

# **Neuartige Druckmedien für kapazitiv lesbare Codierungssysteme**

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktors der  
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

**Katarzyna Krawczyk aus Myslowice in Polen**

Hauptberichter: Prof. Dr. C.D. Eisenbach

Mitberichter: Prof. Dr. H. Bertagnolli

Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr. M. Buchmeiser

Tag der mündlichen Prüfung: 09.08.2010

Institut für Polymerchemie der Universität Stuttgart

2010

*Meinen Eltern gewidmet in Dankbarkeit*

*Meine Tochter...*

*Z podziękowaniem dla moich rodziców*

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Februar 2003 bis Juni 2010 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. C. D. Eisenbach am Fraunhofer Institut für Produktionstechnik und Automatisierung (IPA), ehemalige Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, e.V. angefertigt.

## **Danksagung**

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. C. D. Eisenbach für die Überlassung des Themas, der stetigen Unterstützung und seinem Interesse am Fortgang meiner Arbeit.

Herr Dr. habil. T. Schauer möchte ich danken für die Betreuung der Arbeit.

Herr Dr. M. Entenmann danke ich für seine Unterstützung und viele wichtige Diskussionen.

Herr Dr. M. Wanner danke ich für die Unterstützung und Verständnis.

Herr H. Greisiger für die Hilfe bei Computerproblemen und Unterstützung bei technischen Fragestellungen.

Herr Dr. A. Miszczyk danke ich für die Unterstützung während der Impedanzmessungen.

Für die hilfreiche Unterstützung danke ich allen Mitarbeitern am Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke e.V., vor allem Frau Ilonka Böhm. Ich bedanke auch allen Mitarbeitern und Doktoranden am Institut für Polymerchemie, vor allem Herr Dr. K. Dirnberger.

Meinen Eltern, Bruder, Familie vor allem aber Dir B. A., danke ich insbesondere für den moralischen Beistand während meines langen Weges.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1. Zusammenfassung / Summary.....</b>	<b>7</b>
<b>2. Einleitung.....</b>	<b>16</b>
2.1. Smartcard.....	22
2.2. Sicherheitsmechanismen.....	23
2.3. Kapazitive Detektion.....	24
<b>3. Methoden der Codeapplikation.....</b>	<b>28</b>
3.1. Inkjetapplikation.....	28
3.2. Siebdruckverfahren.....	31
<b>4. Elektroleitfähige Druckmedien.....</b>	<b>33</b>
4.1. Elektroleitfähige Stoffe.....	33
4.2. Leitfähigkeit.....	34
4.2.1. Ionenleitfähigkeit.....	36
4.3.3. Ionenbeweglichkeit im Festkörper.....	37
4.2.3. Polymere Ionenleiter.....	39
4.2.3.1. Modelle für die Ionenleitung in polymeren Ionenleitern.....	41
4.3. Protonenleitfähigkeit.....	42
4.4. Perkolationstheorie.....	43
<b>5. Methoden zur Bestimmung der Elektroleitfähigkeit.....</b>	<b>51</b>
5.1. Gleichspannungstechnik.....	51
5.2. Impedanzspektroskopie.....	54
5. 2.1. Elektronische Bauelemente in Ersatzschaltbildern.....	57
5. 2.2. Ersatzschaltbilder für feste Elektrolyte.....	59

<b>6. Problemstellung und Zielsetzung.....</b>	<b>64</b>
<b>7. Experimentelles.....</b>	<b>68</b>
7.1. Auswahl und Charakterisierung der verwendeten Substanzen.....	68
7.2. Formulierungen der elektroleitfähigen Tinten für die Siebdruckapplikation.....	71
7.3. Formulierungen der elektroleitfähigen Tinten für die Inkjetapplikation.....	73
7.4. Applikationstechniken.....	78
7.4.1. Continuous-Inkjet-Printing.....	78
7.4.2. Piezo-Inkjet-Printing.....	79
7.4.3. Siebdruck-Printing.....	80
7.5. Methoden zur Messung der Gleichstrom- und Wechselstromleitfähigkeit von gedruckten Tintenfilmen.....	81
<b>8. Ergebnisse.....</b>	<b>84</b>
8.1. Perkulationskurven von verwendeten leitfähigen Stoffen.....	84
8.1.1. Leitfähigkeitsuntersuchungen für die Salze.....	85
8.1.2. Leitfähigkeitsuntersuchungen für ausgewählte leitfähige Polymere.....	88
8.1.3. Leitfähigkeitsmessungen für partikuläre Systeme von Metalloxiden, Ruß und Graphit.....	91
8.1.4. Leitfähigkeitsmessungen für metallische Partikel.....	96
8.1.5. Leitfähigkeitsmessungen für die nanopartikulären Stoffe.....	99
8.2. Impedanzspektren für die leitfähigen Stoffe in einer Tinte.....	105
8.3. Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit.....	124
8.4. REM - Aufnahme der elektroleitfähigen Tinten.....	137
8.5. Applikationsversuche und Detektion.....	139
8.5.1. Detektion leitfähiger Barcodes auf dielektrischem Substrat.....	139
8.5.2. Anwendung des Siebdrucks zur Herstellung der leitfähigen Codierung.....	141
8.5.3. Anwendung der Inkjet-Piezotechnologie zur Herstellung von Balken-Codes.....	142

8.5.4. Anwendung der Continuous-Inkjettechnologie zur Herstellung von Balken-Codes.....	146
<b>9. Literatur.....</b>	<b>148</b>
<b>10. Lebenslauf.....</b>	<b>153</b>

## 1. Zusammenfassung

Zur Verbesserung der Sicherheit gegen Fälschungen werden neue zuverlässige Sicherheitscodierungen für Plastikchipkarten benötigt. Bisherige Bankautomaten-Karten sind z.B. mit lediglich einem Magnetstreifen versehen, aus welchem Informationen leicht kopiert und zur Fälschung genutzt werden können. Angestrebt wird, ein zusätzliches Sicherheitsmerkmal mit dem CID-Code (Credit Card Identification) der Chipkarte zuzuführen, das unsichtbar in eine Plastikchipkarte integriert wird. Ein CID-Code besteht aus einem Strichcode, der durch Bedruckung mit einer elektroleitfähiger Tinte auf einer der inneren Plastiklagen der Chipkarte hergestellt wird.

Um zukünftig gezielt Codierungstinten entwickeln zu können, muss die Wirkungsweise der zuzugebenden leitfähigen Additive abgeklärt und verstanden werden. Eine wesentliche Schlüsselfunktion innerhalb einer leitfähigen Polymermatrix kommt dem Aufbau und der Struktur des Netzwerkes aus leitfähigen Partikeln oder Polymeren, beziehungsweise der Verteilung der Additive innerhalb der Matrix zu. Ein wesentlicher Aspekt der vorliegenden Arbeit bestand infolgedessen darin, Erkenntnisse über die bei den einzelnen Additiven vorherrschenden Leitungsprozesse zu gewinnen. Die Untersuchung der Leitfähigkeitsmechanismen und des Netzwerkes erfolgte zum einen durch Perkolationsuntersuchungen unter Verwendung von Gleichspannung, zum anderen durch Impedanzmessungen. Durch die Untersuchung der Temperaturabhängigkeiten der Oberflächenleitfähigkeiten konnte auf die Aktivierungsenergien der Ladungsübertragung innerhalb der Polymermatrix geschlossen werden.

Die durchgeführten Perkolationsmessungen zeigten, dass der Einfluss der leitfähigen partikulären Stoffe auf den Widerstand der polymeren Matrix stark von der Partikelgröße, -form und Oxidationsneigung der Partikel abhängt. Eine gewisse Anisotropie der Partikel ist in Bezug auf die Perkolationsvorteile, da sie leichter durch gegenseitige Berührung bzw. einen engen Kontakt leitfähige Pfade ausbilden und sich dadurch die Perkolationschwelle bereits bei relativ niedrigen Konzentrationen erreichen lässt.

Nanopartikel weisen grundsätzliche Vorteile gegenüber konventionellen Partikeln auf. Aufgrund der kleinen Teilchengröße kommt es bei ihnen zu einer starken Vergrößerung der Partikelanzahl, einer Verkleinerung des Partikelabstandes und einer Erhöhung der Gesamtoberfläche. Wird ein Partikelabstand von ca. 5 nm unterschritten sollten ferner Tunneleffekte und ein Hoppingmechanismus für die Elektronenleitung möglich werden.

Diese Effekte konnten für die verwendeten leitfähigen Nanopartikel in den Tintenformulierungen nicht beobachtet werden.

Durch Verwendung von Ag-Flakes konnten die niedrigsten Oberflächenwiderstandswerte bei der Perkolkationskonzentration  $\Phi_C$ , als auch die geringsten Oberflächenwiderstände bei hohen Konzentrationen erreicht werden. Für die leitfähigen Polymere fallen insbesondere die starken Abweichungen der zur Perkolation notwendigen Volumenanteile auf. Einer niedrigen  $\Phi_C$  (Polythiophen, Polypyrrol) konnte ein großes Volumen des leitfähigen Polymeren und eine starke Wechselwirkung mit dem Matrixpolymeren zugeordnet werden. Die mittels Impedanzmessung ermittelten Aktivierungsenergien bestätigten diesen Befund.

Insgesamt lieferten die durchgeführten Impedanzmessungen wertvolle Informationen über das Verhalten der elektroleitfähigen Additive im Wechselfeld. Durch Vergleich von spezifischen Durchgangs- und Oberflächenimpedanzwerten konnte auf eine relativ homogene Verteilung der zugesetzten Leitfähigkeitsadditive innerhalb der Polymermatrix geschlossen werden.

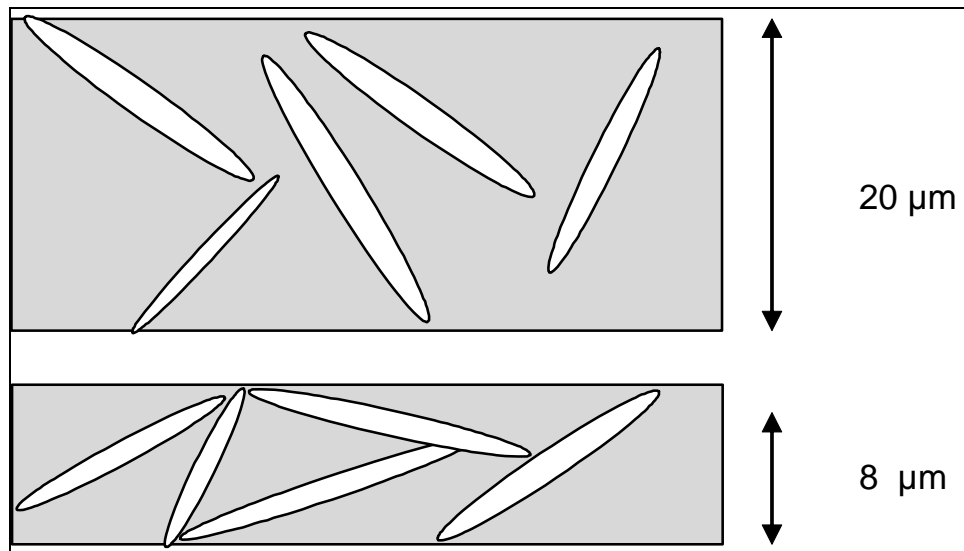
Durch Bezug der spezifischen Matrixwiderstände (Oberflächen-, bzw. Durchgangswiderstände) auf die spezifischen Stoffwiderstände des reinen Additivs konnten Hinweise über die Packungsdichte des Additivs in der Bindemittelmatrix gewonnen werden. Empirisch bewertet ergaben sich relativ kleine Verhältnisse zwischen spez. Matrix- und Stoffwiderständen (Verhältnis  $1E+2$  und größer) für die verwendeten leitfähigen Polymere, während die leitfähigen Nanopartikel deutlich größere Verhältnisse aufwiesen (ca.  $1E+12$ ). Die Tinten welche leitfähige Partikel enthielten nahmen bezüglich der Dichte des leitfähigen Netzwerkes mit einem Verhältnis von  $1E+5$  und größer eine gewisse Mittelstellung ein. Innerhalb dieser Gruppe bildeten zumeist die plättchenförmigen Materialien kleinere Verhältnisse zwischen Stoff- und Matrixwiderständen als sphärische Partikel. Eine Ausnahme hierbei bildete Ruß, welcher jedoch in Folge seiner Neigung zur Kettenbildung ebenfalls analog den Flakematerialien relativ geringe Verhältnisse (ca.  $1E+5$ ) aufwies.

Die durchgeführten REM-Untersuchungen bestätigten sowohl die kettenförmige Assoziatbildung für Ruß, die dichte Netzwerkausbildung für die plättchenförmigen Silberpartikel, als auch die relativ homogene Verteilung für Nanosilber.

Basierend auf den Resultaten der Perkolkations- und Impedanzmessungen wurden Tintenformulierungen hergestellt und mittels Siebdruck-, sowie Inkjet -Verfahren appliziert. Überraschenderweise wiesen die hierbei erhaltenen Widerstände eine deutliche Erniedrigung auf. Eine mögliche Erklärung für dieses Resultat ist in der für Druckapplikationen gegenüber dem Aufrakeln erniedrigten Schichtdicke begründet. Die nachfolgende Abbildung zeigt



schematisch die Auswirkungen auf ein leitfähiges Netzwerk von anisotropen Partikeln bei Erniedrigung der Schichtdicke. Die anisotropen Partikel können sich infolge gegenseitiger Behinderung bei niedrigen Schichtdicken nicht mehr vollständig ausrichten, wodurch zum einen eine vergrößerte Durchleitfähigkeit, zum anderen auch ein erniedrigter Oberflächenwiderstand resultiert.



Auswirkungen auf ein leitfähiges Netzwerk von anisotropen Partikeln bei Erniedrigung der Schichtdicke

Beim Betrachten der Temperaturabhängigkeiten der gemessenen Impedanzen lies sich eine relativ starke Abnahme des Widerstands mit zunehmender Temperatur beobachten. Da die reinen Stoffe, insbesondere die Metalle, gewöhnlich eine Widerstandserhöhung bei Zunahme der Temperatur zeigen, konnte festgestellt werden, dass hier keine reine stoffliche Leitfähigkeit vorliegt. Vielmehr scheint es zusätzlich zu gewissen Ladungsübertragungen auf die Bindemittelmatrix zu kommen.

Die höchste Aktivierungsenergie wurde für die Leitfähigkeit von Natriumperchlorat bestimmt. Generell resultierten für die verwendeten Salze zumeist höhere Aktivierungsenergien als für die partikulären Additive, während die leitfähigen Polymere eine gewisse Mittelstellung einnahmen. Die niedrigsten Aktivierungsenergien wurden für die metallischen Partikel gemessen. Insbesondere für die Silberflakes wurden sehr niedrige Werte erhalten, was infolge der guten Leitfähigkeit für dieses Metall nicht außergewöhnlich erscheint. Wird hingegen Nanosilber verwendet, so steigt die Aktivierungsenergie um das Zehnfache. Für die Carbonnanotubes wurden noch höhere Werte bestimmt. Diese Ergebnisse

lassen sich durch einen größeren Einfluss der Matrix am elektrischen Leitungsprozess erklären, indem es für nanoteilige Stoffe durch die vergrößerte Oberfläche zu einem höheren Anteil von Ladungsübergängen in die Bindemittelmatrix kommt. Wie schon erläutert konnten Tunneleffekte, welche die Leitfähigkeiten von Polymermatrizen mit nanoteiligen Stoffen günstig beeinflussen, für das vorliegende Bindemittelsystem nicht gefunden werden.

Für die leitfähigen Polymere in der Bindemittelmatrix können mehrere Effekte eintreten welche die Leitfähigkeit beeinflussen. Eine erhöhte Temperatur beeinflusst die Beweglichkeit in der Polymerkette, woraus der Zerfall des leitenden Netzes resultiert, was den Widerstand der Matrix erhöht. Der zweite Effekt ist die Wärmeausdehnung der Matrix. Auch hier resultiert infolge des Zerfalls des leitenden Netzwerks letztlich eine Erhöhung des Widerstandes. Für die untersuchten leitfähigen Polymere wurde jedoch eine deutliche Abnahme des Widerstandes mit der Temperatur bestimmt. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte die für viele Polymere in Polymermischungen bei Temperaturerhöhung vergrößerten Polymervolumen darstellen, woraus wiederum eine bessere gegenseitige Durchdringung der leitfähigen Polymere und eine erhöhte Netzwerkdichte resultieren kann. Diese Ergebnisse bestätigen wie schon erläutert die Resultate der Perkolationsmessungen.

Zur Überprüfung der erhaltenen Resultate in der Praxis wurden innerhalb der Arbeit entwickelte Tinten unter anderem mittels einer industriellen Continous-Inkjet Anlage bei der Fa. EBS appliziert. Hierbei wurden detektierbare Codes erhalten. Dieses Resultat stellt ein wichtiges Einzelergebnis dar, da es aufzeigt, dass die innerhalb dieser Arbeit entwickelten Tinten mit niedrigen spezifischen Oberflächenwiderständen in bereits etablierten kommerziellen Drucksystemen erfolgreich angewandt werden können.

Durch die zuvor durchgeführten Untersuchungen zum Mechanismus der Ladungsübertragung unter Verwendung der Impedanzspektroskopie, konnte gezeigt werden, dass insbesondere der ohmsche Anteil der Impedanz und weniger die Impedanz selbst für die Detektierbarkeit eine Schlüsselrolle spielt. Diese Erkenntnis kann zukünftig gezielt zur Optimierung von leitfähigen Codierungstinten eingesetzt werden.

Als wesentliches Ergebnis der vorliegenden Arbeit lässt sich zusammenfassen, dass es durch die Anwendung von Impedanz-, als auch Perkolationsmessungen gelungen ist die Leitfähigkeit von Sicherheitstinten zur Codierung so weit zu optimieren, dass die entstandenen Tintenformulierungen durch industriell verfügbare Druckverfahren applizierbar sind. Hierbei konnte der ohmsche Anteil der Impedanz als ein wesentlicher Einflussparameter

für die spätere Detektierbarkeit der aufgedruckten Codes definiert werden. Es sollte deshalb zukünftig bei der Tintenentwicklung möglich sein durch eine frühzeitige Bestimmung der Oberflächenwiderstände an dünnen, aufgerakelten Tintenschichten eine Aussage über die Funktionalität der Codierungs-Tinte treffen zu können.

