7.3 zeigt die Stromflüsse bei den jeweiligen Spannungsschritten des Heilungsvorgangs des untersuchten Kondensators 3P4 C3.

Spannung [V]	Stromfluss [mA]
0,5	0
1	1
2	3
3	5
4	8
5	11
7,5	16
10	22
12,5	24
15	20
17,5	22
20	22
25	25
30	0

Tabelle 7.3: Gleichspannungs-Heilungsvorgang des Kondensators 3P4 C3

Bei dem Spannungsschritt 25 V waren kurzzeitig 25 mA messbar. Nach wenigen Sekunden ist der Stromfluss auf nahezu 0 mA gesunken. Anhand der Wärmebildkamera-Aufnahme ist zu sehen, dass der Wärmespot (weiß) eine geringe Fläche besitzt. Bei der Berechnung der elektrischen Leistung des letzten Spannungsschritts vor der Heilung ergibt sich ein Wert von 625 mW . Durch die geringe Fläche des Wärmespots ergibt sich eine hohe Leistungsdichte, welche zu der hohen messbaren Temperatur von über 100°C führt.

Der ohmsche Widerstand dieses Wärmespots liegt bei etwa $1\text{ k}\Omega$ (bei 25 V und 25 mA). Dieser Widerstandswert deutet auf einen Kurzschluss der beiden Elektroden hin. Hält man eine Messspitze des Multimeters auf die E2-Zuleitung und die andere an einen Punkt innerhalb der PEDOT-Fläche sind Widerstandswerte von etwa $500\ \Omega$ bis $1,5\text{ k}\Omega$ zu messen. Die Messspitzen besitzen eine ähnlich kleine Fläche wie der beobachtete Wärmespot. Bei großflächigerer Kontaktierung der PEDOT-Fläche sind deutlich kleinere Widerstände messbar.

Bei weiteren Kondensatoren waren bei der Heilung ähnliche Verhaltensmuster zu beobachten. Geringfügige Unterscheidungen ergaben sich bei der benötigten Heilungsspannung, dem Stromfluss beim Heilungsvorgang und der Sichtbarkeit der Brandflecken an den mit der

IR-Kamera beobachteten Wärmespots.

Tabelle 7.4 zeigt die gemessenen Kapazitätswerte bei 100 Hz und 1 kHz Messfrequenz sowie einem Spannungslevel von 1000 mV .

Substrat	Kondensator	Kapazität [nF]	Kapazität [nF]
		100 Hz	1 kHz
3P4	C1	99	87
3P4	C2	61	52
3P4	C3	97	81
4P3	C1	99	90
4P3	C2	60	53
4P3	C3	97	83

Tabelle 7.4: Gemessene Kapazitäten der Substrate 3P4 (drei Polymerschichten) und 4P3 (vier Polymerschichten) bei 100 Hz und 1 kHz

Anhand der Kapazitäten ist zu erkennen, dass die C1 und C3 Kondensatoren ähnliche Werte aufweisen, während die C2 Kondensatoren geringere Werte besitzen. Dies liegt an der aktiven Kondensatorfläche. C1 und C3 haben etwa dieselbe aktive Fläche (12 cm^2), während die Fläche des C2-Kondensators nur etwa 8 cm^2 beträgt. Die Verhältnisse der Flächen entsprechen auch den Verhältnissen der Kapazitäten. Der Kapazitätswert des C2-Kondensators hat dementsprechend nur zwei Drittel des Kapazitätswertes der anderen beiden Kondensatoren. Das ist bei dieser Messung bei beiden Substraten zu beobachten. Auffällig ist allerdings, dass der Kondensator mit drei Polymerschichten (3P4) dieselben Kapazitäten besitzt wie der Kondensator mit vier Polymerschichten (4P3). Das bedeutet, dass trotz unterschiedlicher Anzahl an gedruckten Schichten die Kapazität nicht abnimmt. Vor dem Heilungsvorgang war bereits zu sehen, dass sich der Parallelwiderstand trotz unterschiedlicher Anzahl an gedruckten Schichten nicht signifikant unterscheidet (siehe Abbildung 7.9). Ein möglicher Grund dafür sind die Siebabdrücke bei vier gedruckten Polymerschichten, welche Einfluss auf die Schichtdicke des Dielektrikums und somit auch die Kapazität haben können. Bei allen Kapazitäten ergeben sich Werte für ϵ_r von etwa 20 bei einer angenommenen Schichtdicke von $2\text{ }\mu\text{m}$.

Zudem ist auffällig, dass die Kapazitäten bei niedrigeren Messfrequenzen größer sind als bei höheren Frequenzen. Der Grund für die höhere Kapazität können Relaxationsprozesse im Dielektrikum sein, welche bei niedrigeren Frequenzen eine höhere Dielektrizitätszahl und

somit eine größere Kapazität zur Folge haben (siehe Abbildung 2.3).

Neben den Ein-Kondensator-Systemen wurden auch Zwei-Kondensator-Systeme gedruckt. Mit Gleichspannung konnte keiner der insgesamt sechs untersuchten Kondensatoren auf vier unterschiedlichen Substraten (jeweils zwei Substrate mit drei und vier Polymerschichten) geheilt werden. Bei den meisten Kondensatoren war zu beobachten, dass der Elektrodenübergang sehr heiß wird und aufschmilzt. Anders als bei den Ein-Kondensator-Systemen schmilzt oftmals nicht der gesamte Elektrodenübergang auf, wie Abbildung 7.14 zeigt.

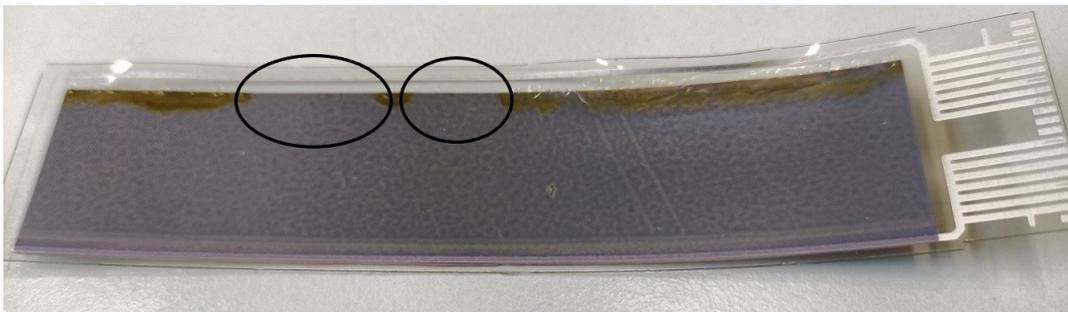


Abbildung 7.14: Aufschmelzverhalten eines Zwei-Kondensator-Systems mit markierten auffälligen Stellen ohne Aufschmelzungen

Obwohl das Dielektrikum noch kontaktiert sein sollte, da der Übergang nicht über die ganze Länge aufgeschmolzen ist (siehe schwarze Ellipsen in Abbildung 7.14), ist dieser Kondensator kapazitiv nicht mehr funktionsfähig. Auch unter dem Mikroskop ist kein Aufschmelzen oder anderweitige Fehler an den markierten Stellen in Abbildung 7.14 zu beobachten. Mit dem Agilent LCR-Meter sind nur noch schwankende Kapazitätswerte im niedrigen Pikofarad-Bereich zu messen.

7.3.1.2 Stromstoßheilung

Nachfolgend wird in kurzen Stromstößen die Heilung durchgeführt, um die Wärmeentwicklung zeitlich möglichst kurz zu halten. Der Stromstoß wird durch einen mit hoher Spannung aufgeladenen Kondensator bereitgestellt, welcher zunächst über einen Vorwiderstand geladen wird (linke Schaltung in Abbildung 7.15). Ist der Kondensator aufgeladen, wird dieser mittels eines Umschalters vom Vorwiderstand und der Spannungsquelle getrennt (rechte Schaltung in Abbildung 7.15) und mit dem zu heilenden Kondensator verbunden.

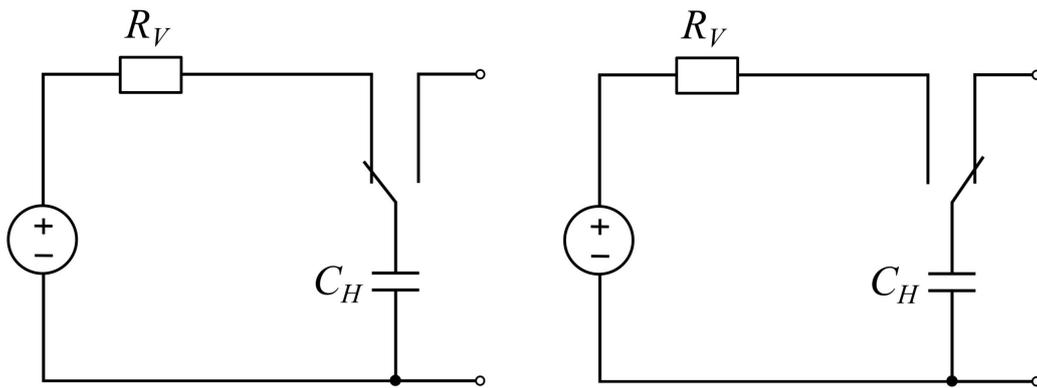


Abbildung 7.15: Heilungsschaltung mit Vorladung des Heilungskondensators (links) und Entladung (rechts)

Als Heilungskondensator wird ein Elektrolytkondensator mit einer Kapazität von $120\ \mu\text{F}$ und einer Spannungsfestigkeit von $420\ \text{V}$ verwendet.

Zunächst werden Kondensatoren mit zwei dünn gedruckten Polymerschichten mit einem Stromstoß geheilt. Dabei werden die C1-Kondensatoren drei verschiedener Substrate (2P1, 2P2, 2P3) untersucht. Bei parasitären Parallelwiderständen der zu heilenden Kondensatoren von $200\ \Omega$ sind kurzzeitige Stromflüsse bis maximal $1\ \text{A}$ (bei $200\ \text{V}$ Ladespannung) bei einer Zeitkonstante von etwa $25\ \text{ms}$ zu erwarten. Der Kondensator wird bei den drei verschiedenen Kondensatoren auf drei verschiedene Spannungen vorgeladen. Die Tabelle 7.5 zeigt die verwendeten Heilungsspannungen der Substrate, die gemessenen Parallelwiderstände vor der Heilung sowie die gemessenen Kapazitäten nach der Heilung bei Messfrequenzen von $100\ \text{Hz}$ und $1\ \text{kHz}$.

Substrat	Heilungsspannung [V]	Widerstand [Ω]	Kapazität [nF]	Kapazität [nF]
		vor Heilung	$100\ \text{Hz}$	$1\ \text{kHz}$
2P1	200	221	151	132
2P2	150	243	182	166
2P3	100	438	146	139

Tabelle 7.5: Gemessene Kapazitäten nach Stromstoßheilung der Kondensatoren mit zwei Polymerschichten

Nach dem Heilungsvorgang besitzen alle drei Substraten hochohmige Widerstände von 5 bis $10\ \text{M}\Omega$. Beim Heilungsvorgang war ein leichtes Knistern und an manchen Stellen Lichtblit-

ze zu vernehmen, optisch sind allerdings keine Verbrennungen zu erkennen. Lediglich beim Substrat, das mit 200 V geheilt wurde, sind in der Reflexion des Lichts an manchen Stellen kleine trübe Flecken zu sehen, an denen aufgrund der hohen anliegenden Spannung dielektrische Durchschläge (Lichtblitze) stattgefunden haben. Bei einem Vergleich der Kapazitäten dieser Kondensatoren mit den Kapazitäten der Kondensatoren der Substrate mit drei und vier Polymerschichten ist ein deutlicher Unterschied festzustellen (vgl. Tabelle 7.4 und Tabelle 7.5). Die Kapazitäten der Substrate mit zwei Polymerschichten sind deutlich geringer. Dieser Unterschied ist aufgrund der geringeren Schichtdicke der Kondensatoren mit zwei Dielektrikumsschichten zu erwarten.

Zuletzt werden Kondensatoren mit einem Zwei-Kondensator-Aufbau mit einem Stromstoß geheilt. Von den drei untersuchten Kondensatoren weist nur ein Kondensator die erwartete Kapazität auf. Dabei handelt es sich um einen Kondensator mit drei Polymerschichten. Dieser wurde mit insgesamt fünf Stromstößen von 200 V bis 300 V geheilt. Nach jedem Heilungsvorgang wird der Parallelwiderstand mit dem Fluke Multimeter gemessen. Tabelle 7.6 stellt die gemessenen Widerstandswerte bei der jeweiligen Heilungsspannung dar.

Heilungsspannung [V]	Widerstand nach Heilungsvorgang [$k\Omega$]
200	0,59
250	1,48
250	2,09
300	460
300	455

Tabelle 7.6: Gemessene Kapazitäten nach Stromstoßheilung eines Zwei-Kondensator-Aufbaus mit drei Polymerschichten

Nach diesem Heilungsprozess ist mit dem Agilent LCR-Meter eine Kapazität von 195 nF messbar. Die Kapazität ist somit fast doppelt so hoch wie bei einem Ein-Kondensator-Aufbau. Bei den beiden Heilungsvorgängen mit 300 V waren elektrische Durchschläge zu hören und in Form von Lichtblitzen zu sehen. Unter dem Mikroskop (siehe Abbildung 7.16) sind diese elektrischen Durchschläge als hellere Punkte wahrzunehmen. Auffällig ist die Anordnung und Größe dieser Punkte.



Abbildung 7.16: Elektrische Durchschläge bei Zwei-Kondensator-System nach Heilungsvorgang mit Stromstoß bei Vergrößerung 30

Vor allem anhand der Durchschläge im markierten Bereich in Abbildung 7.16 ist zu sehen, dass diese im Drahtwinkel des Siebs verlaufen. Das bedeutet, dass die Siebabdrücke Einfluss auf die Schichtdicke und somit auch die elektrische Durchschlagsfestigkeit des Kondensators haben.

7.3.1.3 Zusammenfassung

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass die Stromstoßheilung einen deutlich schonenderen Heilungsvorgang ermöglicht. Der Grund dafür ist eine, aufgrund der kurzen Zeitkonstante der Entladung des Heilungskondensators, nur sehr kurzzeitige Wärmeentwicklung. Daraus kann gefolgert werden, dass die geringen parasitären Widerstände durch mikroskopisch kleine Kurzschlüsse entstehen. Nach dem Heilungsvorgang mit der Kondensatorheilung waren sowohl ohne optische Hilfsmittel als auch mit dem Mikroskop keine Verbrennungen oder andere Unregelmäßigkeiten sichtbar. Nur bei sehr großen Heilungsspannungen (200 V) konnten bei einem Kondensator mit zwei Polymerschichten hellere Punkte beobachtet werden, die

allerdings durch dielektrische Durchschläge, bedingt durch die kurzzeitige hohe anliegende Spannung, entstehen. Bei geringeren Heilungsspannungen als 200 V sind diese Auffälligkeiten nicht mehr zu erkennen. Dementsprechend müssen dielektrische Durchschläge und der Heilungsvorgang separat voneinander betrachtet werden. Idealerweise sollte deshalb der Heilungsvorgang mit Stromstoß mehrmals mit steigender Spannung durchgeführt und zwischen jedem Spannungsschritt der Parallelwiderstand überprüft werden.

Bei der Stromstoßheilung eines Zwei-Kondensator-Aufbaus waren dieselben hellen Punkte, wie bei der Heilung mit 200 V des Kondensators mit zwei Polymerschichten, zu erkennen. Hierbei war zu sehen, dass diese Punkte im Muster der Siebdrähte angeordnet sind. Daraus kann gefolgert werden, dass durch den Abdruck der Siebdrähte punktuelle, dünnere Dielektrikumsschichtdicken entstehen, welche eine geringere elektrische Durchschlagsfestigkeit aufweisen. Bei weiteren Zwei-Kondensator-Aufbauten war eine Heilung nicht möglich. Bei diesen Substraten sind nur noch Kapazitäten im einstelligen Nanofarad-Bereich messbar, obwohl die Elektrodenübergänge meist nicht über die gesamte Länge aufgeschmolzen sind.

In der nächsten Testserie, bei der beide Elektroden aus PEDOT bestehen, muss weiter überprüft werden, warum insbesondere bei den Zwei-Kondensator-Aufbauten der Heilungsvorgang (selbst mit Stromstoßheilung) sehr kritisch ist.

7.3.2 PE-Hysteresekurven

In diesem Kapitel werden die PE-Hysteresekurven und die zugrundeliegenden zeitlichen Verläufe der Spannungsmessungen des Spannungsteilers und des Shunt-Widerstands untersucht. Zunächst werden nur Substrate betrachtet, bei denen die P1-Schicht mit dem Sieb, welches das geringere theoretische Farbvolumen aufweist, gedruckt wurde. Dabei werden Kondensatoren mit zwei, drei und vier gedruckten Polymerschichten miteinander verglichen. Zudem werden auch Zwei-Kondensator-Systeme (vgl. Abbildung 7.2) betrachtet.

Zunächst wird ein Substrat mit drei Polymerschichten bei einer Ansteuerfrequenz von 10 Hz und einer angelegten Spannungsamplitude von 150 V betrachtet, während später die unterschiedlichen Substrate bei verschiedenen Frequenzen und Spannungsamplituden miteinander verglichen werden.

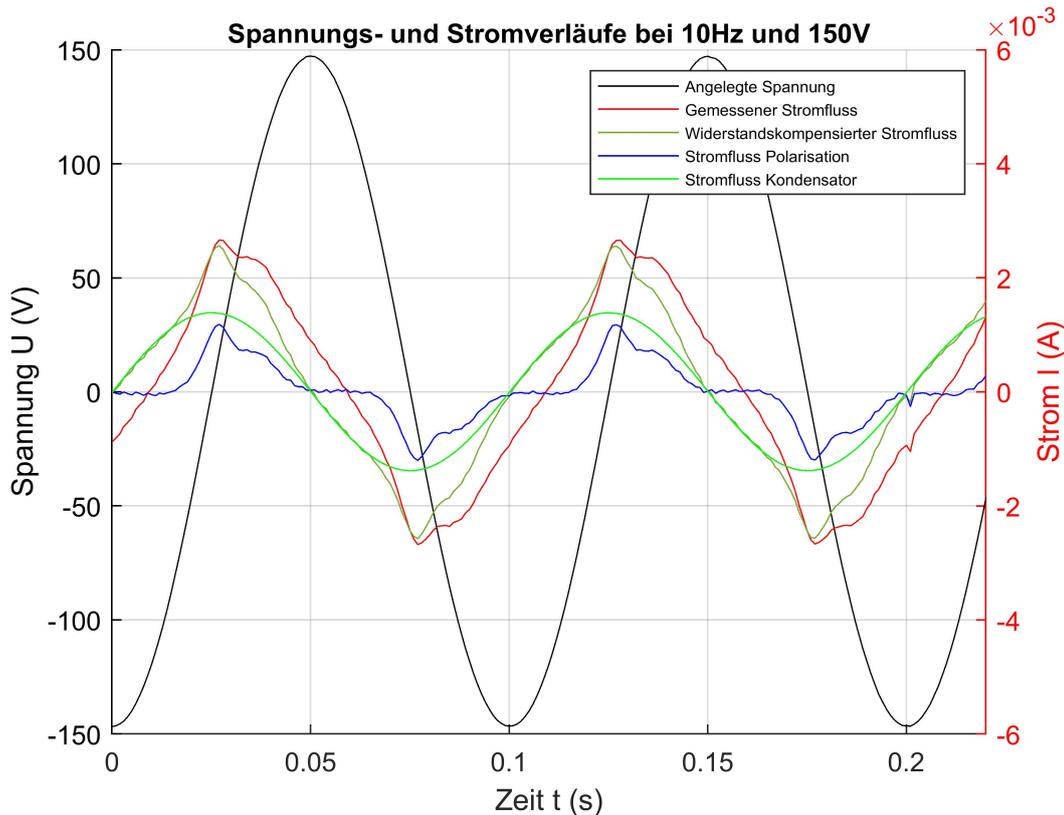


Abbildung 7.17: Gemessene angelegte Spannung und gemessene sowie berechnete Stromflüsse des Substrats 3P4 (Ein-Kondensator-System mit drei Dielektrikumschichten)

Neben dem gemessenen Stromfluss sind in Abbildung 7.17 auch berechnete Stromflüsse enthalten. Zum einen ist der widerstandskompensierte Stromfluss dargestellt (wie auch schon in der ersten Testserie), bei dem der Stromfluss durch den parasitären ohmschen Widerstand kompensiert wird, zum anderen sind der kapazitiver Stromfluss und der Polarisationsstromfluss im Diagramm enthalten. Der kapazitive Stromfluss entspricht der um 90° phasenverschobenen angelegten Spannung geteilt durch die errechnete Impedanz. Für die Impedanzberechnung wird zunächst der gemessene Kapazitätswert angenommen. Dieser stimmt mit der Kapazität, die für diese Kompensation benötigt wird, nicht ganz überein, da die Messfrequenz des LCR-Meters 100 Hz beträgt, die Hysteresekurvenmessungen allerdings mit niedrigerer Frequenz aufgenommen werden müssen. So ist zu beobachten, dass die kompensierte Kapazität immer höher ist, als die Kapazität, die mit dem LCR-Meter gemessen wird. Bei diesem Kondensator wurde eine Kapazität von 99 nF gemessen, während die zu kompensierende Kapazität etwa 130 nF beträgt. Die Kapazität muss im Matlab-Skript so angepasst werden, dass sich der kapazitive Stromfluss (hellgrüne Kurve) und der widerstandskompensierte

Stromfluss (olivgrüne Kurve) überschneiden. Wurde die richtige Kapazität angenommen, ergibt sich ein Polarisationsstromfluss (Differenz aus widerstandskompensiertem und kapazitivem Stromfluss), welcher zwei Bereiche pro Spannungsperiode aufweist, in denen kein Polarisationsstrom fließt (hier von 0,10 s bis 0,11 s und von 0,15 s bis 0,16 s). Der Peak des Polarisationsstromflusses liegt bei einer Zeit von 0,126 ms. Die angelegte Spannung zu diesem Zeitpunkt beträgt etwa 8 V. Dies entspricht der Koerzitivfeldstärke, bei dem der Umpolarisationsvorgang des Ferroelektrikums stattfindet. Kurz nach diesem Peak bleibt der Stromfluss kurzzeitig konstant. Anhand des maximalen Polarisationsstroms und des maximalen kapazitiven Stroms ist zu sehen, dass diese beiden Stromflüsse ähnlich groß sind.

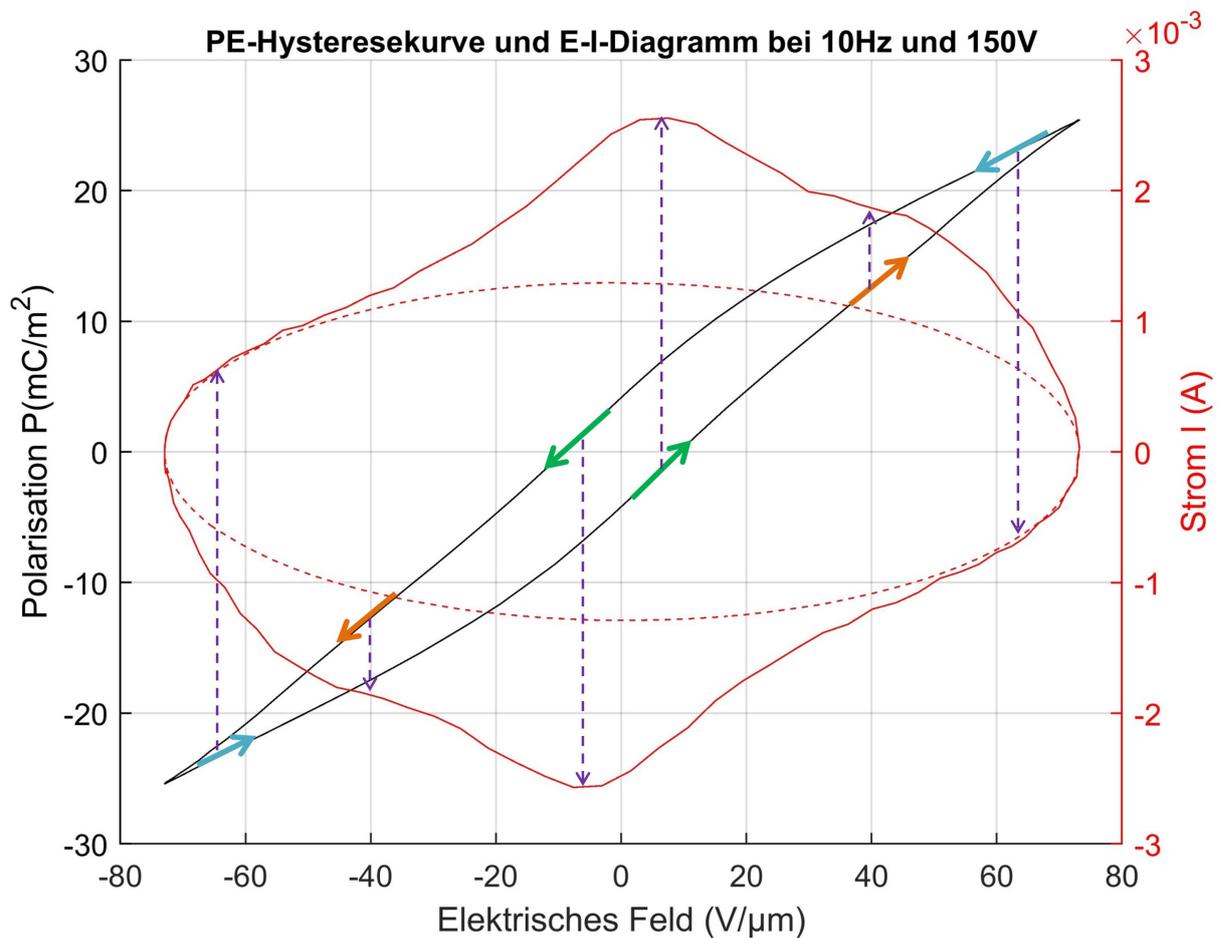


Abbildung 7.18: PE- und EI-Diagramm des Kondensators 3P4 C1 bei 10 Hz und 150 V Amplitude

Das Verhalten des scheinbar kurzzeitig konstanten Stroms (bei $\pm 30 \frac{V}{\mu m}$) ist durch das Hystereseverhalten und die Sättigung des Dielektrikums zu erklären. Wie bereits im Theorieteil

erwähnt, entspricht die Steigung der PE-Hysteresekurve der Permittivität des Kondensators. Ist die Steigung hoch, sind dementsprechend höhere kapazitive Ströme zu erwarten (bei etwa $4 \frac{V}{\mu m}$, grüne Pfeile in Abbildung 7.18). Die lilafarbenen Pfeile kennzeichnen den jeweiligen Stromfluss, die zu den mit den Pfeilen markierten Polarisationswerten gehören. Bei höheren, zunehmenden Feldstärken (orangefarbene Pfeile) ist die Permittivität nur geringfügig kleiner als bei den mit den grünen Pfeilen markierten Stellen. Aufgrund der geringeren Permittivität und der höheren anliegenden Spannung (beim Kondensator ist maximaler Stromfluss um 90° zur angelegten Spannung phasenverschoben) ergibt sich nur ein etwas geringerer Stromfluss. Erst bei dem blauen Pfeil ist die Permittivität am geringsten. Nun entspricht der gemessene Stromfluss (durchgezogene rote Linien) dem kompensierten kapazitiven Stromfluss (gestrichelte rote Linie). Der berechnete Polarisationsstromfluss aus Abbildung 7.17 entsteht also nicht nur durch die Umpolarisation, sondern auch durch das Sättigungsverhalten des Materials.

Nachfolgend werden die Hysteresekurven und EI-Diagramme verschiedener Substrate (mit zwei, drei und vier gedruckten Dielektrikumsschichten) bei verschiedenen Ansteuerfrequenzen sowie Ansteuerspannungen miteinander verglichen. Hierbei ist neben den PE- und EI-Kurven zum Vergleich auch das EI-Diagramm des für die Kompensation passenden idealen Kondensators enthalten (grüne Kurven). Bei allen Messungen war (wie bereits in 7.4 beobachtet und erläutert) zu beobachten, dass die kompensierten Kapazitäten größer sind, je kleiner die Ansteuerfrequenz ist.

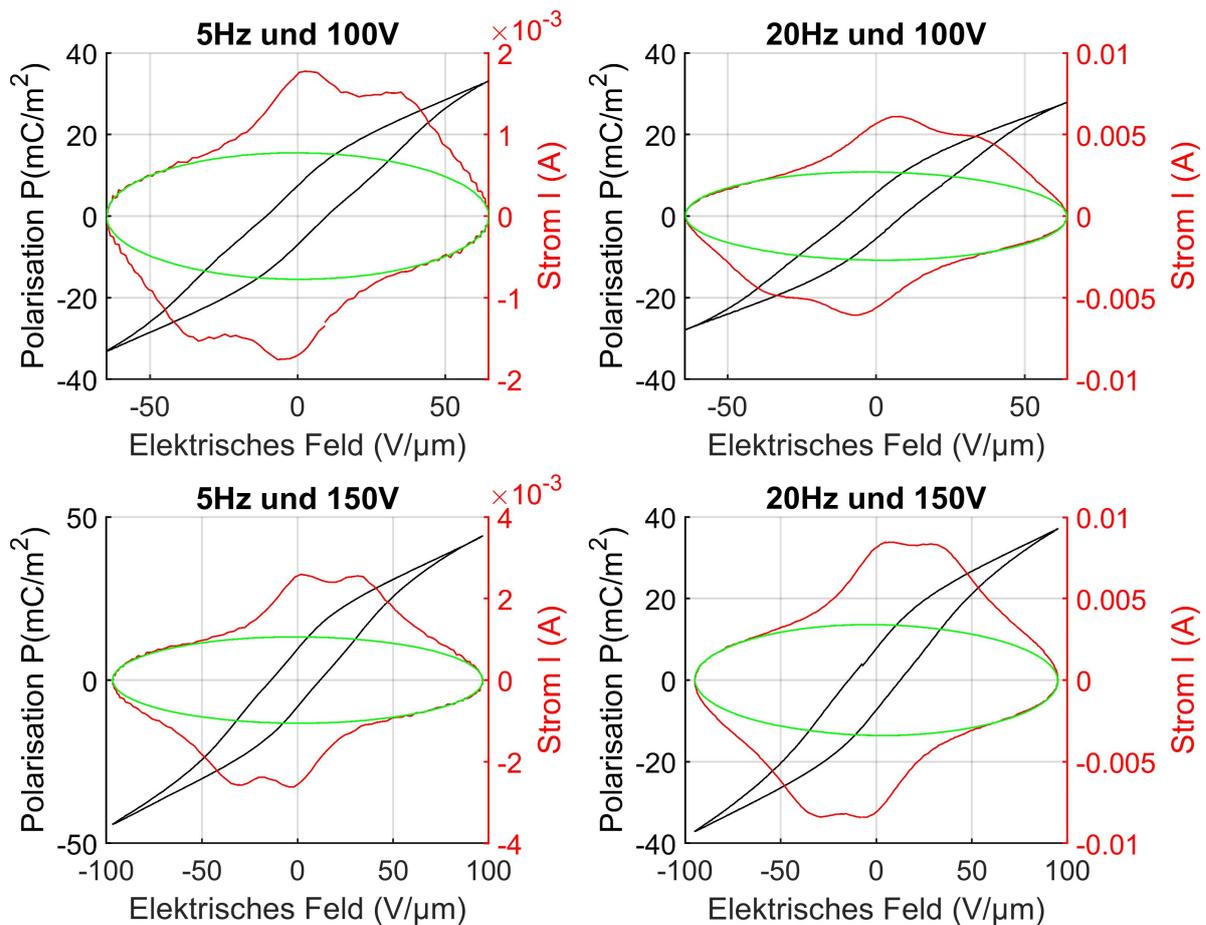


Abbildung 7.19: PE- und EI-Diagramm eines Kondensators mit zwei Polymerschichten bei Ansteuerfrequenzen von 5 und 20 Hz sowie Amplituden von 100 und 150 V

Bei einem Vergleich der obigen PE-Kurven (siehe Abbildung 7.19) eines Kondensators mit zwei Polymerschichten mit dem vom Hersteller angegebenen Hysteresekurvenverlauf (siehe Abbildung 2.7) ist insbesondere bei den Kurven bei Ansteuerung mit 150 V Amplitude eine Ähnlichkeit in Verlauf und den Polarisationswerten zu erkennen. Die maximalen Polarisationswerte des Herstellers liegen bei $60 \frac{mC}{m^2}$ bei einem angelegten E-Feld von $150 \frac{V}{\mu m}$, während bei dieser Messung (5 Hz und 150 V) Polarisationswerte von $45 \frac{mC}{m^2}$ bei einer niedrigeren Feldstärke von $100 \frac{V}{\mu m}$ herrschen. Die remanenten elektrischen Polarisierungen der Kurven liegen mit Werten zwischen $5 \frac{mC}{m^2}$ und $10 \frac{mC}{m^2}$ in einem ähnlichen Bereich.