## Summary

To improve security against counterfeiting reliable security codes are required for new plastic smart cards. Previously ATM cards are fitted for example with just one magnetic strip, from which information is easily copied and could be used for counterfeiting. The aim is to integrate an additional security feature with the CID code (Credit Card Identification), which is invisibly integrated into a plastic smart card. A CID-code consists of a bar code, which is produced by printing with a conductive ink on one of the inner plastic layers of the smart card. In order to develop targeted coding inks for the future market, the effects of the conductive additives had to get clarified and understood. An important key function of a conductive polymer matrix is pronounced by the structure of the network or distribution of conductive particles or polymers within the matrix. Therefore, an essential aspect of the present study is to gain insight into the various actions of additives in the prevailed conducting processes.

The investigation of the conductivity mechanisms and the network was carried out by percolation analysis using DC- measurements, on the other hand by the use of impedance analysis methods. By studying the temperature dependence of the surface conductivity, hints on the activation energies of the occurring charge transfer processes within the polymer matrix could be gained.

The percolation analysis of the contained functionalized matrixes showed up, that the conductivity of the modified polymer strongly depends on the particle sizes, form or particle shape and oxidation states of the involved surfaces. The anisotropy of the conductive particles could be related to the percolation properties. It could be stated, that anisotropic particles exhibit lower percolation concentrations than their isotropic counterparts. Because of their anisotropic character, they are capable to develop more easily close contacts and create conductive paths or networks inside the functionalized polymers.

Nanoparticles have in general some fundamental advantages over conventional particles. Due to their small particle sizes, the particle number strongly increases which in contrary leads to a decrease in particle spacing and an increase of the total surface area. If a particle distance of about 5 nm or below is reached, also tunnel effects and hopping mechanisms for electron conduction get possible. These effects could not be observed for the used conductive nanoparticles in the ink formulations.

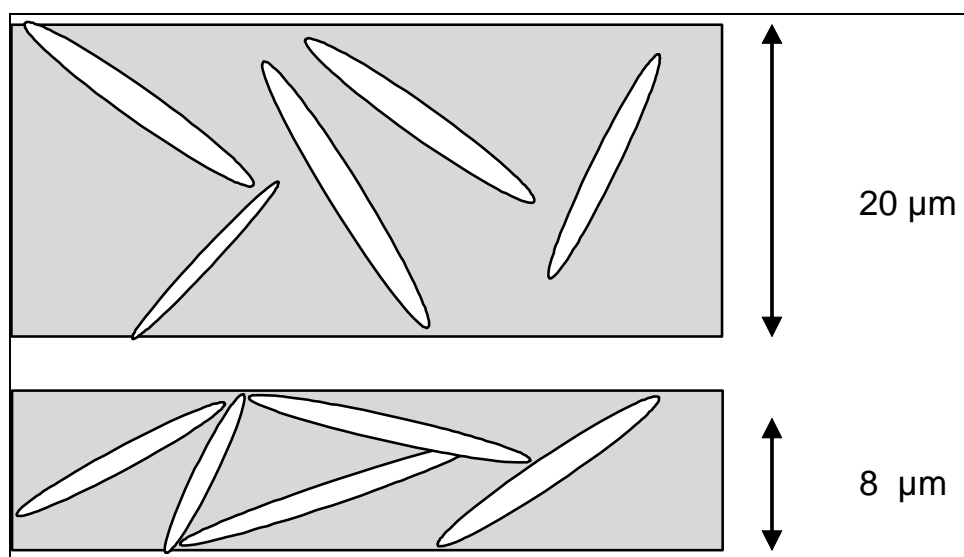
Through the use of Ag flakes the lowest surface resistance values at percolation concentration  $\Phi_C$ , as well as the lowest surface resistance at high concentrations could be achieved. For the conductive polymers, differences in the required volume fractions for percolation could be observed. A low  $\Phi_C$  (polythiophene, polypyrrole) seems to be related to a large intrinsic volume of the conductive polymers within the matrix. Therefore, a strong interaction of the conductive polymer with the matrix polymer is advantageous. The obtained results of activation energies, contained with impedance measurements, confirm these findings.

Overall, the performance of impedance measurements provided valuable information about the behavior of additives in the AC field. By comparison of specific crossover -and surface impedance values a conclusion on the homogeneity of the distribution of the additives within the polymer matrix could be achieved.

With regarding the specific matrix resistors (surface or crossover resistance) and the specific material resistances of the pure chemical additives information about the packing density of the additives in the binder matrix could be obtained. Empirically evaluated, small ratios between spec. matrix and material resistance (ratio  $1E +2$  or more) for the used conductive polymers could be obtained, whereas the conductive nanoparticles showed significantly higher ratios (about  $1E +12$ ). For the inks containing conductive particles a medium ratio of  $1E +5$  could be detected. Within this group mostly the lamellar materials show smaller ratios between fabric and matrix resistances, when compared to spherical particles. The exception inside this study was carbon black, which, however as a result of his tendency to chain formation, showed a similar ratio (approximately  $1E +5$ ) of the regarded resistances as the flake materials.

SEM studies confirmed both, the chain-associate formation for carbon black and the dense network association for the flaky silver particles. For nano-silver the relatively homogeneous distribution could be also confirmed.

Based on the results of percolation and impedance measurements inks were prepared and applied by using screen- and inkjet printing techniques. Surprisingly, the resistance obtained with this application methods showed a significant decrease compared to the resistances obtained with doctor blade applications. One possible explanation for this result is due to the less layer thickness which is accompanied with the printing applications. The following figure shows schematically the effects on a conductive network of anisotropic particles if the layer thickness decreases. The anisotropic particles can no longer align themselves as a result of mutual interference with themselves, which results in larger crossover conductivity and a decreased surface resistance.



Impact of layer thickness degradation on a conductive network of anisotropic particles

By looking at the temperature dependencies of the measured impedance, a relatively large decrease of resistance could be observed with increasing temperature. Since the pure substances, especially metals show usually an increase in resistance with increasing temperature, it was concluded that this is not a pure material conductivity. It seems like, that additional charge transfer into the binder matrix occurs.

The highest activation energy was determined for the conductivity of sodium perchlorate. Generally, the addition of salts usually resulted in higher activation energies than observed for the addition of particulate additives, whereas for conductive polymers an intermediate effect was obtained. The lowest activation energies were measured for the metallic particles. In particular, for the silver flakes very low values of activation energies could be measured,

which as a result does not seem exceptional, because of the high conductivity of silver themselves. If however one uses nano-silver, the activation energy increases by a factor of ten. For the carbon nanotubes even higher values were determined. These results can be explained by a greater influence of the matrix on the electrical conduction process by transfer from conventional particle sizes to nanoscale dimensions. The increased surface area seems to lead to a higher percentage of charge crossings into the resin matrix. As taught by literature, tunnel effects which influencing the conductivity of polymer matrices with nano-particular materials, could not be found for the nano-particle containing systems inside the present study.

For the conductive polymers in binder matrixes several effects that influence the conductivity should be considered. Raised temperatures affect the mobility of the polymer chain, which can lead to the decay of the conductive network and increase the resistance of the matrix. The second effect is the thermal expansion of the matrix. This effect can lead to a disintegration of the network and also to an increased matrix resistance. All of the mentioned effects did not correlated with the results obtained inside this study, because a significant decrease in resistance by increase of temperature was observed. A possible explanation could be, that for many polymers in polymer blends at higher temperatures the polymer volume increases dramatically, leading to an enforced interpenetration of conductive polymers and increase network density. These results completely confirm as already mentioned the results obtained by the performed percolation measurements.

To verify the results obtained in practice, the inks developed within the work, were applied by means of a continuous-industrial inkjet system at the company EBS. The obtained codes could be detected. This represents an important single result, because it shows that the inks with low specific surface resistance developed within this work can be successfully used in already established commercial printing systems.

Due to the previously conducted studies on the mechanism of charge transfer by using impedance spectroscopy it could be shown, that in particular the part of the ohmic resistance plays a key role for the detectability property. Specifically this knowledge can be used for future optimization and developments of conductive coding inks.

As a significant result of this study it can be summarized, that the application of impedance, as well as the performing of percolation measurements, are valuable tools in characterization, interpretation and optimization of the conductivity of security inks for coding systems.

Especially the ohmic component of impedance could be defined as significant influencing parameter for the subsequent detection of the resulting printed codes. It should therefore be possible in future developments of inks to establish an early determination of the surface resistance as a classification figure about the functionality of the resulting encoding ink.

## 2. Einleitung

Zur Kontrolle der Echtheit von Waren oder Schutz der Chipkarten gegen Fälschung werden verschiedene Codierungstechniken verwendet. Da die sichtbaren Codes (Balken, Logos, DATA-Matrix-Codes) nicht vollständig sicher sind, werden neue unsichtbare und schwer fälschbare Codierungen nachgefragt.

Besonders intensiv wird an neuen Alternativen für den CID-Code (Credit Card Identification Code) gearbeitet (siehe Abb.1). Dabei erscheint das Konzept eines unsichtbaren, kapazitiven Codes besonders interessant zu sein. Für einen für das menschliche Auge unsichtbaren Einsatz eines CID-Codes ist ein Klebe-Label geeignet, in dem ein Code mittels einer transparenten bzw. farbigen Tinte auf das Label aufgetragen und mit einer Lackschicht überlackiert wird. Der unsichtbare Code kann dann maschinell eingelesen werden.

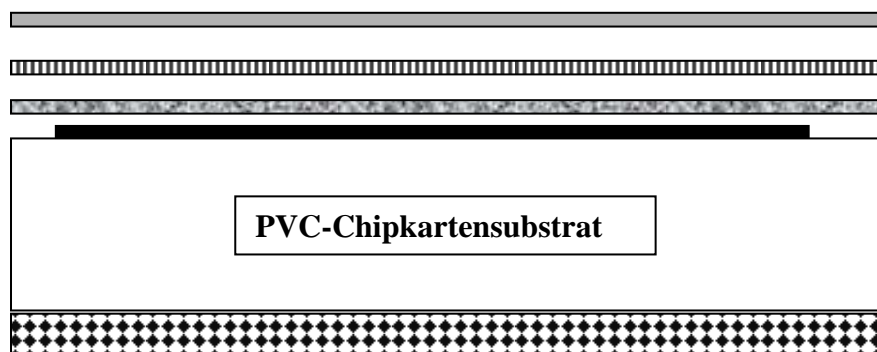


Abb. 1 Schematische Darstellung eines Mehrschicht-Labelaufbaus. Der CID-Code wird mit einer Lackschicht, einem Logo und einer Kaschierungsschicht beschichtet.



Eine weitere Alternative bietet die Bedruckung einer der inneren Kunststofflagen einer Chipkarte mit dem Code, wobei die Laminierung der einzelnen Kunststofflagen zur Unsichtbarkeit des Codes führt. Entscheidet man sich zur kapazitiven Detektion, so benötigt man hierfür eine elektroleitfähige Tinte zur Herstellung des Barcodes. Die gemessene Kapazität zwischen den einzelnen elektroleitfähigen Balken wird dann als Informationsträger des Codes betrachtet. Zur Codierung von Informationen im Barcode werden sowohl die Breite der einzelnen Striche als auch deren Abstand und Anzahl mit verwendet. Der Code wird mittels einer elektroleitfähigen Tinte unter Einsatz des Inkjet- oder Siebdruckverfahrens appliziert und kapazitiv detektiert.



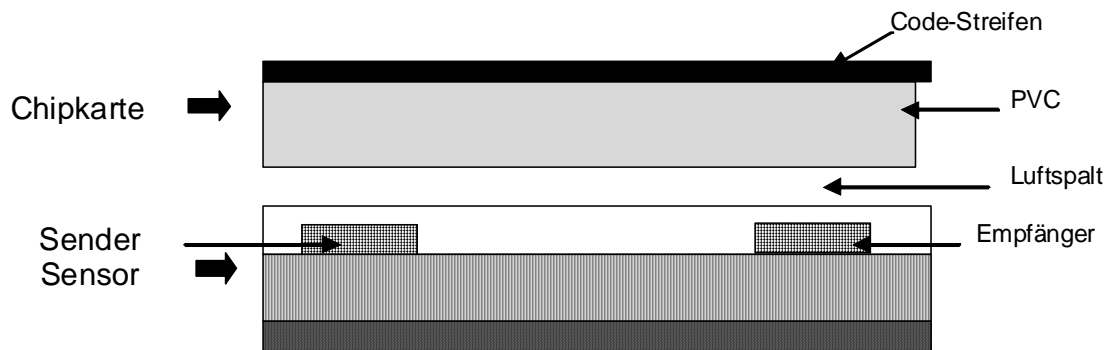


Abb.2 Darstellung des Lesevorgangs: Die Chipkarte mit oberliegendem Codestreifen wird über einen Sensor gezogen. Das entsprechende Signal wird gesendet und vom Empfänger aufgenommen

Zum Einlesen des Codes wird ein spezielles Lesegerät benötigt. Der Lesekopf dieses Gerätes kann in Folientechnik, ähnlich wie der Magnetstreifen-Lesekopf, hergestellt werden. Hieraus resultiert eine hohe mechanische Stabilität (siehe Abb.2). Diese Art der Detektion kann in Geldautomaten, Ein- und Ausgabestationen für Karten und POS-Systeme (Point of Sale) eingesetzt werden.

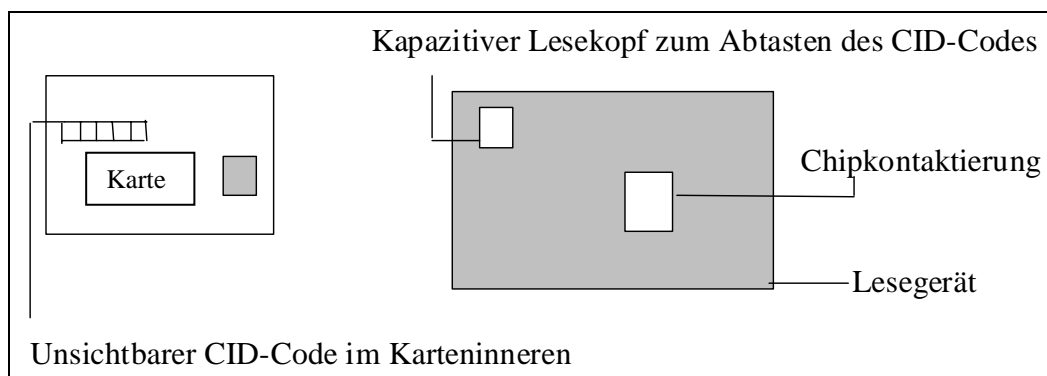


Abb. 3 Schematischer Aufbau einer Karte mit CID-Code (links) und eines Lesegerätes (rechts) mit dem Lesekopf und der Chipkontaktierung

Der CID-Schlüssel (siehe Abb.3) wird bereits während der Herstellung in die noch unpersonalisierten Karten eingebracht. Durch das besondere Herstellungsverfahren ist es einem Fälscher unmöglich, Duplikate zu produzieren oder den CID-Schlüssel zu verfälschen,

ohne die Karte dabei zu zerstören. Damit besitzt die Karte einen individuellen, sogenannten „MM-Schlüssel“ (moduliertes, maschinenfähiges Merkmal) mit folgenden Eigenschaften [1]:

- sichere Identifikation durch eine Maschine
- unsichtbar für den Menschen
- erhöhter Schutz gegen Fälschungen.

Während der Personalisierung wird der CID-Schlüssel mit den persönlichen Daten, die auf dem Magnetstreifen der Karte einzutragen sind, mit Hilfe eines Algorithmus zu einem Sicherheitscode verschlüsselt, der ebenfalls auf dem Magnetstreifen eingetragen wird. Für die Berechnung des Sicherheitscodes werden nur solche Daten verwendet, die nicht durch den Automaten verändert werden können. Die Kontrolle des Sicherheitscodes im Automaten geschieht in einem "geschützten Modul“, dessen Hauptteil ein komplexer applikationsspezifischer Schaltkreis (ASIC) ist. Der CID-Schlüssel wird mit einem speziellen Sensorkopf gelesen, der neben dem Magnetkopf integrierter Bestandteil des Karteneinzugslesers ist. Dieser „C-Kopf“ bildet zusammen mit dem „M(agnet)-Kopf“ und dem ASIC eine untrennbare Einheit, so dass durch Abhören von Übertragungsleitungen keine Informationen gewonnen werden können. Im geschützten Modul wird der Sicherheitscode aus der Magnetstreifeninformation und dem CID-Schlüssel neu errechnet und mit dem auf dem Magnetstreifen gelesenen Sicherheitscode verglichen; beide müssen bei einer echten, nicht manipulierten Karte übereinstimmen. Als Ergebnis liefert das Modul eine Ja/Nein- Aussage an die Steuerung des Automaten. Der CID-Code in der Originalchipkarte ist fälschungssicher, denn um einen Code-Strich zu entfernen oder hinzufügen, muss die Karte geöffnet und dabei zerstört werden. Bevor der Code von der Originalchipkarte auf ein Duplikat übertragen werden kann, muss folgendes bekannt sein:

- Strichfolge des Codes
- Druckfarbe und Druckverfahren
- Verfahren zum Herstellen des Codes
- Verfahren zum Herstellen der Chipkarte
- Gerät zur Herstellung der Chipkarte
- Gerät zur Herstellung der Chipkarte mit CID-Code

Um ein Karten-Duplikat herstellen zu können, benötigt der Fälscher die richtige Druckfarbe. Aus diesem Grund erhöht der Einsatz des kapazitiven CID-Codes in Chipkarten ihre Fälschungssicherheit und insbesondere den Schutz gegen Duplizierbarkeit erheblich.

Um ein Karten-Duplikat herstellen zu können, benötigt der Fälscher auch die Informationen, welche der Code beinhaltet, die mit einem Scanner identifiziert werden.

Der CID- Code wird auf eine Plastikfolie aufgebracht (siehe Abb.4), die innenliegend zusammen mit mehreren anderen Folien zu einer Plastikkarte fest verschweißt (laminiert) wird. Bei Magnet- und Hybridkarten befindet sich der Code dabei an der gleichen Stelle wie der Magnetstreifen. Auf der Smart Card ohne Magnetstreifen kann er auch an anderen Stellen eingebracht werden. Aus Kompatibilitätsgründen zu Kartenlesern, die bereits mit dem CID-Lesekopf ausgerüstet sind, ist dieses jedoch nicht sinnvoll.

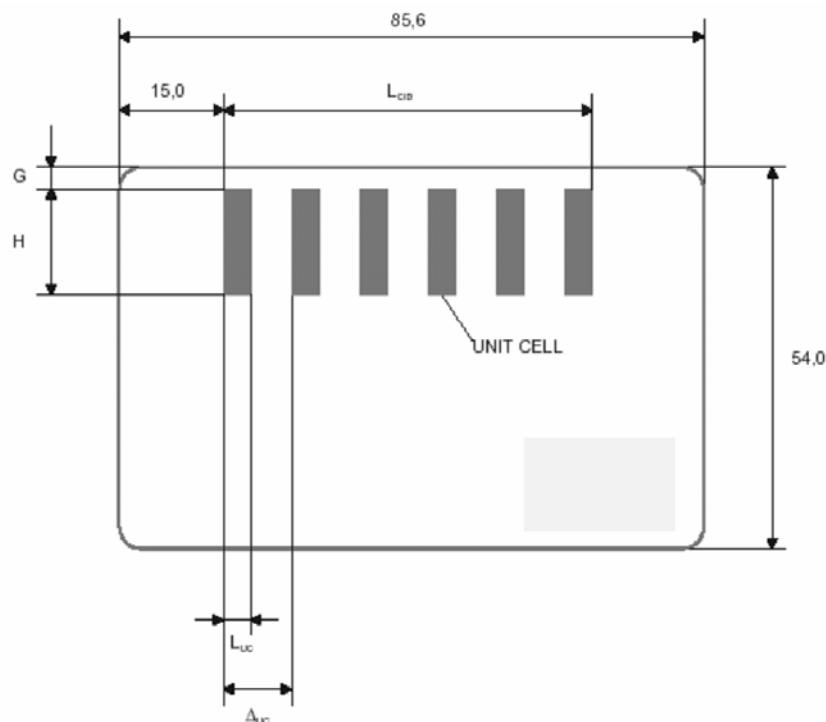


Abb. 4 Schematische Darstellung eines typischen aufgedruckten Balkencodes, wobei  $L_{CID}$  die gesamte Länge des Barcodes und  $L_{UC}$  die Länge eines einzelnen Balkens darstellen.

Die Barcodetechnologie wird heutzutage bei vielen Marktprodukten eingesetzt. Der erste Barcode hieß UPC (Universal Product Code) und beinhaltete lediglich eine limitierte Menge an Informationen, die mit einem Scanner identifiziert werden konnten. Die Speicherung dieser Informationen war dabei nicht sicher und die Detektion nicht ausgereift. Im Laufe der Zeit wurde sowohl die Applikation der Barcodes als auch die Detektion weiterentwickelt, so dass

die Grenzen der Informationsdichte und der Auflösung der optischen Detektion erreicht wurden. Eine neue Generation der Codierung stellt die RFID-Technologie dar (Radio Frequency Identifikation) [2].

Das RFID-System zur drahtlosen Identifikation besteht ähnlich wie ein Barcode-System aus zwei wesentlichen Komponenten:

- mobiler Datenträger, auch als Transponder oder Tag bezeichnet, der an den zu identifizierenden Objekten angebracht wird
- Schreib- und Lesegerät, um die Daten vom Transponder auslesen bzw. modifizieren zu können.

Der Transponder speichert und verschlüsselt Informationen, die von einer einfachen Identifikationsnummer bis hin zu komplexen Hersteller- und Nutzerdaten reichen und besteht meist aus einer integrierten Schaltung, einer Antenne und weiteren passiven Komponenten. Die Bauformen von Transpondern sind sehr vielfältig; sie werden z.B. in Form bedruckbarer Label, ISO-Karten (sog. drahtlose Smart-Card), Schlüsselanhängern oder Münzen produziert und in Autoschlüssel oder Glasröhren integriert [2].

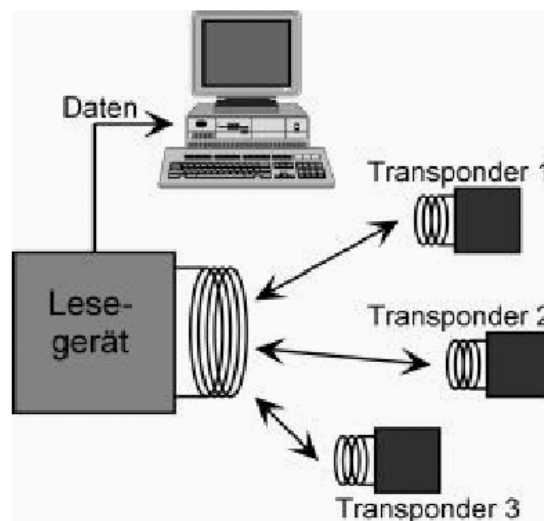


Abb. 5 Funktionsweise eines RFID (Radio Frequency Identifikation)-Systems: Die von den Transpondern aufgenommenen Signale werden zum Lesegerät weitergeleitet, identifiziert und zur Datenaufarbeitung an einen Computer transferiert

RFID-Systeme (siehe Abb.5) lassen sich in vielfältiger Weise klassifizieren. Wichtige Unterscheidungsmerkmale sind der Frequenzbereich zur Datenübertragung und die Art der Energieversorgung. Hier findet eine Unterteilung in passive und aktive Transponder statt. Besitzt der mobile Datenträger eine eigene Energiequelle, so spricht man von einem aktiven System. Nachteilig ist hier die begrenzte Lebensdauer durch die Erschöpfung der

Energiequelle. Als passiv wird ein Transponder bezeichnet, der über ein externes (magnetisches oder elektrisches) Feld mit Energie versorgt wird. Bei den marktgängigen Systemen erfolgt die Energieversorgung und Datenübertragung über eine induktive (also magnetische) Kopplung zwischen Transponder und Lesegerät. Durch rechtliche und physikalische Beschränkungen arbeiten die meisten passiven RFID-Systeme mit den Frequenzen 125-135 kHz und 13,56 MHz und die Reichweite ist auf ca. 1 m begrenzt. Aktive Transponder werden auch mit Arbeitsfrequenzen von 433 MHz und 2,45 GHz hergestellt, deren Reichweite bis zu mehreren Metern reicht. Die Vorteile gegenüber anderen ID-Methoden sind offensichtlich: Unabhängigkeit gegenüber Verschmutzung oder Verschleiß, da keine mechanischen Kontakte vorhanden sind, keine optische Verbindung, weshalb mehrere Transponder mit hoher Geschwindigkeit gelesen werden können, sowie Veränderbarkeit codierter Informationen und Wartungsfreiheit.

Zur Erweiterung der Funktionalität mobiler Datenträger werden zunehmend auch andere Komponenten integriert. Batterien (flexible Flachzellen oder Knopfzellen) ermöglichen den Bau aktiver Transponder. Diese können durch weitere Schaltkreise, wie z.B.: Mikrocontroller, zur Verarbeitung und Speicherung zusätzlicher Daten eingesetzt werden. Ferner hat die Integration von Sensoren (für Temperatur oder Druck) eine gesteigerte Bedeutung erlangt. Damit entstehen miniaturisierte Datenlogger, die in der Ausprägung als Smart-Label oder Smart-Card eine Niedrigpreis-Alternative zu etablierten Systemen darstellen. Ähnlich wie bei Smart-Cards lassen sich diese Transponder zur Funktionalitätserhöhung durch weitere Elemente wie Displays oder Tastaturen ergänzen. Alle Komponenten des Transponders, einschließlich der Antenne, werden auf einer Trägerplatte montiert und durch Deckfolien oder Gehäuse geschützt (siehe Abb.6). Die Art und Größe der Antenne, die Plattenform sowie die Verbindungstechnik des Chips zur Antenne bestimmen dabei wesentlich das Aussehen des Transponders [2].

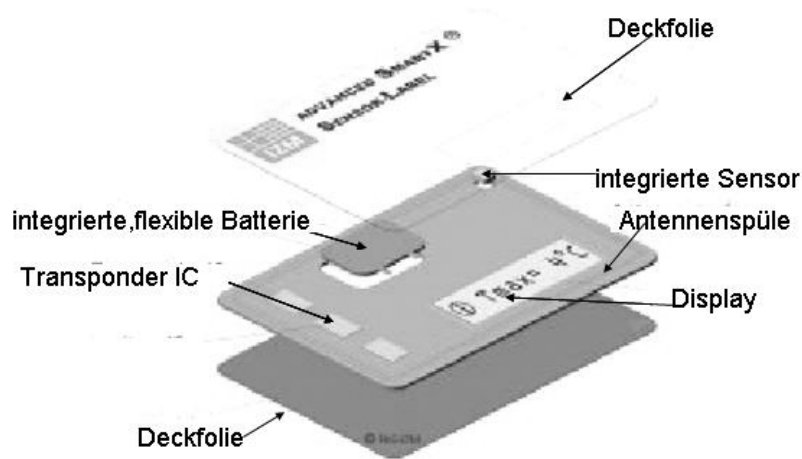


Abb. 6. Aufbau eines multifunktionalen Transponders mit Display und Batterie [2], welche beidseitig mit einer Deckfolie geschützt werden

Bei Transponder werden sowohl gehauste als auch ungehauste Chips verwendet. Erstere sind als verkapselter Metall-Leadframe ausgeführt. Die Kontaktierung der Leadframe-Anschlüsse zur Antenne erfolgt über Löten, Mikroschweißen oder mechanische Verfahren. Die Nacktchips werden durch Flip-Chip-Verfahren mit der Antennenmetallisierung kontaktiert. Dadurch wird eine sehr flache Aufbauhöhe erreicht. Bei der Herstellung der Smart-Label kommen ausschließlich Flip-Chip-Verfahren für die Chipmontage zum Einsatz. Hierbei wird der Chip mit der aktiven Seite nach unten auf die Trägerplatte aufgebracht. Die elektrische Kontaktierung übernehmen so genannte „Bumps“, die mit den Leiterbahnen des Substrates durch Löten oder Kleben verbunden werden.

## 2.1. Smartcard

Eine Smartcard ist eine Plastikkarte im Kreditkartenformat, die einen eingebetteten Mikrochip beinhaltet, der mit der Außenwelt über eine Kontaktfläche die Verbindung aufnimmt. Der Mikrochip verfügt über Funktionen zum Speichermanagement und kann zahlreiche Rechenoperationen durchführen. Außerdem befinden sich einige Sicherheitsmechanismen auf der Karte, die eine Datenspionage erschweren sollen. Der eigentliche Unterschied zu den herkömmlichen Speicherkarten besteht darin, dass der Mikrochip programmierbar ist und somit eine Vielzahl verschiedener Applikationen ausführen kann. Die Funktionalität der Speicherkarte ist ausschließlich in Hardware umgesetzt. Durch die vielerlei physikalischen Ansprüche werden die Eigenschaften der

Chipkarte stark beeinflusst. Vor allem ihre geringe Dimension und damit verbundene, in der Regel max. 25 mm<sup>2</sup> große Chipfläche, schränkt ihre Einsatzgebiete ein [3]:

- Die geringe Rechenkapazität gestattet nur die Verarbeitung kleiner Datenmengen.
- Die sehr stark begrenzte Speicherkapazität der einzelnen Speichermodule, wie RAM, ROM und EEPROM, schränken die Komplexität des Betriebssystems ein. Darunter leiden sowohl die Anzahl der Funktionen als auch ihre Mächtigkeit. Des Weiteren ist die Datenhaltung auf der Karte nur in geringem Umfang möglich. Der Grenzwert liegt heutzutage bei etwa 64 KB.
- Das Fehlen jeglicher peripheren Ein- und Ausgabegeräte macht die Datenbearbeitung ausschließlich über ein entsprechendes Terminal möglich.

## 2.2. Sicherheitsmechanismen

Da auf der Chipkarte sehr häufig sensible Daten wie Passwörter und Sicherheitsschlüssel abgelegt werden, ist sie ein begehrtes Objekt für Leute, die sich von diesen Daten einen Profit versprechen. Eine öffentlich publizierte Vorgehensweise zum Erlangen der sicherheitskritischen Daten kann leicht zu einer Kompromittierung des ganzen Systems führen. Um ein solches Szenario zu vermeiden, müssen bereits auf Hardware-Ebene die ersten Schritte getan werden. Die Sicherheitsmechanismen lassen sich dabei in zwei Gruppen gliedern [4]:

- Schutzmechanismen gegen passive Angriffe; so werden alle Methoden bezeichnet, die an der Chipkarte keine physikalischen Änderungen vornehmen. Die Vorgehensweise des Angreifens beruht dabei auf Änderung der Umwelteigenschaften, wie z.B. Temperatur und Versorgungsspannung, um die korrekte Funktionsweise des Chips zu stören.
- Schutzmechanismen gegen aktive Angriffe; sie werden dagegen mit Methoden durchgeführt, die den Chip in seiner Struktur verändern.

Wie bereits bei der Dateistruktur erwähnt, werden im Header einer Datei Bedingungen für den Zugriff angegeben. Diese werden einmal beim Erstellen der Datei definiert und bleiben im Regelfall bis zu ihrem Lebensende erhalten. Um mit einer Datei zu arbeiten, muss sie zuvor über ihren Namen selektiert werden, wie das beim Start des Betriebssystems automatisch geschieht. Alle nachfolgenden Operationen, die sich auf diese Datei beziehen, werden ausgeführt, falls sie die dafür notwendigen Privilegien besitzen. Dazu wird der Header der selektierten Datei ausgelesen und die darin enthaltenen Zugriffsbedingungen geprüft. Wird sie zu wahr ausgewertet, findet die gewünschte Operation statt, ansonsten nicht. Die

Zugriffsbedingungen können zwischen den verschiedenen Betriebssystemen je nach Befehlsumfang stark variieren [5].

Angesichts der Fälschungsanfälligkeit von Chipkarten lässt die „Impedanz-Codierung“ auf eine verbesserte Sicherheit hoffen. Dabei wird die Chipkarte mit einem Code beschriftet, welcher nur mit einem speziellen Detektor bei hohen Frequenzen  $\geq 1$  MHz abgelesen werden kann. Hinzu kommen noch zusätzlich die Sicherheitsmerkmale, die mit geeigneten Druckfarben und Applikationsverfahren zusammenhängen.

### 2.3. Kapazitive Detektion

Die erste Plastikkarte, die man auch als Chipkarte bezeichnet könnte, tauchte 1950 auf und war eine Kreditkarte des Diners-Club [6]. Die Geburt der Chipkarte dauerte jedoch noch etwas. Bereits 1968 ließen zwei Deutsche nämlich Jürgen Dethloff und Helmut Grötrup, ein Patent auf eine Identifikationskarte mit eingebautem Speicherchip ausstellen. Erst 15 Jahre später kam der größte Durchbruch der Chipkarten mit der Telefonchipkarte der französischen PTT. Dies waren aber natürlich noch Kontaktbehaftete Chipkarten, wie sie heute auch noch für Telefonkarten verwendet werden. Seit Mitte der 80er Jahre wurde dann versucht, kontaktlose Chipkarten auf dem Markt zu platzieren. Damals war die Technik noch nicht so weit entwickelt, so dass Spulen mit bis zu hundert Windungen auf Karten eingesetzt werden mussten, was einen Einbau in handliche kleine Chipkarten sehr erschwerte. So dauerte es bis in die erste Hälfte der 90er Jahre bis Transpondersysteme entwickelt wurden, die Arbeitsfrequenzen im Megahertzbereich hatten und so die Spulen nur etwa 5 Windungen benötigen. Dies war ideal für den Einbau in die 0,76 mm dicke ID-1 Karte. Die deutsche Lufthansa AG etablierte dann 1995 ihre Kundenkarte „Frequent-Traveler“, mit welcher der große Durchbruch der kontaktlosen Chipkarten in Deutschland begann. Die Kundenkarte, die von einer Münchener Firma gefertigt wurde, beherbergte neben der Technik für die kontaktlose Kommunikation sogar noch einen Magnetstreifen, ein Hologramm sowie eine Hochprägung mit Kundennummer und Name [7].

Bei der kontaktlosen Chipkarte ist keine galvanische Kopplung zwischen Chip und Lesegerät nötig, um Energie und Daten über kleine Entfernung zu übertragen. Daraus ergeben sich allerdings Probleme bei der Kommunikation zwischen Lesegerät und Chipkarte.

Die induktive Kopplung ist momentan das am weitesten verbreitete Verfahren, mit dem sich Daten und auch Energieübertragung lösen lassen. Alle Karten und Lesegeräte, die mit



induktiver Kopplung arbeiten, funktionieren auf dem gleichen Prinzip. Im Chipkartenkörper sowie im Lesegerät sind ein oder mehrere Spulen integriert. Nach dem physikalischen Phänomen der Induktion kann so eine Spannung durch ein Magnetfeld über eine Distanz auch ohne elektrischen Leiter erzeugt werden. Jedoch hat dies auch gewisse räumliche Grenzen; liegt die Leistungsaufnahme bei nur 10 Mikrowatt, dann wären Abstände im Meterbereich zum Lesegerät möglich. Zum Schreiben ist aber in jedem Fall eine größere Leistungsaufnahme nötig, so ist also der Abstand dort auf Zentimeter begrenzt. Karten mit Mikroprozessoren stoßen hier an ihre Grenzen und müssen normalerweise auf Millimeter an das Lesegerät herangeführt werden [8,9].