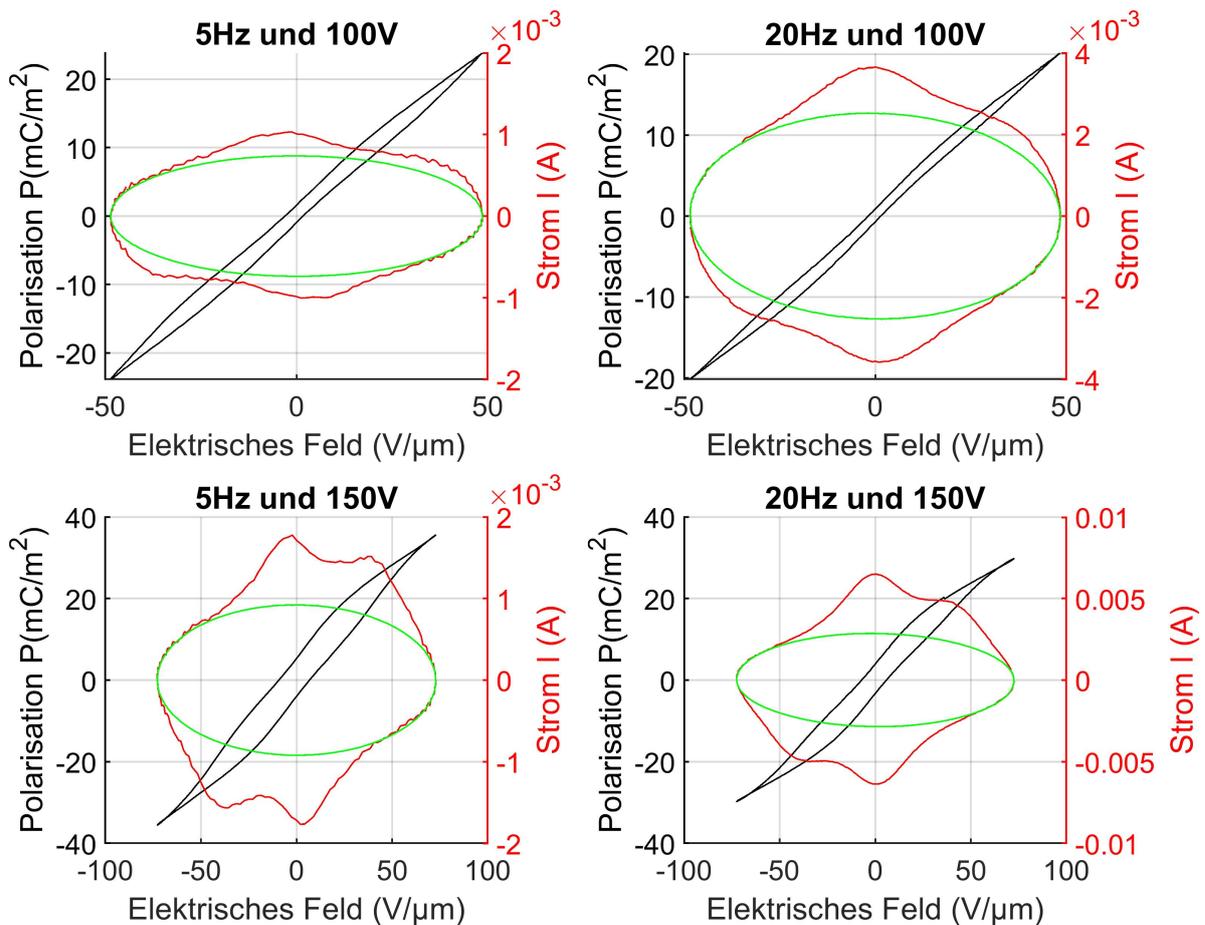


Abbildung 7.20: PE- und EI-Diagramm eines Kondensators mit drei Polymerschichten bei Ansteuerfrequenzen von 5 und 20 Hz sowie Amplituden von 100 und 150 V

Anhand der obigen Hysteresekurven (siehe Abbildung 7.20) bei drei gedruckten Dielektrikumsschichten ist zu erkennen, dass die remanente Polarisation und somit die Hysterese der gemessenen Kurven geringer ist als bei den Kondensatoren mit zwei gedruckten Schichten. Die Messung bei 20 Hz und 100 V zeigt ein Verhalten, das einem rein linearen Kondensator (ohne ferroelektrische Eigenschaften) gleicht. Zudem ist die Messung bei 5 Hz und 150 V interessant. Hierbei ist zu sehen, dass sich die Peaks des Stromflusses verschieben. Dieses EI-Verhalten ist typisch für antiferroelektrische Materialien. Anhand der Hysteresekurve ist das antiferroelektrische Verhalten als Verjüngung der Hystereseschleife um $0 \frac{V}{\mu m}$ zu sehen. Bei echtem antiferroelektrischen Verhalten würde die remanente Polarisation komplett verschwinden, während bei dieser Messung nur eine Verjüngung zu sehen ist. Dieses Verhalten wird in englischsprachigen Veröffentlichungen und Literatur als „antiferroelectric-like“ beschrieben. Die Ursache dieses „antiferroelectric-like“ Verhaltens ist nicht hinreichend geklärt. Es ist möglich, dass ein echtes antiferroelektrisches Verhalten vorliegt, was bedeutet, dass

sich die Nanodomänen des Materials ohne anliegendes elektrisches Feld in entgegengesetzte Richtungen ausrichten und somit keine remanente Polarisation mehr vorliegt. Eine weitere Theorie ist ein Übergang von den polaren Nanodomänen zu größeren Domänen bei anliegendem elektrischem Feld. Liegt kein elektrisches Feld mehr an, findet ein Übergang von den größeren Domänen zu den kleineren Nanodomänen statt [28].

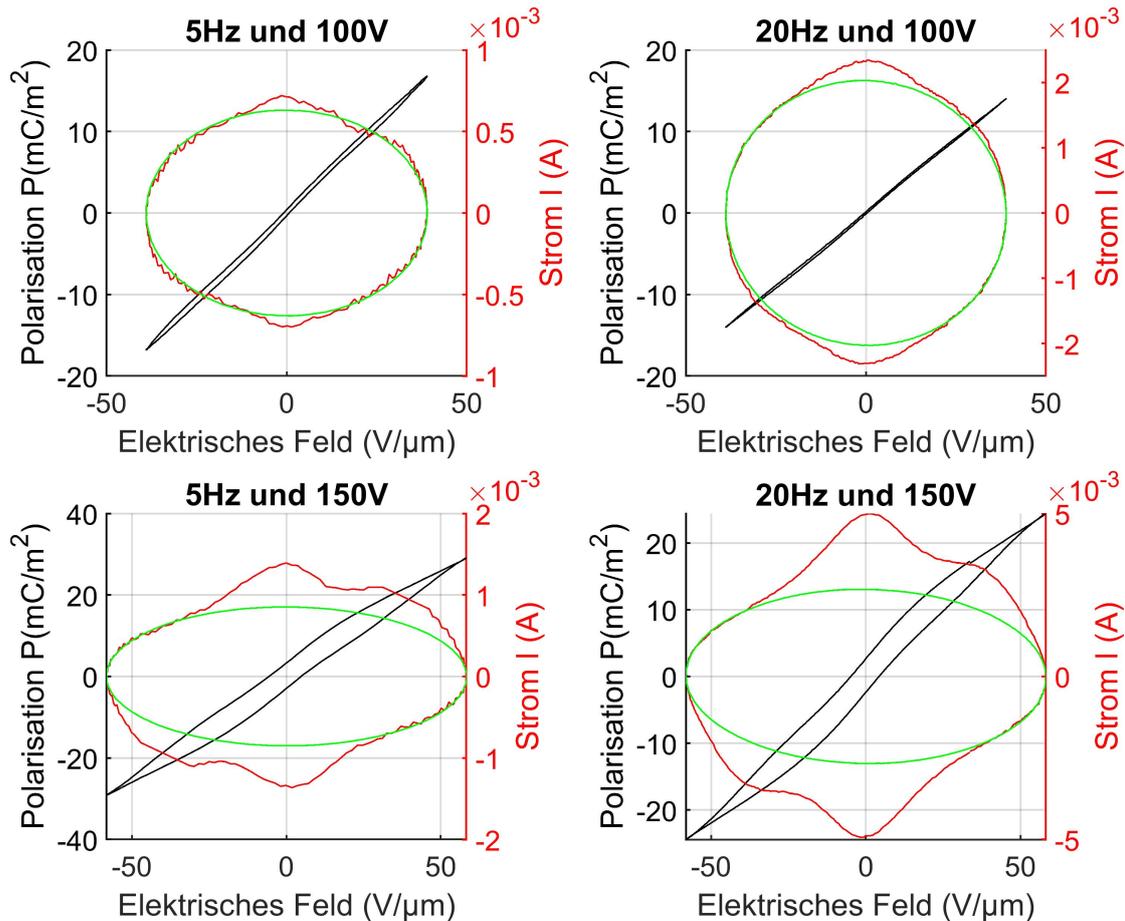


Abbildung 7.21: PE- und EI-Diagramm eines Kondensators mit vier Polymerschichten bei Ansteuerfrequenzen von 5 und 20 Hz sowie Amplituden von 100 und 150 V

Bei vier gedruckten Schichten, einer Ansteuerfrequenz von 20 Hz und einer Amplitude von 100 V wirkt das Dielektrikum wie eine rein lineare Kapazität (vgl. Abbildung 7.21). Es ist keine remanente Polarisation und kein Sättigungsverhalten zu beobachten, während diese beiden Merkmale bei den Diagrammen der Kondensatoren mit zwei gedruckten Dielektrikumsschichten noch deutlich ausgeprägt sind.

Bei den verschiedenen Messungen mussten immer jeweils die zu kompensierenden Kapazitäten und Widerstände neu angepasst werden. Tabelle 7.7 zeigt diese Kompensationswerte.

Anzahl Schichten	Spannung [V]	Frequenz [Hz]	komp. Widerstand [$k\Omega$]	komp. Kapazität [nF]
2	100	5	95	250
2	100	20	48	220
2	150	5	82	230
2	150	20	30	185
3	100	5	120	240
3	100	20	70	205
3	150	5	115	200
3	150	20	72	155
4	100	5	205	205
4	100	20	115	165
4	150	5	140	185
4	150	20	90	145

Tabelle 7.7: Kompensierte Widerstände und Kapazitäten der PE-Messungen der zweiten Testserie

Anhand der kompensierten Werte aus Tabelle 7.7 ist, wie zu erwarten, erkennbar, dass die Kompensationswiderstände mit zunehmender Anzahl an gedruckten Schichten steigen, während die Kapazitäten fallen. Weiterhin ist zu sehen, dass mit steigender Spannungsamplitude sowie höherer Ansteuerfrequenz die zu kompensierenden Widerstände und Kapazitäten kleiner werden.

Nachfolgendes Diagramm (siehe Abbildung 7.22) zeigt die Hysteresekurven bei 20 Hz und einer Amplitude von 100 V bei zwei, drei und vier gedruckten Dielektrikumsschichten. Dies soll die Veränderung der Hysteresekurven in Abhängigkeit der Schichtdicke verdeutlichen.

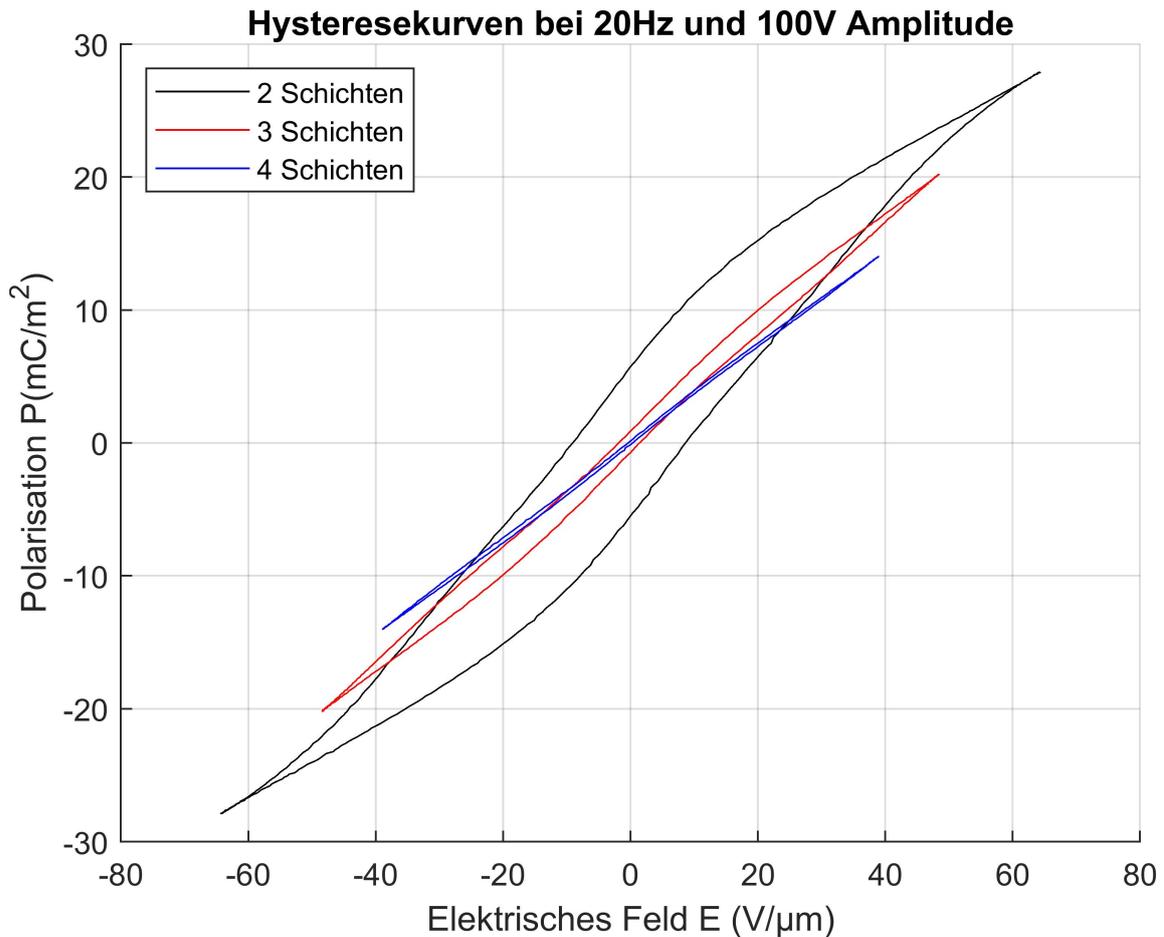


Abbildung 7.22: PE-Hysteresekurven verschiedener Schichtdicken bei 20 Hz und 100 V Spannungsamplitude

Hierbei ist eine deutliche Veränderung der Hysteresekurven von einer klassischen ferroelektrischen Hystereseschleife bei zwei Schichten hin zu einem rein kapazitiven, linearen PE-Zusammenhang bei vier Schichten zu sehen (vgl. Abbildung 7.22).

Bei einem Vergleich eines Substrats mit drei Polymerschichten und dem einzigen Zwei-Kondensator-System, bei dem eine erwartete Kapazität gemessen werden konnte, welches ebenfalls drei Polymerschichten pro Kondensator enthält, war eine doppelt so hohe maximale Polarisation messbar. Auch die Hysteresekurvenverläufe sind fast identisch. Das obere Diagramm (siehe Abbildung 7.23) zeigt den ähnlichen Verlauf der beiden Kurven. Hierbei wird beim Zwei-Kondensator-Aufbau von der doppelten Kondensatorfläche ausgegangen. Bei dem unteren Diagramm in Abbildung 7.23 wird für beide Hysteresekurven nur die einfache Kondensatorfläche zur Berechnung verwendet.

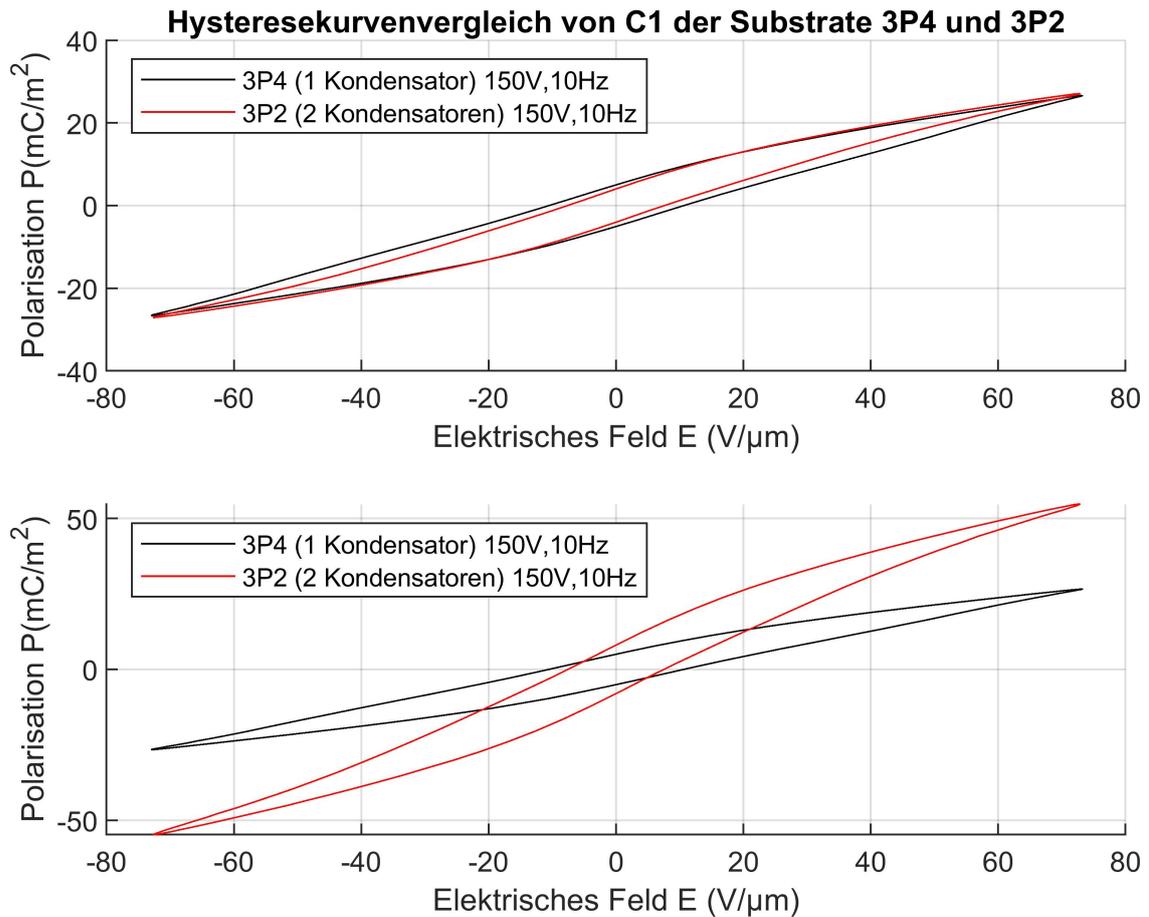


Abbildung 7.23: PE-Hysteresekurven eines Ein- und Zwei-Kondensator-Systems

Bei den Hysteresekurven der ersten Testserie konnte beobachtet werden, dass sich diese bei längerer Ansteuerung mit höheren Spannungen verändern (siehe Abbildung 6.16). Das ist bei den Substraten der zweiten Testserie nicht der Fall. Selbst bei Ansteuerzeiten von über einer Stunde sind keine signifikanten Veränderungen der Hysteresekurven zu beobachten. Somit ist die rudimentäre Kontaktierung der ersten Testserie für die Veränderung der Hysteresekurven verantwortlich.

7.3.3 Ansteuerung mit Rechteckspannung

Bei der Ansteuerung mit bipolarer Rechteckspannung ist bei diesen Kondensatoren ein auffälliges Verhalten zu erkennen. Nachfolgendes Diagramm (siehe Abbildung 7.24) zeigt die angelegte Rechteckspannung (75 V Amplitude, bipolare Spannung) sowie den gemessenen Stromfluss.

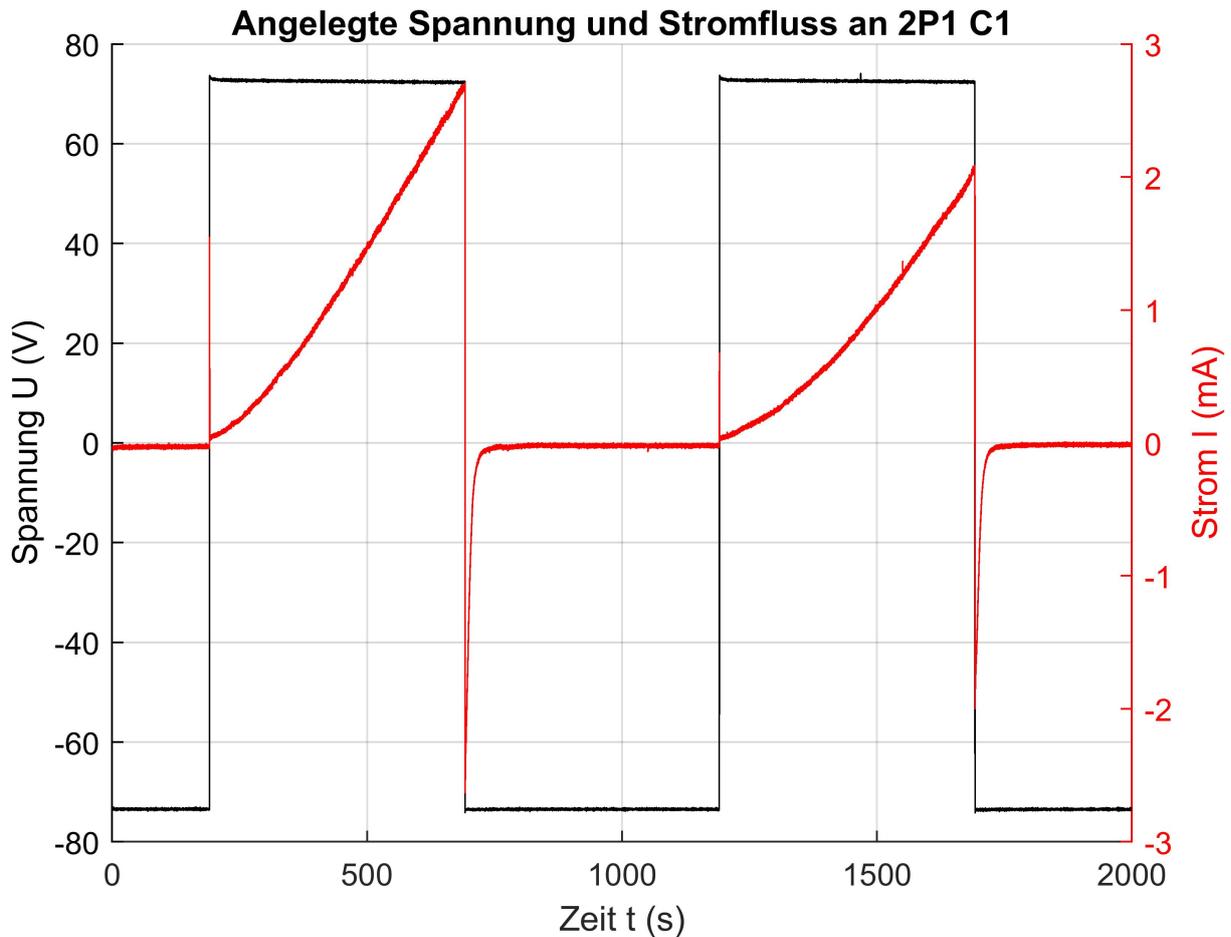


Abbildung 7.24: Strommessung (rote Kurve) bei angelegter Rechteckspannung (schwarze Kurve) bei 1 mHz und 75 V Amplitude

Bei Ansteuerung mit niedrigen Frequenzen (in diesem Fall 1 mHz) sinkt der Strom nicht auf 0 mA ab, sondern steigt an, nachdem ein kurzer Strompeak messbar ist. Zudem ist zu sehen, dass dieses Verhalten nur bei positiver Polarität der angelegten Spannung stattfindet. Der Kondensator ist so an die Spannungsquelle angeschlossen, dass die Elektrode 1 (NanoSilber) mit dem positiven Ausgang und Elektrode 2 (PEDOT) mit GND verbunden ist.

Der Verlauf bei negativen angelegten Spannungen entspricht einem kapazitiven Verhalten. Hierbei ist jedoch auffällig, dass die Zeitkonstante deutlich größer als vermutet ist. Aus den gemessenen Kapazitäten und Parallelwiderständen ist eine Zeitkonstante von unter einer Sekunde zu erwarten (bei 150 nF und $1\text{ M}\Omega$). Bei dieser Messung beträgt die Zeitkonstante etwa 20 s .

Dieses Verhalten ist durch die Raumladungspolarisation bei Ansteuerung mit niedrigen Fre-

quenzen zu erklären. In einer Ersatzschaltung kann dieses Phänomen mit einem zusätzlichen Kondensator und einem Serienwiderstand modelliert werden, welche deutlich größere Zeitkonstanten aufweisen, als die bei höheren Messfrequenzen errechneten Zeitkonstanten.

Aufgrund dessen, dass der beobachtete Effekt trotz bipolarer Spannung nur bei einer Polarität auftritt, kann das ferroelektrische Verhalten des Polymers nicht der Grund für den Anstieg des Stromflusses sein. Durch die unterschiedlichen Elektrodenmaterialien ist ein asymmetrischer Aufbau gegeben, welcher Ursache dafür sein kann, dass dieser Effekt nur bei einer Polarität auftritt. In der nächsten Testserie wird überprüft, ob dieses Verhalten auch sichtbar wird, wenn beide Elektroden mit PEDOT gedruckt werden.

7.3.4 Aktorische Eigenschaften

Die Untersuchung der aktorischen Eigenschaften erfolgt rein qualitativ, da keine Vorrichtungen zur Messung der erzeugten Kräfte oder zur Verformung der Substrate zur Verfügung stehen. Bei diesen Versuchen wurden sowohl die PET-Substrate als auch die Silikonfolien-Substrate verwendet. Wie zu erwarten, weisen die Substrate mit nur zwei gedruckten Polymerschichten die größten elektrostriktiven Verformungen auf (bei Ansteuerung mit 150 V Spannungsamplitude), da bei diesen (aufgrund der höheren Kapazität) die induzierte Polarisation am höchsten ist. Die Verformung der Kondensatoren auf den Silikonfolien reicht aus, um die Folie leicht einzurollen (siehe Abbildung 7.25). Ohne angelegte Spannung ist die Silikonfolie durch das Abziehen der PET-Trägerfolie bereits leicht eingerollt. Ein Vergleich der beiden Zustände (ohne und mit angelegter Spannung) ist im Kapitel 8.3.6 anhand der Abbildung 8.24 zu sehen.

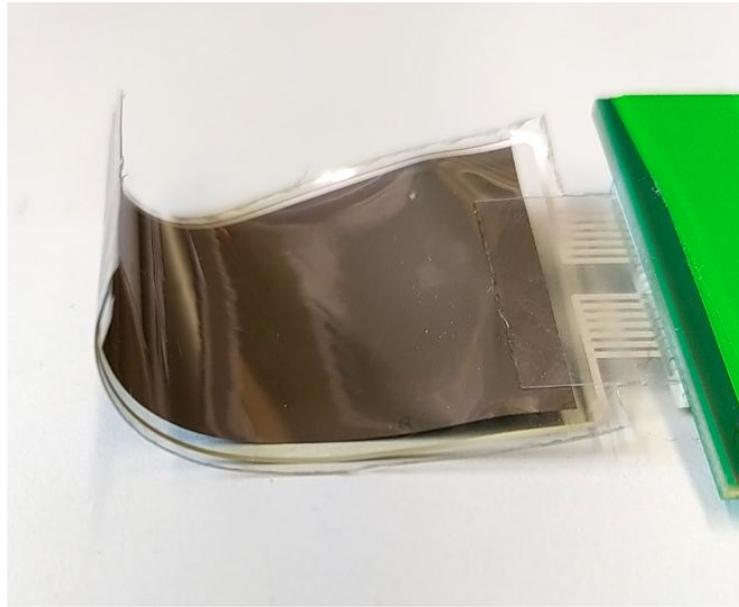


Abbildung 7.25: Eingerollte Silikonfolie bei Ansteuerung der Kondensatoren mit einer Spannungsamplitude von 150 V

Neben den rein optisch sichtbaren Verformungen durch den elektrostriktiven Effekt sind auch akustische Auswirkungen wahrzunehmen. Bei den PET-Substraten sind bei Ansteuerung mit 150 V Amplitude und Frequenzen von 300 Hz bis 15 kHz gut hörbare Töne zu vernehmen. Bei Ansteuerung mit Rechteckspannung sind die Töne lauter zu hören als bei Sinusspannung.