Die Energieübertragung wird bei heutigen, kontaktlosen Chipkarten durch das Prinzip des lose gekoppelten Transformators gelöst. Eine Spule im Lesegerät erzeugt hierzu ein starkes elektromagnetisches Hochfrequenzfeld. Hält man eine Chipkarte nun in der Nähe dieses elektromagnetischen Feldes, so durchdringen die magnetischen Feldlinien Teile der in die Chipkarte eingebauten Spulen. Dies induziert in der Spule eine Spannung. Man schaltet auch parallel zur Spule im Lesegerät einen Kondensator, dessen Kapazität gerade so gewählt ist, dass er mit der Spuleninduktivität einen Parallelschwingkreis bildet, dessen Resonanzfrequenz der Übertragungsfrequenz zur Karte entspricht.

Da es viele verschiedene Möglichkeiten gibt, binäre Einsen und Nullen in seriellen Formaten darzustellen, muss man sich auch bei der Normung von kontaktlosen Chipkarten einigen, wie diese codiert werden. Übliche Verfahren sind [10,11]:

- NRZ-Code (Non-Return-to-Zero): die „1“ ist ein einfaches „high“ Signal, die „0“ wird durch „low“ Signal dargestellt.
- Miller-Code: die binäre 1 wird durch eine beliebige Flanke in der Halbbit-Periode codiert. Eine binäre 0 ist durch die Verlängerung des 1-Pegels über gesamte nächste Bit-Periode dargestellt.
- Differential-Codierung: bei der Differential – Codierung wird jede binäre 1 durch einen Wechsel des Signalpegels codiert. Bleibt der Signalpegel unverändert, so ist es eine codierte binäre 0.
- Manchester-Code: jede binäre 1 wird durch eine negative Flanke in der Halbbit-Periode dargestellt, analog dazu jede binäre Null durch eine positive Flanke.
- Modifizierter Miller-Code: die Flanken aus der Miller-Kodierung werden einfach durch einen Puls ersetzt. Dies ist von Vorteil, da so die kontinuierliche Energieversorgung gewährleistet wird.

- Puls-Pausen-Kodierung: hier wird eine binäre 1 durch eine Pause mit der Dauer  $t$  zum nächsten Puls und eine binäre 0 durch eine Pausendauer  $2t$  zum nächsten Puls dargestellt.

Bei der Messung kleiner Kapazitäten muss häufig der Fehlereinfluss parasitärer Kapazitäten des Messobjektes unterdrückt werden. Bei der elektrischen Messung nicht elektrischer Größen bietet sich für eine Reihe von Anwendungen die Kapazität als zu messende Hilfsgröße an. Die Messung sehr kleiner Kapazitäten ist problematisch, wenn die parasitären Kapazitäten des Messobjektes und seiner geschirmten Anschlussleitungen gegenüber der Umgebung nicht in das Messergebnis eingehen sollen. Denn die parasitären Kapazitäten können in der Größenordnung der Kapazität des Messobjektes liegen [12,13].

Reale Spulen zeigen im Wechselstromkreis ein Phänomen, das mit Hilfe des topologischen Zeigerdiagramms erklärt werden kann (siehe Abb.7-8).

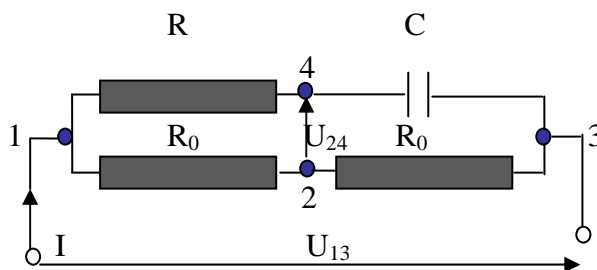


Abb. 7 Der Phasendrehbrücke zugrundeliegendes Schaltbild zur stromlosen Bestimmung der Brückenspannung  $U_{24}$ , wobei  $U_{13}$  die angelegte Spannung,  $R_0$  der variierte Widerstand,  $R$  der Probenwiderstand und  $C$  die Kapazität der Probe darstellen

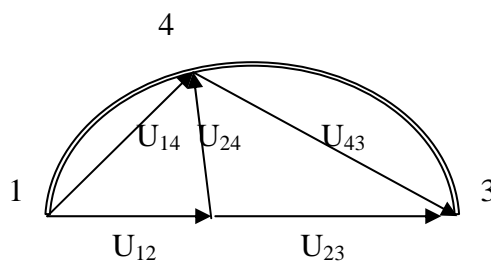


Abb. 8 Topologisches Zeigerdiagramm für den Betrag und Richtung der Spannungsvektoren zwischen den Punkten 1-4 im Schaltbild der Phasendrehbrücke aus Abb.7

Mit der Anordnung nach Abb. 7 kann die Leerlaufspannung  $U_{24}$  bei Änderung des Widerstandswertes  $R$  in ihrer Phasenlage zur Spannung  $U_{13}$  gedreht werden. Aus dem topologischen Zeigerdiagramm wird diese Eigenschaft der Anordnung sofort deutlich.

Es ist:  $U_{12}=U_{23}=1/2U_{13}$

Der Zeiger des Stromes durch Zweig 1-4-3 liegt für alle Werte von  $R$  in Phase mit der Spannung  $U_{14}$  und  $90^\circ$  vor der Spannung  $U_{43}$ . Im rechtwinkligen Dreieck  $U_{14}$ ,  $U_{43}$ ,  $U_{13}$  liegt der rechte Winkel auf dem Halbkreis über Hypotenuse (Thaleskreis). Die Brückenspannung hat demnach konstanten Wert  $U_{24}=1/2U_{13}$ .

Der äquivalente ohmsche Serienwiderstand, der als Kupferwiderstand mit Gleichstrom bestimmt werden kann, scheint im Wechselstrombetrieb höher zu sein. Gründe dafür sind Bauart- und materialbedingte zusätzliche Verluste. Sie führen dazu, dass eine geringere Veränderung der Phasenlage des Stromes oder ein höherer Wirkanteil der elektrischen Leistung auftritt, als es aufgrund des Kupferwiderstandes zu erwarten wäre. Scheinbar ändert sich demnach der Realteil von  $Z$  gegenüber dem mit Gleichstrom bestimmten Wert. Diese parasitären Komponenten können zum Beispiel mit einer Messbrücke nachgewiesen werden, die in der Lage ist, Real- und Imaginärteil getrennt zu messen [14].

### 3. Methoden der Codeapplikation

#### 3.1. Inkjetapplikationen

Der erste Inkjetdrucker nach dem Drop-on-Demand-Prinzip wurde 1977 vorgestellt [15]. Bei diesem Verfahren wird zunächst die Tinte in der Druckkopfpatrone auf Verdampfungstemperatur erhitzt. Dadurch bildet sich eine Dampfblase, die sich ausdehnt und einen winzigen Tropfen Tinte durch eine Düse presst, der anschließend auf das Druckgut gespritzt wird (siehe Abb. 9). Die fortschreitende Miniaturisierung des Druckkopfs gibt Abb. 10 wieder.

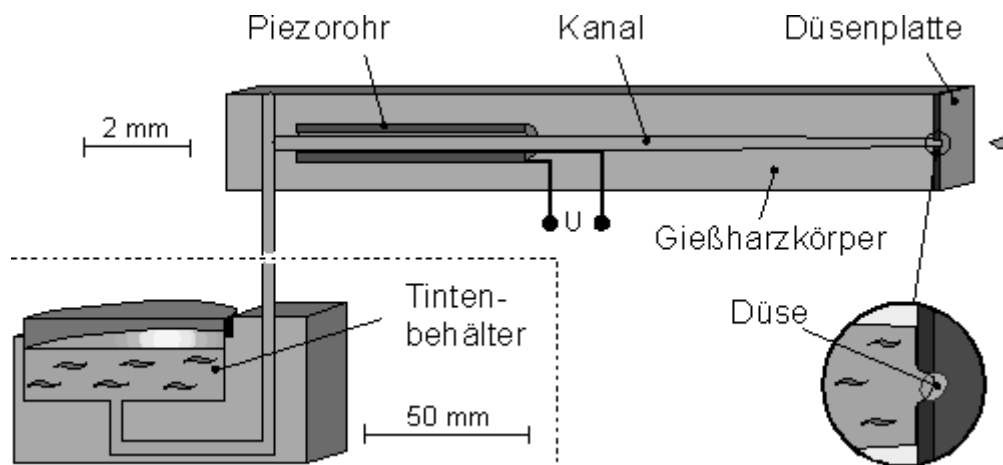


Abb. 9 Aufbau und Prinzip der Drop-on-Demand-Inkjetbedruckung: Die Tinte fließt vom Tintenbehälter in ein Piezorohr, wird elektrisch aufgeladen und über die Düse appliziert.

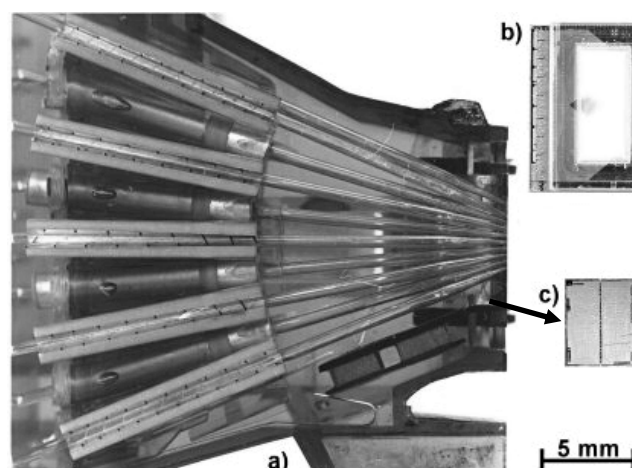


Abb. 10 Querschnitt durch einen Druckkopf mit neun Piezoröhren (a); oben rechts zum Vergleich eine entsprechende Weiterentwicklung, mit geringerer Größe (b); vergrößert Mitte rechts der Mikrosystem Chip (c) des Druckkopfes [15]

Ab 1984 kam die Bubble-Jet-Technologie auf den Markt [16], wo Tintendruckköpfe als Chips auf Siliziumwafern in Dünnschichttechnik hergestellt wurden. Die Herstellprozesse der Dünnschichttechnik überschneiden sich weitgehend mit denen der Halbleitertechnik. Tintenkanäle, Düsen, Aktoren und elektrische Leitungen werden wechselseitig auf den Wafern aufgebracht und anschließend strukturiert. Dazu wird zunächst auf die Wafer ein lichtempfindlicher Lack aufgeschleudert und über eine Maske örtlich belichtet. An den belichteten Stellen lässt sich der Lack partiell entfernen. Durch den Lack nicht mehr geschützt, lassen sich dort danach neue Schichten aufbauen oder die darunterliegende Schicht wegätzen.

Auf diese Weise entstehen nach insgesamt weit mehr als hundert solcher Fertigungsschritte auf einem Wafer gleichzeitig viele Bubble-Jet-Chips (siehe Abb. 11). Die Tinte beginnt über dem Heizelement in einem feinen Film zu siedeln, woraus sich nach  $15\ \mu\text{s}$  eine geschlossene Dampfblase bildet. Die Dampfblase treibt mit hohem Druck (bis 10 bar) einen Tintentropfen aus der Düse.

Für alle Bubble-Jet-Systeme gelten gleichermaßen sehr hohe Anforderungen an die Tinten, viel höhere als bei Piezosystemen. Diese Technik wurde auch weiter modifiziert. Im 1990 wurde eine neue Erfindung fertig gestellt, die darauf beruht, dass ausgespritzte Tinte kapillarisch aus dem Vorratsbehälter nachgesaugt wird.

Beim Continuous-Ink-Jet-Verfahren werden die gedruckten Zeichen aus einzelnen Tintentropfen zusammengesetzt. Dabei wird die Vorschubbewegung des Produktes ausgenutzt, um die Zeichen nacheinander auf das Produkt aufzuspritzen. Das geschieht berührungslos, ohne Kontakt mit dem Produkt [17].

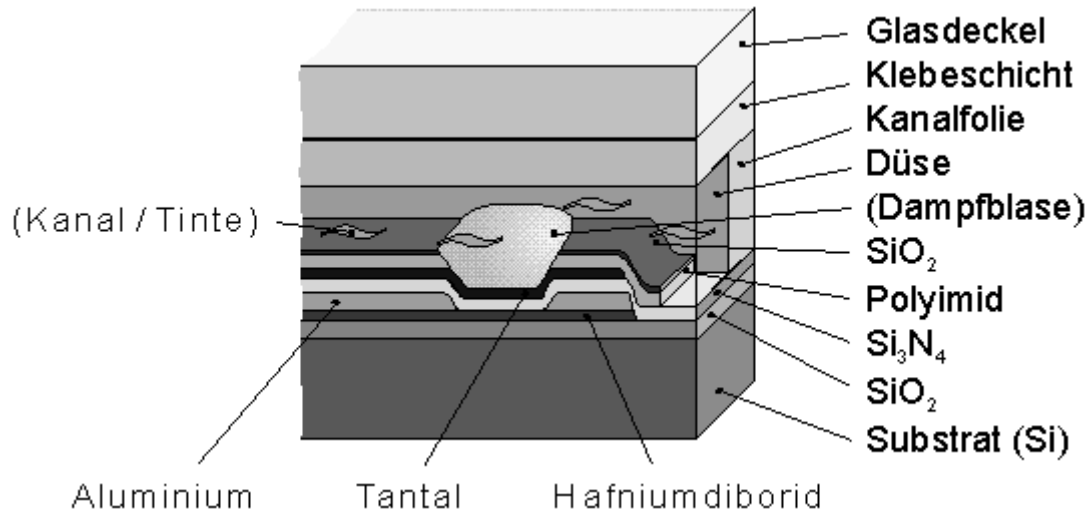


Abb. 11 Schematischer Schichtaufbau eines Bubble-Jet-Chips [17] mit Düse: Auf einem Siliziumsubstrat werden die funktionellen Schichten in entsprechender Reihenfolge aufgebracht. Der Aufbau schließt mit einer Glasabdeckung ab.

Ein Schwingquarz auf der Steuerungsplatine erzeugt ein Ultraschallsignal mit feststehender Frequenz. Dieses Signal erregt den piezoelektrischen Spritzdüsenquarz, der die Spritzdüsentinten-kammer umgibt. Die Schwingungen des Düsenquarzes zerteilen den Tintenstrom in kleine Tintentropfen.

Die Spritzdüsenansteuerung erfolgt über die Spannung des Ultraschallsignals mit feststehender Frequenz, die an den Quarz in der Düse ausgeübt wird. Sobald die Düsenansteuerungsspannung vom Minimum erhöht wird, wechselt der Tintenfluss von einem welligen ungeteilten Strom in einen Strom mit abreißen den Tintentropfen und schließlich in einzelne Tintentropfen. Die eigentliche Spannungshöhe variiert mit dem Tintentyp und der Quarzempfindlichkeit [8].

Nachdem der Tintentropfen den Ladungstunnel verlassen hat, läuft jeder Tintentropfen unter einer Ablenkplatte hindurch. Die positiv aufgeladene Ablenkplatte zieht den negativ geladenen Tintentropfen an und lenkt ihn damit aus seinem ursprünglichen Weg ab. Der Grad der Ablenkung hängt von der Höhe der negativen Ladung auf dem Tintentropfen ab: je höher die Ladung, desto größer die Ablenkung. Ungeladene Tropfen setzen ihre gerade Flugbahn zum Tintendrucklaufblock fort und werden zum Tintenmodul zurückgeführt.

Zeichenfonts werden aus einer Matrix aus senkrechten Strichen von Tintentropfen zusammengesetzt. Die Höhe der Ladung auf einem Tintentropfen bestimmt seine Lage im senkrechten Strich. Der Drucker sorgt für die horizontale Ausrichtung durch automatische zeitliche Steuerung der Striche mit der Bewegung der Druckfläche.

### 3.2. Siebdruckverfahren

Das andere Druckverfahren ist der klassische Siebdruck. Der Siebdruck leitet sich von der Schablonentechnik her, die zu den ältesten künstlerischen Verfahren zählt. Schon in prähistorischen Höhlenmalereien fand man neben Darstellungen von Jagdszenen schablonierte Hände, deren Umrisse mit Hilfe eines Blasrohrs und Pigmenten auf die Felswand aufgesprüht wurden. In den ersten Jahrhunderten unserer Zeitrechnung wurden im Mittelmeerraum aus Holz gefertigte Schrift- und Dekorationsschablonen eingesetzt. Im 15. und 16. Jahrhundert bildete sich der Beruf des Schablonenschneiders und -druckers heraus, der die in Holzschnitt gedruckten Heiligenbilder oder Spielkarten kolorierte. Schon im 17. Jahrhundert waren Papierschablonen bekannt, deren feine Motive durch Haare oder Seidenfäden stabilisiert worden waren. Später wurden diese Schablonen weiter verbessert, indem sie aus zwei Lagen geölten, zähen Maulbeerpapiers gefertigt wurden. Zwischen diese wurde ein Netz aus feinsten Fäden geklebt, das wiederum auf einem Rahmen aus Karton, später aus Holz, befestigt war. Durch diese dem heutigen Sieb sehr ähnliche Konstruktion wurde die Farbe mit einer Art Bürste gedrückt [18,19].

Im 19. Jahrhundert wurden auf den Weltausstellungen japanische Textilien gezeigt und sehr bewundert. Kurz darauf begann man in England und Frankreich erstmals mit Seidengewebe bespannte Holzrahmen mit einer Schablone aus imprägniertem Papier für den Stoffdruck zu verwenden. 1907 ließ sich der Engländer Samuel Simon das Verfahren patentieren [20].