7.3.5 Thermoelektrische Effekte

Bei dieser Testserie wurde, wie auch schon bei voriger Testserie, mit demselben Testaufbau versucht, den elektrokalendarischen Effekt nachzuweisen. Auch hier konnte bei langer Ansteuerung mit Rechteckspannung keine Temperaturänderung unter Raumtemperatur erzielt werden. Die Messungen deuten wieder darauf hin, dass nur eine rein ohmsche Erwärmung durch den parasitären Parallelwiderstand und die hohen Ansteuerspannungen entsteht.

Abschließend wird die Spannungsänderung beim Abkühlen und Aufheizen der Substrate beobachtet. Hierfür wird ein Peltier-Element verwendet, auf das das Substrat mit Wärmeleitpaste aufgeklebt wird. Mittels eines Schalters kann zwischen Heizen und Kühlen umgeschaltet werden. Abbildung 7.26 zeigt den Aufbau.

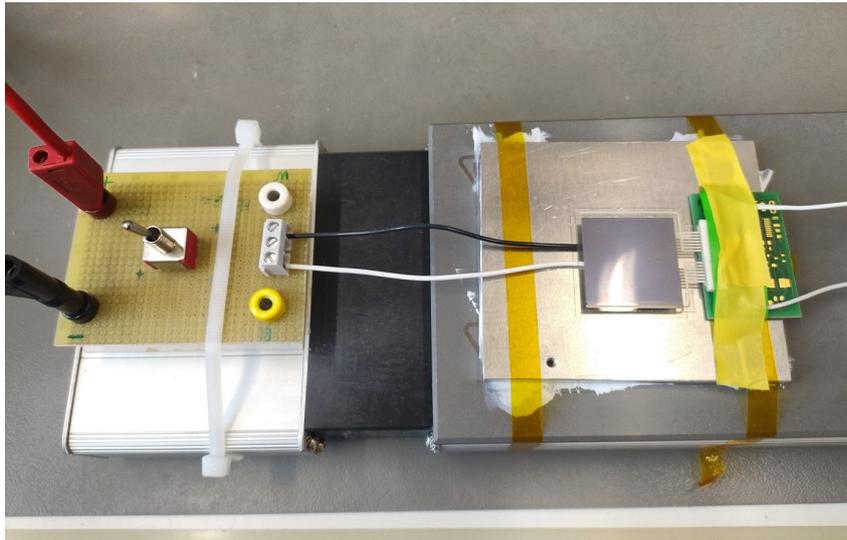


Abbildung 7.26: Aufbau zum Kühlen und Heizen der Substrate mit Peltier-Element

Nachfolgendes Oszillogramm (siehe Abbildung 7.27) zeigt die gemessenen Spannungen an den Zuleitungen des Kondensators. In den ersten 10 s wurde das Peltier-Element nicht mit Spannung versorgt. Von 10 bis 35 s wird gekühlt, während von 35 bis 65 s geheizt wird. Ab 65 bis 135 s wird wieder gekühlt. Danach wird das Peltier-Element nicht mehr mit Spannung versorgt. Es nähert sich also langsam wieder der Raumtemperatur an. Beim Kühlen beträgt die Temperatur des Substrats etwa 10°C , beim Heizen etwa 35°C . Die Polarität der Messung ist NanoSilber (+) und PEDOT (GND).

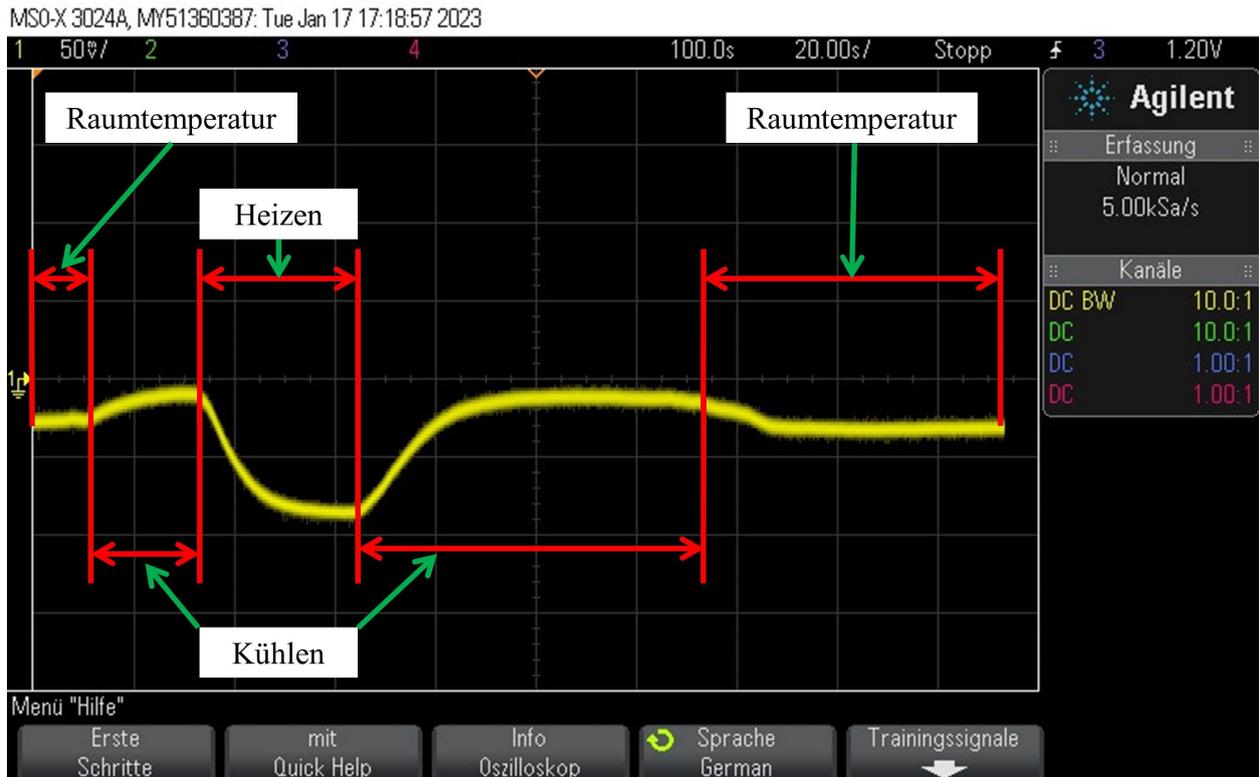


Abbildung 7.27: Messung der anliegenden Spannung bei Raumtemperatur, Kühlen, Heizen, Kühlen, Raumtemperatur

Anhand des Oszillogramms (siehe Abbildung 7.27) ist zu beobachten, dass bei einem Kühlvorgang die Spannung niemals über 0 V ansteigt. Bei dem Heizvorgang ist zu sehen, dass die Spannung einen Wert von fast 90 mV erreicht. Im Vorfeld muss an den Kondensator eine hohe Spannung (über 50 V) angelegt werden, um dieses Verhalten sichtbar zu machen.

Bei einem sehr langen Heizvorgang war zu beobachten, dass die Spannung sehr langsam wieder auf den vorherigen Spannungs-Offset abfällt (vgl. Abbildung 7.28). Die Zeitkonstante dieses Vorgangs ist deutlich höher, als die Zeitkonstante, die aus der Kapazität und dem parasitären Parallelwiderstand (kleiner als 1 s) erwartbar ist.

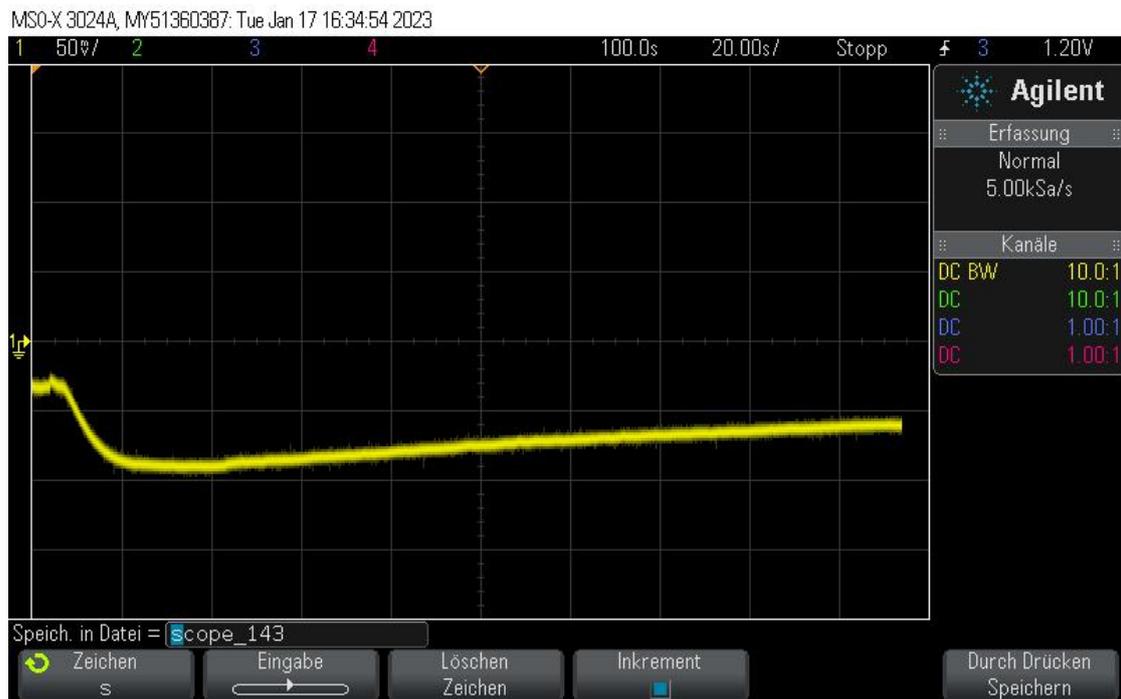


Abbildung 7.28: Messung der anliegenden Spannung bei langem Heizvorgang

Zudem wurde auch die Polarität der Messung geändert, um auszuschließen, dass diese eine Auswirkung auf die gemessenen Spannungssprünge hat. Dabei waren die gleichen Spannungsänderungen mit positiver Spannung messbar. Die Polarität der Messung hat somit keine Auswirkung auf die gemessenen Spannungen.

Es ist möglich, dass diese Spannungsänderungen durch den pyroelektrischen Effekt hervorgerufen werden. Neben diesem thermoelektrischen Effekt sind allerdings zwei weitere Auswirkungen anhand der Stromverläufe zu beobachten, welche eine reproduzierbare Messung der Spannungsverläufe und somit auch der Temperaturen erschwert. Es sind sehr lange Zeitkonstanten im System enthalten sowie eine messbare Offset-Spannung. Diese Offset-Spannung entsteht durch das Anlegen einer hohen elektrischen Spannung und ist Grundlage dafür, dass das beobachtete thermoelektrische Verhalten entsteht. Die elektrische Spannung ist allerdings auf zeitliche Sicht nicht konstant, da sie sich mit zunehmender Zeit verringert. Diese Abnahme der Offset-Spannung hat Einfluss auf die Höhe der Spannungsänderung bei veränderlichen Temperaturen. Aufgrund dessen ist es nicht möglich, reproduzierbare Messungen der Temperatur zu tätigen.

8 Dritte Testserie

Bei dieser Testserie wird als erste Elektrode nicht mehr NanoSilber, sondern PEDOT verwendet. Hierbei ist interessant zu beobachten, wie sich der Kondensator bei Ansteuerung mit bipolarer Rechteckspannung verhält und wie er auf Temperatursprünge reagiert. Zudem wird der Heilungsvorgang eines Zwei-Kondensator-Aufbaus weiter untersucht, da die Heilung dieser Kondensatoren in der zweiten Testserie nur bedingt möglich war und die Ursache dafür noch nicht gefunden wurde.

8.1 Vorbereitung

Bei dieser Testserie wird wieder das Layout der zweiten Testserie verwendet. Aufgrund dessen sind keine weiteren besonderen Vorbereitungen mehr notwendig. Als Substratmaterial wird wieder die in der zweiten Testserie verwendete Melinex PET-Folie verwendet. Zudem wird wieder auf Silikonfolie gedruckt. Hierbei wird dieselbe Folie verwendet, die auch schon in der zweiten Testserie eingesetzt wurde, sowie eine weitere Silikonfolie der Firma General Silicones mit der Bezeichnung G1051A1T15. Bei diesen Substraten ist zwischen der Silikonfolie und der PET-Unterlage eine weitere adhäsive Lage. Nach dem Trocknungsvorgang muss beobachtet werden, ob sich diese Substrate weniger wölben.

8.2 Druck und optische Inspektion

Dieses Kapitel beinhaltet die Beschreibung des Druckvorgangs der verschiedenen Schichten und der verschiedenen Substrate sowie die optische Begutachtung der Piezotech RT-Polymerschichten.

8.2.1 Druckparameter

Tabelle 8.1 zeigt die verwendeten Druckparameter der vierten Testserie. Die Parameter für die Silberzuleitung und die Piezotech RT-Polymerschichten bleiben gleich. Bei dieser Testserie werden alle Elektroden mit PEDOT gedruckt.

Druck	Rakelgeschw. vor [mm/s]	Rakelgeschw. zurück [mm/s]	Rakeldruck vor/zurück [N]	Fluten ja/nein	Absprung [mm]
Silberzuleitung	100	130	50/55	ja	1,3
E1 (PEDOT)	70	70	40/40	nein	1,3
P1 & P2	50	75	35/35	ja	1,0
E2 (PEDOT)	120	120	40/40	nein	1,3

Tabelle 8.1: Druckparameter der dritten Testserie

8.2.2 Druckvorgang und Trocknung

Folgende Unterkapitel beschreiben die Druck- und Trocknungsvorgänge der verschiedenen gedruckten Schichten. Auf die Drucke der Silberzuleitungen wird nicht mehr eingegangen, da diese bereits in der zweiten Testserie unkritisch waren und auch in der dritten Testserie zu keinen Problemen führten.

8.2.2.1 Elektrode 1 & 2

Vor dem Druck der Elektrode 1 mit der Paste ME801 (PEDOT) wurden auf Testfolien Drucke mit verschiedenen Parametern durchgeführt. Hierbei hat sich herausgestellt, dass insbesondere eine größere Rakelgeschwindigkeit das Druckbild deutlich verbessert. Zudem wird der Rakeldruck erhöht. Nachfolgende Fotografie (siehe Abbildung 8.1) zeigt einen Vergleich eines Drucks mit den alten Parametern ($70 \frac{mm}{s}$ Rakelgeschwindigkeit und $25 N$ Rakeldruck, linke Fotografie) und neuen Parametern ($120 \frac{mm}{s}$ Rakelgeschwindigkeit und $40 N$ Rakeldruck, rechte Fotografie).

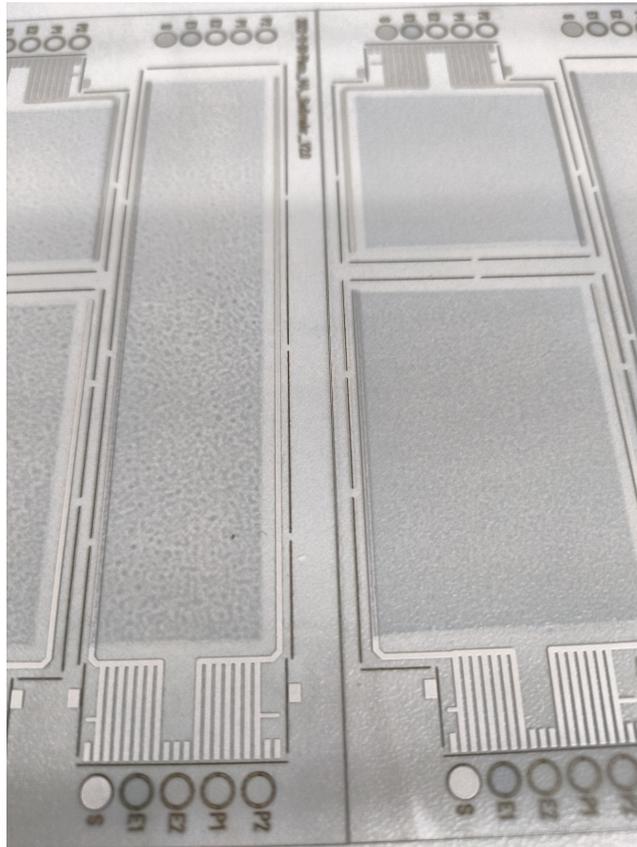


Abbildung 8.1: Vergleich der Elektrode 1-Drucke (PEDOT) mit den alten (links) und neuen Druckparametern (rechts)

Bei Drucken mit den neuen Parametern ist ein deutlich homogeneres Druckbild zu sehen, weshalb für alle PEDOT-Drucke dieser Testserie diese Parameter verwendet werden.

Die Trocknung dieser Schicht wird bei einer eingestellten Temperatur von $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ (real $100\text{ }^{\circ}\text{C}$) im Durchlaufofen durchgeführt.

Die Elektrode 2-Schicht wird ebenfalls mit der Paste ME801 (PEDOT) gedruckt. Bei diesem Druck wurden dieselben Druck- und Trocknungsparameter wie bei der Elektrode 1 verwendet.

8.2.2.2 Piezotech RT

Alle Drucke der Polymer 1-Schicht in dieser Testserie werden mit dem Sieb mit dem geringeren theoretischen Farbvolumen (Sieb 4) durchgeführt. Zudem bleiben die Parameter der P1 und P2-Drucke unverändert.

Nach dem Druck jeder Polymerschicht wird ein Trocknungsvorgang durchgeführt, der im Durchlaufofen stattfindet. Die Parameter bleiben im Vergleich zur zweiten Testserie unverändert. Die eingestellte Trocknungstemperatur beträgt 70°C und die Durchlaufgeschwindigkeit wird auf vier Zoll pro Minute eingestellt.

8.2.2.3 Drucke auf Silikonsubstrate

Bei den Drucken auf die neuen Silikonsubstrate (G1051A1T15) war nach der Trocknung der Silberzuleitung bei einer eingestellten Temperatur von 90°C (real 100°C) eine starke Wölbung zu erkennen. Nachfolgende Drucke auf diese Substrate waren zwar noch möglich, oftmals konnte der Siebdrucker allerdings die Marken nicht erkennen, weshalb eine manuelle Korrektur notwendig war. Bei den Substraten N1051A1T10 war die Wölbung deutlich geringer und stellte bei weiteren Drucken kein Problem dar.

Bei den PEDOT-Drucken auf die Silikonsubstrate G1051A1T15 waren bei vielen E1-Schichten Benetzungsschwierigkeiten zu beobachten.

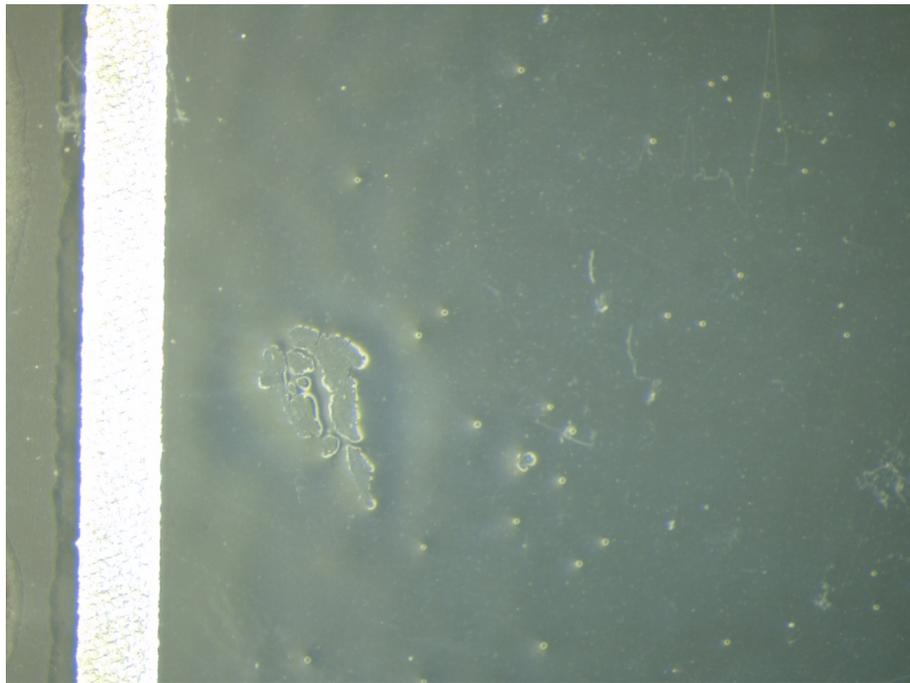


Abbildung 8.2: Benetzungsschwierigkeiten beim Druck der Elektrode 1 (PEDOT) auf die Silikonfolien G1051A1T15

Diese äußerten sich in einigen größeren Stellen (siehe Abbildung 8.2), welche nach dem Trocknungsvorgang noch vorhanden sind. Zudem sind vor allem im nassen Zustand viele

kleine Bläschen zu beobachten, welche nach dem Trocknungsvorgang fast alle verschwinden. Die größeren Stellen sind auf eine Beschädigung der PU-Schicht zurückzuführen. Wenn diese nicht mehr vorhanden ist, kommt die Silikonfolie hervor, auf welcher die gedruckten Schichten nicht haften können.

8.2.2.4 Zwei-Kondensator-Aufbau

Neben den Ein-Kondensator-Aufbauten werden auch zwei Kondensator Systeme gedruckt. Hier kommen nur Substrate mit drei und vier Polymerschichten zum Einsatz. Die Druck- und Trocknungsparameter bleiben für alle Schichten gleich.

8.2.3 Optische Begutachtung der Polymerschichten

Bei der optischen Begutachtung der gedruckten Polymerschichten konnten dieselben Beobachtungen wie bei der zweiten Testserie gemacht werden. Bei bis zu drei gedruckten Polymerschichten sind keine Siebabdrücke im getrockneten Zustand zu erkennen. Ab der vierten Polymerschicht sind die Siebabdrücke sichtbar.

Zudem werden, wie auch in der zweiten Testserie schon beobachtet, beim Druck eines zweiten Kondensators die Siebabdrücke immer stärker sichtbar.

8.2.4 Rakelvergleich

Bei den Drucken der zweiten und dritten Testserie wird die Rakel Carbon S verwendet, während bei der ersten Testserie die Rakel Carbon S HQ (mit Shorehärte 65°) für die Drucke des Piezotech RT Polymers verwendet wurden. Abbildung 8.3 zeigt eine noch unbenutzte Carbon S HQ Rakel (links) und die in der ersten Testserie verwendete Rakel (ebenfalls Carbon S HQ).

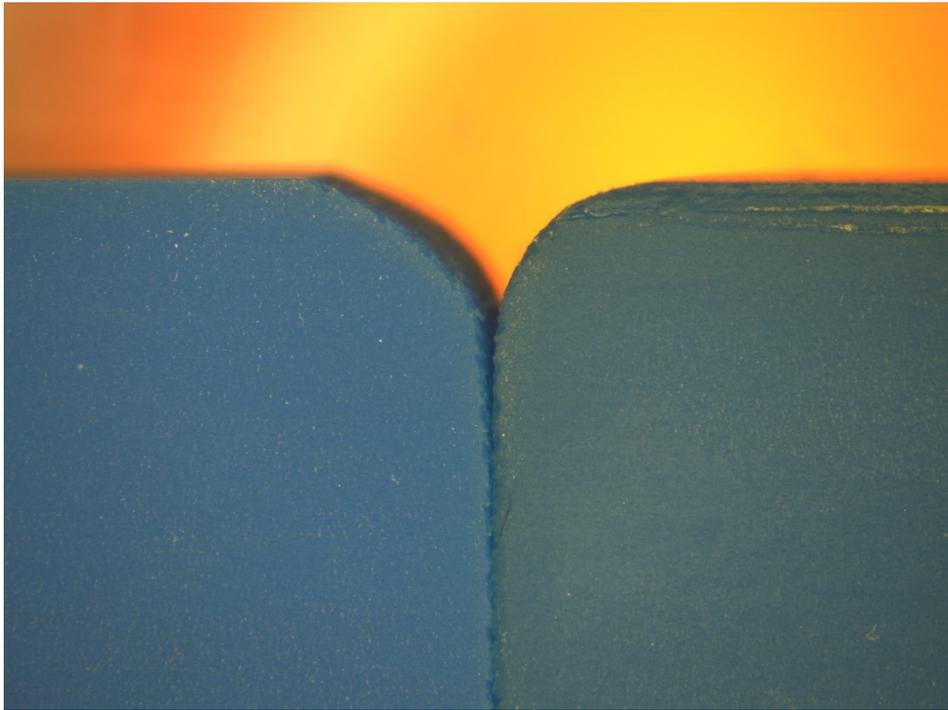


Abbildung 8.3: Vergleich einer noch unbenutzten Rakel (links) Carbon S HQ mit der in der ersten Testserie verwendeten Rakel (rechts)

Mit der in der ersten Testserie verwendeten Rakel wurden etwa 50 Drucke durchgeführt. Die Rakelkante ist deutlich abgeschliffen und verfärbt. Abbildung 8.4 zeigt die Rakeln Carbon S mit Shorehärte 75° (links) und 85° (rechts). Obwohl mit diesen Rakeln deutlich mehr Druckvorgänge durchgeführt wurden, sind die Rakelkanten kaum verschlissen. Vor allem beim Druck von hohen Stückzahlen ist dieser Umstand zu berücksichtigen. Im schlimmsten Fall können abgeschliffene Druckkanten die Qualität der Drucke mindern.



Abbildung 8.4: Vergleich der in der zweiten und dritten Testserie verwendeten Rakeln mit 75° (links) und 85° (rechts) Shorehärte

8.3 Elektrische Auswertung

Die nachfolgenden Unterkapitel enthalten die elektrische Auswertung und damit verbundene Beobachtungen der dritten Testserie. Auf eine Untersuchung des elektrokalischen Effekts wird in dieser Testserie verzichtet.

8.3.1 Heilungsvorgang

Bei der zweiten Testserie wurde bereits gezeigt, dass die Heilung mit einem Stromstoß ein deutlich schonenderes Heilungsverfahren ermöglicht. Trotzdem werden einige Substrate mit Gleichspannung geheilt, um Unterschiede zu den Kondensatoren aus der zweiten Testserie (mit E1 NanoSilber) erkennen zu können.

8.3.1.1 Gleichspannungsheilung

Beim Heilungsvorgang mit Gleichspannung konnte festgestellt werden, dass die Polarität der Spannung Einfluss darauf hat, welche Elektrode am heißesten wird oder durchbrennt. Nachfolgende Wärmebildkamera-Aufnahmen (siehe Abbildung 8.5) zeigen Kondensatoren (C3)

mit drei gedruckten Dielektrikumsschichten und unterschiedlicher Polarität der angelegten Gleichspannung.

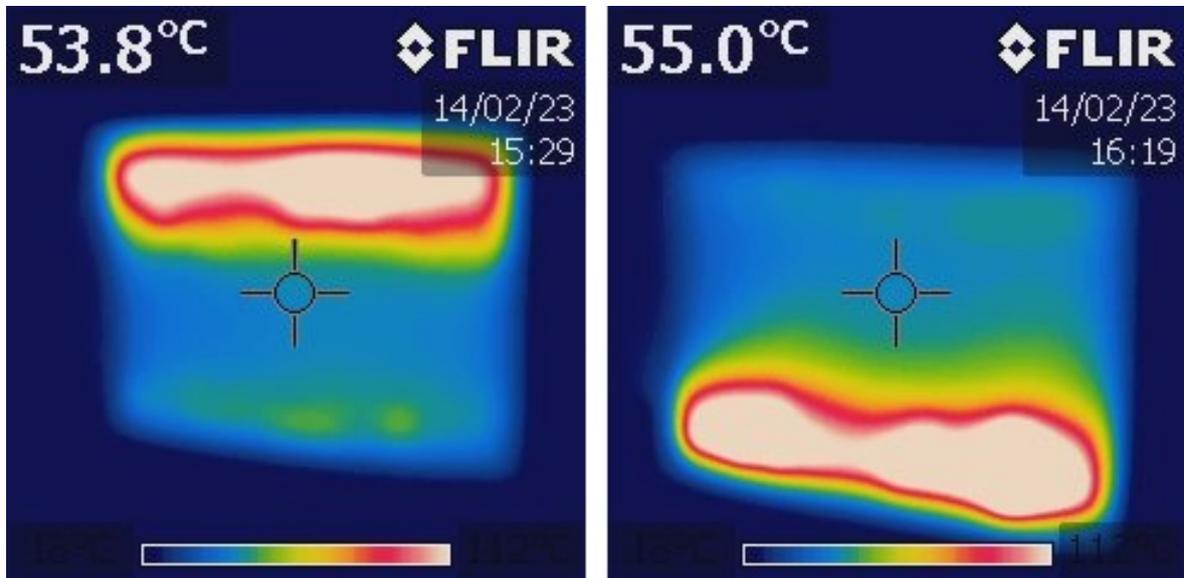


Abbildung 8.5: Wärmebildkamera-Aufnahme des Heilungsprozesses mit Gleichspannung bei unterschiedlicher Polarität der angelegten Spannung

Das bedeutet, dass das Aufschmelzen nicht, wie in der zweiten Testserie vermutet, immer am kritischeren Elektrodenübergang stattfindet (siehe Abbildung 7.12). Die Ursache für die starke Erwärmung der Elektrodenübergänge ist somit weiterhin unklar.

Alle untersuchten Kondensatoren (drei und vier Dielektrikumsschichten) waren nach der Gleichspannungsheilung noch funktionsfähig. Bei genauerer Betrachtung kann allerdings eine leichte bräunliche Verfärbung in der Nähe des heißeren Elektrodenübergangs beobachtet werden.

Da die Wärmeentwicklung nicht an den Übergängen der Silberzuleitung zum n-halbleitenden Polymer PEDOT entsteht, kann ausgeschlossen werden, dass sich die Wärme durch entstandene parasitäre Schottky-Dioden an diesen Übergängen bildet, da diese einen polaritätsabhängigen Widerstand und somit auch eine polaritätsabhängige Wärmeentwicklung verursachen würden.

Bei den Kondensatoren mit einem Zwei-Kondensator-Aufbau war eine weitere Auffälligkeit zu beobachten. Der Stromfluss bei angelegter Gleichspannung ist abhängig von der Polarität der angelegten Spannung und weist eine große Zeitkonstante auf. Abbildung 8.6 zeigt

die zeitlichen Verläufe bei einer Umpolung von -10 V auf 10 V und umgekehrt. Bei den symmetrisch aufgebauten Ein-Kondensator-Systemen ist dies nicht zu beobachten.

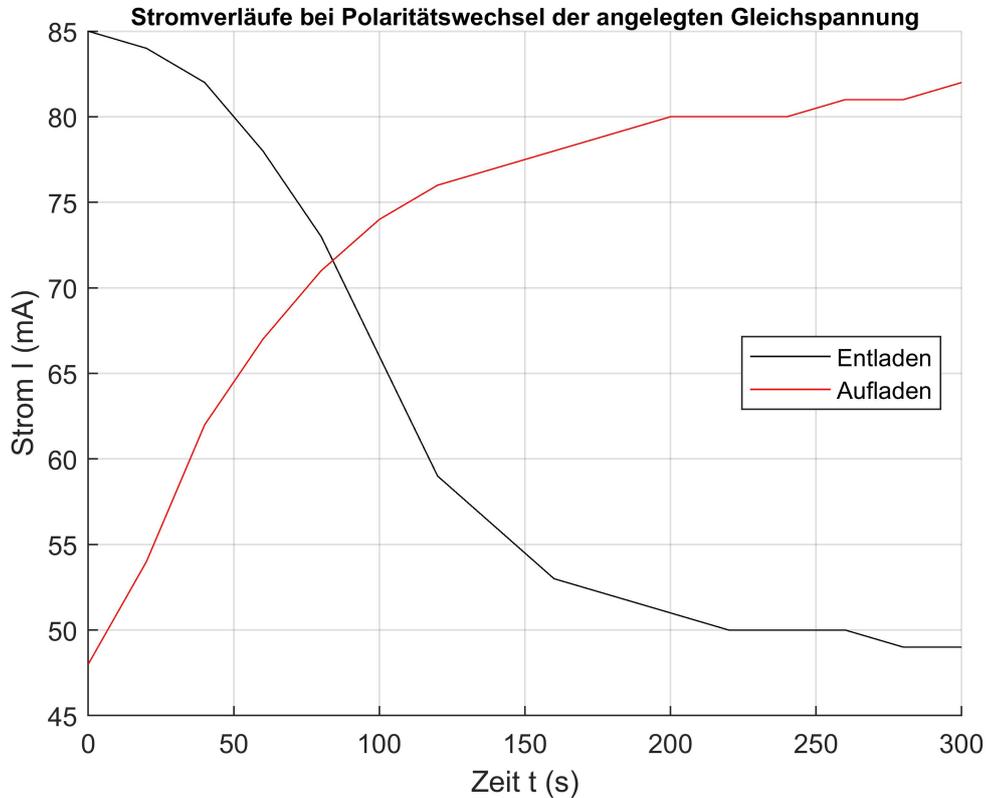


Abbildung 8.6: Zeitliche Stromverläufe bei Polaritätswechsel der angelegten Gleichspannung bei einem noch nicht geheilten Zwei-Kondensator-System

Anhand des Diagramms in Abbildung 8.6 ist zu sehen, dass der zeitliche Verlauf des Stromflusses von der Polarität der angelegten Gleichspannung abhängt. Dieses Verhalten ist typisch für Dioden. Aufgrund des asymmetrischen Aufbaus der Zwei-Kondensator-Systeme ist es möglich, dass die Diodenparameter unterschiedlich sind. Zwei Faktoren, die die Diodenparameter beeinflussen, sind die Strombelastbarkeit und die Temperatur. Bei den Zwei-Kondensator-Systemen ist die Stromdichte der Elektrode 2 doppelt so hoch wie die Stromdichte der Elektrode 1, da die Fläche der Kontaktierung der Elektrode 1 und des Dielektrikums doppelt so hoch ist (siehe Abbildung 7.2). Durch die höhere Stromdichte ist die Temperatur der Elektrode 2 höher.

Bei den Ein-Kondensator-Systemen der zweiten Testserie konnte bei Rechtecksteuerung ein ähnliches Verhalten beobachtet werden. Hierbei ist auch ein asymmetrischer Aufbau gegeben, da unterschiedliche Elektrodenmaterialien für die beiden Elektroden verwendet wurden.

Auf eine Modellierung einer möglichen Ersatzschaltung wird im Kapitel „Ansteuerung mit Rechteckspannung“ (siehe Kapitel 8.3.5) eingegangen.

Falls es sich tatsächlich um parasitäre Dioden handelt, ist der genaue Ort dieser parasitären Bauelemente interessant. Da die Wärmeentwicklung nicht an dem vermuteten Schottky-Übergang von Silber auf PEDOT entsteht, muss es sich um den Übergang von PEDOT zu P(VDF-TrFE-CTFE) handeln. Hierbei ist auch die größte Wärmeentwicklung (vor allem direkt am Elektrodenübergang) zu beobachten.

8.3.1.2 Stromstoßheilung

Bei der Stromstoßheilung wird der Kondensator der Heilungsschaltung zunächst auf 150 V aufgeladen und eine erste Heilung durchgeführt. Falls nach dem Heilungsprozess Widerstände unter $500\text{ k}\Omega$ zu messen sind, wird der Heilungsvorgang wiederholt. Dabei wird zudem die Ladespannung des Heilungskondensators in 50 V Schritten erhöht. Während des Heilungsprozesses werden Wärmebildkamera-Aufnahmen gemacht.

Bei den verschiedenen Kondensatoren mit zwei, drei und vier Dielektrikumsschichten waren bei allen ähnliche Heilungsvorgänge zu beobachten. Alle Kondensatoren konnten ohne sichtbare Beschädigungen geheilt werden. Um eine Heilung dieser Kondensatoren zu realisieren, musste der Kondensator der Heilungsschaltung auf eine Spannung zwischen 200 V und 300 V aufgeladen werden. Bei der späteren Untersuchung der Hysteresekurven im Kapitel 8.3.3 werden die drei Kondensatoren C1 der Substrate 2PS1 (2 Dielektrikumsschichten), 3PS1 (3 Dielektrikumsschichten) und 4PS1 (4 Dielektrikumsschichten) untersucht. Bei einer Messfrequenz von 100 Hz konnten Kapazitäten von 151 nF (zwei Schichten), 114 nF (3 Schichten) und 91 nF (4 Schichten) gemessen werden. Diese liegen in einem ähnlichen Bereich wie die Kapazitätswerte der zweiten Testserie (vgl. Kapitel 7.3.1).

Interessanter ist das Heilungsverhalten der Zwei-Kondensator-Systeme. Anhand der nachfolgenden Mikroskopaufnahme (siehe Abbildung 8.7) ist zu sehen, dass das Aufschmelzen nicht direkt am Elektrodenübergang stattfindet.

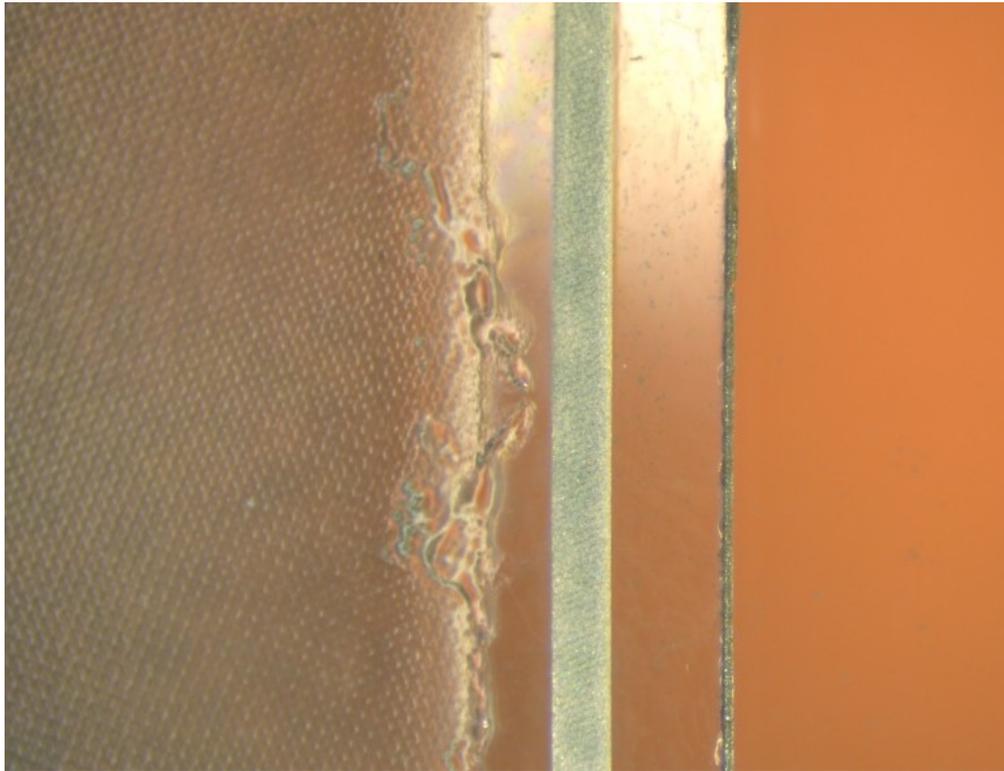


Abbildung 8.7: Aufschmelzen eines Zwei-Kondensator-Systems bei 350 V Stromstoßheilung

Bei der Stromstoßheilung eines weiteren Kondensators aus der zweiten Testserie war ein ähnliches Verhalten zu beobachten (siehe Abbildung 8.8).

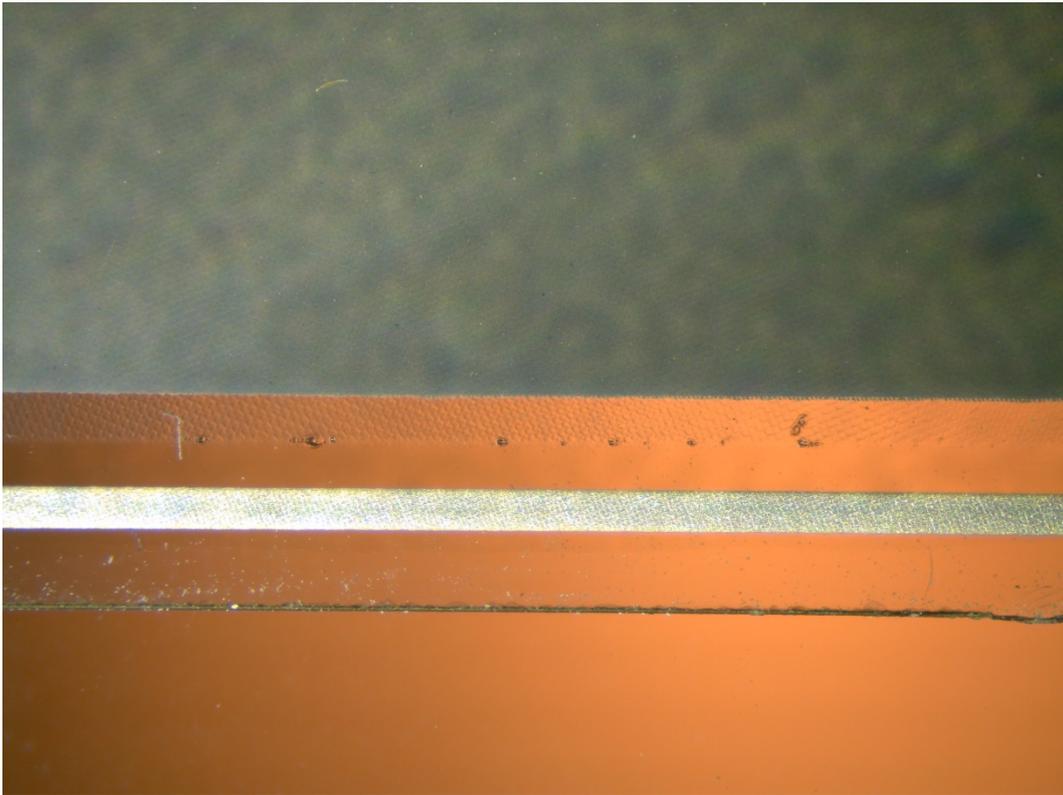


Abbildung 8.8: Aufschmelzen eines Zwei-Kondensator-Systems bei 300 V Stromstoßheilung mit E1 NanoSilber

In Abbildung 8.8 ist die Elektrodenzuleitung für E2 (PEDOT) dargestellt. Die kleinen Blasen, die hier sichtbar sind, sind durch das Aufschmelzen während des Heilungsvorgangs entstanden. An den Stellen, an denen diese entstehen, ist kein Stromfluss durch das Dielektrikum möglich, da sich die beiden Elektroden an diesen Stellen nicht überlappen. Dementsprechend kann nur das Elektrodenmaterial (PEDOT) aufschmelzen. Der Grund, weshalb oftmals der Elektrodenübergang aufgeschmolzen ist, liegt an einer lokalen Erhöhung der Stromdichte an den Kurzschlüssen, die im Dielektrikum vorhanden sind. Da die PEDOT-Schicht auf eine aufgrund der Siebabdrücke sehr unebene Dielektrikumsschicht gedruckt wird, entstehen erst am Beginn der Polymerschicht die Aufschmelzungen. Dieses Verhalten wird anhand der Skizze in Abbildung 8.9 nochmals erläutert.

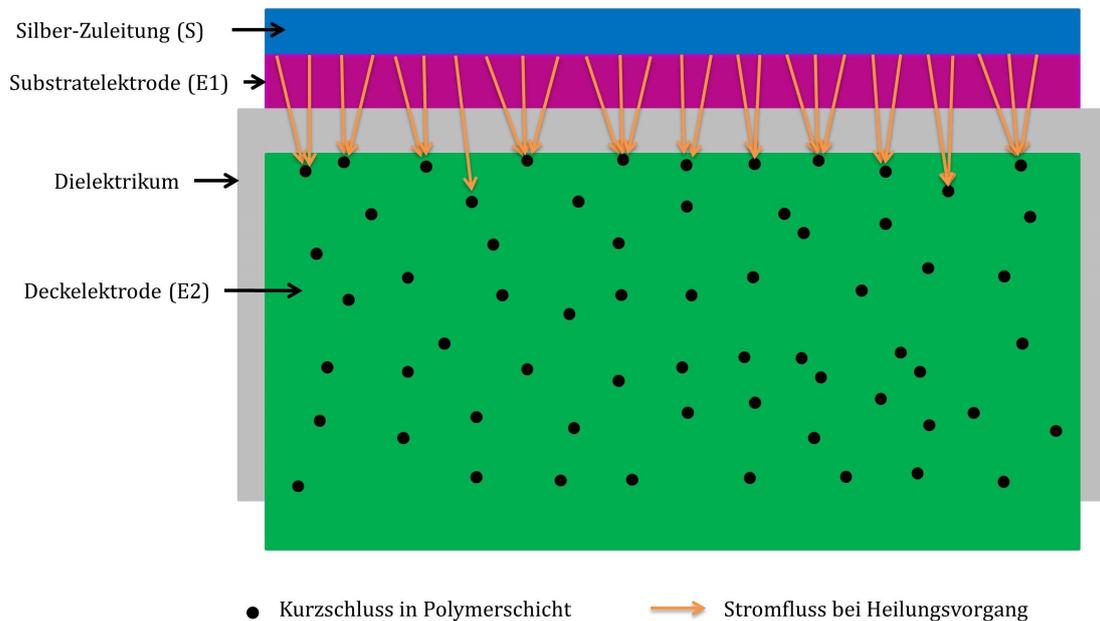


Abbildung 8.9: Schematische Darstellung des Stromflusses beim Heilungsvorgang

Zunächst wird angenommen, dass die Kurzschlüsse zwischen den beiden Elektroden zufällig verteilt sind (schwarze Punkte, siehe Abbildung 8.9). Wird ein Heilungsvorgang durchgeführt, fließt ein Strom von der Silberzuleitung über die PEDOT-Elektrode E1 bis zur Deckelektrode E2 (bei einem Ein-Kondensator-System). Ab dieser Linie, an dem die aktive Fläche des Kondensators beginnt, sind Kurzschlüsse möglich. Der fließende Strom wird durch die Kurzschlüsse fließen, zu denen der geringste Widerstand herrscht. Dadurch ergeben sich an den Kurzschlussstellen lokale hohe Stromdichten, welche die PEDOT-Schicht zum Aufschmelzen bringt. Bei Zwei-Kondensator-Systemen ist der Stromfluss aufgrund der doppelten Kondensatorfläche höher als bei Ein-Kondensator-Systemen. Deshalb ist, wie in den Abbildungen 8.7 und 8.8 zu sehen, die Stromdichte vor der aktiven Fläche des Kondensators schon so hoch, dass die PEDOT-Schicht aufschmilzt.

8.3.2 Elektrochromes Verhalten

Bei der Stromstoßheilung der Zwei-Kondensator-Systeme mit je drei und vier Dielektrikumschichten pro Kondensator ist eine Färbung des Materials an bestimmten Stellen zu beobachten. Dabei handelt es sich um das elektrochrome Verhalten des Materials PEDOT. Viele organische Strukturen weisen diesen Effekt, welcher auf einer Änderung der Oxidationseigenschaften, die eine Änderung der Absorption zur Folge hat, auf. Im oxidierten Zustand

ist die Farbe von PEDOT als hellblau wahrzunehmen. Durch eine Redoxreaktion, welche durch das Anlegen hoher elektrischer Spannungen und einem damit verbundenen Stromfluss hervorgerufen wird, ändert sich die Farbe des Polymers zu dunkelblau [29].

Der Aufbau eines klassischen elektrochromen Elements ist ein Kondensator mit dem in Abbildung 8.10 dargestellten Aufbau.

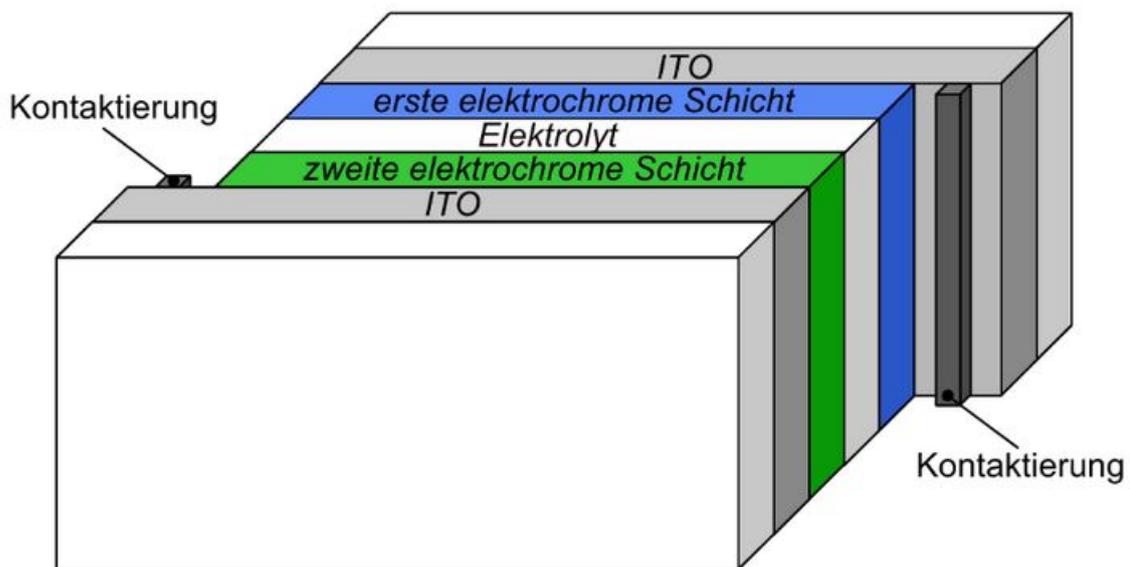


Abbildung 8.10: Schematische Darstellung des Aufbaus eines elektrochromen Elements [29]

Das Polymer P(VDF-TrFE-CTFE) stellt somit das Elektrolyt dar und die beiden Elektroden E1 und E2 die elektrochromen Schichten. Bei den gedruckten Kondensatoren der dritten Testserie sind die beiden weiteren ITO-Elektroden nicht vorhanden. Diese werden verwendet, da sie eine bessere Leitfähigkeit als PEDOT besitzen und eine niederohmige Zuleitung zu den elektrochromen Schichten gewährleisten.

Bei Beobachtung der Wärmeentwicklung während des Heilungsprozesses mit der Infrarotkamera und dem Vergleich mit den sichtbaren elektrochromen Fläche ist zu erkennen, dass hierbei ein Zusammenhang besteht.

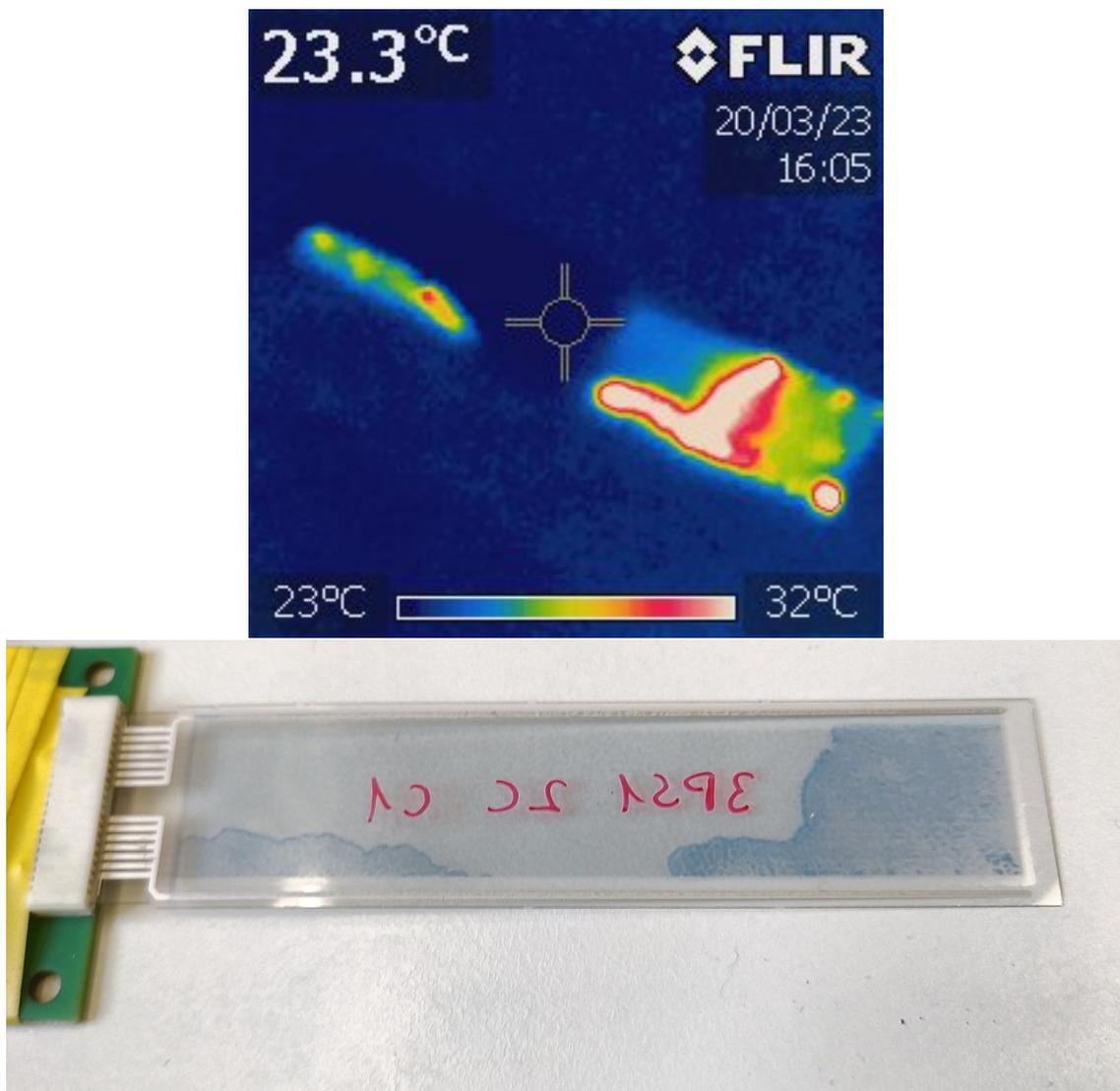


Abbildung 8.11: Infrarotaufnahme bei Heilungsvorgang mit Stromstoß bei 350 V (oben) und Fotografie des elektrochromen Bereichs kurz nach Heilungsvorgang (unten)

Anhand der Abbildung 8.11 ist zu sehen, dass an den heißesten Stellen die am dunkelsten erscheinenden elektrochromen Veränderungen entstehen. Diese bilden zudem einen scharf begrenzten Rand, bei welchem an der einen Seite kein elektrochromes Verhalten zu beobachten ist, auf der anderen Seite jedoch schon. Die Kapazität dieses Kondensators beträgt 80 nF . Aufgrund der Verdoppelung der Kondensatorfläche sollte die Kapazität einen doppelt so hohen Kapazitätswert als ein Ein-Kondensator-System mit drei Polymerschichten besitzen. Bei diesen sind Werte um 120 nF zu messen. Es ist zu sehen, dass etwa ein Drittel der aktiven Fläche blau erscheint. Bei Verdopplung der Kapazität des Ein-Kondensator-Systems (240 nF) und Multiplikation dieses Wertes mit dem Verhältnis der elektrochromen Fläche

zur gesamten aktiven Kondensatorfläche ($1/3$) errechnet sich ein Wert von 80 nF . Dieser Wert konnte gemessen werden. Das bedeutet, dass die elektrochrome Fläche der kapazitiv wirksamen Fläche entspricht.

Daraus kann gefolgert werden, dass an den heißesten Stellen die Mittelelektrode den elektrischen Kontakt zur Zuleitung verliert. Ist die Mittelelektrode elektrisch nicht mehr mit der Zuleitung verbunden, kann sich kein Kondensator zwischen der Substratelektrode (E1) und der Mittelelektrode (E2) sowie zwischen der Mittelelektrode (E2) und der Deckelektrode (E1) bilden. Somit ist die Mittelelektrode in diesem Aufbau die kritischste Schicht. Um diesem Problem entgegenzuwirken, müssen PEDOT-Elektroden mit größerer Schichtdicke realisiert werden, welche eine höhere Leitfähigkeit aufweisen.

Nur ein Kondensator mit einem Zwei-Kondensator-System konnte geheilt werden, ohne die aktive Fläche merklich zu verringern. Nachfolgende Aufnahme (siehe Abbildung 8.12) wurde nach dem Heilungsvorgang bei einer Stromstoßheilung mit 350 V getätigt.



Abbildung 8.12: Zwei-Kondensator-System nach Stromstoßheilung mit fast vollflächig elektrochromer und somit kapazitiv wirksamer Fläche

Anhand der Fotografie in Abbildung 8.12 ist zu sehen, dass die elektrochrome Fläche fast über die gesamte Kondensatorfläche reicht. Im unteren Bereich sind leichte Verbrennungen zu erkennen. Bei 100 Hz Messfrequenz ist eine Kapazität von 220 nF zu messen. Kondensatoren mit ebenfalls vier Polymerschichten, allerdings nur mit Ein-Kondensator-System, weisen nur Kapazitäten um etwa 100 nF auf.

8.3.3 PE-Hysteresekurven

Bei der nachfolgenden Untersuchung der Hysteresekurven werden, wie in der zweiten Testserie, Substrate mit zwei, drei und vier gedruckten Dielektrikumsschichten verwendet. Die Ansteuerfrequenzen und angelegten Spannungen bleiben im Vergleich zur zweiten Testserie unverändert.

Abbildung 8.13 zeigt die Hysteresekurven der Kondensatoren mit zwei gedruckten Dielektrikumsschichten.

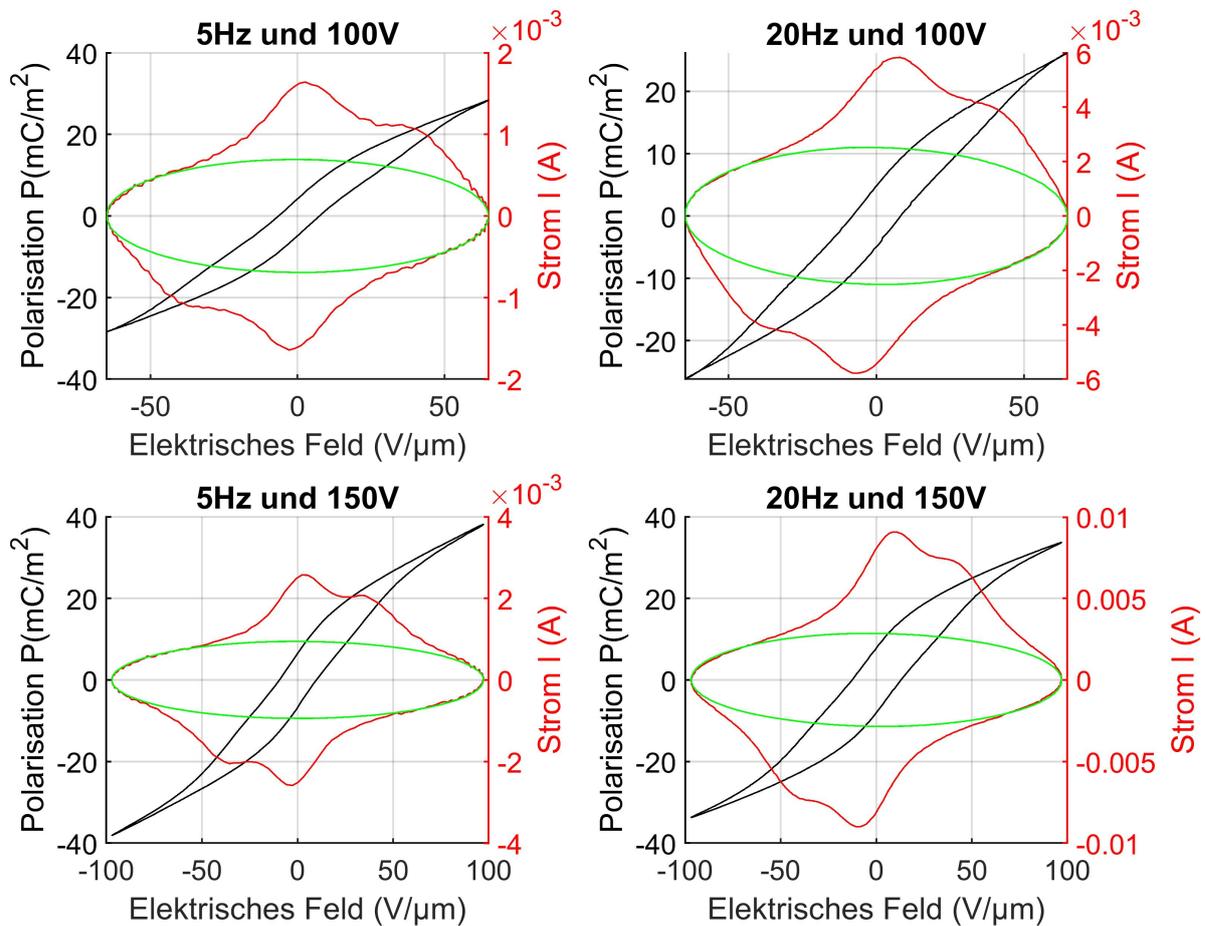


Abbildung 8.13: PE- und EI-Diagramm eines Kondensators mit zwei Polymerschichten bei Ansteuerfrequenzen von 5 und 20 Hz sowie Amplituden von 100 und 150 V

Bei einem Vergleich der Hysteresekurven der zweiten Testserie (siehe Abbildung 7.19) mit den Verläufen der dritten Testserie (siehe Abbildung 8.13) sind einige Gemeinsamkeiten sowie auch Unterschiede zu erkennen. Bei den Kurven bei 5 Hz unterscheiden sich die remanenten Polarisierungen. Bei der zweiten Testserie sind diese höher. Abgesehen von diesem

Unterschied gleichen sich die jeweiligen Kurven im Verlauf und der Höhe der maximalen Polarisationswerte. Bei den EI-Diagrammen ist bei den Kurven mit einer Ansteueramplitude von 150 V ein Unterschied zu erkennen. Bei der zweiten Testserie ist der zweite Strompeak zwischen 30 und $40\frac{\text{V}}{\mu\text{m}}$ ähnlich hoch wie der erste Peak bei etwa $0\frac{\text{V}}{\mu\text{m}}$, während bei der dritten Testserie dieser zweite Strompeak deutlich geringer ausfällt.