Der Siebdruck stellt ein Durchdruckverfahren dar, bei dem die Farbe durch die Druckform gedruckt wird. Die Anfertigung der Druckform besteht darin, das Siebgewebe stellenweise undurchlässig zu machen, entweder durch manuelles Abdecken oder durch photochemische Techniken. Die einfachste Methode ist, an der Siebunterseite präparierte Papiere oder Schneidfilme zu befestigen, aus denen das Motiv scherenschnittartig herausgearbeitet wird. Eine andere manuelle Variante ist das Block-out-Verfahren [21,22], bei dem mit einer Füllflüssigkeit auf das Sieb gezeichnet wird, um alle bildfreien Stellen des Gewebes zu schließen. Im

künstlerisch-experimentellen Bereich gibt es noch vielfältige andere manuelle Abdecktechniken, die ein kreatives Arbeitsfeld bieten. Die heute üblichste und meist verbreitete Methode ist jedoch die photochemische Übertragung zuvor gefertigter, transparenter Positivfilme. Hierfür wird das Sieb mit einer lichtempfindlichen Emulsion bestrichen, getrocknet, mit UV-Licht bestrahlt und danach ausgewaschen. Während der Belichtung liegt der Positivfilm mit dem Druckmotiv zwischen dem Sieb und der Lichtquelle. Die nicht belichteten Stellen der Emulsion bleiben löslich und werden ausgewaschen, um das Gewebe hier farbdurchlässig zu erhalten. Die belichteten Partien dagegen härten aus und schließen so die Gewebeporen. Der Positivfilm kann wieder sowohl manuell mit zeichnerisch-malerischen Mitteln als auch mittels der Photographie hergestellt werden. Grundsätzlich geht es darum, das Motiv lichtundurchlässig auf eine durchsichtige Folie aufzubringen.

Für alle beschriebenen Verfahren gilt, dass pro Druckfarbe ein Sieb angefertigt wird und Tonwerte nur entweder durch zahlreiche Druckgänge verschiedener Farbabstufungen oder mit Hilfe einer Rasterstruktur wiedergegeben werden können. Als Druckfarben dienten ursprünglich Ölfarben, inzwischen kommen vorwiegend gesundheitsunschädliche und umweltfreundliche Hydrofarben zum Einsatz, bei welchen Wasser als Lösemittel verwendet wird.



## 4. Elektroleitfähige Druckmedien

Zur Verbesserung der Sicherheit gegen Fälschungen werden neue zuverlässige Sicherheitscodierungen für Plastikchipkarten benötigt. Bisherige Bankautomaten-Karten sind z.B. mit lediglich einem Magnetstreifen versehen, aus welchem Informationen leicht kopiert und zur Fälschung genutzt werden können. Ein zusätzliches Sicherheitsmerkmal wird mit dem CID-Code (Computer-Identifikationsschlüssel) der Chipkarte zugeführt, der unsichtbar in eine Plastikchipkarte integriert wird. Ein CID-Code besteht aus einem Strichcode, der durch Bedruckung mit einer elektroleitfähigen Tinte auf einer der inneren Plastiklagen der Chipkarte hergestellt wird.

Elektroleitfähige Tinten bestehen aus einem elektroleitfähigen löslichen oder partikulären Additiv (z.B. Metallpartikeln, Ruß, Graphit oder elektroleitfähigem Polymer), einem Bindemittel (Matrix) und Lösemittel. Abhängig von der Applikationstechnik (z.B. Siebdruck oder Inkjetdruck) und der Codedetektion (z.B. kapazitive Detektion) müssen die Tinten im flüssigen Zustand sowie die gedruckten Codes bestimmten Anforderungen an Viskosität, Teilchengröße und Stabilität der Additive sowie Leitfähigkeit genügen [23].

Innerhalb der hier vorliegenden Arbeit sollen die Tinten, als auch die zu ihrer Herstellung notwendigen Einzelkomponenten zunächst bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften charakterisiert werden. Diese Charakterisierung bezieht sich insbesondere auf die elektrischen Leitfähigkeiten, bzw. die ihnen zugeordneten Widerstände. Durch Korrelation der für die hergestellten Tinten und Einzelkomponenten erhaltenen Ergebnisse soll auf die Wirkungsweise der zugesetzten elektroleitfähigen Additive geschlossen und mittels der gewonnen Erkenntnisse die leitfähigen Tinten optimiert werden.

### 4.1. Elektroleitfähige Stoffe

Zur Herstellung von elektroleitfähigen Tinten für die kapazitive Codierung werden solche Stoffe verwendet wie elektroleitfähige Polymere, Ruß, Graphit, Metalle, Oxide und Salze. Beispiele von solchen Stoffen sind in Tabelle 1 gegeben [24].

Tabelle 1. Beispiele von verwendeten elektroleitfähigen Stoffen

Stoffgruppe	Stoff	Beispiel aus dem Markt	Teilchengröße / $\mu\text{m}$
Polymere	Polythiophen	PEDOT, Stark	0,2
organische Partikel	Ruß	Printex XE 2, Degussa	0,3
Metalle	Ag	Silber F56, Ami Doduco	4–6
Oxide	Glimmer/(Sn/Sb) $\text{O}_2$	Minatec 31 CM, Merck	15
Salze	$\text{LiClO}_4$	Lithiumperchlorat, Aldrich	-

Für eine hochaufgelöste kapazitive Detektion sind Bedruckungen vonnöten, die einen Oberflächenwiderstand im Bereich von 10 bis  $10^3$  Ohm besitzen. Um diese Werte zu erreichen, müssen elektroleitfähige Additive als wichtige Komponente der Tinte zum Einsatz kommen. Dabei muss auf die Löslichkeit bzw. Partikelgröße dieser Additive geachtet werden, um die erforderliche Leitfähigkeit einerseits, sowie die Applikationsanforderungen bei den unterschiedlichen Drucktechniken andererseits zu erfüllen.

## 4.2 Leitfähigkeit

Bestimmte Stoffe leiten elektrischen Strom beim Anlegen einer Spannung. Je nach Art des Ladungstransports unterscheidet man zwischen elektronischer und ionischer Stromleitung. Die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  [ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  bzw.  $\text{Scm}^{-1}$ ] stellt eine Eigenschaft dar, mit der verschiedene Stoffe klassifiziert werden können (Abb. 12) [25].

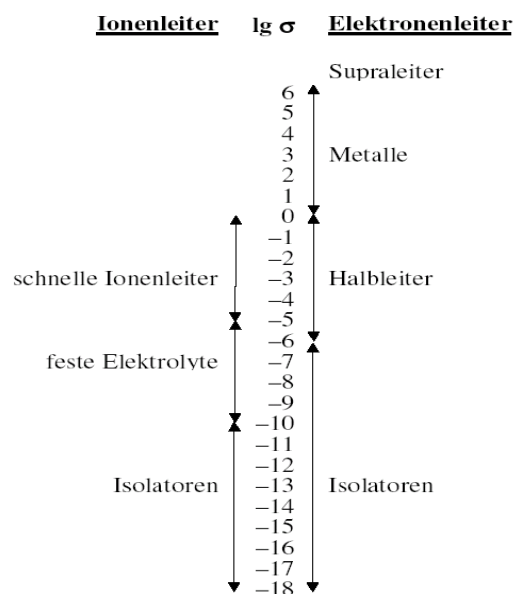


Abb. 12 Klassifizierung von Stoffen nach der elektrischen Leitfähigkeit

Ein anderes Kriterium zur Einordnung der elektroleitfähigen Stoffe ist das Vorzeichen der Steigung der Leitfähigkeits-Temperatur-Curve: Bei Metallen nimmt die elektrische Leitfähigkeit bei Temperaturerhöhung ab, bei Halb- und Ionenleitern nimmt sie dagegen mit der Temperatur zu.

**Das Elektron** ist ein negativ geladenes Elementarteilchen. Sein Symbol ist  $e^-$ . In den bisher möglichen Experimenten zeigen Elektronen keine innere Struktur. Die experimentelle

Obergrenze für die Größe des Elektrons liegt derzeit bei etwa  $10^{-19}$  m. In Atomen und in Ionen bilden Elektronen die Elektronenhülle [26].

**Das Ion** ist ein elektrisch geladenes Atom oder Molekül. Es enthält mindestens einen positiv geladenen Atomkern. Dessen oder deren Ladung entspricht der Zahl der enthaltenen Protonen. Daneben kann ein Ion Elektronen enthalten. Die nach außen wirksame Ladung des Ions entsteht durch die unterschiedlichen Anzahlen von Protonen und Elektronen. Ionen sind durch Elektronenmangel positiv oder durch Elektronenüberschuss negativ geladen.

Positiv geladene Ionen werden Kationen, negativ geladene Anionen genannt. In einem Lösungsmittel bilden sie eine Solvathülle aus [27].

**Der Halbleiter** ist ein Festkörper, den man hinsichtlich seiner elektrischen Leitfähigkeit sowohl als Leiter als auch Nichtleiter betrachten kann. Die Leitfähigkeit ist stark temperaturabhängig (siehe Abb. 13). In der Nähe des absoluten Temperaturnullpunktes sind Halbleiter Isolatoren. Bei Raumtemperatur sind sie je nach materialspezifischem Abstand von Leitungs- und Valenzband leitend oder nicht leitend. Die elektrische Leitfähigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu. Die Leitfähigkeit lässt sich durch das Einbringen von Fremdatomen (Dotieren – Einbau von fremden Atomen in das Kristallgitter eines Halbleiters) gezielt beeinflussen. Durch das Dotieren werden bewegliche Ladungsträger erzeugt [28].

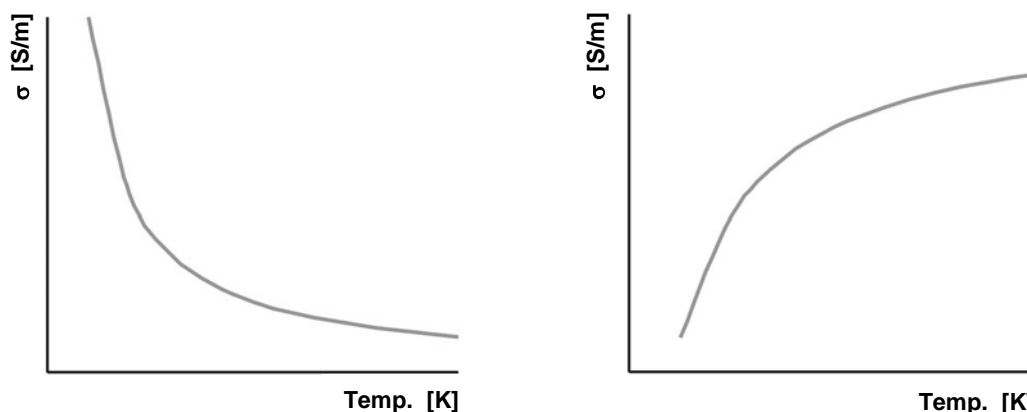


Abb. 13 Typische Leitfähigkeits-Temperatur-Kurven für Metalle mit negativem (links), sowie Halb- und Ionenleiter mit positivem Temperaturkoeffizienten (rechts)

### 4.2.1 Ionenleitfähigkeit

Die Ionenleitfähigkeit  $\sigma$  lässt sich als Funktion dreier physikalischer Parameter, der Ladung  $q$ , der Konzentration der Ladungsträger  $n$  und der Mobilität der Ladungsträger  $b$  wiedergeben [29]:

$$\sigma = qnb \quad (1)$$

Der Ladungstransport in Ionenleitern erfolgt durch bewegliche Anionen oder Kationen wie z.B.:  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Ag^+$ ,  $O^{2-}$ ,  $F^-$ . Eine Bewegung von Ionen in Feststoffen ist nur möglich, wenn freie Bewegungsbahnen zur Verfügung stehen; das geschieht im Allgemeinen über Leerstellen und Zwischengitterplätze. Die Ionenleitfähigkeit kann nur durch Defekte, Versetzungen, und Korngrenzen erheblich erhöht werden. Durch Erhöhung der Temperatur lässt sich die Anzahl der Defekte und somit die Bewegungsmöglichkeit der Ionen steigern.

Freie Elektronen besitzen einen Zusammenhang zwischen Wellenvektor  $k$  und Energie. Bedingt durch den Einfluss des periodischen Gitterpotentials können Elektronen in einem Festkörper nicht mehr als freie Teilchen angesehen werden. Die vollständige Dispersionsrelation der Kristallelektronen wird durch die Bandstruktur beschrieben (siehe Abb.14). Diese stellt die Energie über dem Wellenvektor  $k$  dar.

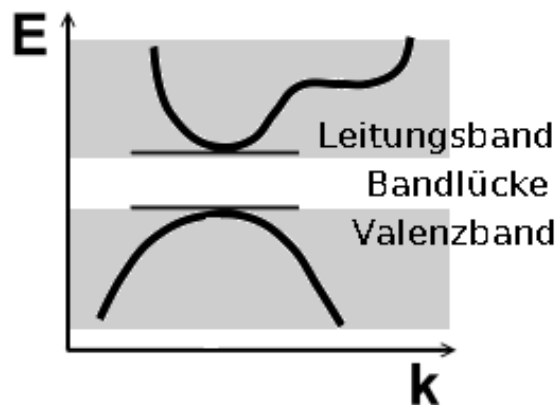


Abb. 14 Schematische Darstellung der Bandstruktur in einem Halbleiter

Eine andere Möglichkeit zur Steigerung der Anzahl der Fehlstellen im Kristall ist der aliovalente Austausch zur Erzeugung extrinsischer Fehlstellen. Kationfehlstellen lassen sich auf zwei Weisen generieren: Ersetzt man einen Teil der Kationen durch höher geladene, so müssen zum Erhalt der Elektroneutralität Plätze der niedervalenten Kationen frei bleiben (z.B.

$\text{Na}^+$  in  $\text{NaCl}$  mit  $\text{Mn}^{2+}$ ). Analoges gilt, wenn ein Teil der Anionen durch Anionen einer niedrigeren Wertigkeit ersetzt wird.

Eine weitere Voraussetzung für ionische Mobilität sind energetisch günstige Wege, auf denen sich ein Ion nach Zufuhr einer ausreichenden Aktivierungsenergie von seinem Platz auf eine Fehlstelle hin bewegen kann.

#### 4.2.2 Ionenbeweglichkeit im Festkörper

Am Temperaturnullpunkt bewegen sich die Ionen nicht, erst mit steigender Temperatur beobachtet man die Selbstdiffusion von Ionen, wobei nur die hoch energetischen Ionen die Barriereenergie überwinden ( $E > 0$ ) und an einen anderen Ort gelangen können (siehe Abb. 15).

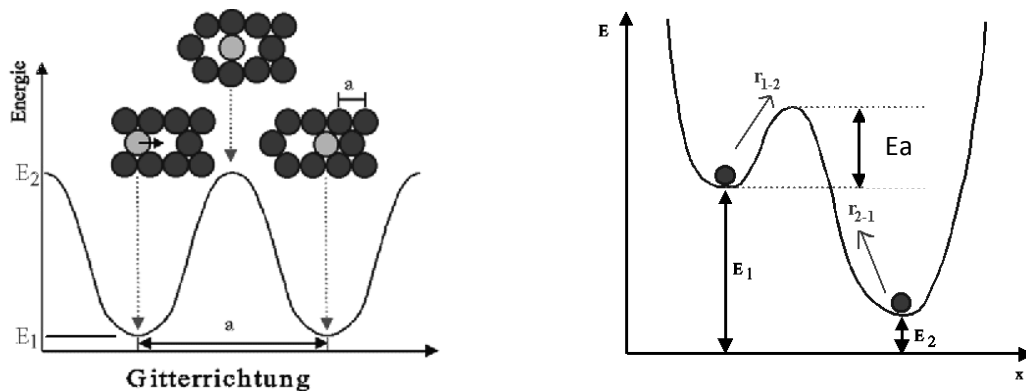


Abb.15 Schematische Illustration des Ionentransports  $r$  in eine Leerstelle des Kristallgitters mit einem Atomabstand  $a$  und zugeordnetes Energiediagramm mit den Energiezuständen 1 und 2, welche durch Überwindung der Aktivierungsenergie  $E_a$  vom Ion eingenommen werden können.

Die Beziehung zwischen Ionenleitfähigkeit ( $\sigma$ ) und dem Selbstdiffusionskoeffizienten ( $D$ ) beschreibt die Nernst-Einstein-Gleichung [30]:

$$\sigma = \frac{nq^2D}{kT} \quad (2)$$

$n$  - Anzahl der Ionen pro Volumeneinheit [ $\text{m}^3$ ]

$q$  - Ionenladung

$k$  – Boltzmannkonstante

Die Stromdichte ( $i$ ) lässt sich durch das Produkt vom Abstand zwischen Ionen ( $d$ ), Ionenkonzentration ( $n$ ), Ionenladung ( $q$ ) sowie Differenz des hohen und tiefen Feldes des Ionensprungs in der Frequenz formulieren:

$$i = f_0 d n q \left[ \exp\left(\frac{-E_a + \frac{1}{2} q V}{kT}\right) - \exp\left(\frac{-E_a - \frac{1}{2} q V}{kT}\right) \right] \quad (3)$$

$i$  – Stromdichte

$d$  - Ionenabstand

$n$  – Ionenkonzentration

$q$  – Ionenladung

$k$  – Boltzmannkonstante

$T$  - Temperatur

$V$  – Potentialdifferenz

$E_a$  – Aktivierungsenergie

Nach dem ohmschen Gesetz kann der Term  $qV/kT$  bei kleinen Werten vernachlässigt werden,  $V$  lässt sich durch das Produkt des elektrischen Feldes und des Abstands zwischen Ionen ersetzen und man erhält für die Ionenleitfähigkeit:

$$\sigma = f_0 d^2 n q^2 / kT \exp(-E_a / kT) \quad (4)$$

Daraus ergibt sich das Arrhenius-Gesetz für die Temperaturabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit im Festkörper:

$$\sigma T = A \exp(-E_a / kT) \quad (5)$$

$A = f_0 d^2 n q^2 / k$  - präexponentieller Faktor

### 4.2.3 Polymere Ionenleiter

Polymere Ionenleiter lassen sich, wie in Abb. 16 angegeben, klassifizieren [31].

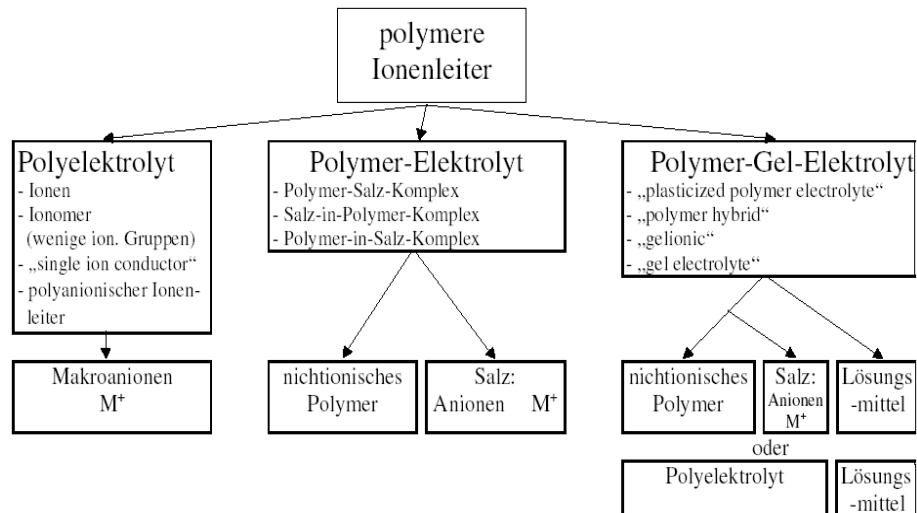


Abb. 16 Einteilung der polymeren Ionenleiter in die unterschiedlichen Klassen der Polyelektrolyte, Polymer-Elektrolyte und Polymer-Gel-Elektrolyte [31]

Die in Abb. 16 aufgeführten Polymergruppen können folgendermaßen charakterisiert werden:

- Polyelektrolyt: Makromolekül mit geladenen funktionellen Gruppen, z.B. Tatraoxoborat
  - Ionen: eigentlich ionisches Polymer mit definierter Anordnung von quartären Ammonium-Gruppen innerhalb der Hauptkette, wird aber auch als Synonym für Polyelektrolyt verwendet
  - Ionomer: Polymer mit einer wenig polaren Hauptkette und einem relativ kleinen Gehalt an ionischen Gruppen
- Polymer-Elektrolyt: eine Lösung eines Salzes (z.B. LiF) in einem Polymer (z.B.: PEO); je nachdem welche Komponente überwiegt, unterscheidet man zwischen Salz-in-Polymer- und Polymer-in-Salz-Komplexen
- Polymer-Gel-Elektrolyt: ein Polymer, das in seinen Poren eine Lösung aus einem organischen Lösungsmittel beherbergt

Polyelektrolyte sind Makromoleküle aus Monomeren mit ionisierbaren Gruppen. In polaren Lösemitteln liegt daher eine erhebliche Anzahl an geladenen funktionellen Gruppen und Gegenionen vor. In Polymer-Elektrolyten sind die Anionen an das Polymer nicht gebunden und können sich ebenso wie die Kationen im elektrischen Feld bewegen. Dies kann zu unerwünschten Polarisationsphänomenen führen. An der positiven Elektrode baut sich dann eine Anionenschicht auf, welche die Kationen am Verlassen der Elektrode hindert. Wenn zwei Anionen ein Kation komplexieren, wird ein so genanntes Tripelion mit einer einfach negativen Ladung gebildet. Dies führt dazu, dass einige der Kationen in die entgegengesetzte Richtung transportiert werden, d.h. die Anzahl der für den Ladungstransport zur Verfügung stehenden Ladungsträger nimmt ab. Diese Nachteile weisen Polyelektrolyte nicht auf, da hier die anionischen Plätze chemisch an das Polymergerüst gebunden sind (siehe Abb. 17).

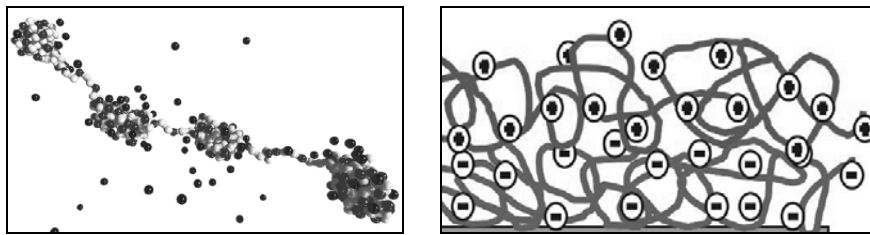


Abb. 17 Schematische Darstellung eines Polyelektrolyten (links) mit Kationenwolke und eines Polymer-Elektrolyten mit komplexierten Salzionen (rechts) in Lösung

Polymer-Gel-Elektrolyte weisen gegenüber den trockenen/festen Polymerelektrolyten oder Polyelektrolyten höhere Leitfähigkeiten auf und werden bereits in käuflichen Produkten eingesetzt (PLiON-Batterien, Fa. Bellcore) [32]. Sie haben aber den Nachteil, dass sie gegen Austrocknung geschützt werden müssen.

Polymer-Gel-Elektrolyte bestehen aus einer festen und einer flüssigen Phase, die sich gegenseitig durchdringen. Bei der festen Phase handelt es sich um ein Polymernetzwerk, in dem ionisierbare Gruppen wie z.B. Carboxylgruppen gebunden sind, die flüssige Phase stellt in der Regel eine wässrige Lösung eines oder mehrerer Salze dar. Je nach Art der gebundenen funktionellen Gruppen spricht man von einem kationischen oder anionischen Gel. Die herausragende Eigenschaft der Elektrolyt-Polymer-Gele besteht darin, dass der Anteil der flüssigen Phase relativ stark variieren und durch elektrische Stimulation und pH-Änderung beeinflusst werden kann.



#### 4.2.3.1. Modelle für die Ionenleitung in polymeren Ionenleitern

Bei glasartigen und kristallinen Ionenleitern lässt sich die Temperaturabhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit durch die Arrhenius-Gleichung ausdrücken [34].

Trägt man  $\log(\sigma \cdot T)$  gegen  $1/T$  auf so erhält für Bereich außerhalb von Phasenumwandlungen einen linearen Kurvenverlauf. Im Falle polymerer Ionenleiter beobachtet man hingegen meist einen gekrümmten Kurvenverlauf. Zur einfachen Beschreibung dieser Kurvenverläufe haben sich die Vogel-Tammann-Fulcher-(VTF)- [35,36] und die Williams-Landel-Ferry- Gleichung (WLF-Gleichung) [37] bewährt. Beide Gleichungen werden empirisch ermittelt, um Diffusion in viskosen Medien zu beschreiben.

Vogel-Tammann-Fulcher-Gleichung:

$$\sigma = (A_{VTF}/\sqrt{T}) e^{-B/T-T_0} \quad (6)$$

$A_{VTF}$  – präexponentieller Faktor

$B$  - Pseudoaktivierungsenergie

$T_0$ - ideale Glasübergangstemperatur

Die VTF-Gleichung lässt sich aus einer Gleichung ableiten, welche die Temperaturabhängigkeit der Viskosität beschreibt. Der präexponentielle Faktor ist ein Maß für die Anzahl verfügbarer Ladungsträger. Die so genannte Pseudoaktivierungsenergie wird durch die Ion-Polymer- und Ion-Ion-Wechselwirkungen festgelegt und bezieht sich nicht auf einen konkreten Sprungprozess. Für die ideale Glasübergangstemperatur  $T_0$  gilt  $T_0 = T_G - 50^\circ\text{C}$ . Mit  $T_G$  ist die experimentelle Glasübergangstemperatur gemeint,  $T_0$  gilt für das thermodynamische Gleichgewicht.

Eine weitere Gleichung zur Beschreibung der Änderung der ionischen Leitfähigkeit mit der Temperatur lässt sich aus dem concept of mismatch and relaxation (CMR) [38] ableiten:

$$\sigma = \sigma_{hf}(T) e^{-\sigma/\sigma_{hf}(T)} \quad (7)$$

$\sigma_{hf}(T) = A/T e^{E_a/RT}$  - Grenzwert der Leitfähigkeit bei  $\infty$  hoher Frequenz

$\sigma^*$  - Konstante

$T$  - Temperatur

$A$  - Konstante

$E_a$  – Aktivierungsenergie

$R$  - allgemeine Gaskonstante

Bei weiteren Gleichungen, die von mikroskopischen Betrachtungen ausgehen, wurden unter anderem das Freie-Volumen-Modell und das dynamic-bond-percolation-Model [38, 39] verwendet.

Das Freie-Volumen-Modell geht von der Annahme aus, dass die Diffusion nur dann möglich ist, wenn es Plätze mit freiem Volumen für das diffundierende Ion gibt. Die Verfügbarkeit über ein freies Volumen wird durch die Größe  $T-T_0$  ausgedrückt. Die empirisch ermittelte VTF- Gleichung leitet sich aus dem Freie-Volumen-Modell ab [38].

Beim dynamic-bond-percolation-Modell wird ein polymerer Ionenleiter betrachtet, der aus einem Polymergerüst, Anionen und Kationen besteht. Die Bewegung der Anionen wird als Springen zwischen freien Plätzen beschrieben und kann bei Polyelektrolyten vernachlässigt werden. Zur Beschreibung der Bewegung der Kationen wird angenommen, dass das Polymer ein regelmäßiges Gitter darstellt, wobei sich die Kationen zwischen benachbarten Gitterplätzen bewegen. Im Unterschied zu Anionen wird angenommen, dass diese Bewegung stark an die Bewegung (Relaxation) der Polymersegmente gekoppelt ist. Der Transportprozess wird durch zwei Zeiträume charakterisiert, einer für die Dauer eines Sprungprozess und ein zweiter für die Dauer der Reorganisation des Polymergerüsts [40, 41].

#### **4.2. Protonenleitfähigkeit**

Die Protonenleitfähigkeit kann als Sonderfall der Ionenleitfähigkeit angesehen werden. Aufgrund der kleinen Protonengröße ähnelt die Protonenleitfähigkeit mehr der Elektronenleitfähigkeit. Zur Beschreibung des Protonentransports verwendet man zwei Modelle [40]:

- 1) Grotthuß-Mechanismus (Perkolationsmechanismus)
- 2) Vehicle-Mechanismus

Ein Beispiel vom Grotthuß-Mechanismus stellt der Protonentransport in Wasser dar (Abb. 18). In diesem Fall kommt der Protonentransport durch Umlagerungen von Bindungen in einer langen Kette von über Wasserstoff-Brückenbindung assoziierten Wassermolekülen zustande [42]. Hierbei dient Wasser als Protonenträger.

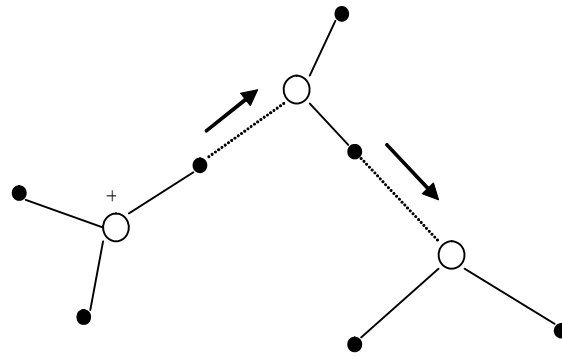


Abb.18 Protonentransport in Wasser nach dem Grotthuß-Mechanismus durch Umlagerungen von Bindungen in einer langen Kette von über Wasserstoff-Brückenbindung assoziierten Wassermolekülen

Beim Vehicle-Mechanismus sind statt der Perkolation des einzelnen Protons mobile Spezies die Protonencarrier, die für den Transport des Protons durch das Material verantwortlich sind. Die Protonen lagern sich an ein solches Carriermolekül an, und werden durch die Wanderung der Carriermoleküle transportiert.

### 4.3. Perkolationstheorie

Zur Beschreibung des physikalischen Verhaltens heterogener Materialien existiert eine Vielzahl von Konzepten und Modellen mit sehr unterschiedlicher Gültigkeit der abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten. Modelle, die das Verhalten auf der Basis von mathematisch-physikalischen Annahmen beschreiben, werden durch die Effective-Medium-Theorie umfasst [43]. Die Perkolationstheorie erlaubt es, die Voraussagen über die Leitfähigkeit heterogener Materialien, insbesondere in der Umgebung der Perkolationsschwelle zu machen, während es die Effective-Medium-Theorie vermag, die Leitfähigkeit in einem weiten Konzentrationsbereich des elektroleitfähigen Füllstoffs vorherzusagen. Andere Modelle, wie z.B. von Wessling und Sumita [44], beinhalten zusätzliche empirische Annahmen und sind auf die Beschreibung von dazu passenden Materialsystemen zugeschnitten. Eine weitere Klasse von Modellen stützt sich auf strukturorientierten Beschreibungsweisen, die eine Vorhersage über die Leitfähigkeit auf der Basis der Mikrostrukturanalyse vornehmen. Diese Modelle sind insbesondere zur Optimierung von Herstellungsprozessen geeignet, setzen jedoch hohe Aufwendungen in die experimentelle Charakterisierung voraus. Ein Überblick über verschiedene Modellvorstellungen für die elektrische Leitfähigkeit in heterogenen Materialien findet sich in [45].

Die statische Perkolationstheorie wurde ursprünglich von Kirkpatrick und Zallen zur Beschreibung des Isolator-Leiter-Übergangs sowie einer Vielzahl anderer physikalischer Eigenschaften von mehrphasigen Systemen verwendet. Hierbei wird die statistische Besetzung von Gitterplätzen (*site percolation*) bzw. von Verbindungslinien zwischen den Gitterpunkten (*bond percolation*) betrachtet (siehe Abb. 19). Im Falle der *site percolation* entsprechen den besetzten Gitterplätzen in die Matrix eingebrachte Füllpartikel, wobei belegte benachbarte Gitterplätze als verbunden betrachtet werden können und einen Cluster bilden.

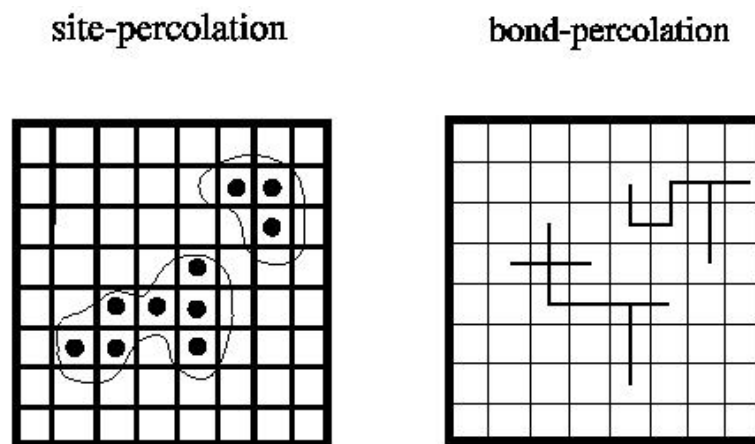


Abb.19 Schematische Darstellung der site (statistische Besetzung der Gitterplätze) und bond (Besetzung von linienartig verbundenen Gitterpunkten) –Percolation [47]

Mit steigender Besetzungswahrscheinlichkeit ergibt sich eine zunehmende mittlere Clustergröße, bis beim Erreichen der Perkolationschwelle ein die gesamte Probe durchziehendes Netzwerk vorliegt. Die Annahme einer Gitterstruktur ermöglicht die numerische Bestimmung der Perkolationschwelle. Diese zeigt sich jedoch nur wenig von der gewählten Struktur abhängig, so dass eine Perkolationschwelle  $\Phi_c$  von  $16 \pm 2\%$  für alle dreidimensionalen Netzwerke einschließlich amorpher Strukturen erhalten wird [46]. Hierbei bezeichnet  $\Phi_c$  den Volumenanteil des Füllstoffes bei Besetzung der Gitterplätze mit sphärischen Teilchen. Die Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma$  in Abhängigkeit des Volumentanteils  $\Phi$  oberhalb der Perkolationschwelle ist gegeben durch:

$$\sigma_c = [(\Phi - \Phi_c)/(1 - \Phi_c)]^t \quad (8)$$

Der Exponent der Potenzfunktion  $t$  ist dabei nur von der Dimensionalität des zugrundeliegenden Netzwerkes abhängig, wobei im dreidimensionalen Fall ein Wert von  $t = 2$  ermittelt wurde [47]. Die Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon_r$  in der Umgebung der Perkolationschwelle ist durch die Formel (9) beschrieben:

$$\varepsilon_r \propto |\Phi - \Phi_c|^{-s} \quad (9)$$

wobei der Exponent  $s = 0,7$ . Die Modellrechnungen zeigen eine starke Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der mittleren Clustergröße. Dies erklärt die Zunahme der Dielektrizitätskonstante mit wachsendem Füllstoffanteil bereits unterhalb der Perkolationschwelle (Abb. 20).

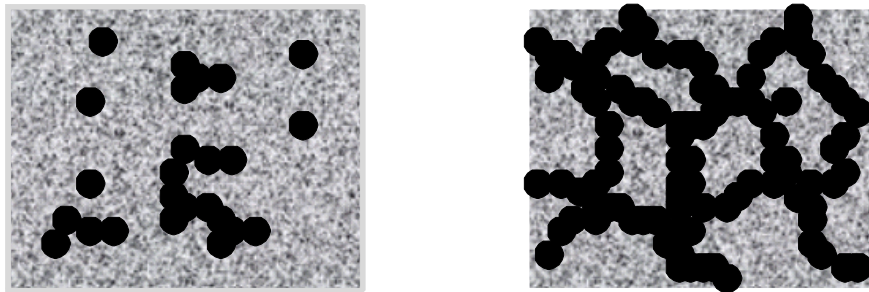


Abb. 20 Simulation einer Perkolation von isotropen Teilchen: Anfangs kleinere assoziierte Bereiche unterhalb der Perkolationschwelle wachsen mit zunehmenden Füllgrad (schwarzer Bereich) in der Matrix (grauer Bereich) bis geschlossene Leitungspfade entstehen und die Perkolationschwelle erreicht wird (rechtes Bild).

Die Zugabe von elektroleitfähigen Teilchen zu nicht leitfähigen Polymerwerkstoffen kann die elektrische Leitfähigkeit dieser Stoffe weitgehend verändern. Dabei ist der Verlauf des elektrischen Widerstands des Polymerwerkstoffes in Abhängigkeit der Teilchenkonzentration nicht linear (siehe Abb. 21). Bei niedrigen Teilchenkonzentrationen sind diese voneinander isoliert und die elektrischen Eigenschaften werden von der Matrix bestimmt. Mit zunehmendem Füllgrad entstehen leitfähige Teilchencluster von wachsender Größe. Bei Erreichung der kritischen Konzentration  $\Phi_c$ , der Perkolationschwelle, durchziehen diese die gesamte Probe. Der qualitative Wandel der Mikrostruktur des Materials an dieser Stelle führt zu einer gleichzeitigen sprunghaften Änderung der physikalischen Stoffeigenschaften und wird typischerweise durch die Verringerung des elektrischen Widerstands um mehrere Größenordnungen begleitet [48].