Die Hysteresekurven in der Abbildung 8.14 zeigen die Verläufe der Kondensatoren mit drei Dielektrikumsschichten.

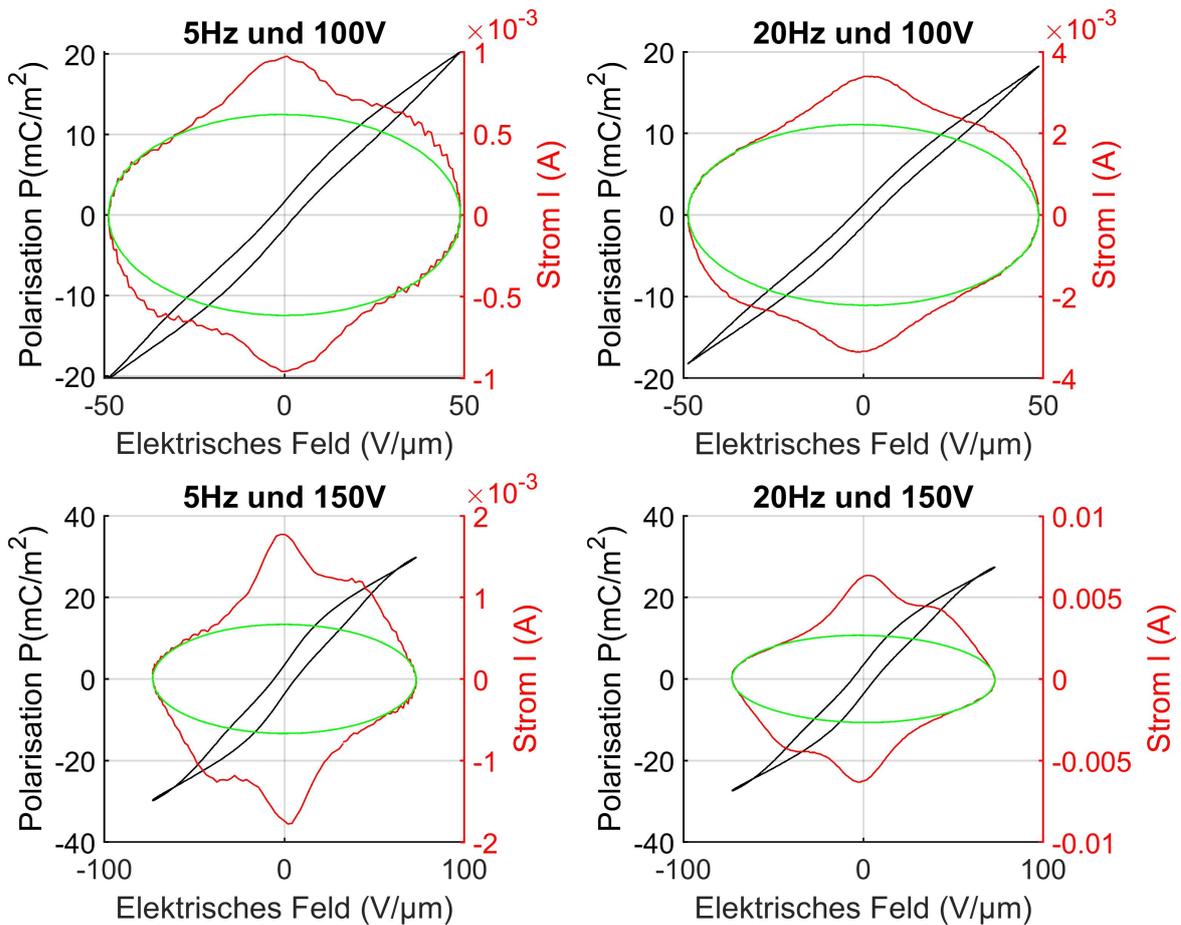


Abbildung 8.14: PE- und EI-Diagramm eines Kondensators mit drei Polymerschichten bei Ansteuerfrequenzen von 5 und 20 Hz sowie Amplituden von 100 und 150 V

Bei einem Vergleich der Hystereseschleifen aus Abbildung 8.14 mit den PE-Kurven bei drei Dielektrikumsschichten aus der zweiten Testserie (siehe Abbildung 7.20) fällt ein Unterschied der Hystereseschleifen bei 5 Hz und 150 V auf. Bei der zweiten Testserie ist ein zweiter Strompeak zu erkennen (bei etwa $40\frac{\text{V}}{\mu\text{m}}$).

Zudem ist, wie auch schon in der zweiten Testserie, eine Verjüngung der PE-Kurve (bezeichnet als „antiferroelectric-like“) zu beobachten. Bei den weiteren Vergleichen der PE-Kurven der zweiten und dritten Testserie sind keine weiteren Auffälligkeiten festzustellen.

Abbildung 8.15 zeigt die PE-Kurven der Kondensatoren mit vier Dielektrikumsschichten.

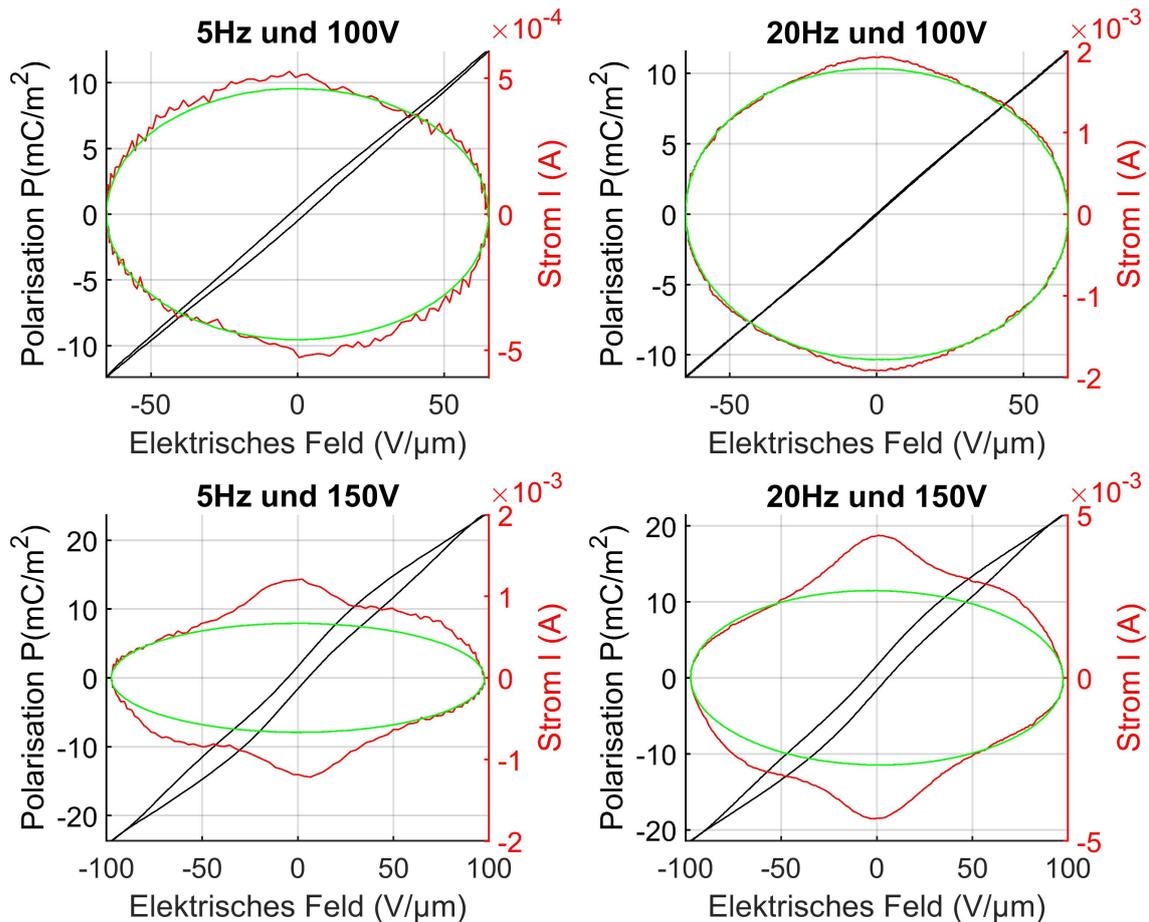


Abbildung 8.15: PE- und EI-Diagramm eines Kondensators mit vier Polymerschichten bei Ansteuerfrequenzen von 5 und 20 Hz sowie Amplituden von 100 und 150 V

Wie bereits in der zweiten Testserie beobachtet, überwiegen bei zunehmender Schichtdicke die kapazitiven Eigenschaften. Das ist bei der Hysteresekurven mit den Parametern 20 Hz und 100 V anhand der Stromverläufe des idealen Kondensators (grüne Kurve) und des gemessenen Stromverlaufs (rote Kurve) zu sehen (siehe Abbildung 8.15).

Tabelle 8.2 zeigt die kompensierten Widerstände und Kapazitäten der dritten Testserie.

Anzahl Schichten	Spannung [V]	Frequenz [Hz]	komp. Widerstand [$k\Omega$]	komp. Kapazität [nF]
2	100	5	220	225
2	100	20	85	205
2	150	5	160	205
2	150	20	95	155
3	100	5	385	200
3	100	20	150	180
3	150	5	385	145
3	150	20	160	140
4	100	5	405	150
4	100	20	200	145
4	150	5	380	145
4	150	20	160	140

Tabelle 8.2: Kompensierte Widerstände und Kapazitäten der PE-Messungen der dritten Testserie

Anhand der kompensierten Werte (siehe Tabelle 8.2) ist, wie bereits in der zweiten Testserie beobachtet, erkennbar, dass die Kompensationswiderstände mit zunehmender Anzahl an gedruckten Schichten steigen, während die Kapazitäten fallen. Zudem ist zu sehen, dass mit steigender Spannungsamplitude sowie höherer Ansteuerfrequenz die zu kompensierenden Widerstände und Kapazitäten kleiner werden (wie auch in zweiter Testserie beobachtet). Bei einem Vergleich der kompensierten Widerstände und Kapazitäten mit der zweiten Testserie fällt auf, dass die Kapazitäten kleiner und die Widerstände deutlich größer sind. Ein Grund dafür liegt in der unterschiedlichen Leitfähigkeit von NanoSilber und PEDOT. Da PEDOT eine geringere Leitfähigkeit aufweist, sind die zu kompensierenden Widerstände in der dritten Testserie, bei der beide Elektroden mit PEDOT gedruckt wurden, größer.

Neben diesen Hysteresekurven werden die PE-Kurven des Zwei-Kondensator-Aufbaus untersucht. Hierfür wird der Kondensator aus Abbildung 8.12 verwendet. Nachfolgende Abbildung (siehe Abbildung 8.16) zeigt die PE-Hysteresekurve, sowie die EI-Kurven aus dem gemessenen Stromfluss, aus dem berechneten Stromfluss der idealen Kapazität, sowie die Differenz dieser beiden Kurven, welche dem EI-Diagramm des Polarisationsstromflusses entspricht.

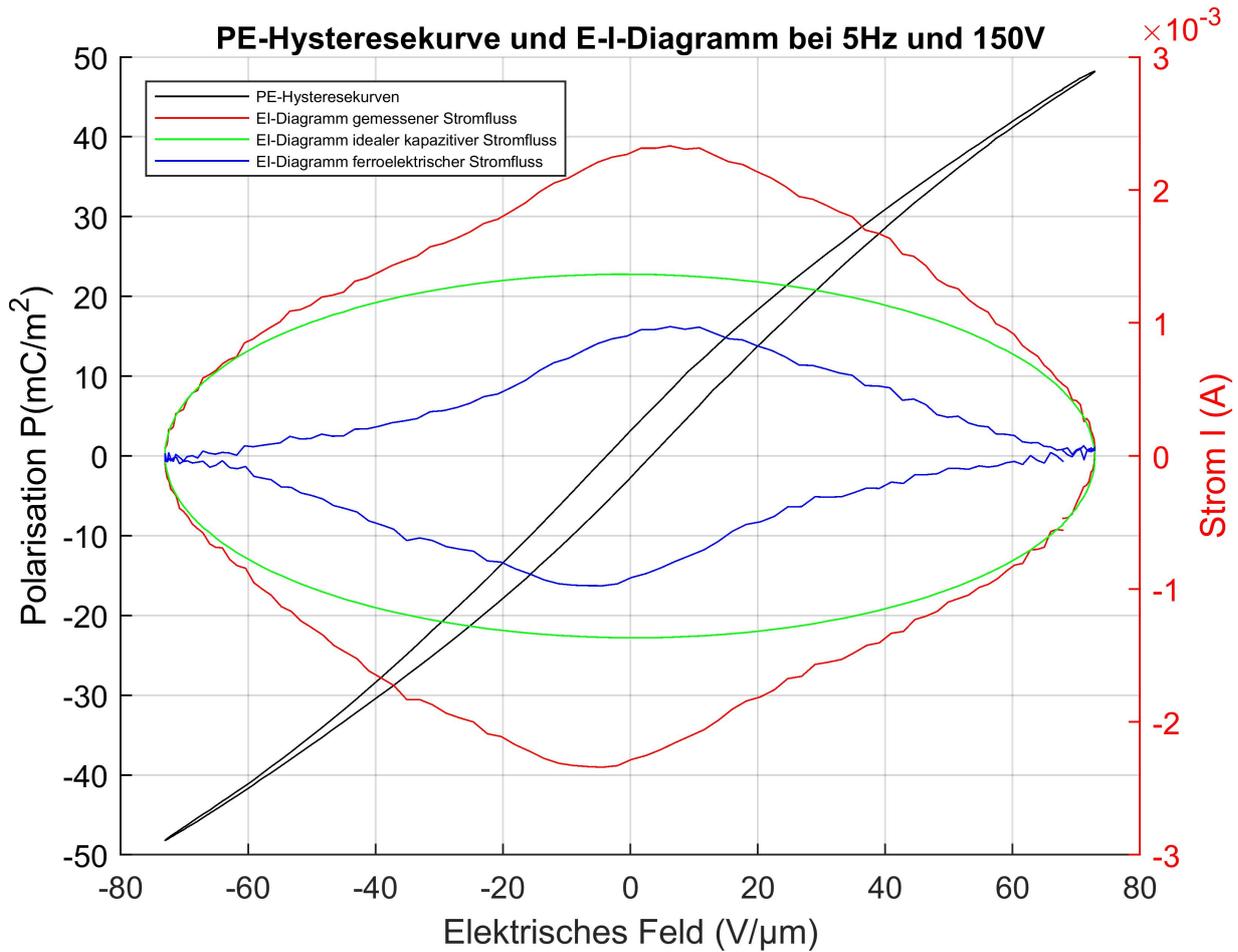


Abbildung 8.16: PE- und EI-Diagramme des Zwei-Kondensator-Systems (Substrat 4PS1, Kondensator C1)

Als Berechnungsgrundlage für die elektrische Polarisation wird die Fläche eines Ein-Kondensator-Systems verwendet. Zu sehen ist, dass die remanente Polarisation sehr gering ist (kleiner als $5 \frac{mC}{m^2}$). Anhand der gemessenen EI-Kurve ist zu erkennen, dass kein zweiter Strompeak mehr vorhanden ist. Zudem ist zu sehen, dass das kapazitive Verhalten (grüne Kurve), beziehungsweise der kapazitive Stromfluss größer ist als der berechnete Polarisationsstromfluss (blaue Größe).

Das nachfolgende Diagramm (siehe Abbildung 8.17) zeigt die gemessene Spannung und die gemessenen sowie die berechneten Stromflüsse in Abhängigkeit der Zeit.

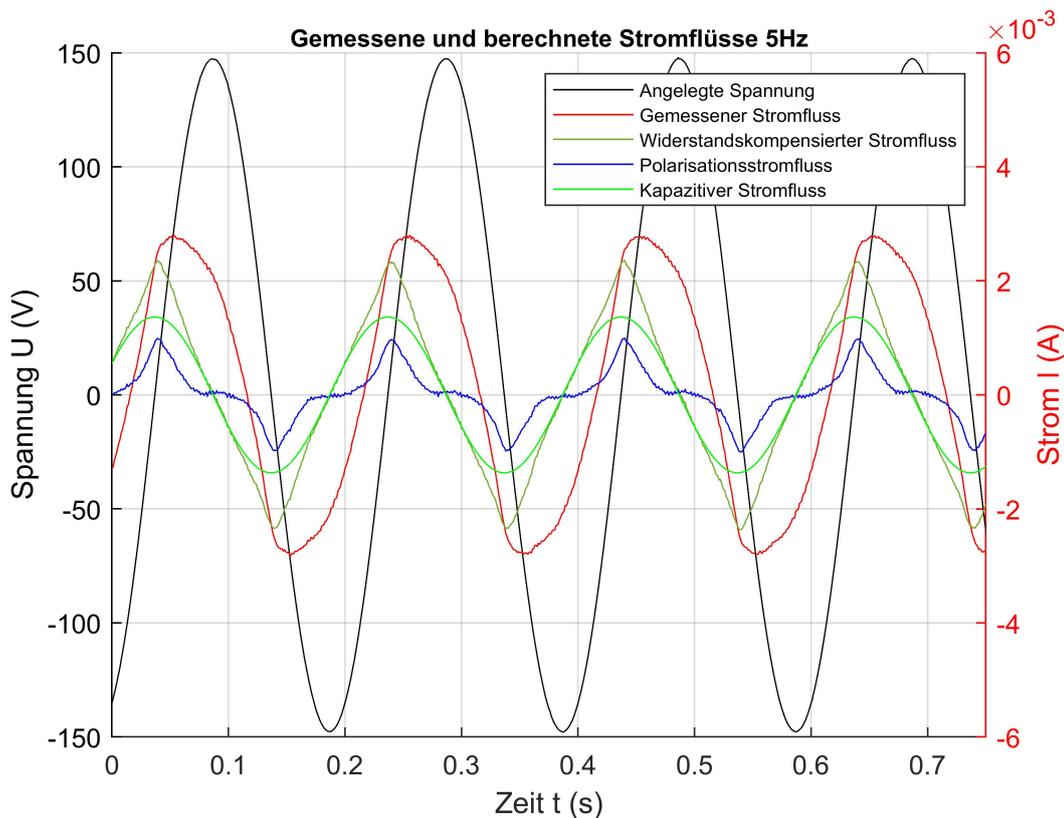


Abbildung 8.17: Angelegte Spannung und gemessenen sowie berechnete Stromflüsse des Zwei-Kondensator-Systems

Anhand des widerstandskompensierten Stromflusses und des Polarisationsstromflusses ist zu sehen, dass der zweite Strompeak nicht mehr vorhanden ist. Der widerstandskompensierte Stromfluss gleicht nun einem Dreieckstromfluss (siehe Abbildung 8.17).

8.3.4 Verlustwinkelberechnung

Anhand des Zwei-Kondensator-Systems aus vorigem Kapitel (siehe Abbildungen 8.16 und 8.17) wird eine Verlustwinkelberechnung durchgeführt. Die Theorie zur Berechnung des Verlustwinkels ist im Kapitel 2.1.4 zu finden.

Abbildung 8.18 stellt den berechneten Verlustfaktor in Abhängigkeit der Ansteuerfrequenz dar. Zur Berechnung der Impedanz wird die kompensierte Kapazität verwendet. Demnach handelt es sich um das reine Verhältnis von Kapazität (bzw. Impedanz) und parasitärem ohmschen Widerstand. Ferroelektrische Verluste sind in dieser Berechnung nicht enthalten.

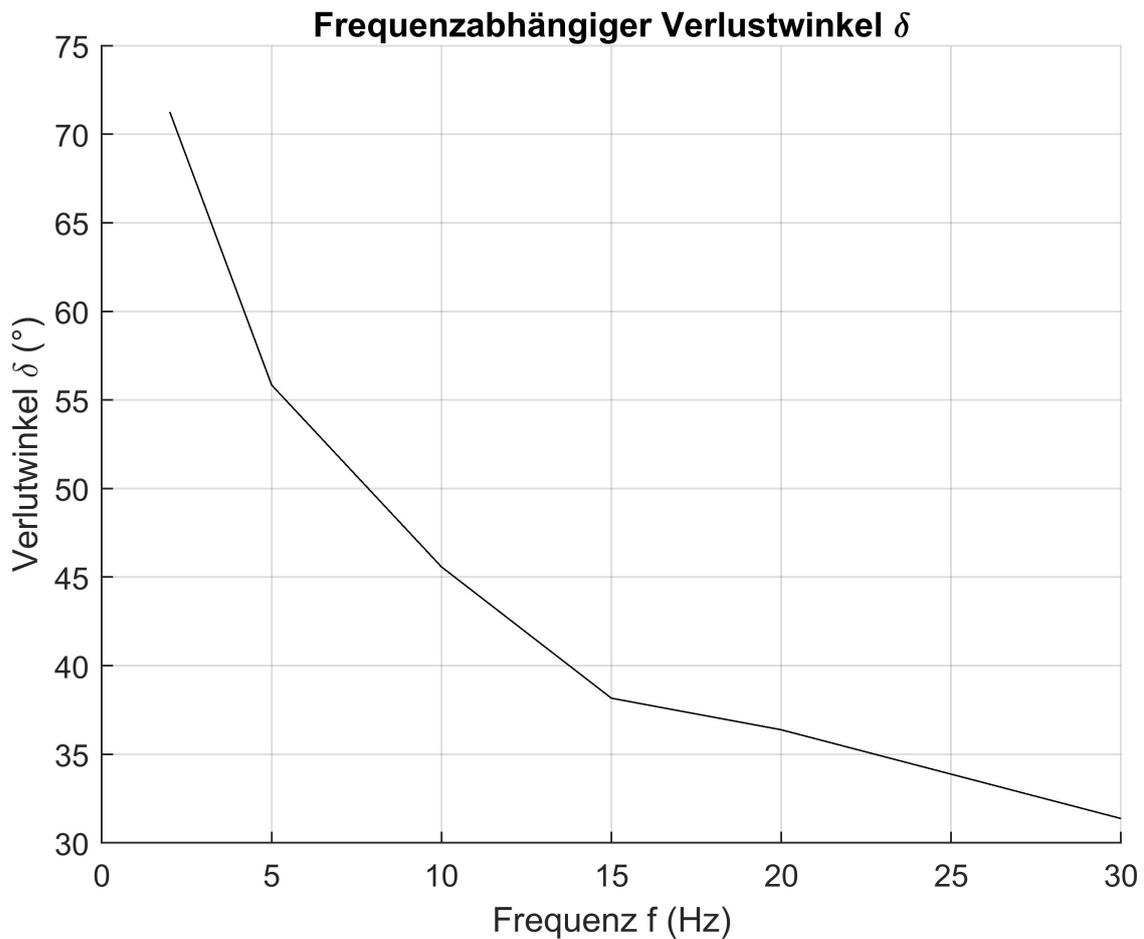


Abbildung 8.18: Berechneter Verlustwinkel $\tan\delta$ in Abhängigkeit der Frequenz

Beträgt der Verlustwinkel 90° wirkt das Bauelement rein resistiv, während ein Verlustwinkel von 0° einem idealen Kondensator entspricht. Anhand des Diagramms in Abbildung 8.18 ist zu sehen, dass der Verlustwinkel mit steigender Ansteuerfrequenz abnimmt. Bei Frequenzen unter 10 Hz hat der Verlustwinkel einen Wert von über 45° , was bedeutet, dass das Bauteil eher resistiv als kapazitiv wirkt. Bei Frequenzen über 10 Hz überwiegt der kapazitive Anteil.

Nachfolgende beide Tabellen (siehe Tabellen 8.3 und 8.4) enthalten die Verlustfaktoren sowie die Verlustwinkel δ der zweiten und dritten Testserie. Hierfür werden die Kompensationswerte aus Tabelle 7.7 (für zweite Testserie) und aus Tabelle 8.2 (für dritte Testserie) verwendet.

Anzahl Schichten	Spannung [V]	Frequenz [Hz]	$\tan \delta$	δ [°]
2	100	5	1,43	53
2	100	20	0,754	37
2	150	5	1,69	59
2	150	20	1,43	55
3	100	5	1,11	47
3	100	20	0,555	29
3	150	5	1,38	54
3	150	20	0,713	35
4	100	5	0,757	37
4	100	20	0,419	23
4	150	5	1,23	51
4	150	20	0,610	31

Tabelle 8.3: Berechnete Verlustfaktoren und Verlustwinkel der zweiten Testserie

Anzahl Schichten	Spannung [V]	Frequenz [Hz]	$\tan \delta$	δ [°]
2	100	5	0,643	33
2	100	20	0,457	25
2	150	5	0,970	44
2	150	20	0,540	28
3	100	5	0,413	22
3	100	20	0,293	16
3	150	5	0,570	30
3	150	20	0,355	20
4	100	5	0,524	28
4	100	20	0,274	15
4	150	5	0,578	30
4	150	20	0,355	20

Tabelle 8.4: Berechnete Verlustfaktoren und Verlustwinkel der dritten Testserie

Beim Vergleich der beiden Testserien (siehe Tabellen 8.3 und 8.4) ist auffällig, dass die Verlustwinkel der dritten Testserie deutlich geringer sind als die der zweiten Testserie. Des Weiteren ist innerhalb der Testserien zu beobachten, dass mit zunehmender Schichtdicke die Verlustwinkel abnehmen. Selbiges gilt auch für die Zunahme der Ansteuerfrequenz. Anders ist es allerdings bei einer zunehmenden Ansteuerspannung. Hierbei steigen die Verlustwinkel.

8.3.5 Ansteuerung mit Rechteckspannung

Zunächst wird ein Substrat mit einem Ein-Kondensator-Aufbau und zwei Dielektrikumschichten mit einer bipolaren Rechteckspannung von 75 V und einer Frequenz von 5 mHz angesteuert. Anders als bei dem Substrat in der zweiten Testserie war sowohl bei positiver als auch bei negativer angelegter Spannung das klassische Kondensatorverhalten zu beobachten (siehe Abbildung 8.19). Der einzige Unterschied der Stromflüsse bei unterschiedlicher Polarität der angelegten Spannung ist, dass bei negativer Spannung die Zeitkonstante etwas größer ist als bei positiver Spannung.

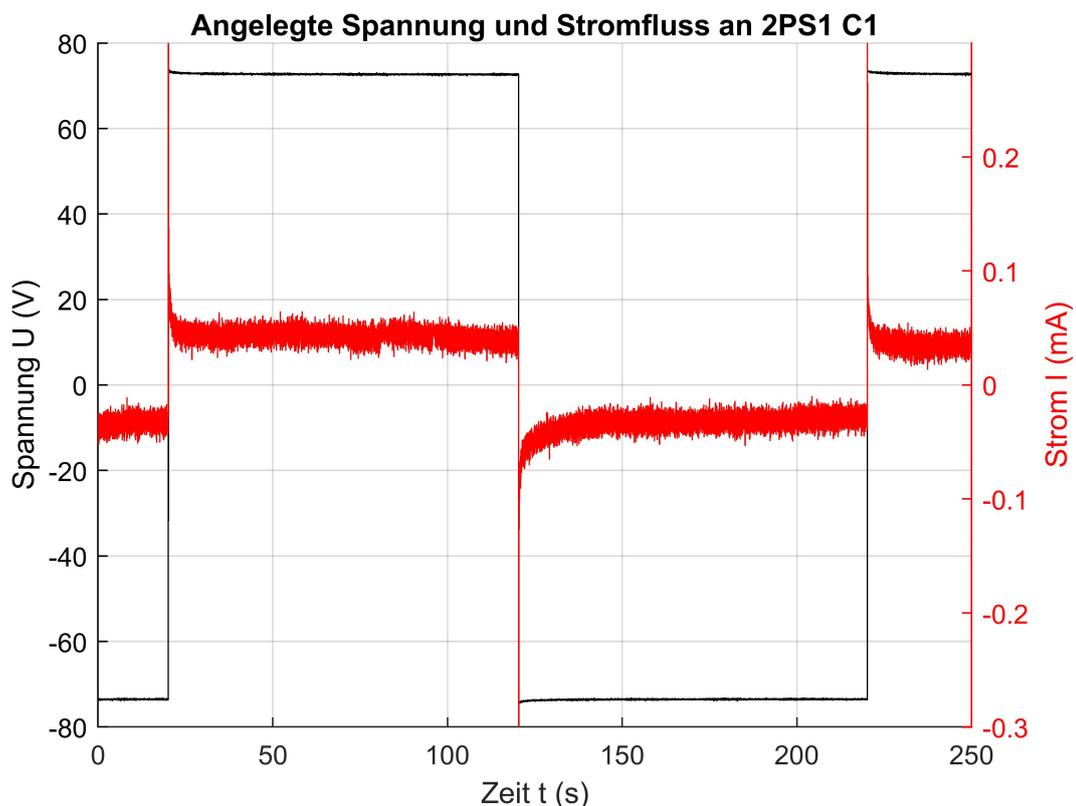


Abbildung 8.19: Strommessung (rote Kurve) bei angelegter Rechteckspannung (schwarze Kurve) bei 1 mHz und 75 V Amplitude

Bei der Rechteckansteuerung des Kondensators C1 auf Substrat 4PS1 ist kein klassischer Stromfluss eines Kondensators zu beobachten (siehe Abbildung 8.20).

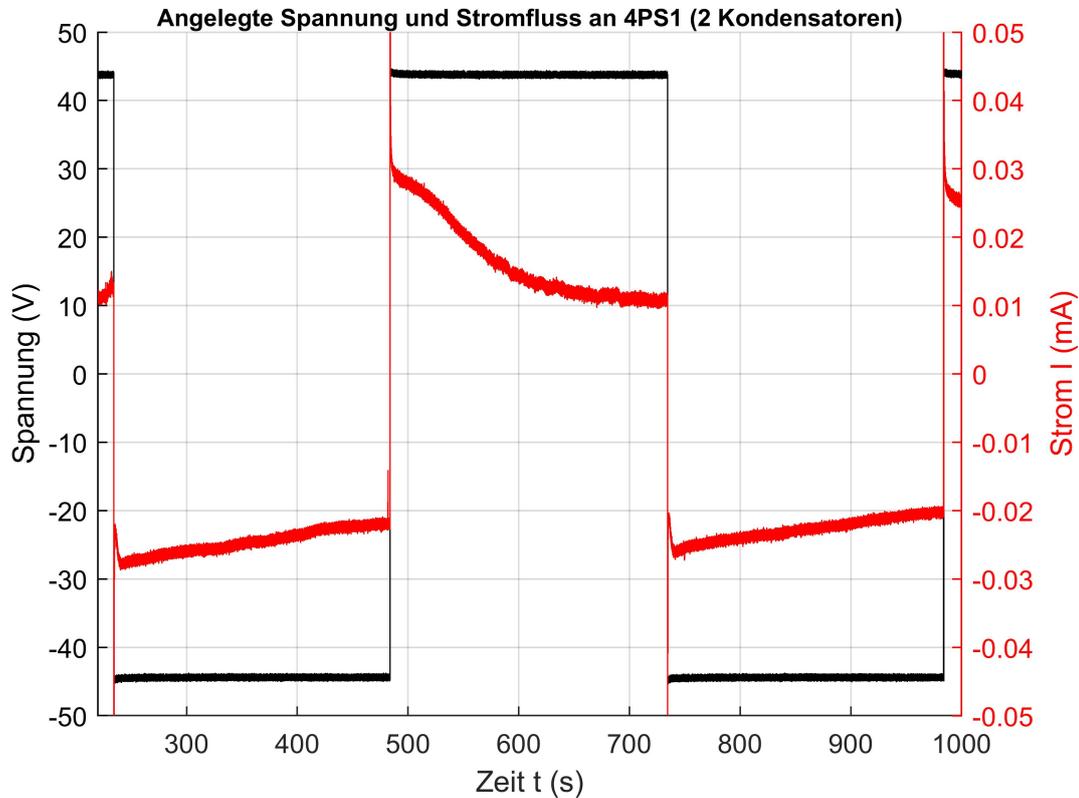


Abbildung 8.20: Strommessung (rote Kurve) bei angelegter Rechteckspannung (schwarze Kurve) bei 1 mHz und 75 V Amplitude

Bei diesem Substrat muss die angelegte Spannung reduziert werden, da bei 75 V Spannungsamplitude elektrische Durchschläge in Form von Lichtblitzen zu sehen sind. Deshalb wird ein Wert von 45 V gewählt.

Beim Sprung von negativer zu positiver Spannung ist ein Stromverlauf zu beobachten, welcher zwei Zeitkonstanten aufweist. Die erste kurze Zeitkonstante hat einen Wert von etwa 2 s , während die lange Zeitkonstante im Bereich um etwa 100 s liegt. Bei einem Sprung von positiver zu negativer Spannung ist zu beobachten, dass der Stromfluss nach kurzzeitiger Entladung von 1 s etwa 5 s lang ansteigt. Nach diesem Anstieg sinkt der Stromfluss nahezu linear ab (siehe Abbildung 8.20).

Die Entstehung dieses Verhaltens wird nachfolgend anhand einer Simulation versucht zu rekonstruieren. Bei der Suche nach Ersatzschaltungen für die Ansteuerung des Zwei-Kondensator-

Systems mit Rechteckspannung konnte festgestellt werden, dass die gemessenen Stromflüsse nur durch eine elektrische Ersatzschaltung mit parasitären Dioden simuliert werden können. Die elektrische Schaltung in Abbildung 8.21 zeigt die Ersatzschaltung des Kondensatoraufbaus bei Ansteuerung mit niederfrequenter Rechteckspannung.

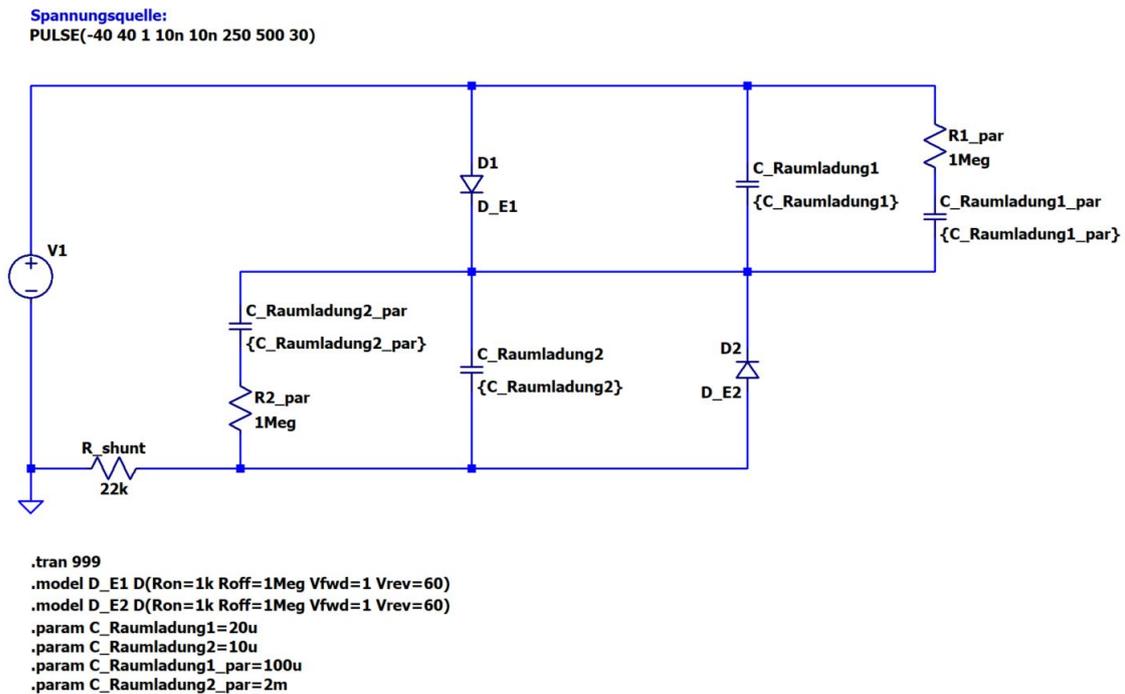


Abbildung 8.21: Simulationsmodell der Ersatzschaltung eines Zwei-Kondensator-Aufbaus bei Ansteuerung mit Rechteckspannung in LT-Spice

Diese Ersatzschaltung (siehe Abbildung 8.21) enthält neben den beiden parasitären Dioden jeweils zwei weitere Strompfade. Je ein Strompfad simuliert die kurze Zeitkonstante, welche bei etwa 2 s liegt, die zweiten Strompfade, die zusätzlich die Widerstände R1_par und R2_par enthalten, erzeugen die großen Zeitkonstanten im System. Die Kapazitäten bei diesem Modell werden mit C_Raumladung bezeichnet, da bei niedrigen Frequenzen Raumladungseffekte auftreten, welche eine höhere Kapazität zur Folge haben. Um nun den Stromverlauf aus Abbildung 8.20 zu erhalten, müssen geeignete Werte für die vorhandenen Kapazitäten gefunden werden. Diese werden durch Abschätzung der Zeitkonstante aus der Messung des Stromverlaufs ermittelt. Nachfolgende Stromverläufe in Abbildung 8.22 zeigen das Ergebnis der Transientensimulation .

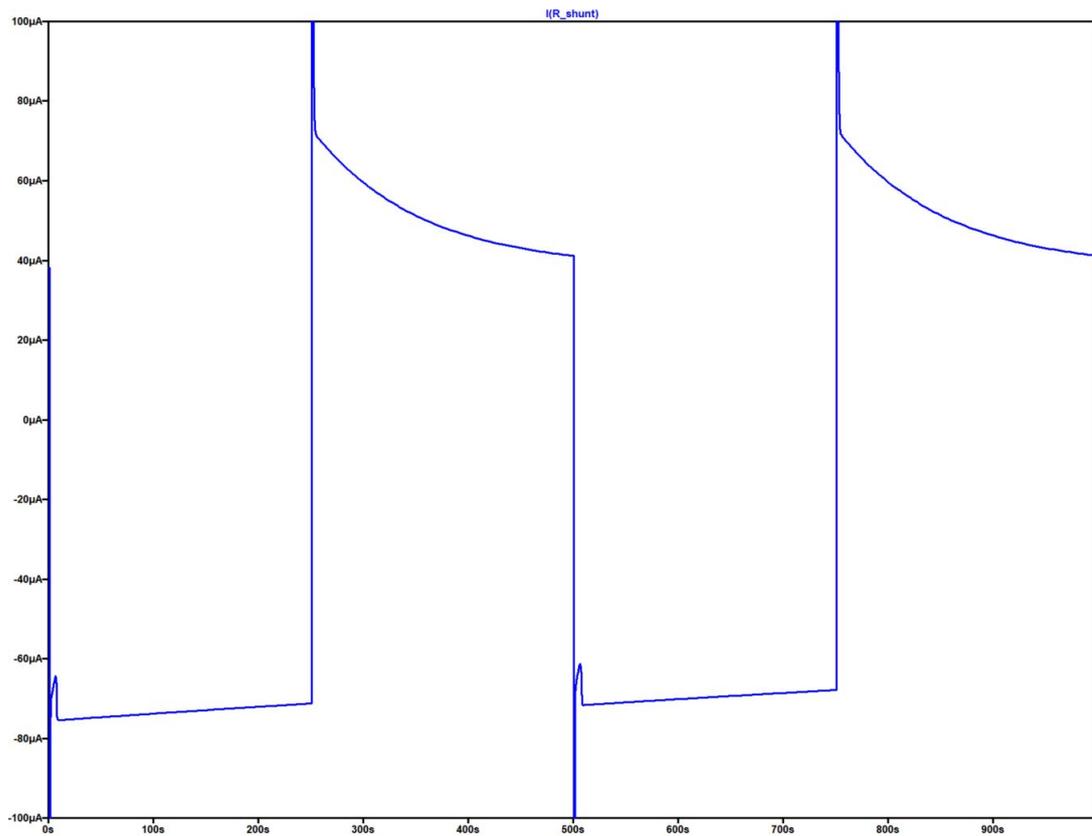


Abbildung 8.22: Simulationsergebnis der Ersatzschaltung eines Zwei-Kondensator-Aufbaus bei Ansteuerung mit Rechteckspannung

Bei einem Vergleich des Simulationsergebnisses (siehe Abbildung 8.22) mit dem gemessenen Stromfluss ist zu erkennen, dass die Ansteuerung mit negativer Spannung einen nahezu identischen Verlauf aufweist. Der scheinbar lineare Abfall des Stromes nach dem kurzzeitigen Anstieg ins Negative wird durch die sehr hohe Kapazität von 2 mF und den hohen Serienwiderstand von $1\text{ M}\Omega$ ($R2_par$ und $C_Raumladung2_par$ in Simulation) realisiert. Durch eine unterschiedliche Wahl der Kapazitäten $C_Raumladung1$ und $C_Raumladung2$ wird der kurzzeitige Anstieg des Stromes realisiert. Der Grund für die unterschiedlichen Zeitkonstanten liegt am asymmetrischen Zwei-Kondensator-Aufbau. Durch fertigungsbedingte Unregelmäßigkeiten, wie beispielsweise die stark zunehmenden Siebdrücke ab dem Druck des zweiten Kondensators, entstehen unterschiedliche parasitäre Widerstände und auch Kapazitäten pro Kondensator. Die genauen Werte für die parasitären Widerstände sowie auch der Kapazitäten sind nicht bekannt. Für die Einstellung der Zeitkonstanten wird deshalb ein fester Wert von $1\text{ M}\Omega$ verwendet. Durch das Simulationsmodell konnte festgestellt werden, dass sich parasitäre Dioden parallel zu den beiden Kapazitäten bilden, welche dazu führen,

dass der Stromfluss abhängig von der Polarität der angelegten Spannung ist.

Mit diesem Modell ist auch die Simulation des Stromverlaufs des Ein-Kondensator-Systems möglich. Hierfür müssen alle Kapazitäten im Simulationsmodell denselben Wert besitzen (für nachfolgende Simulation $10 \mu F$). Die sich leicht unterscheidenden Zeitkonstanten werden durch eine verschiedene Wahl der parasitären Widerstände realisiert ($R1_{par} = 500 k\Omega$ und $R2_{par} = 1 M\Omega$). Das Simulationsergebnis in Abbildung 8.23 zeigt den simulierten Stromverlauf.

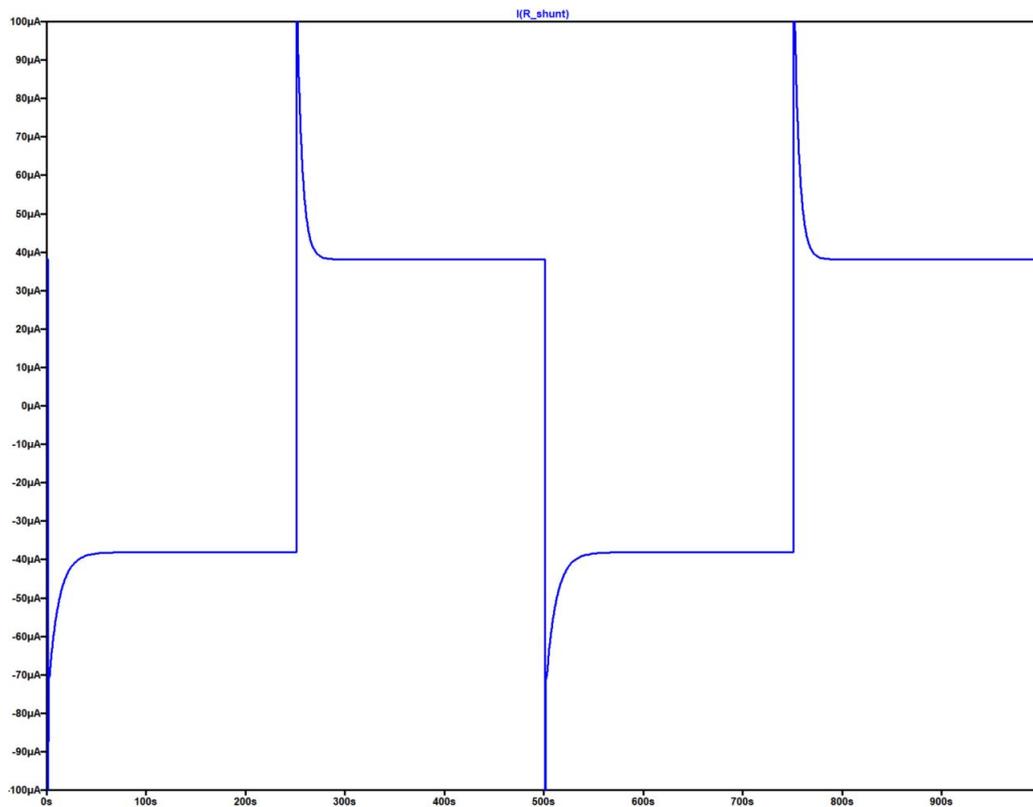


Abbildung 8.23: Simulationsergebnis der Ersatzschaltung eines Ein-Kondensator-Aufbaus bei Ansteuerung mit Rechteckspannung

Noch unklar ist, wo sich die parasitären Dioden bilden. Da die Stromverläufe nur simuliert werden können, wenn die Dioden parallel zu den wirkenden Kapazitäten geschaltet sind, könnte sich der Diodenübergang auch von PEDOT zum Terpolymer P(VDF-TrFE-CTFE) bilden. Falls sich ein Schottky-Übergang von der Silberzuleitung zu PEDOT bilden würde, wären die Dioden in Reihe geschaltet.

8.3.6 Aktorische Eigenschaften

Wie bereits in der zweiten Testserie, erfolgt auch in der dritten Testserie die Auswertung der aktorischen Eigenschaften rein qualitativ. Die beiden Fotografien in Abbildung 8.24 zeigen das Einrollen der Silikonfolie bei Ansteuerung des Kondensators (2 Dielektrikumsschichten) mit einer Spannungsamplitude von 100 V.

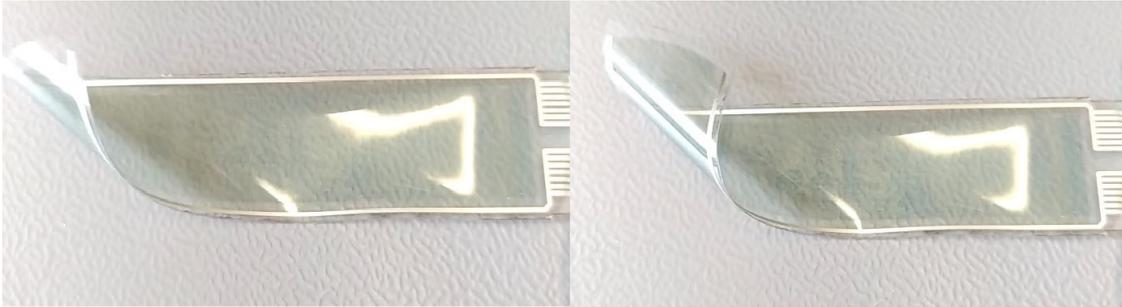


Abbildung 8.24: Einrollen der Silikonfolie ohne angelegte Spannung (links) und mit angelegter Spannung (rechts) am Kondensator

Bei einem Vergleich zwischen Kondensatoren, bei denen die erste Elektrode mit NanoSilber gedruckt wurde, und Substraten, bei denen beide Elektroden aus PEDOT bestehen, konnten keine Unterschiede der aktorischen Eigenschaften festgestellt werden.

8.3.7 Thermoelektrische Effekte

Auch bei dieser Testserie kann der elektrokalendarische Effekt nicht nachgewiesen werden. Wie bereits in der zweiten Testserie erwähnt, sind nur Temperatursprünge zu messen, die auf ohmsche Verlustleistung zurückzuführen sind. Ein weiterer Grund dafür, dass der elektrokalendarische Effekt nicht messbar ist, ist das geringe Volumen der dielektrischen Schichten. In Quelle [30] ist ein Beispiel hierfür gegeben. Für eine Wärmeleistung von 1 kW ist ein System mit einem Volumen von 10 cm^3 notwendig. Bei einer aktiven Fläche von 10 cm^2 bedeutet das, dass 100000 Schichten mit einer Dicke von $1 \mu\text{m}$ benötigt werden. Bei einer Schichtdicke von nur einmal $1 \mu\text{m}$ ergibt sich nur noch eine Kühlleistung von 10 mW . Dieses Beispiel gilt bei einer Ansteuerfrequenz von 10 Hz .

Auch in dieser Testserie konnte, wie bereits in der zweiten Testserie, beobachtet werden, dass ein temperaturabhängiges Verhalten der an den Kondensatoren anliegenden elektrischen Spannung vorliegt. Im Vorfeld muss eine elektrische Spannung an die Kondensatoren angelegt werden, um dieses Verhalten messbar zu machen. Abbildung 8.25 zeigt den gemessenen

Spannungsverlauf (schwarz) sowie den Stromverlauf der Ansteuerung des Peltier-Elements (rot) zur Erzeugung der Temperaturdifferenzen. Bei negativem Stromfluss findet ein Kühlvorgang (auf etwa 10°C), bei positivem Stromfluss ein Heizvorgang (auf etwa 40°C) statt. Ohne Stromfluss nähert sich die Temperatur des Elements langsam der Raumtemperatur an.

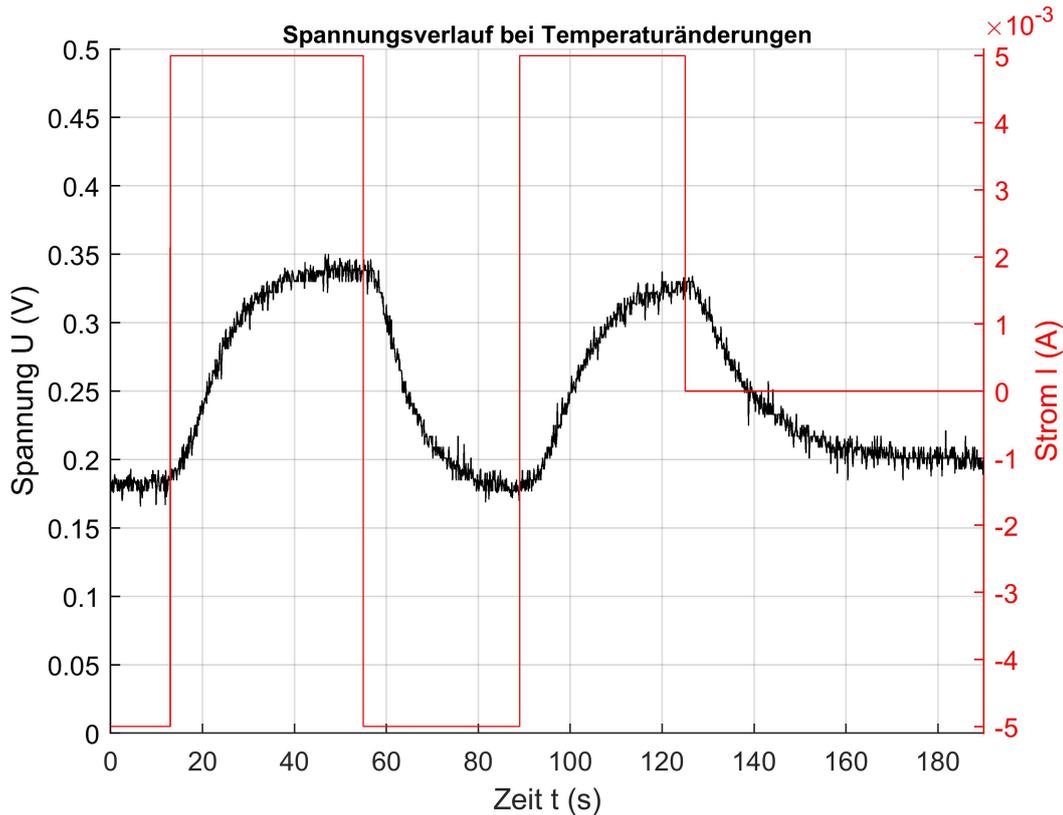


Abbildung 8.25: Messung der am Kondensator anliegenden Spannung (schwarz) sowie der Stromfluss durch das Peltier-Element (rot)

Auch bei den Messungen der dritten Testserie ist zu beobachten, dass Spannungsänderungen bei einer Änderung der Temperatur stark von der im Vorfeld angelegten Spannung und der messbaren Offset-Spannung abhängen, was eine reproduzierbare Messung der Temperatur nicht möglich macht.

9 Zusammenfassung praktischer Teil

Dieses kurze Kapitel bildet eine Zusammenfassung des praktischen Teils. Insbesondere wird hierbei auf die einzelnen durchgeführten Schritte während des Drucks und der elektrischen Auswertung sowie der daraus gewonnenen Erkenntnisse eingegangen.

Die Untersuchung des Terpolymers P(VDF-TrFE-CTFE) erfolgte in drei Testserien. Anhand der ersten Testserie sollten erste Erfahrungen im Druck mit dieser Paste gesammelt und die Schichtdicken der gedruckten Schichten bestimmt werden. Bei der zweiten und dritten Testserie lag das Augenmerk auf der elektrischen Auswertung und der Untersuchung der elektrischen Eigenschaften des Terpolymers. Die Layouts der Kondensatoren bei den Testserien zwei und drei sind identisch. Der Unterschied ist, dass bei der zweiten Testserie die erste Elektrode mit NanoSilber und die zweite mit PEDOT gedruckt wurde, während bei der dritten Testserie beide Elektroden aus PEDOT bestehen.

Anhand der Drucke der ersten Testserie konnte festgestellt werden, dass sich kleine Partikel in den gedruckten Schichten ablagerten. Da die Ausdehnung dieser Partikel im Größenbereich der lichten Maschenweite liegen und die Form und Farbe dieser Partikel den Partikeln ähneln, die nach dem Druck an der Rakelkante sichtbar sind, konnte festgestellt werden, dass es sich hierbei um Rakelabrieb handelt. Bei einer Rücksprache mit dem Rakelhersteller stellte sich heraus, dass unterschiedliche Rakelmaterialien eine verschiedene Resistenz gegenüber den in den Siebdruckpasten enthaltenen Lösemitteln aufweisen. Für die späteren Testserien wird deshalb die Rakel Carbon S mit hohen Shorehärten von 75 ° und 85 ° verwendet. Bei Drucken mit diesen Rakeln sind keine Partikel in den Flächen zu beobachten.

Bei der ersten Testserie wurde auf eine Folie mit leitfähiger ITO-Beschichtung gedruckt, was den Druck der Elektrode 1 erspart. Zudem wurden keine Zuleitungen gedruckt. Diese wurden mit leitfähigem Klebstoff sowie leitfähiger Kupferklebefolie hergestellt. Bei Kontaktierungen mit der Kupferklebefolie war zu beobachten, dass die elektrische Funktionsfähigkeit der Kondensatoren nicht mehr gegeben war. Mit den Substraten, dessen Elektroden mit leitfähigem Klebstoff kontaktiert waren, konnten erste elektrische Untersuchungen, insbesondere des Heilungsprozesses mit Gleichspannung und der Messung der Hysteresekurven, durchgeführt werden.

Aufgrund dessen, dass bei der ersten Testserie keine erste Elektrode gedruckt werden musste, welche Unebenheiten erzeugen würde, wurden im Rahmen dieser Testserie die Schichtdicken-

messungen durchgeführt, welche für die nachfolgenden Testserien als Referenz gelten. Dabei wurde für Kondensatoren mit zwei gedruckten Dielektrikumsschichten eine durchschnittliche Schichtdicke von $1,5 \mu\text{m}$ bestimmt.

Beim Druck des Terpolymers konnte, insbesondere bei Testserie zwei und drei, festgestellt werden, dass mit zunehmender Anzahl an gedruckten Schichten und einer damit einhergehenden höheren Schichtdicke Abdrücke des Siebes in den Druckbildern immer deutlicher sichtbar wurden. Trotz veränderter Parameter beim Druck und der Trocknung konnte diesem Problem nicht entgegengewirkt werden. Bei Zwei-Kondensator-Systemen zeigten sich diese Abdrücke immer deutlicher.

Besonders kritisch war bei der zweiten und dritten Testserie der Heilungsprozess mit Gleichspannung. Hierbei war zu beobachten, dass nicht der als besonders kritisch vermutete Elektrodenübergang, an dem das Aufschmelzverhalten in der Regel stattfand, für dieses Problem verantwortlich ist, sondern eine zu geringe Leitfähigkeit und eine damit einhergehende hohe Verlustleistung und Wärmeentwicklung des Elektrodenmaterials PEDOT. Eine Verbesserung des Heilungsvorgangs konnte mit der Stromstoßheilung erzielt werden. Hierfür wird ein Kondensator auf eine hohe Spannung (i. d. R. über 150 V) aufgeladen und über den zu heilenden Kondensator entladen. Durch die vor der Heilung geringen ohmschen Widerstände der gedruckten Kondensatoren ergibt sich bei der Entladung des Kondensators ein hoher Stromfluss mit einer kurzen Zeitkonstante. Durch den nur sehr kurzzeitigen Stromfluss und damit auch kurzzeitigen Wärmeentwicklung konnten alle Ein-Kondensator-Systeme ohne sichtbare Schäden geheilt werden.

Die Kondensatoren mit Zwei-Kondensator-Systemen konnten meist nicht geheilt werden. Bei der dritten Testserie war anhand der elektrochrom wirkenden Fläche zu beobachten, wie groß die aktive Fläche des Kondensatorsystems ist. Durch Messungen der Kapazität und dem Vergleich mit der elektrochromen Kondensatorfläche war zu sehen, dass diese einen proportionalen Zusammenhang aufweisen. Dieser Umstand spricht dafür, dass die Leitfähigkeit der PEDOT-Schichten zu gering ist, da an den Grenzen der elektrochromen Flächen eine hohe Wärmeentwicklung stattfindet. Diesem Problem kann mit leitfähigeren Elektroden entgegengewirkt werden. Zudem muss das Elektrodenmaterial heilbar sein, um punktuelle Kurzschlüsse in den P(VDF-TrFE-CTFE)-Schichten heilen zu können.

Bei einem Vergleich der PE-Hysteresekurven und EI-Diagramme der Testserien zwei und drei war zu beobachten, dass (bei gleichbleibender Spannungsamplitude und Frequenz) mit zu-

nehmender Schichtdicke die ferroelektrischen Eigenschaften der Kondensatorsysteme abnehmen, während die linearen dielektrischen Eigenschaften im Verhältnis dazu steigen. Weiterhin war anhand der zu kompensierenden Kapazitäten zu sehen, dass diese, wie zu erwarten, mit zunehmender Schichtdicke abnehmen, während die zu kompensierenden Widerstände zunehmen. Zudem war zu beobachten, dass die Kompensationswerte abhängig von der Höhe der angesteuerten Spannung und der Frequenz sind.

Bei Ansteuerung der Kondensatoren mit niederfrequenter, bipolarer Rechteckspannung zeigte sich, dass die Stromflüsse abhängig von der Polarität der angelegten Rechteckspannung sind. Meist ist bei Polung in einer Richtung ein klassisches Kondensatorverhalten zu sehen, während bei anderer Polung ein kurzer (bei Zwei-Kondensator-Aufbau mit zwei PEDOT-Elektroden) oder langer (bei Ein-Kondensator-Aufbau mit E1 NanoSilber) Anstieg des Stromes stattfindet. Bei der Erstellung eines Modells für eine Ersatzschaltung konnte festgestellt werden, dass dieses Verhalten nur mit parasitären Dioden simuliert werden konnte. Offen ist allerdings, wo diese Dioden genau entstehen. Da die Dioden in der Ersatzschaltung parallel zu den wirkenden Raumladungskapazitäten geschaltet sind, besteht die Vermutung, dass sich die Dioden nicht beim Übergang von der Silberzuleitung zu den PEDOT-Elektroden, sondern beim Übergang von PEDOT zum Terpolymer bilden.

Der elektrokalendarische Effekt konnte an den gedruckten Kondensatorsystemen nicht nachgewiesen werden. Dies liegt insbesondere an einem geringen Materialvolumen pro Kondensator und zu geringen parasitären Parallelwiderständen der Kondensatoren. Anhand der Temperaturmessungen waren nur Temperatursprünge zu beobachten, die auf ohmsche Erwärmung zurückzuführen sind. Trotzdem war ein thermoelektrischer Effekt festzustellen. Bei Veränderung der Temperatur der Kondensatoren war zu messen, dass die anliegende Spannung am Kondensator steigt. Bei der Abkühlung des Kondensatorsystems fällt die anliegende elektrische Spannung. Um diese Spannungsverläufe zu erhalten, muss davor eine Spannung von 50 V oder höher an die Kondensatorsysteme angelegt werden. Dieser Effekt ist sowohl bei den Substraten der ersten als auch der zweiten und dritten Testserie zu beobachten. Es ist möglich, dass es sich dabei um den pyroelektrischen Effekt handelt. Da im Vorfeld allerdings immer eine hohe Spannung angelegt werden muss, um diesen Effekt hervorzurufen, ist es schwierig reproduzierbare Messungen zu erzeugen, da sich hierbei eine unterschiedliche Offset-Spannung einstellt, die starken Einfluss auf die Spannungsverläufe bei Temperaturänderungen hat.