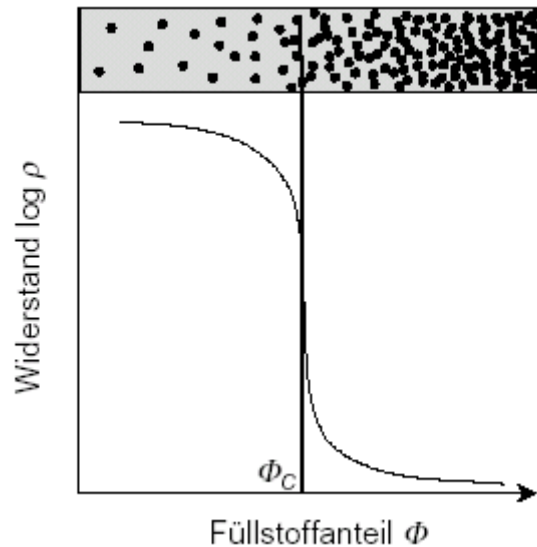


Abb. 21 Schematischer Verlauf des elektrischen Widerstands in Polymerwerkstoffen mit zunehmendem Anteil leitfähiger Füllpartikel, Definition nach Gilg [46]

Für eine statistische Anordnung kugelförmiger Teilchen in einem dreidimensionalen Raum ergibt sich theoretisch und experimentell eine Perkolationschwelle von etwa 16% [48]. Weit oberhalb dieser Konzentration ändert sich der Widerstand nur geringfügig, wobei die elektrischen Eigenschaften im Wesentlichen von den Füllstoffteilchen bestimmt werden.

Die Lage der Perkolationschwelle wird stark von der Form und der Verteilung der Füllstoffe in der polymeren Matrix bestimmt. Man unterscheidet zwischen anisotropischen und isotropischen Füllstoffpartikeln. Zu den isotropischen Teilchen gehören sphärische Partikel, wobei anisotropische Partikel beispielsweise durch Nadeln, Fasern und Plättchen repräsentiert werden. Für isotrope (Kugel) und anisotrope Partikel (Stäbchen) gilt allgemein:

$$\Phi_{\text{Kugel}} \propto 1/d^3 \quad (10)$$

$$\Phi_{\text{Std}} < \Phi_{\text{Kugel}}; \quad (11)$$

Aus Beziehung (10) und (11) folgt: Je größer  $l/d$  desto kleiner wird die Perkolationschwelle  $\Phi_{\text{Std}}$ . In Abb. 22 sind schematisch die möglichen Anordnungen (vor und nach der Perkolationschwelle) gezeigt.

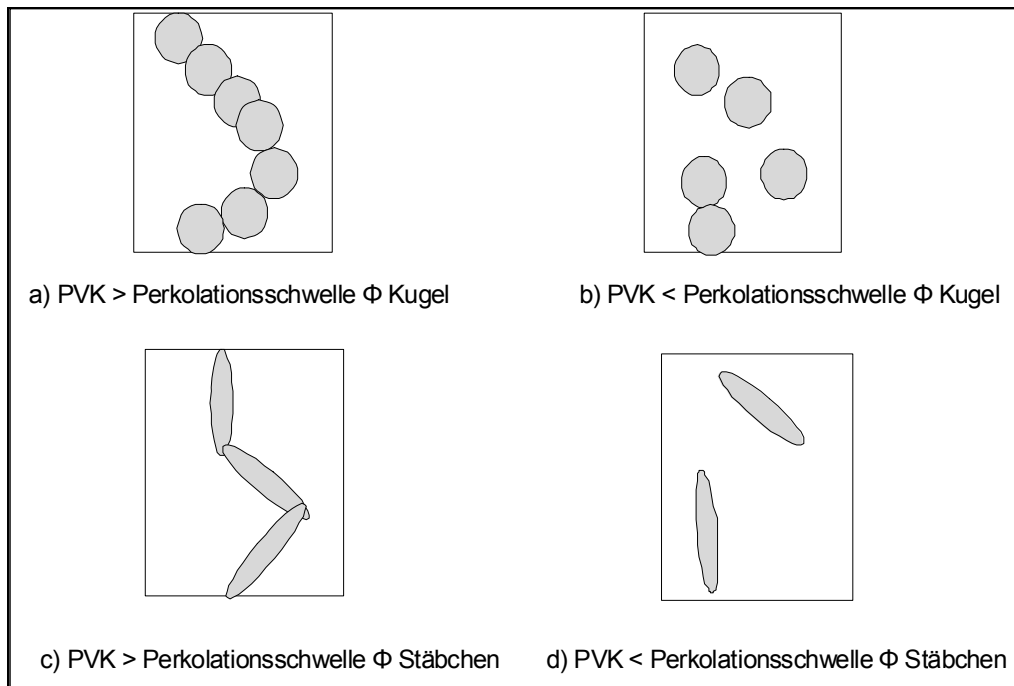


Abb. 22 Schematische Darstellung der Anordnung von Partikeln in Abhängigkeit von der Form, vor sowie nach der Perkolationschwelle

Mischt man hingegen isotrope mit anisotropen Partikeln so entstehen Aggregate, welche eine höhere Dichte in einem leitfähigen Netzwerk von Partikeln bewirken können. Abb.23 zeigt dies schematisch für eine Mischung von sphärischen und stäbchenförmigen Partikeln.

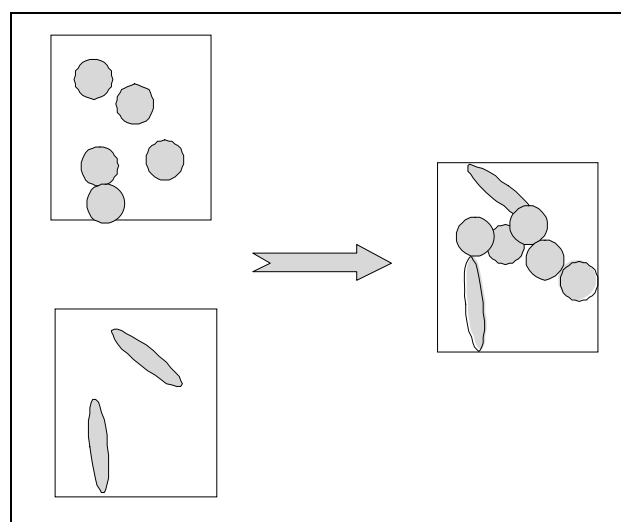


Abb. 23. Schematische Darstellung der Perkolation einer Mischung von isotropischen mit anisotropischen Teilchen

A. Celzard und E. Mcrae bestimmten bei ihren Untersuchungen die Perkolationschwelle für anisotrope Graphitplättchen und Carbonfasern unterschiedlicher Länge und Dicke [49]. Die Untersuchung der Plättchen wurde unter Berücksichtigung des Aspektverhältnisses (Durchmesser/Dicke) und der Orientierung in einer Matrix durchgeführt. Hierbei wurden für die dünneren Plättchen mit einer Dicke von 0,05 mm und einem Aspektverhältnis 200 im Vergleich zu den dickeren Plättchen (Dicke 0,1 mm; Aspektverhältnis 100) eine wesentlich erniedrigte Perkolationschwelle in einem Polyurethan-Matrixpolymer gefunden.

Für ca. 1 bis 3 mm lange Carbonfasern hingegen wurden für die dünneren oder längeren Fasern niedrigere Perkolationschwelle bestimmt. Hierbei stimmten die durch Simulation ermittelten Werte relativ gut mit den experimentellen Ergebnissen überein. Für die gefundenen Abweichungen zwischen gemessenen und errechneten Werten wurden die abweichende Partikelorientierungen infolge von unterschiedlichen Wechselwirkungen der Zusätze mit der Polymermatrix verantwortlich gemacht.

Vergleicht man in Abb.24 analoge Verteilungen von Stäbchen und Ellipsen (Poissonverteilung) so wird für die Stäbchen eine erhöhte Anzahl von Schnittpunkte, für die Ellipsen jedoch eine größere Fläche des für den perkolierten Bereich gefunden [50].

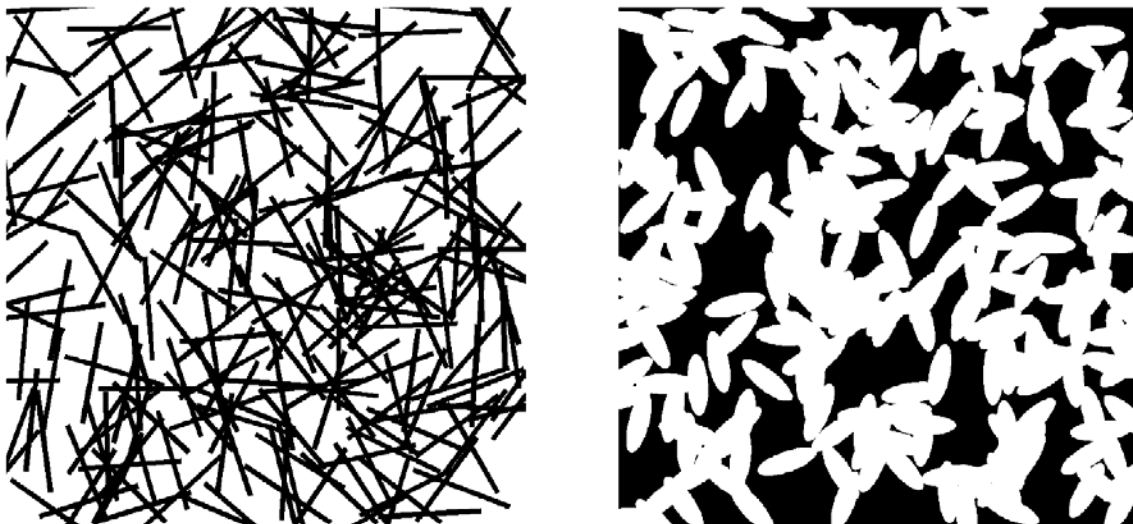


Abb. 24. Poissonverteilte und zufällig orientierte dünne Stäbe (links) und Ellipsen (rechts).

Eine mögliche Klassifizierung der Verbundwerkstoffe nach ihrer Morphologie unter Berücksichtigung des Ausrichtungsgrades der Füllstoffe ist in Abb. 24 dargestellt. Die entsprechend der morphologischen Anisotropie resultierenden richtungsabhängigen



Eigenschaften lassen sich bei Verwendung leitfähiger Materialien auch im elektrischen Werkstoffverhalten wiederfinden. So zeigen Flandin et al. [51] in einer numerischen Rechnung die Zunahme der Leitfähigkeit in Richtung der Faserorientierung in einem Kurzfaserverbund mit steigendem Ausrichtungsgrad.

Die Form der Teilchen wird bei faserartigen Füllstoffen durch das Längen-zu-Dicken-Verhältnis bestimmt. Beispielhaft zeigen Carmona et al. die Verringerung der Perkolationschwelle in Kohlenstoff-Kurzfaserverbunden von 1,5 auf 0,25% bei Erhöhung des Aspektverhältnisses von 115 auf 285 (Faserdurchmesser 10  $\mu\text{m}$ ) [52].

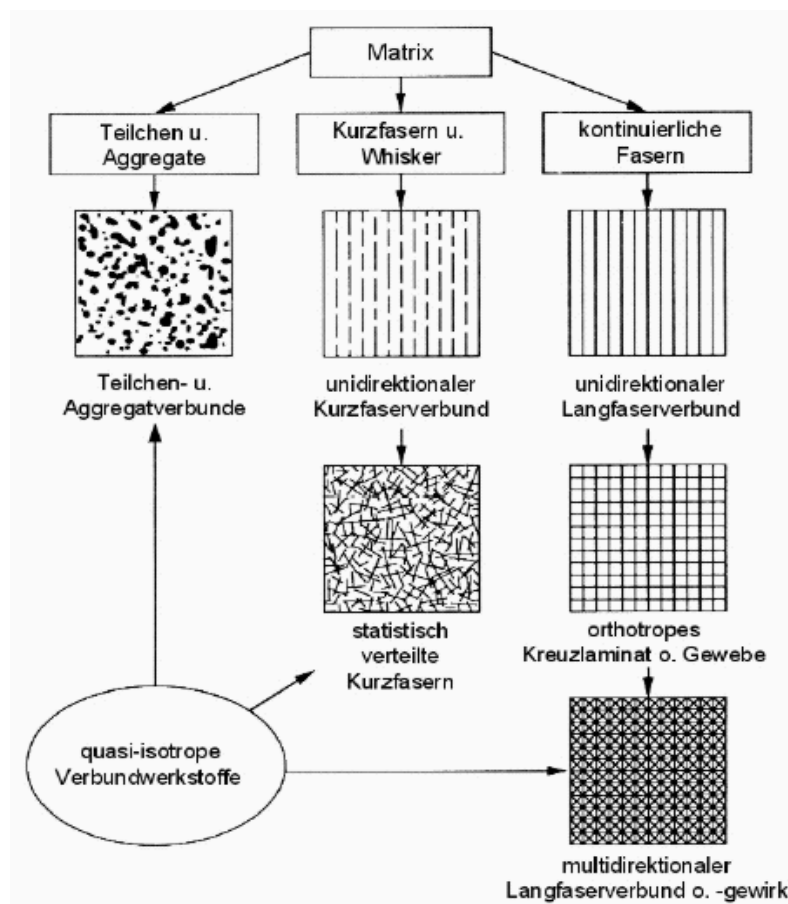


Abb. 25 Einteilung der Verbundwerkstoffe nach der Form und Verteilung der Füllmaterialien in der Matrix [53]

Die Aggregate teilchenartiger Füllstoffe werden durch ihre Struktur charakterisiert. Diese ist ein Maß für die Raumaufüllung eines Verbundmaterials mit Aggregaten bei einem bestimmten Gewichtsanteil und einer gegebenen Verteilung in der polymeren Matrix.

Eine Vielzahl experimenteller Arbeiten zeigt die Verringerung der Perkolationschwelle mit sinkender Teilchengröße. Typische leitfähige Partikel sind u.a. Leitruße (Aggregatdurch-

messer  $\leq 500$  nm), Carbon-Nanofasern (Durchmesser 200 nm) und Carbon-Nanotubes (2 bis 20 nm). Für derartige Teilchenabmessungen sind die Wechselwirkungskräfte zwischen den Partikeln sowie mit dem Matrixpolymer und Diffusionsprozesse wichtig für die Bildung des leitfähigen Füllstoffnetzwerkes. Die Berücksichtigung dieser Effekte liefert die Erklärung für die experimentell beobachteten Perkolationschwellen.

## 5. Methoden zur Bestimmung der Elektroleitfähigkeit

Die Gesamtelektroleitfähigkeit eines Festkörpers setzt sich aus den ionischen und elektronischen Anteilen zusammen. Messtechnisches Ziel ist daher die Separation dieser Anteile.

Den Gleichspannungsmessungen kann der ohmsche Widerstand entnommen werden. Durch Differenzierung des Ohmschen Widerstandes in Durchleit- und Oberflächenwiderstand können spezifische Informationen in Bezug auf das elektrisch leitfähige Netzwerk erhalten werden, welches sich beispielsweise in elektrisch leitfähigen Polymermatrizen unter Zugabe entsprechender leitfähiger Partikel ausbildet.

Die Wechsellspannungsmessungen bieten die Möglichkeit die kapazitiven, als auch ohmschen Anteile der Widerstände von Messproben zu definieren [54]. Infolge der unterschiedlichen Beweglichkeiten von ionischen und elektronischen Ladungsträgern, lassen sich ferner durch eine Variation der Frequenz des elektrischen Wechselfeldes Rückschlüsse auf die vorherrschende Art des Ladungstransports ziehen. Da die Detektionseinheit zum Einlesen von Codierungen bei einer Frequenz von 1 MHz arbeitet, nehmen die Messungen unter Anwendung der Wechsellspannungsimpedanztechnik innerhalb dieser Arbeit eine besondere Stellung ein.

### 5.1 Gleichspannungstechnik

Bei der Leitung des elektrischen Stroms durch die Materie unterscheidet man zwischen zwei charakteristischen Grenzfällen der metallischen oder Elektronenleitung und der elektrolytischen oder Ionenleitung. Die Elektronenleitung ist für feste und flüssige Metalle, Legierungen und intermetallische Verbindungen charakteristisch und in der Regel wesentlich größer im Vergleich mit der Ionenleitung. Außer in der Größenordnung unterscheiden sich metallische und elektrolytische Leiter auch in der Temperaturabhängigkeit der Elektroleitfähigkeit. Bei metallischen Leitern nimmt die Leitfähigkeit mit abnehmender Temperatur zu und kann in der Nähe des absoluten Nullpunktes einen unendlich großen Wert annehmen. Bei elektrolytischen Leitern nimmt die Leitfähigkeit in der Regel mit steigender Temperatur zu [55].

Nach dem grundlegenden Gesetz von Ohm ist die Spannung  $U$  an den Enden eines Leiters der Stromstärke  $I$  im Leiter proportional, d.h. das Verhältnis  $U/I$  besitzt für einen gegebenen

Leiter einen konstanten Wert  $R$ , den man als Widerstand des Leiters bezeichnet. Das ohmsche Gesetz erscheint daher in der Form [54]:

$$U = I \cdot R \quad (12)$$

$U$  - Spannung [V]

$I$  - Stromstärke [A]

$R$  - Widerstand [ $\Omega$ ]

Die Einheit des Widerstandes ist nach dieser Gleichung durch die Wahl der Einheiten von Spannung und Stromstärke festgelegt.  $R$  ist für einen homogenen Leiter der Länge  $l$  [m] direkt und dem Querschnitt  $s$  [m<sup>2</sup>] umgekehrt proportional.

$$R = \sigma \frac{l}{s} \quad (13)$$

$\sigma$  - Spezifischer Widerstand [ $\Omega\text{m}$ ]

Der Proportionalitätsfaktor  $\sigma$  ist definiert als der spezifische Widerstand des betreffenden Leiters und gibt den Widerstand eines Leiters von 1 cm Länge und 1 cm<sup>2</sup> Querschnitt.