Die aktorische Wirkung des Materials konnte anhand der gedruckten Kondensatoren auf

den Silikonfoliensubstraten sehr gut sichtbar gemacht werden. An diesen war ein starkes Einrollen der Substrate zu beobachten. Inwieweit die Verformung durch den inversen piezoelektrischen Effekt oder den elektrostriktiven Effekt entsteht, konnte rein durch die optische Begutachtung der aktorischen Eigenschaften nicht festgestellt werden. Anhand der Hysteresekurven war allerdings meist zu sehen, dass die linearen dielektrischen Eigenschaften der Kondensatoren überwiegen, was bedeutet, dass der elektrostriktive Effekt stärker ausgeprägt ist als der inverse piezoelektrische Effekt.

10 Schluss

Dieses Kapitel bildet den Schluss dieser Arbeit. Im ersten Unterkapitel wird in Form eines Fazits auf die wichtigsten Ergebnisse und Erkenntnisse eingegangen. Das zweite Unterkapitel stellt eine Ausblick über weitere Vorgehensweisen in Bezug auf den Druck des untersuchten Terpolymers dar.

10.1 Fazit

Das Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung des Terpolymers P(VDF-TrFE-CTFE) in Bezug auf den Druck der Paste mit Siebdruck sowie die spätere elektrische Auswertung der gedruckten Kondensatorsysteme. Beim Design und beim Druck der Kondensatoren wird insbesondere auf eine praktikable elektrische Ansteuerung der Kondensatoren sowie einen vertretbaren Druckaufwand geachtet. Bei der elektrischen Auswertung wird besonders auf die PE-Hysteresekurven sowie die beiden Effekte Elektrokalkorik und Elektrostriktion eingegangen.

Beim Druck des Terpolymers zeigte sich, dass sich mit dem verwendeten Sieb drei Schichten ohne Probleme aufeinander drucken ließen. Ab der vierten Schicht zeichneten sich in den getrockneten Schichten Abdrücke des Siebes ab, welche zu unterschiedlichen Schichtdicken führten. Diesem Problem konnte trotz Veränderung verschiedener Parameter beim Druck und bei der Trocknung nicht entgegengewirkt werden. Ansonsten verliefen die Drucke bis zur dritten Schicht ohne große Probleme. Erst bei Zwei-Kondensator-Systemen (zwei aufeinander gedruckte Kondensatoren) zeigten sich auch bei geringeren Dielektrikumsschichtdicken sichtbare Siebabdrücke.

Der Heilungsprozess der Kondensatoren stellte sich als besonders kritisch heraus. Die „Heilung“ muss durchgeführt werden, um die niedrigen parasitären Parallelwiderstände zu erhöhen. Zunächst wurde dieser Vorgang mit Gleichspannung durchgeführt. Hierbei war zu beobachten, dass die Kondensatoren mit zwei gedruckten Schichten des Terpolymers sowie fast alle Zwei-Kondensator-Systeme nahe der Elektrodenübergänge aufschmolzen, was die Kontaktierung des Dielektrikums zerstört und den Kondensatoraufbau kapazitiv unwirksam macht. Aus diesem Grund wurde von der Gleichspannungsheilung zur Stromstoßheilung gewechselt, welche nur einen kurzzeitigen Stromstoß bereitstellt und somit nur eine kurzzeitige Wärmeentwicklung erzeugt. Mit der Stromstoßheilung konnten alle Ein-Kondensator-

Systeme ohne sichtbare Verbrennungen oder andere Beschädigungen geheilt werden. Anhand des Heilungsvorgangs der Zwei-Kondensator-Systeme konnte festgestellt werden, dass die Strombelastbarkeit des Elektrodenmaterials PEDOT zu gering ist, was dazu führte, dass dieses aufschmilzt und die Kontaktierung unterbricht.

Bei der Untersuchung der PE-Hysteresekurven zeigten sich die zu erwartenden Hysteresekurven des Materials. Bei zunehmender Schichtdicke war anhand der Kurven zu sehen, dass die ferroelektrischen Eigenschaften des Terpolymers im Verhältnis zu den kapazitiven Eigenschaften immer geringer werden. Zudem sind die PE-Kurven stark von der angesteuerten Frequenz und Spannungsamplitude abhängig.

Auffällig waren die Stromverläufe bei Ansteuerung mit bipolarer Rechteckspannung. Hierbei waren Stromflüsse zu messen, die abhängig von der Polarität der angelegten Spannung sind. Bei der Suche nach Simulationsmodellen für diese Stromflüsse stellte sich heraus, dass parasitäre Dioden im System enthalten sein müssen, um solche Stromflüsse zu erhalten.

Die elektrokalendarischen Eigenschaften des Materials konnten mit den gedruckten Kondensatoren nicht nachgewiesen werden. Es waren lediglich Temperatursprünge aufgrund ohmscher Verlustleistung zu beobachten. Der Grund, dass der Effekt nicht beobachtet werden konnte, liegt im geringen Materialvolumen. Um messbare elektrokalendarische Temperaturänderungen zu erzeugen, sind deutlich mehr Material und insbesondere Mehr-Kondensator-Aufbauten notwendig, welche mit Siebdruck aufgrund des großen Aufwandes und der Fertigungsgenauigkeit nicht möglich sind. Es konnte allerdings ein anderer elektrothermischer Effekt beobachtet werden. Die anliegende Spannung an den Kondensatorsystemen hängt von der Temperatur ab. Da im Vorfeld allerdings immer eine hohe Spannung an die Kondensatoren angelegt werden muss, um diese Spannungsänderungen hervorzurufen, und die Spannungsänderungen stark von der zeitlich abnehmenden Offset-Spannung, welche durch das Anlegen der hohen Spannung entsteht, abhängt, sind keine reproduzierbaren Temperaturmessungen möglich.

Die akustischen Eigenschaften konnten durch verschiedene qualitative Beobachtungen bestätigt werden. Anhand der Kondensatoren auf den Silikonsubstraten war ein deutliches Einrollen der Substrate zu beobachten. Zudem sind akustische Auswirkungen wahrzunehmen. Insbesondere mit den vollständig geheilten Zwei-Kondensator-Systemen waren laute Töne wahrnehmbar. Dementsprechend ist es möglich mit vertretbarem Aufwand Kondensatoren mit Siebdruck herzustellen, welche nutzbare akustische Eigenschaften besitzen.

10.2 Ausblick

Um die elektrischen Eigenschaften gedruckter Kondensatoren mit dem Terpolymer P(VDF-TrFE-CTFE) weiter zu untersuchen, sind Mehr-Kondensator-Systeme notwendig. Wie bereits erwähnt, waren diese nur bedingt heilbar. Das liegt an der Leitfähigkeit des Elektrodenmaterials PEDOT. Bei weiteren Versuchen Zwei-Kondensator-Systeme zu drucken, müssen die Elektrodenschichten öfter aufeinander gedruckt werden, um eine höhere Leitfähigkeit zu erhalten oder ein anderes heilbares, leitfähigeres Elektrodenmaterial gefunden werden. Insbesondere sind Drucke auf sehr flexiblen Substraten, wie Silikonfolien, interessant, welche sich bei Mehr-Kondensator-Systemen vollständig zusammenrollen könnten.

Der elektrokalorische Effekt konnte, wie bereits erwähnt, nicht nachgewiesen werden. Hierfür ist ein deutlich größeres Materialvolumen und eine viel größere Anzahl an gedruckten Kondensatoren notwendig. Im Kapitel 8.3.7 wurde hierfür ein Beispiel gegeben. Um solche Systeme sinnvoll nutzen zu können, sind mindestens mehrere hundert Kondensatoren (bei einer Schichtdicke von $1\ \mu\text{m}$ pro Kondensator) übereinander notwendig. Mit Siebdruck ist eine solche Anzahl fertigungsbedingt nicht zu realisieren. Hierfür müssen andere Herstellungsverfahren verwendet werden.

Literaturverzeichnis

- [1] IVANOV, Artem: *Product Engineering in der Elektronikindustrie*
- [2] PIEZOTECH BY ARKEMA: *Piezotech Brochure*
- [3] NEUMEISTER, Peter: *Dielektrika im elektrischen Feld II*. 2017
- [4] HERING, Eckbert ; MARTIN, Rolf ; STOHRER, Martin: *Physik für Ingenieure*. Springer Berlin Heidelberg, 2021. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-63177-5>. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-63177-5>. – ISBN 978-3-662-63176-8
- [5] SCHWAB, Adolf J.: *Begriffswelt der Feldtheorie*. 5., überarb. und erw. Aufl. Springer, 1998. – ISBN 978-3-540-63487-4
- [6] IVERS-TIFFÉE, Ellen ; MÜNCH, Waldemar von: *Werkstoffe der Elektrotechnik*. 10., überarb. und erw. Aufl. Teubner, 2007 (Lehrbuch Elektrotechnik). – ISBN 978-3-8351-0052-7
- [7] OLIVER KIRCHER: *Lineare und nichtlineare dielektrische Spektroskopie am Relaxor-Ferroelektrikum Bleimagnesiumniobat*. 2001
- [8] UCHINO, Kenji (Hrsg.): *Advanced piezoelectric materials*. <http://www.sciencedirect.com/science/book/9780081021354>. Version:2017 (Woodhead Publishing series in electronic and optical materials). – Uchino, Kenji (HerausgeberIn)
- [9] M. STEWART ; M. G. CAIN ; D. A. HALL: *Ferroelectric Hysteresis Measurement & Analysis*. 1999 (NPL Report CMMT(A))
- [10] PIEZOTECH BY ARKEMA: *Technical Guide Piezotech RT-TS*. 2020
- [11] VELARDE, Gabriel ; PANDYA, Shishir ; KARTHIK, J. ; PESQUERA, David ; MARTIN, Lane W.: Pyroelectric thin films—Past, present, and future. In: *APL Materials* 9 (2021), Nr. 1, S. 010702. <http://dx.doi.org/10.1063/5.0035735>. – DOI 10.1063/5.0035735
- [12] SCHAUMBURG, Hanno: *Sensoren*. Vieweg+Teubner Verlag, 1992 (Springer eBook Collection Computer Science and Engineering). <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-322-99927-6>. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-322-99927-6>. – ISBN 978-3-322-99928-3. – Schaumburg, Hanno (VerfasserIn)

-
- [13] LANG, Sidney B.: Pyroelectricity: From Ancient Curiosity to Modern Imaging Tool. (2005), Nr. 58, 31–36. <http://www.physicstoday.org>
- [14] BAKER, Martin: *Funktionswerkstoffe*. Springer Vieweg, 2014 (Lehrbuch). <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-658-02970-8>. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-658-02970-8>. – ISBN 978–3–658–02969–2
- [15] HAERTLING, Gene H.: Ferroelectric Ceramics: History and Technology. Version: 2005. <http://dx.doi.org/10.1002/9783527618002.ch6>. In: GONZALO, Julio A. (Hrsg.) ; JIMNEZ, Baslio (Hrsg.): *Ferroelectricity*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2005. – DOI 10.1002/9783527618002.ch6. – ISBN 9783527618002, S. 157–178
- [16] LEHNERT, Tobias: *Herstellung und Charakterisierung dielektrischer und ferroelektrischer Komposite*. 2011
- [17] TICHÝ, Jan ; ERHART, Jiří ; KITTINGER, Erwin ; PŘÍVRATSKÁ, Jana: *Fundamentals of piezoelectric sensorics*. Springer, 2010. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-68427-5>. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-68427-5>. – ISBN 978–3–540–43966–0
- [18] PIEZOTECH BY ARKEMA: *Electroactive Polymer*. 2015
- [19] PIEZOTECH BY ARKEMA: *Piezotech RT*. 2015
- [20] GENOE, J. ; KOSTER, G. ; HEREMANS, P.: Influence of polymer structure on ferroelectric domain size and stability. In: *Applied Physics Letters* 90 (2007), Nr. 14, S. 142904. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2722269>. – DOI 10.1063/1.2722269
- [21] PIEZOTECH BY ARKEMA: *Piezotech FC*. 2015
- [22] NEWNHAM, Robert E.: *Properties of Materials: Anisotropy, Symmetry, Structure*. Oxford University Press, 2004. <http://dx.doi.org/10.1093/oso/9780198520757.001.0001>. <http://dx.doi.org/10.1093/oso/9780198520757.001.0001>. – ISBN 9780198520757
- [23] LI, Fei ; JIN, Li ; XU, Zhuo ; ZHANG, Shujun: Electrostrictive effect in ferroelectrics: An alternative approach to improve piezoelectricity. 1 (2014), Nr. 1, S. 011103. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4861260>. – DOI 10.1063/1.4861260
- [24] UCHINO, Kenji: *Ferroelectric devices, second edition*. 2009. – 1–349 S.

- [25] ES'KOV, A. V. ; BELYAVSKII, P. Y. ; ANOKHIN, A. S. ; PAKHOMOV, O. V. ; SEMENOV, A. A. ; MYL'NIKOV, I. L. ; NIKITIN, A. A. ; BUI, M. T. ; CHERKASSKII, M. A. ; PLOTNIKOV, V. V.: Experimental investigation of the electrocaloric response in ferroelectric materials. 61 (2016), Nr. 7, S. 1112–1114. <http://dx.doi.org/10.1134/S1063784216070112>. – DOI 10.1134/S1063784216070112. – ISSN 1063–7842. – PII: 1241
- [26] REILLY, D. J. ; TAYLOR, J. M. ; LAIRD, E. A. ; PETTA, J. R. ; MARCUS, C. M. ; HANSON, M. P. ; GOSSARD, A. C.: Measurement of Temporal Correlations of the Overhauser Field in a Double Quantum Dot. 101 (2008), Nr. 23. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.236803>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.101.236803. – ISSN 0031–9007. – Phys. Rev. Lett. 101, 236803 (2008). related papers available at <http://marcuslab.harvard.edu>
- [27] MA, Rujun ; ZHANG, Ziyang ; TONG, Kwing ; HUBER, David ; KORNBLUH, Roy ; JU, Yongho S. ; PEI, Qibing: Highly efficient electrocaloric cooling with electrostatic actuation. 357 (2017), Nr. 6356, S. 1130–1134. <http://dx.doi.org/10.1126/science.aan5980>. – DOI 10.1126/science.aan5980. – Journal Article Research Support, Non-U.S. Gov't
- [28] YONGXING WEI: *Antiferroelectric and relaxor behaviors or field-induced behaviors between domains and PNRs*. https://www.researchgate.net/post/Antiferroelectric_and_relaxor_behaviors_or_field-induced_behaviors_between_domains_and_PNRs. Version: 2018
- [29] MAIER, Anna: *Funktionelle Koordinationspolymerfilme aus Polyiminoarylenen mit Terpyridin-Liganden*. Disserta Verl., 2011. – ISBN 3–942109–48–4
- [30] ALPAY, S. P. ; MANTESE, Joseph ; TROLIER-MCKINSTRY, Susan ; ZHANG, Qiming ; WHATMORE, Roger W.: Next-generation electrocaloric and pyroelectric materials for solid-state electrothermal energy interconversion. 39 (2014), Nr. 12, S. 1099–1111. <http://dx.doi.org/10.1557/mrs.2014.256>. – DOI 10.1557/mrs.2014.256. – ISSN 0883–7694. – PII: S0883769414002565

Anhang A

Piezotech™ Polymers Range

	<u>Piezoelectric</u>					<u>Electrostrictive and high-k</u>		
Product name	Piezotech FC					Piezotech RT		
Polymer base	(P(VDF-TrFE) copolymer					(P(VDF-TrFE-CTFE/CFE) terpolymer		
Grade	FC 20	FC 25	FC 30	FC 45	FC 50	RT TS	RT FS	
Composition								
	% TrFE					%CTFE		%CFE
	20	25	30	45	50	9	8	

Typical properties

	Indicative thermal values						
Typical melting T value (°C)	150	150	151	158	160	122	127
Curie T (°C)	136	117	100	60	61	-	-
Typical Annealing T (°C)	135	135	135	145	145	112	117
	Indicative molar mass						
Typical Mw value (10 ³ g/mol)	450					500	
	Indicative dielectric values						
ϵ_r range	9 - 12			10 - 14		40	55
Typical remnant polarization Pr value (mC/m ²)	80	70	65	45	30	-	-
Coercive field (V/ μ m)	45	50	50	55	40	-	-
	Indicative mechanical values						
Young Modulus range (Gpa)	0,8 – 1,2					0,2 - 0,4	
	Indicative Piezoelectric / Pyroelectric values						
d_{33} (pC/N)*	-24 to -30			-18 to -22		-	-
Typical P ₃ (μ C/m ² /K) *	-30			-50		-	-

* Constants are given as indicative value, it depends strongly on processing conditions (annealing & poling) and on temperature

Piezotech Ink™ Range

Piezoelectric ink

Ink Name	Piezotech FC 25 ink			
Base Polymer	Piezotech FC 25 (P(VDF-TrFE) copolymer - VDF-TrFE ratio in mole % : 75/25)			
Available for	ink I	ink L	ink H	ink P
Melting Temp. range(°C)	148 - 152			
Annealing Temp. (°C)	135			
Curie Temp. range(°C)	112 - 123			

Electrostrictive and high-k ink

Ink Name	Piezotech RT T ink			
Base Polymer	Piezotech RT T (P(VDF-TrFE-CTFE) terpolymer standard composition)			
Available for	ink I	ink L	ink H	ink P
Melting Temp. range(°C)	115 - 130			
Annealing Temp. (°C)	105 - 120			

Typical properties

<u>Grade name</u>	<u>Technology</u>	<u>Viscosity (mPa.s)</u>	<u>Thickness range (µm)</u>	<u>Typical dry content value (%)</u>	<u>Boiling Point (°C)</u>
ink I	Ink-jet	16+/-10%	0,05 - 0,1	0,6	116-120
ink L	spin-coating Slot-die	250+/-10%	0,1 - 2	7	128-132
ink H	spin-coating Solvent-casting	2300+/-10%	Spin-coat: 5 – 20 Solvent-cast: 2 - 80	20	78-82
ink P	screen-printing	23000+/-10%	1 - 20	18	213-217

Anhang B

Dieser Anhang beinhaltet Zusatzinformationen zum Kapitel 5. Als erstes werden die Zusammenhänge der verschiedenen Siebparameter in Formeln dargestellt. In diesen Formeln sind die Parameter Gewebeteilung p , lichte Maschenweite w , Drahtdurchmesser d , die Meshzahl m , offene Siebfläche O , Gewebedicke D sowie das theoretische Farbvolumen V_{th} enthalten.

$$p = d + w \quad (10.1)$$

$$m = \frac{25,4\text{mm}}{w + d} = \frac{25,4\text{mm}}{p} \quad (10.2)$$

$$O = \frac{w^2}{(w + d)^2} \cdot 100\% = \frac{w^2}{p^2} \cdot 100\% \quad (10.3)$$

$$D = d \cdot 2 \quad (10.4)$$

$$V_{th} = \frac{O \cdot D}{100} \quad (10.5)$$

KOENEN

Edelstahldrahtgewebe (hochfest)

Bezeichnung SD	w in μm Maschen- weite	d in μm Draht- stärke	Maschen/Zoll Gewebe- feinheit	A_o in % offene Siebfläche	Standard Gewebe		kalandriert Gewebe	
					D in μm Gewebe- dicke	V_{th} cm^3/m^2 theor. Farbauftrag	D in μm Gewebe- dicke	V_{th} cm^3/m^2 theor. Farbauftrag
32/18	32	18	500	41	36 \pm 2	15	32 \pm 2	13
40/25	40	25	400	38	50 \pm 2	19	42 \pm 2	16
40/23	40	23	400	40	46 \pm 2	19	40 \pm 2	16
45/20	45	20	400	48	42 \pm 2	20	35 \pm 2	17
45/18	45	18	400	51	36 \pm 2	18	31 \pm 2	16
56/16	56	16	350	60	33 \pm 2	20	27 \pm 2	16
50/28	50	28	325	41	56 \pm 2	23	49 \pm 2	20
50/30	50	30	325	39	60 \pm 2	23	50 \pm 2	20
53/24	53	24	325	47	48 \pm 2	23	38 \pm 2	18
56/32	56	32	300	40	64 \pm 2	26	52 \pm 2	21
65/20	65	20	300	58	40 \pm 2	23	30 \pm 2	18
59/32	59	32	280	42	64 \pm 2	27	52 \pm 2	22
67/25	67	25	280	53	50 \pm 2	27	40 \pm 2	21
63/36	63	36	250	40	72 \pm 2	29	61 \pm 2	25
71/30	71	30	250	49	60 \pm 2	30	48 \pm 2	24
75/36	75	36	230	46	72 \pm 2	33	59 \pm 2	27
80/30	80	30	230	53	60 \pm 2	32	49 \pm 2	26
85/25	85	25	230	60	50 \pm 2	30	37 \pm 2	22
90/36	90	36	200	51	72 \pm 2	37	57 \pm 2	29
90/40	90	40	200	48	80 \pm 2	38	65 \pm 2	31
98/30	98	30	200	59	60 \pm 2	35	47 \pm 2	28
265/50	265	50	80	71	100 \pm 2	71	60 \pm 2	42

Technische Änderungen vorbehalten.

KOENEN

Edelstahldrahtgewebe

Bezeichnung SD	Maschen/Zoll Gewebefinheit	ø in mm Drahtdurchmesser	w in µm Maschenweite	A ₀ in % offene Siebfläche	V _{th} cm ³ /m ² theor. Farbauftrag
20/20	635	0,020	20	25	12
25/25	510	0,025	25	25	14
32/25	450	0,025	32	32	17
36/28	400	0,028	36	32	19
40/25	400	0,025	40	38	19
40/23	400	0,023	40	40	19
40/28	370	0,028	40	35	20
40/32	350	0,032	40	31	22
42/36	325	0,036	42	29	22
50/30	325	0,030	50	39	24
56/32	300	0,032	56	40	28
59/32	280	0,032	59	42	29
56/40	270	0,040	56	34	30
56/36	270	0,036	56	37	30
63/40	250	0,040	63	37	34
63/36	250	0,036	63	40	32
71/30	250	0,030	71	49	30
75/36	230	0,036	75	46	37
80/50	200	0,050	80	38	42
90/40	200	0,040	90	48	43
90/36	200	0,036	90	51	41
95/45	180	0,045	95	46	47
100/50	165	0,050	100	44	49
100/65	150	0,065	100	37	51
118/56	145	0,056	118	46	55
125/65	135	0,065	125	43	61
140/65	120	0,065	140	47	65
160/75	105	0,075	160	46	75
224/100	80	0,100	224	48	103
245/65	80	0,065	245	62	87
265/50	80	0,050	265	71	78
300/65	70	0,065	300	68	95

Technische Änderungen vorbehalten.

Anhang C



DUPONT™ ME801

TRANSPARENT CONDUCTOR

PRODUCT DESCRIPTION

ME801 is part of the DuPont suite of materials developed for In Mold Electronic applications. ME801 is a transparent conductive ink capable of withstanding thermoforming and overmolding temperatures. This composition is intended to be used for Capacitive Switch applications.

PRODUCT BENEFITS

- Highly transparent
- High light transmission
- Excellent stability at 85°C/85% RH
- Very good white light/LED stability

PROCESSING CONDITIONS

Substrates

Polycarbonate, surface-treated polyester

Screen Printing Equipment

Reel-to-reel, semi-automatic or manual

Ink Residence Time on Screen

>1 Hour

Screen Types

Polyester, stainless steel

Typical Drying Conditions

Box oven: 120°C for 5 minutes

Reel-to-reel: 120°C for 3 minutes

Typical Circuit Line Thickness

1 Micron

Printed with SD 56/36 (280mesh) stainless steel or 77 – 48 PET Screen

Clean-Up Solvent

Ethylene glycol diacetate

Table 1. Composition Properties

Test	Properties
Solids (%) @ 150°C	2.5 – 5.5
Viscosity (mPa.s) [Brookfield DVII-Pro Cone plate at shear force 0.2/sec]	8000 – 40000
Color	Blue
Shelf Life (months)	6

Table 2. Typical Physical Properties

Test	Properties
Surface Resistivity (Ω /sq)	≤ 500
SER OD	<15
%VLT	≥ 90
Low Haze	<0.3% after 1000hrs at 85/85% humidity

Tables 1 and 2 show anticipated typical physical properties for DuPont™ ME801 based on specific controlled experiments in our labs and are not intended to represent the product specifications, details of which are available upon request.

PRINTING

Polyester or steel mesh can be used. A water and solvent resistant emulsion is recommended.

If gelatinous particulate phase is present, gentle stirring and avoiding air entrapment will return the ink to a homogeneous state. Best print results are obtained with minimal squeegee pressure, a higher print speed and with a print/flood mode on the printer setting.

DRYING

Dry in a well-ventilated box oven or belt/conveyor furnace. Air flow and extraction rates should be optimized to ensure complete removal of solvent from the paste. A strong air flow may help to reduce the drying temperature combination. It will also aid in achieving the lowest as-printed resistance.



DUPONT™ ME801 TRANSPARENT CONDUCTOR

STORAGE AND SHELF LIFE

Containers should be stored, tightly sealed, in a clean, stable environment at room temperature (<25°C). Shelf life of material in unopened containers is six months from date of shipment.

Some settling of solids may occur and compositions should be thoroughly mixed prior to use.

SAFETY AND HANDLING

For Safety and Handling information pertaining to this product, read the Material Safety Data Sheet (MSDS).

FOR MORE INFORMATION ON DUPONT™ ME801 OR OTHER DUPONT MICROCIRCUIT MATERIALS, PLEASE CONTACT YOUR LOCAL REPRESENTATIVE:

Americas

DuPont Microcircuit Materials
14 TW Alexander Drive
Research Triangle Park, NC 27709
USA
Tel +1 800 284 3382 (calls within USA)
Tel +1 919 248 5188 (calls outside USA)

Europe, Middle East & Africa

Du Pont (UK) Ltd
Coldharbour Lane
Bristol BS16 1QD
UK
Tel +44 117 931 3191

Asia

Du Pont Kubushiki Kaisha
MCM Technical Lab
DuPont Electronics Center
KSP R&D B213, 2-1,
Sakado 3-chome, Takatsu-ku,
Kawasaki-shi, Kanagawa, 213-0012
Japan
Tel +81 44 820 7575

DuPont Taiwan Ltd
45, Hsing-Pont Road
Taoyuan, 330
Taiwan
Tel +886 3 377 3616

DuPont China Holding Company Ltd
Bldg. 11, 399 Keyuan Road
Zhangjiang Hi-Tech Park
Pudong New District
Shanghai 201203
Tel +86 21 3862 2888

DuPont Korea Inc.
3-5th Floor, Asia tower #726
Yeoksam-dong, Gangnam-gu
Seoul 135-719, Korea
Tel +82 2 2222 5275

E.I. DuPont India Private Limited
7th Floor, Tower C, DLF Cyber Greens
Sector-25A, DLF City, Phase-III
Gurgaon 122 002 Haryana, India
Tel +91 124 409 1818

Du Pont Company (Singapore) Pte Ltd
1 HarbourFront Place, #11-01
HarbourFront Tower One
Singapore 098633
Tel +65 6586 3022

mcm.dupont.com

Copyright © 2015 DuPont. All rights reserved. The DuPont Oval Logo, DuPont™, and all DuPont products denoted with ® or ™ are registered trademarks or trademarks of E. I. du Pont de Nemours and Company or its affiliates.

This information corresponds to our current knowledge on the subject. It is offered solely to provide possible suggestions for your own experimentations. It is not intended, however, to substitute for any testing you may need to conduct to determine for yourself the suitability of our products for your particular purposes. This information may be subject to revision as new knowledge and experience becomes available. Since we cannot anticipate all variations in end-use conditions, DuPont makes no warranties, and assumes no liability in connection with any use of this information. Nothing in this publication is to be considered as a license to operate under or a recommendation to infringe any patent right.

CAUTION: Do not use in medical applications involving permanent implantation in the human body. For other medical applications, see "DuPont Medical Caution Statement," H-50102-5 K-28949 (11/15)

Anhang D

```
1 % calculates and plots hysteresis loops.
2 % 19.07.2017
3 % Input data is prepared in QtiPlot: three full periods os measured
   signals,
4 % starting with zero on U_k
5
6 % Initialisation::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::
7
8 close all
9 clear all;
10
11 %% Substrat NAME C1 Amplitude = 100V, Frequenz = 1Hz, Sample
   Frequenz = 1000
12 filename1 = 'filename1';
13 %% Substrat NAME C1 Amplitude = 100V, Frequenz = 10Hz, Sample
   Frequenz = 1000
14 filename2 = 'filename2';
15 %% Substrat NAME C1 Amplitude = 100V, Frequenz = 20Hz, Sample
   Frequenz = 10000
16 filename3 = 'filename3';
17 %% Substrat NAME C1 Amplitude = 150V, Frequenz = 1Hz, Sample
   Frequenz = 1000
18 filename4 = 'filename4';
19 %% Substrat NAME C1 Amplitude = 150V, Frequenz = 10Hz, Sample
   Freqeunz = 1000
20 filename5 = 'filename5';
21 %% Substrat NAME C1 Amplitude = 150V, Frequenz = 20Hz, Sample
   Frequenz = 10000
22 filename6 = 'filename6';
23
24
25 S1 = load(strcat([filename1, '.txt'])); % load data: time, U_d, U_k
26 t1 = S1(:,1); % time axis to be more clear in formulae
27 t1 = t1./1000; % from mlliseconds to seconds
28 U_d1 = S1(:,2); % voltage on divider
```

```

29 U_k1 = S1(:,3);    % voltage on shunt resistor
30
31 S2 = load(strcat([filename2, '.txt'])); % load data: time, U_d, U_k
32 t2 = S2(:,1);     % time axis to be more clear in formulae
33 t2 = t2./1000;    % from milliseconds to seconds
34 U_d2 = S2(:,2);   % voltage on divider
35 U_k2 = S2(:,3);   % voltage on shunt resistor
36
37 S3 = load(strcat([filename3, '.txt'])); % load data: time, U_d, U_k
38 t3 = S3(:,1);     % time axis to be more clear in formulae
39 t3 = t3./10000;   % from milliseconds to seconds
40 U_d3 = S3(:,2);   % voltage on divider
41 U_k3 = S3(:,3);   % voltage on shunt resistor
42
43 S4 = load(strcat([filename4, '.txt'])); % load data: time, U_d, U_k
44 t4 = S4(:,1);     % time axis to be more clear in formulae
45 t4 = t4./1000;    % from milliseconds to seconds
46 U_d4 = S4(:,2);   % voltage on divider
47 U_k4 = S4(:,3);   % voltage on shunt resistor
48
49 S5 = load(strcat([filename5, '.txt'])); % load data: time, U_d, U_k
50 t5 = S5(:,1);     % time axis to be more clear in formulae
51 t5 = t5./1000;    % from milliseconds to seconds
52 U_d5 = S5(:,2);   % voltage on divider
53 U_k5 = S5(:,3);   % voltage on shunt resistor
54
55 S6 = load(strcat([filename6, '.txt'])); % load data: time, U_d, U_k
56 t6 = S6(:,1);     % time axis to be more clear in formulae
57 t6 = t6./10000;   % from milliseconds to seconds
58 U_d6 = S6(:,2);   % voltage on divider
59 U_k6 = S6(:,3);   % voltage on shunt resistor
60
61
62 %% Parameter
63 R_sh = 752;        % shunt resistance in Ohm
64 A = 1200e-6;      % Area of the capacitor in m^2
65 d = 20e-7;        % thickness of capacitor in m

```

```

66 eps0 = 8.85e-12;           % epsilon_0
67 div_factor = 46.65;       % voltage divider factor for U
68 freq_1Hz = 1;             % frequency definitions
69 freq_10Hz = 10;
70 freq_20Hz = 20;
71 sample_rate_1 = 1000;     % sample rate definitions
72 sample_rate_2 = 10000;
73
74
75 C1_100V_1Hz = 260e-9;     % measured
    capacitance ...
76 X_C1_100V_1Hz = (1/(2*pi*freq_1Hz*C1)); % capacitive
    impedance for 1Hz
77
78 C1_100V_10Hz = 260e-9;    % measured
    capacitance ...
79 X_C1_100V_10Hz = (1/(2*pi*freq_10Hz*C1)); % capacitive
    impedance for 10Hz
80
81 C1_100V_20Hz = 260e-9;    % measured
    capacitance ...
82 X_C1_100V_20Hz = (1/(2*pi*freq_20Hz*C1)); % capacitive
    impedance for 20Hz
83
84 C1_150V_1Hz = 260e-9;     % measured
    capacitance ...
85 X_C1_150V_1Hz = (1/(2*pi*freq_1Hz*C1)); % capacitive
    impedance for 1Hz
86
87 C1_150V_10Hz = 260e-9;    % measured
    capacitance ...
88 X_C1_150V_10Hz = (1/(2*pi*freq_10Hz*C1)); % capacitive
    impedance for 10Hz
89
90 C1_150V_20Hz = 260e-9;    % measured
    capacitance ...

```

```

91 X_C1_150V_20Hz = (1/(2*pi*freq_20Hz*C1));           % capacitive
    impedance for 20Hz
92
93 % compensation resistances
94 R_p_100V_1Hz = 1000.0e3;
95 R_p_100V_10Hz = 1000.0e3;
96 R_p_100V_20Hz = 1000.0e3;
97 R_p_150V_1Hz = 1000.0e3;
98 R_p_150V_10Hz = 1000.0e3;
99 R_p_150V_20Hz = 1000.0e3;
100
101
102 %% control the data
103
104 figure(1);
105 title('Spannungs- und Stromverlauf nicht kompensiert', 'FontSize', 9);
106 xlabel('Zeit t (s)');
107 colororder({'k', 'r'});
108 yyaxis left
109 ylabel('Spannung U (V)');
110 hold on
111 plot(t1, U_d1*div_factor, 'k');
112 yyaxis right
113 ylabel('Strom I (A)');
114 I1_uncompensated = U_k1/R_sh;
115 plot(t1, I1_uncompensated, 'r');
116 grid on
117 hold off
118
119 figure(2);
120 title('Spannungs- und Stromverlauf nicht kompensiert', 'FontSize', 9);
121 xlabel('Zeit t (s)');
122 colororder({'k', 'r'});
123 yyaxis left
124 ylabel('Spannung U (V)');
125 hold on
126 plot(t2, U_d2*div_factor, 'k');

```

```

127 yyaxis right
128 ylabel('Strom I(A)');
129 I2_uncompensated = U_k2/R_sh;
130 plot(t2,I2_uncompensated,'r');
131 grid on
132 hold off
133
134 figure(3);
135 title('Spannungs- und Stromverlauf nicht kompensiert','FontSize',9);
136 xlabel('Zeit t(s)');
137 colororder({'k','r'});
138 yyaxis left
139 ylabel('Spannung U(V)');
140 hold on
141 plot(t3,U_d3*div_factor,'k');
142 yyaxis right
143 ylabel('Strom I(A)');
144 I3_uncompensated = U_k3/R_sh;
145 plot(t3,I3_uncompensated,'r');
146 grid on
147 hold off
148
149 figure(4);
150 title('Spannungs- und Stromverlauf nicht kompensiert','FontSize',9);
151 xlabel('Zeit t(s)');
152 colororder({'k','r'});
153 yyaxis left
154 ylabel('Spannung U(V)');
155 hold on
156 plot(t4,U_d4*div_factor,'k');
157 yyaxis right
158 ylabel('Strom I(A)');
159 I4_uncompensated = U_k4/R_sh;
160 plot(t4,I4_uncompensated,'r');
161 grid on
162 hold off
163

```

```

164 figure(5);
165 title('Spannungs- und Stromverlauf nicht kompensiert', 'FontSize', 9);
166 xlabel('Zeit t (s)');
167 colororder({'k', 'r'});
168 yyaxis left
169 ylabel('Spannung U (V)');
170 hold on
171 plot(t5, U_d5*div_factor, 'k');
172 yyaxis right
173 ylabel('Strom I (A)');
174 I5_uncompensated = U_k5/R_sh;
175 plot(t5, I5_uncompensated, 'r');
176 grid on
177 hold off
178
179 figure(6);
180 title('Spannungs- und Stromverlauf nicht kompensiert', 'FontSize', 9);
181 xlabel('Zeit t (s)');
182 colororder({'k', 'r'});
183 yyaxis left
184 ylabel('Spannung U (V)');
185 hold on
186 plot(t6, U_d6*div_factor, 'k');
187 yyaxis right
188 ylabel('Strom I (A)');
189 I6_uncompensated = U_k6/R_sh;
190 plot(t6, I6_uncompensated, 'r');
191 grid on
192 hold off
193
194 %% calculations for capacitive und ferroelectric current
195
196 % shift U_d 90 degree for capacitive current 100V 1Hz
197 n_100V_1Hz = (1/freq_1Hz)*sample_rate_1/4; % divide with for 90/360
    = 1/4
198 U_d1_z1 = U_d1(n_100V_1Hz+1:1:end); % shift vector
199 U_d1_z2 = U_d3(1:1:n_100V_1Hz);

```

```

200 U_d1_new = [U_d1_z1; U_d1_z2];
201 I1_new = U_k1/R_sh - U_d1_new*div_factor/X_C1_100V_1Hz - U_d1*
    div_factor/R_p_100V_1Hz; % parallel resistance compensated
    (19.07.2017)
202 I1_cap = U_d1_new*div_factor/X_C1_100V_1Hz;
203
204 % shift U_d2 90 degree for capacitive current 100V 10Hz
205 n_100V_10Hz = (1/freq_10Hz)*sample_rate_1/4; % divide with for
    90/360 = 1/4
206 U_d2_z1 = U_d2(n_100V_10Hz+1:1:end); % shift vector
207 U_d2_z2 = U_d2(1:1:n_100V_10Hz);
208 U_d2_new = [U_d2_z1; U_d2_z2];
209 I2_new = U_k2/R_sh - U_d2_new*div_factor/X_C1_100V_10Hz - U_d2*
    div_factor/R_p_100V_10Hz; % parallel resistance compensated
    (19.07.2017)
210 I2_cap = U_d2_new*div_factor/X_C1_100V_10Hz;
211
212 % shift U_d2 90 degree for capacitive current 100V 10Hz
213 n_100V_20Hz = (1/freq_20Hz)*sample_rate_1/4; % divide with for
    90/360 = 1/4
214 U_d3_z1 = U_d3(n_100V_20Hz+1:1:end); % shift vector
215 U_d3_z2 = U_d3(1:1:n_100V_20Hz);
216 U_d3_new = [U_d3_z1; U_d3_z2];
217 I3_new = U_k3/R_sh - U_d3_new*div_factor/X_C1_100V_20Hz - U_d3*
    div_factor/R_p_100V_20Hz; % parallel resistance compensated
    (19.07.2017)
218 I3_cap = U_d3_new*div_factor/X_C1_100V_20Hz;
219
220 % shift U_d2 90 degree for capacitive current 150V 1Hz
221 n_150V_1Hz = (1/freq_1Hz)*sample_rate_1/4; % divide with for 90/360
    = 1/4
222 U_d4_z1 = U_d4(n_150V_1Hz+1:1:end); % shift vector
223 U_d4_z2 = U_d4(1:1:n_150V_1Hz);
224 U_d4_new = [U_d4_z1; U_d4_z2];
225 I4_new = U_k4/R_sh - U_d4_new*div_factor/X_C1_150V_1Hz - U_d4*
    div_factor/R_p_150V_1Hz; % parallel resistance compensated
    (19.07.2017)

```

```

226 I4_cap = U_d4_new*div_factor/X_C1_150V_1Hz;
227
228 % shift U_d2 90 degree for capacitive current 150V 10Hz
229 n_150V_10Hz = (1/freq_10Hz)*sample_rate_1/4; % divide with for
      90/360 = 1/4
230 U_d5_z1 = U_d5(n_150V_10Hz+1:1:end); % shift vector
231 U_d5_z2 = U_d5(1:1:n_150V_10Hz);
232 U_d5_new = [U_d5_z1; U_d5_z2];
233 I5_new = U_k5/R_sh - U_d5_new*div_factor/X_C1_150V_10Hz - U_d5*
      div_factor/R_p_150V_10Hz; % parallel resistance compensated
      (19.07.2017)
234 I5_cap = U_d5_new*div_factor/X_C1_150V_10Hz;
235
236 % shift U_d2 90 degree for capacitive current 150V 10Hz
237 n_150V_20Hz = (1/freq_20Hz)*sample_rate_1/4; % divide with for
      90/360 = 1/4
238 U_d6_z1 = U_d6(n_150V_20Hz+1:1:end); % shift vector
239 U_d6_z2 = U_d6(1:1:n_150V_20Hz);
240 U_d6_new = [U_d6_z1; U_d6_z2];
241 I6_new = U_k6/R_sh - U_d6_new*div_factor/X_C1_150V_20Hz - U_d6*
      div_factor/R_p_150V_20Hz; % parallel resistance compensated
      (19.07.2017)
242 I6_cap = U_d6_new*div_factor/X_C1_150V_20Hz;
243
244 %% convert the voltage on shunt resistor U_k to current and
      integrate:
245
246 I1 = U_k1/R_sh - U_d1*div_factor/R_p_100V_1Hz; % parallel resistance
      compensated (19.07.2017)
247 q0_1 = cumtrapz(t1,I1); % integrate I using trapez-rule
248
249 I2 = U_k2/R_sh - U_d2*div_factor/R_p_100V_10Hz; % parallel
      resistance compensated (19.07.2017)
250 q0_2 = cumtrapz(t2,I2); % integrate I using trapez-rule
251
252 I3 = U_k3/R_sh - U_d3*div_factor/R_p_100V_20Hz; % parallel
      resistance compensated (19.07.2017)

```

```

253 q0_3 = cumtrapz(t3,I3); % integrate I using trapez-rule
254
255 I4 = U_k4/R_sh - U_d4*div_factor/R_p_150V_1Hz; % parallel resistance
      compensated (19.07.2017)
256 q0_4 = cumtrapz(t4,I4); % integrate I using trapez-rule
257
258 I5 = U_k5/R_sh - U_d5*div_factor/R_p_150V_10Hz; % parallel
      resistance compensated (19.07.2017)
259 q0_5 = cumtrapz(t5,I5); % integrate I using trapez-rule
260
261 I6 = U_k6/R_sh - U_d6*div_factor/R_p_150V_20Hz; % parallel
      resistance compensated (19.07.2017)
262 q0_6 = cumtrapz(t6,I6); % integrate I using trapez-rule
263
264 %% voltage and differently compensated currents
265 figure(7);
266 title('Gemessene_und_berechnete_Stromfluesse','FontSize',9);
267 xlabel('Zeit_t(s)');
268 colororder({'k','r'});
269 yyaxis left
270 ylabel('Spannung_U(V)');
271 hold on
272 plot(t1,U_d1*div_factor,'k');
273 yyaxis right
274 ylabel('Strom_I(A)');
275 plot(t1, I1_uncompensated,'r');
276 plot(t1, I1,'Color',[0.4660 0.6740 0.1880],'LineStyle','-');
277 plot(t1, I1_new,'b','LineStyle','-');
278 plot(t1, I1_cap,'g','LineStyle','-');
279 grid on
280 legend('Angelegte_Spannung','Gemessenener_Stromfluss','
      Widerstandskompensierter_Stromfluss','Polarisationsstromfluss','
      Kapazitiver_Stromfluss');
281 hold off
282
283 figure(8);
284 title('Gemessene_und_berechnete_Stromfluesse','FontSize',9);

```

```

285 xlabel('Zeit_t(s)');
286 colororder({'k','r'});
287 yyaxis left
288 ylabel('Spannung_U(V)');
289 hold on
290 plot(t2,U_d2*div_factor,'k');
291 yyaxis right
292 ylabel('Strom_I(A)');
293 plot(t2, I2_uncompensated,'r');
294 plot(t2, I2,'Color',[0.4660 0.6740 0.1880],'LineStyle','-');
295 plot(t2, I2_new,'b','LineStyle','-');
296 plot(t2, I2_cap,'g','LineStyle','-');
297 grid on
298 legend('Angelegte_Spannung','Gemessenener_Stromfluss','
        Widerstandskompensierter_Stromfluss','Polarisationsstromfluss','
        Kapazitiver_Stromfluss');
299 hold off
300
301 figure(9);
302 title('Gemessene_und_berechnete_Stromfluesse','FontSize',9);
303 xlabel('Zeit_t(s)');
304 colororder({'k','r'});
305 yyaxis left
306 ylabel('Spannung_U(V)');
307 hold on
308 plot(t3,U_d3*div_factor,'k');
309 %axis([0 0.1 -150.0 150.0])
310 yyaxis right
311 ylabel('Strom_I(A)');
312 plot(t3, I3_uncompensated,'r');
313 plot(t3, I3,'Color',[0.4660 0.6740 0.1880],'LineStyle','-');
314 plot(t3, I3_new,'b','LineStyle','-');
315 plot(t3, I3_cap,'g','LineStyle','-');
316 axis([0 0.1 -0.01 0.01])
317 grid on
318 legend('Angelegte_Spannung','Gemessenener_Stromfluss','
        Widerstandskompensierter_Stromfluss','Polarisationsstromfluss','

```

```

        Kapazitiver_Stromfluss');
319 hold off
320
321 figure(10);
322 title('Gemessene_und_berechnete_Stromfluesse','FontSize',9);
323 xlabel('Zeit_t(s)');
324 colororder({'k','r'});
325 yyaxis left
326 ylabel('Spannung_U(V)');
327 hold on
328 plot(t4,U_d4*div_factor,'k');
329 yyaxis right
330 ylabel('Strom_I(A)');
331 plot(t4, I4_uncompensated,'r');
332 plot(t4, I4,'Color',[0.4660 0.6740 0.1880],'LineStyle','-');
333 plot(t4, I4_new,'b','LineStyle','-');
334 plot(t4, I4_cap,'g','LineStyle','-');
335 grid on
336 legend('Angelegte_Spannung','Gemessenener_Stromfluss','
        Widerstandskompensierter_Stromfluss','Polarisationsstromfluss','
        Kapazitiver_Stromfluss');
337 hold off
338
339 figure(11);
340 title('Gemessene_und_berechnete_Stromfluesse','FontSize',9);
341 xlabel('Zeit_t(s)');
342 colororder({'k','r'});
343 yyaxis left
344 ylabel('Spannung_U(V)');
345 hold on
346 plot(t5,U_d5*div_factor,'k');
347 yyaxis right
348 ylabel('Strom_I(A)');
349 plot(t5, I5_uncompensated,'r');
350 plot(t5, I5,'Color',[0.4660 0.6740 0.1880],'LineStyle','-');
351 plot(t5, I5_new,'b','LineStyle','-');
352 plot(t5, I5_cap,'g','LineStyle','-');

```

```

353 grid on
354 legend('Angelegte Spannung', 'Gemessenener Stromfluss', '
      Widerstandskompensierter Stromfluss', 'Polarisationsstromfluss', '
      Kapazitiver Stromfluss');
355 hold off
356
357 figure(12);
358 title('Gemessene und berechnete Stromfluesse', 'FontSize', 9);
359 xlabel('Zeit t (s)');
360 colororder({'k', 'r'});
361 yyaxis left
362 ylabel('Spannung U (V)');
363 hold on
364 plot(t6, U_d6*div_factor, 'k');
365 yyaxis right
366 ylabel('Strom I (A)');
367 plot(t6, I6_uncompensated, 'r');
368 plot(t6, I6, 'Color', [0.4660 0.6740 0.1880], 'LineStyle', '-');
369 plot(t6, I6_new, 'b', 'LineStyle', '-');
370 plot(t6, I6_cap, 'g', 'LineStyle', '-');
371 grid on
372 legend('Angelegte Spannung', 'Gemessenener Stromfluss', '
      Widerstandskompensierter Stromfluss', 'Polarisationsstromfluss', '
      Kapazitiver Stromfluss');
373 hold off
374
375 %% voltages and resistance compensated current
376 figure(13);
377 title('Spannungs- und Stromverlauf kompensiert', 'FontSize', 9);
378 xlabel('Zeit t (s)');
379 colororder({'k', 'r'});
380 yyaxis left
381 ylabel('Spannung U (V)');
382 hold on
383 plot(t1, U_d1*div_factor, 'k');
384 yyaxis right
385 ylabel('Strom I (A)');

```

```

386 plot(t1,I1,'r');
387 grid on
388 hold off
389
390 figure(14);
391 title('Spannungs- und Stromverlauf kompensiert','FontSize',9);
392 xlabel('Zeit_t(s)');
393 colororder({'k','r'});
394 yyaxis left
395 ylabel('Spannung_U(V)');
396 hold on
397 plot(t2,U_d2*div_factor,'k');
398 yyaxis right
399 ylabel('Strom_I(A)');
400 plot(t2,I2,'r');
401 grid on
402 hold off
403
404 figure(15);
405 title('Spannungs- und Stromverlauf kompensiert','FontSize',9);
406 xlabel('Zeit_t(s)');
407 colororder({'k','r'});
408 yyaxis left
409 ylabel('Spannung_U(V)');
410 hold on
411 plot(t3,U_d3*div_factor,'k');
412 yyaxis right
413 ylabel('Strom_I(A)');
414 plot(t3,I3,'r');
415 grid on
416 hold off
417
418 figure(16);
419 title('Spannungs- und Stromverlauf kompensiert','FontSize',9);
420 xlabel('Zeit_t(s)');
421 colororder({'k','r'});
422 yyaxis left

```

```

423 ylabel('Spannung U(V)');
424 hold on
425 plot(t4,U_d4*div_factor,'k');
426 yyaxis right
427 ylabel('Strom I(A)');
428 plot(t4,I4,'r');
429 grid on
430 hold off
431
432 figure(17);
433 title('Spannungs- und Stromverlauf kompensiert','FontSize',9);
434 xlabel('Zeit t(s)');
435 colororder({'k','r'});
436 yyaxis left
437 ylabel('Spannung U(V)');
438 hold on
439 plot(t5,U_d5*div_factor,'k');
440 yyaxis right
441 ylabel('Strom I(A)');
442 plot(t5,I5,'r');
443 grid on
444 hold off
445
446 figure(18);
447 title('Spannungs- und Stromverlauf kompensiert','FontSize',9);
448 xlabel('Zeit t(s)');
449 colororder({'k','r'});
450 yyaxis left
451 ylabel('Spannung U(V)');
452 hold on
453 plot(t7,U_d7*div_factor,'k');
454 yyaxis right
455 ylabel('Strom I(A)');
456 plot(t7,I7,'r');
457 grid on
458 hold off
459

```

```

460 %% Manual line definition points:
461 n_start1 = 100; %suitable for 1Hz
462 n_end1 = 1100; % suitable for 1Hz
463 span_comp1 = n_start1:n_end1;
464 line1 = (span_comp1)' * (q0_1(n_end1)-q0_1(n_start1)) / (n_end1-
    n_start1) + q0_1(n_start1);
465 q1_1 = q0_1(span_comp1) - line1;
466
467 n_start2 = 100; %suitable for 10Hz
468 n_end2 = 200; % suitable for 10Hz
469 span_comp2 = n_start2:n_end2;
470 line2 = (span_comp2)' * (q0_2(n_end2)-q0_2(n_start2)) / (n_end2-
    n_start2) + q0_2(n_start2);
471 q1_2 = q0_2(span_comp2) - line2;
472
473 n_start3 = 100; %suitable for 20Hz
474 n_end3 = 600; % suitable for 20Hz
475 span_comp3 = n_start3:n_end3;
476 line3 = (span_comp3)' * (q0_3(n_end3)-q0_3(n_start3)) / (n_end3-
    n_start3) + q0_3(n_start3);
477 q1_3 = q0_3(span_comp3) - line3;
478
479 n_start4 = 100; %suitable for 1Hz
480 n_end4 = 1100; % suitable for 1Hz
481 span_comp4 = n_start4:n_end4;
482 line4 = (span_comp4)' * (q0_4(n_end4)-q0_4(n_start4)) / (n_end4-
    n_start4) + q0_4(n_start4);
483 q1_4 = q0_4(span_comp4) - line4;
484
485 n_start5 = 100; %suitable for 10Hz
486 n_end5 = 200; % suitable for 10Hz
487 span_comp5 = n_start5:n_end5;
488 line5 = (span_comp5)' * (q0_5(n_end5)-q0_5(n_start5)) / (n_end5-
    n_start5) + q0_5(n_start5);
489 q1_5 = q0_5(span_comp5) - line5;
490
491 n_start6 = 100; %suitable for 20Hz

```

```

492 n_end6 = 600;      % suitable for 20Hz
493 span_comp6 = n_start6:n_end6;
494 line6 = (span_comp6)' * (q0_2(n_end2)-q0_2(n_start2)) / (n_end2-
      n_start2) + q0_2(n_start2);
495 q1_6 = q0_6(span_comp6) - line6;
496
497 %% shift q1 to be symmetrical about zero:
498 q2_1 = q1_1 - (max(q1_1)-min(q1_1))/2 - min(q1_1);
499 q2_2 = q1_2 - (max(q1_2)-min(q1_2))/2 - min(q1_2);
500 q2_3 = q1_3 - (max(q1_3)-min(q1_3))/2 - min(q1_3);
501 q2_4 = q1_4 - (max(q1_4)-min(q1_4))/2 - min(q1_4);
502 q2_5 = q1_5 - (max(q1_5)-min(q1_5))/2 - min(q1_5);
503 q2_6 = q1_6 - (max(q1_6)-min(q1_6))/2 - min(q1_6);
504 q2_7 = q1_7 - (max(q1_7)-min(q1_7))/2 - min(q1_7);
505 q2_8 = q1_8 - (max(q1_8)-min(q1_8))/2 - min(q1_8);
506
507 %% plot charges
508 %{
509     figure;
510     hold on
511     plot(t3,q0_3,'k+-')
512     plot(t3(span_comp3),q1_3,'r')
513     plot(t3(span_comp3),q2_3,'g')
514     grid on
515     title('Calculated_electric_Charge');
516     xlabel('Zeit_t(s)')
517     ylabel('Ladung_Q(C)')
518     hold off
519     %}
520
521 %% calculate E and P:
522 E1 = (U_d1(span_comp1)*div_factor-U_k1(span_comp1))/d; % electric
      field in V/m (taking voltage on R_shunt into account)
523 P1 = q2_1/A - eps0*E1;
524
525 E2 = (U_d2(span_comp2)*div_factor-U_k2(span_comp2))/d; % electric
      field in V/m (taking voltage on R_shunt into account)

```

```

526 P2 = q2_2/A - eps0*E2;
527
528 E3 = (U_d3(span_comp3)*div_factor-U_k3(span_comp3))/d; % electric
      field in V/m (taking voltage on R_shunt into account)
529 P3 = q2_3/A - eps0*E3;
530
531 E4 = (U_d4(span_comp4)*div_factor-U_k4(span_comp4))/d; % electric
      field in V/m (taking voltage on R_shunt into account)
532 P4 = q2_4/A - eps0*E4;
533
534 E5 = (U_d5(span_comp5)*div_factor-U_k5(span_comp5))/d; % electric
      field in V/m (taking voltage on R_shunt into account)
535 P5 = q2_5/A - eps0*E5;
536
537 E6 = (U_d6(span_comp6)*div_factor-U_k6(span_comp6))/d; % electric
      field in V/m (taking voltage on R_shunt into account)
538 P6 = q2_6/A - eps0*E6;
539
540 %% plot hysteresis loop
541 % 100V hysteresis
542 figure(20);
543 title('Hysteresekurven_Substrat_NAME');
544 xlabel('Elektrisches_Feld_E(V/\mu$)');
545 ylabel('Polarisation_P(mC/m^{2})');
546 hold on
547 plot(E1*1e-6,P1*1e3); % rescale to mC/m^2 and V/\mu$m
548 plot(E2*1e-6,P2*1e3); % rescale to mC/m^2 and V/\mu$m
549 plot(E3*1e-6,P3*1e3); % rescale to mC/m^2 and V/\mu$m
550 legend('1Hz','10Hz','20Hz');
551 grid on
552 hold off
553
554 % hysteresis
555 figure(21);
556 title('Hysteresekurven_Substrat_NAME');
557 xlabel('Elektrisches_Feld_E(V/\mu$)');
558 ylabel('Polarisation_P(mC/m^{2})');

```

```

559 hold on
560 plot(E4*1e-6,P4*1e3); % rescale to mC/m^2 and V/\mu$m
561 plot(E5*1e-6,P5*1e3); % rescale to mC/m^2 and V/\mu$m
562 plot(E6*1e-6,P6*1e3); % rescale to mC/m^2 and V/\mu$m
563 legend('1Hz','10Hz','20Hz');
564 grid on
565 hold off
566
567 figure(22);
568 subplot(2,2,1);
569 title('Hysteresekurven_Substrat_NAME');
570 xlabel('Elektrisches_Feld_(V/\mu$m)');
571 colororder({'k','r'});
572 yyaxis left
573 ylabel('Polarisation_P(mC/m^2)');
574 hold on
575 plot(E1*1e-6,P1*1e3); % rescale to mC/m^2 and V/\mu$m
576 yyaxis right
577 ylabel('Strom_I_(A)');
578 plot(E1*1e-6,I1(100:1:1100),'r')
579 grid on
580 hold off
581
582 subplot(2,2,2);
583 title('Hysteresekurven_Substrat_NAME');
584 xlabel('Elektrisches_Feld_(V/\mu$m)');
585 colororder({'k','r'});
586 yyaxis left
587 ylabel('Polarisation_P(mC/m^2)');
588 hold on
589 plot(E2*1e-6,P2*1e3); % rescale to mC/m^2 and V/\mu$m
590 yyaxis right
591 ylabel('Strom_I_(A)');
592 plot(E2*1e-6,I2(100:1:600),'r')
593 grid on
594 hold off
595

```

```

596 subplot(2,2,3);
597 title('Hysteresekurven_Substrat_NAME');
598 xlabel('Elektrisches_Feld_(V/\mu$m)');
599 colororder({'k','r'});
600 yyaxis left
601 ylabel('Polarisation_P(mC/m^2)');
602 hold on
603 plot(E4*1e-6,P4*1e3); % rescale to mC/m^2 and V/\mu$m
604 yyaxis right
605 ylabel('Strom_I_(A)');
606 plot(E4*1e-6,I4(100:1:1100),'r')
607 grid on
608 hold off
609
610 subplot(2,2,4);
611 title('Hysteresekurven_Substrat_NAME');
612 xlabel('Elektrisches_Feld_(V/\mu$m)');
613 colororder({'k','r'});
614 yyaxis left
615 ylabel('Polarisation_P(mC/m^2)');
616 hold on
617 plot(E5*1e-6,P5*1e3); % rescale to mC/m^2 and V/\mu$m
618 yyaxis right
619 ylabel('Strom_I_(A)');
620 plot(E5*1e-6,I5(100:1:1100),'r')
621 grid on
622 hold off

```

Anhang E

Smart Screen F (S-CS21303)

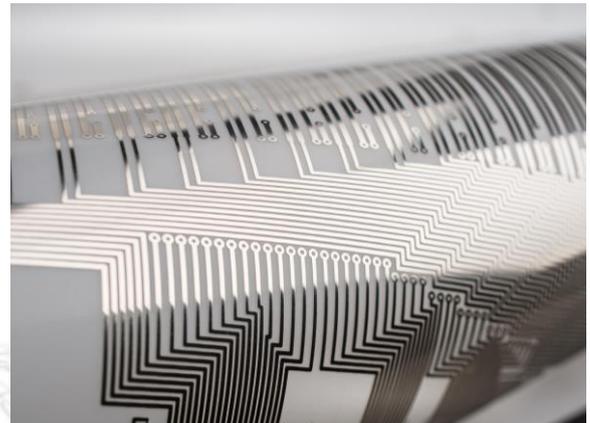
Smart Screen F (S-CS21303) Conductive Ink was developed for the printed electronics market and is particularly well suited for applications requiring **high conductivity** and **high resolution at very low curing temperatures**. This ink, based on silver nano-particles, is perfectly adapted to design conductive tracks on flexible substrates and is suitable to produce antennas for IoT applications.

Process: Flatbed screen printing (down to 80 µm of resolution)

For printing lines below 80 µm, use Smart Screen R (S-CS21306)

Ready-to-Use Ink

Material	Silver nano-particles
Particles content	55 ± 5 wt%
Solvent type	Alcohol/Glycol mix
Viscosity (20°C)	5,000 - 7,000 mPa.s @40s ⁻¹ 4,000 - 5,000 mPa.s @100s ⁻¹
Density	2 g/cm ³
Storage stability	6 months at 18-25 °C



Smart Screen F printed sample

Printing guidelines

Type	Mesh Thickness	Mesh count	Mesh Angle	Emulsion Thickness	Resolution	Theoretical coverage (m ² /kg)	Theoretical dried thickness
Inox	49 µm	325 /inch – 130 /cm	45°	5 µm	100 µm	39	2 µm
Inox	40 µm	400 /inch – 160 /cm	45°	5 µm	80 µm	71	1 µm
Polyester	30 µm	380 /inch – 150 /cm	22.5°	10µm	80 µm	50	1.6 µm
Polyester	34 µm	420 /inch – 165 /cm	22.5°	Capilex CP MacDemid	80 µm	90	1 µm

Sintering Conditions

Curing process	Curing conditions	Resistivity	Nb Silver bulk
Tunnel furnace	60°C/5mn	13.8 µΩ.cm	8.6
Tunnel furnace	80°C/5mn	10 µΩ.cm	6.25
Tunnel furnace	120°C/5mn	7.5 µΩ.cm	4.7
Tunnel furnace	150°C/5mn	5 µΩ.cm	3.1
Tunnel furnace	200°C/5mn	2,6 µΩ.cm	1.6
NIR	Few seconds	4 – 10 µΩ.cm	2.5 to 6.25
Photonic curing	<100ms	3 – 10 µΩ.cm	1.9 to 6.25