Unter Einsatz der normierten Gleichspannungstechnik [56] können die nachstehend aufgeführten Größen ermittelt werden:

- a) Durchgangswiderstand als elektrischer Widerstand des Werkstoffinneren; der spezifische Durchgangswiderstand kann aus dem Durchgangswiderstand nach der Gleichung (14) berechnet werden:

$$\sigma = R \frac{s}{d} \quad (14)$$

- b) Flächendurchgangswiderstand als Produkt aus dem Durchgangswiderstand und dem Nennwert  $A$  der Elektrodenfläche
- c) Widerstand zwischen Stöpseln als Isolationswiderstand zwischen zwei im Abstand von 25 mm in den Werkstoff eingesetzten Metallstiften
- d) Oberflächenwiderstand als elektrischer Widerstand zwischen zwei im festgelegten Abstand auf die Oberfläche aufbrachten Elektroden bestimmter Abmessungen

e) Spezifischer Oberflächenwiderstand als auf ein Quadrat bezogener Oberflächenwiderstand:

$$\sigma = R \cdot A \quad (15)$$

wobei  $A = p/q$ ,  $p$  - effektiver Umfang,  $q$  - Abstand zwischen Elektroden.

In Abb. 26 sind der Durchgangswiderstand und der Oberflächenwiderstand vergleichend dargestellt.

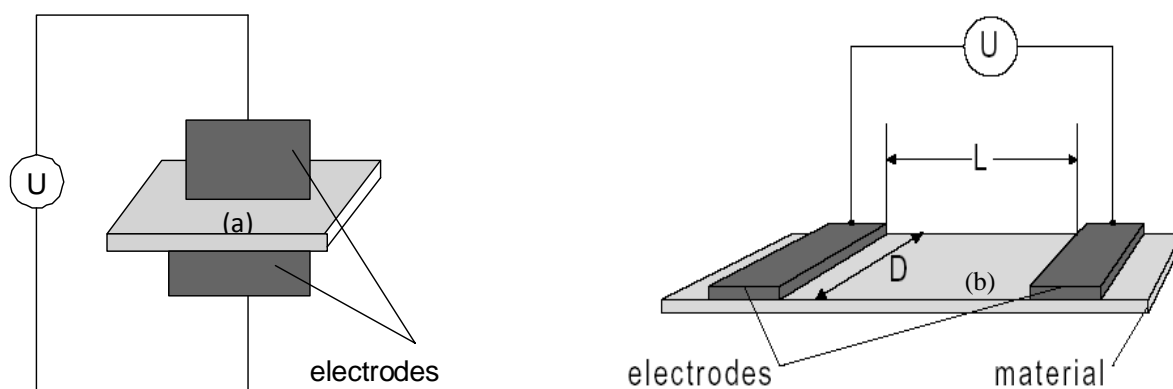


Abb. 26 Schematische Darstellung der Messung des Durchgangswiderstands (a), Oberflächenwiderstands (b)

Zur Bestimmung des elektronischen Anteils der Gesamtleitfähigkeit wird eine Elektrodenanordnung nach Hebb und Wagner [57] verwendet (siehe Abb. 27). Um ionische Anteile auszuschließen, werden sogenannte ionenblockierende Platinelektroden verwendet. Da diese Elektrodenanordnung einer Elektrolysezelle entspricht, muss die angelegte Messspannung stets kleiner als die Zersetzungsspannung der untersuchten Substanz sein.

Wird eine geeignete Gleichspannung angelegt, wandern die mobilen Ionen zunächst zur entgegengesetzt geladenen Elektrode. Da keine Entladung eintritt, baut sich eine geladene Doppelschicht vor der Elektrode auf, die durch Coulomb-Abstoßung ein Nachwandern weiterer Ionen unterbindet. Der entstandene Potentialgradient in Richtung Elektrode ist betragsgleich und entgegengesetzt zum Gradienten des elektrochemischen Potentials. Ein Ladungstransport durch Ionen findet nicht mehr statt. Wird jetzt die Spannungs-Strom-Charakteristik der Probe aufgenommen, erfasst man ausschließlich den auf Ladungstransport durch Elektronen beruhenden Strom.

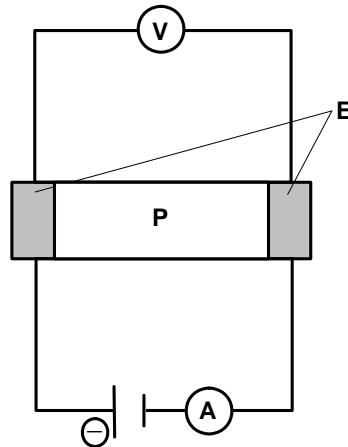


Abb. 27 Hebb-Wagner-Messanordnung zur Bestimmung der elektronischen Leitfähigkeit einer Probe (P) unter Verwendung eines Voltmeters (V), Amperemeters (A) und einer inerten Elektrode (E).

## 5.2 Impedanzspektroskopie

Die ionische Leitfähigkeit lässt sich durch Subtraktion der elektronischen Leitfähigkeit von der Gesamtleitfähigkeit errechnen. Diese kann durch Widerstandsmessungen unter Einsatz der Wechselspannungstechnik erfasst werden. Eine Wechselspannung  $U$  der Frequenz  $\nu$  lässt sich durch folgende Gleichung beschreiben [58]:

$$U = U_0 \cos \omega t \quad (16)$$

$U$  – Wechselspannung

$U_0$  - Scheitelwert der Wechselspannung  $U$

$\omega = 2\pi\nu$  - Kreisfrequenz

$t$  – Zeit

Anstelle der Sinusfunktion im  $U(t)$ -Diagramm kann man eine Wechselspannung  $U$  auch als Zeiger der Länge  $U_0$ , der mit der Kreisfrequenz  $\omega$  um den Ursprung einer gaußschen Zahlenebene rotiert, darstellen.

$$U = U_0 \cos \omega t + U_0 i \sin \omega t = U_0 e^{i\omega t} \quad (17)$$

Im Falle eines kapazitiven oder induktiven Widerstandes, an den die Wechselspannung  $U$  angelegt wird, beobachtet man einen um den Phasenwinkel  $\Phi$  verschobenen Wechselstrom  $I$  gleicher Frequenz mit dem Scheitelwert  $I_0$ .

$$I = I_0 \cos(\omega t + \Phi) + I_0 i \sin(\omega t + \Phi) = I_0 e^{i\omega t + \Phi} \quad (18)$$

Der Wechselstromwiderstand  $Z$ , auch Impedanz genannt, ist der Faktor, mit dem der Wechselstrom  $I$  multipliziert werden muss, um die Wechselspannung  $U$  zu erhalten:

$$\begin{aligned} U &= ZI \\ Z &= \frac{U}{I} = \frac{U_0 e^{i\omega t}}{I_0 e^{i\omega t + \Phi}} = \frac{U_0}{I_0} e^{-i\Phi} \\ |Z| &= U_0 / I_0 \\ Z &= |Z| \cos \Phi - i |Z| \sin \Phi \\ Z &= Z' - iZ'' \end{aligned} \quad (19)$$

$Z'$  - Realteil der Impedanz

$Z''$  - Imaginärteil der Impedanz

Für einen ohmschen Widerstand  $R$  gilt:

$$U_0 / I_0 = R \text{ und } \Phi = 0 \Rightarrow Z = R \quad (20)$$

Für einen idealen kapazitiven Widerstand mit der Kapazität  $C$  gilt:

$$U_0 / I_0 = 1/\omega C \text{ und } \Phi = \pi/2 \Rightarrow Z = -i(1/\omega C) \quad (21)$$

Der Impedanzraum wird durch drei Achsen: Frequenz  $\omega$ , Realteil  $Z'$  und Imaginärteil  $iZ''$  aufgespannt. Abb. 28 zeigt ein exemplarisches Antwortsignal eines Ionenleiters im Impedanzraum, das durch Anlegen von Wechselspannungen unterschiedlicher Frequenz erzeugt wird (Impedanzspektrum). Zur Interpretation dieses Spektrums wertet man unter anderem die Projektion des Antwortsignals auf die  $Z'$ - $Z''$ -Ebene aus. Es hat sich eingebürgert, die konjugiert komplexe Zahl  $Z^*$  der Impedanz  $Z$  darzustellen, wodurch sich

das Vorzeichen von  $Z''$  umkehrt. Auf diese Weise wird das Impedanzspektrum im ersten Quadranten der gaußschen Zahlenebene abgebildet. Die Messfrequenz im Argand-Diagramm nimmt dann von rechts nach links zu [59].

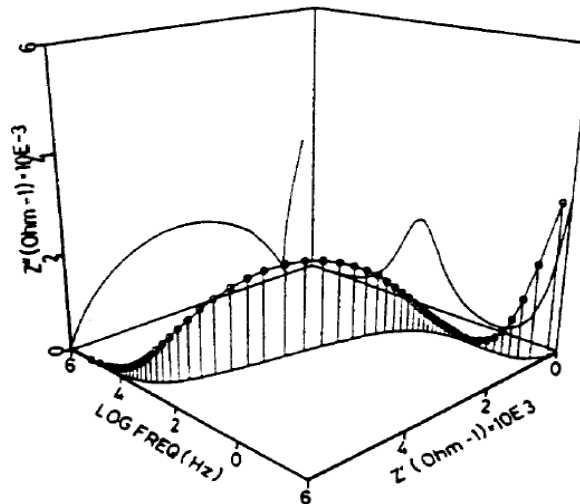


Abb. 28 Beispielhafte Abhängigkeit des imaginären und realen Anteils der Impedanz eines Ionenleiters von der Frequenz der angelegten Wechselspannung

Um das Argand-Diagramm eines Ionenleiters interpretieren zu können, muss ein Ersatzschaltbild für die Anordnung aus ionenleitender Probe und Messelektroden gefunden werden. Dieses ist ein passendes Wechselstromnetzwerk aus Kondensatoren und ohmschen Widerständen, das auf eine Anregung mit Wechselspannungen unterschiedlicher Frequenz das gleiche Antwortsignal wie die untersuchte Probe sendet. Für die Analyse von Wechselstromnetzwerken, die aus ohmschen und kapazitiven Widerständen bestehen, gelten die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie für ihre Gleichstromanaloge [60]:

1. Der Kehrwert der Impedanz ist die Admittanz  $A$
2. Die Gesamtimpedanz in Reihe geschalteter Impedanzen ist gleich der Summe der Einzelimpedanzen
3. Die Gesamtimpedanz parallel geschalteter Admittanzen ist gleich der Summe der Einzelladmittanzen.

Über die Bestimmung des Gesamtwiderstandes der Probe hinaus, kann die Auswertung eines Impedanzspektrums Informationen über Korngrenzeneffekte in mikrokristallinen Pulvern, Diffusionsprozesse innerhalb der Probe in Elektrodennähe (Doppel- und Diffusionsschicht) sowie über den Ladungstransfer zwischen Probe und Elektrode liefern.



### 5.2.1 Elektronische Bauelemente in Ersatzschaltbildern

Ein einzelner Widerstand liefert als Impedanzspektrum einen Punkt auf der Realteilachse. In Serienschaltung mit einem Kondensator ergeben sich in Abb. 29 gezeigte Parallelen zur Imaginärteilachse. Werden beide Bauteile parallel geschaltet, beobachtet man den in Abb. 30 gezeigten Halbkreis als Antwortsignal [61].

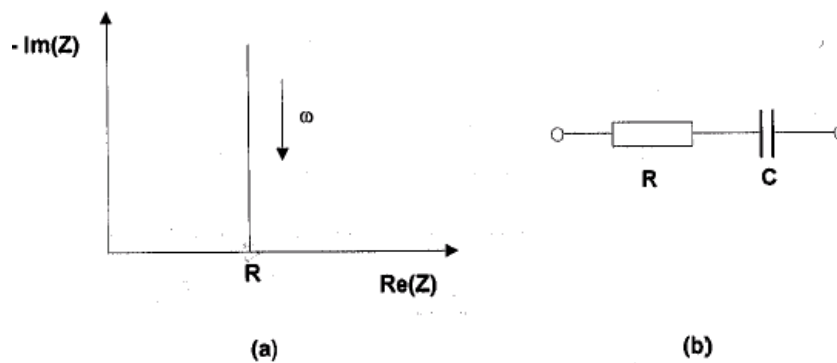


Abb. 29 Impedanzspektrum (a) und Schaltbild (b) für einen Serienschaltkreis aus ohmschen  $-R$  und kapazitivem Widerstand ( $C$ )

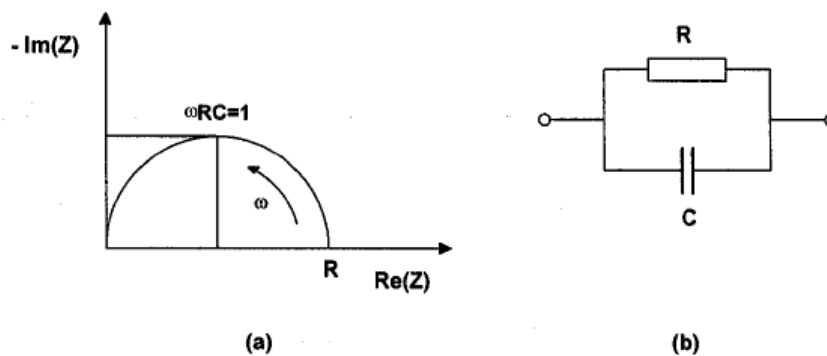


Abb. 30 Impedanzspektrum (a) und Schaltbild (b) für einen Parallelschaltkreis aus ohmschen  $-R$  und kapazitivem Widerstand ( $C$ )

Der Zusammenhang zwischen dem Ersatzschaltbild in Abb. 30 und den physikochemischen Prozessen innerhalb der Messanordnung Elektrode-Probe ist durch die Relaxationszeit  $\tau_0$  dieser Prozesse gegeben. Der Ersatz des Kondensators durch eine Warburg-Impedanz wird erforderlich, wenn sich in einer Probe in der Nähe der Elektrode eine Diffusionsschicht ausbildet. Im entsprechenden Ersatzschaltbild (siehe Abb. 31) äußert sich dies in einer Neigung des linearen Astes um  $45^\circ$ .

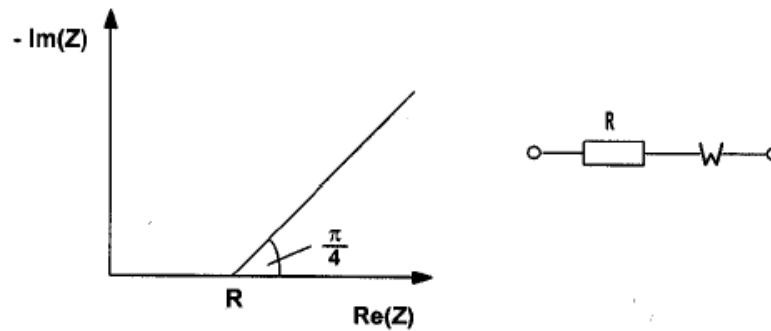


Abb. 31 Impedanzspektrum der Serienschaltung eines ohmschen Widerstands R und einer Warburg-Impedanz W

Für die Impedanz eines CPE (Constant Phase Element)  $Z_{CPE}$ , gilt:

$$Z_{CPE} = A_0^{-1} (i\omega)^{-\psi} \quad (22)$$

$A_0$  - frequenzunabhängiger, empirisch zu bestimmender Faktor

$\psi$  - frequenzunabhängiger, empirisch zu bestimmender Faktor für den gilt:  $0 \leq \psi \leq 1$

Demzufolge verhält sich ein CPE für  $\psi = 0$  wie ein ohmscher Widerstand und für  $\psi = 1$  wie ein Kondensator. Für  $0 < \psi < 1$  verhält es sich wie eine inhomogen verteilte RC-Übertragungsleitung mit dem Spezialfall der Warburg-Impedanz bei  $\psi = 0,5$ . Schaltet man ein CPE mit dem Widerstand des Elektrolyten  $R_e$  in Serie, lassen sich Strominhomogenitäten in der Übergangsschicht Elektrolyt-Elektrode im Ersatzschaltbild erkennen. Sie machen sich an einem um den Phasenwinkel  $\psi \cdot \pi/2$  geneigten linearen Ast bemerkbar. Die Parallelschaltung der Schaltelemente ermöglicht es, eine bessere Anpassung des simulierten Spektrums an die gemessenen Daten zu erreichen, wenn der Argand-Halbkreis gegenüber der Realteilachse verkippt ist [62] (siehe Abb. 32).

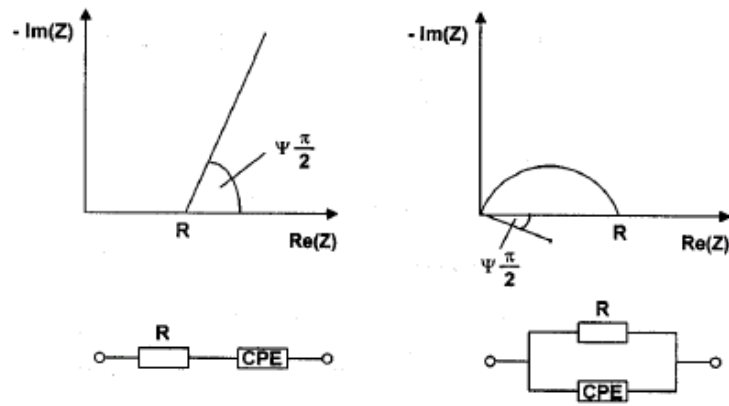


Abb. 32 Impedanzspektrum der Serien- und Parallelschaltung eines ohmschen Widerstands  $R$  und eines CPE (Constant Phase Element)

### 5.2.2 Ersatzschaltbilder für feste Elektrolyte

Ein allgemeines Ersatzschaltbild für eine elektrisch leitende Probe (Elektrolyt), die sich zwischen zwei Messelektroden befindet, ist in Abb. 33 wiedergegeben [63].

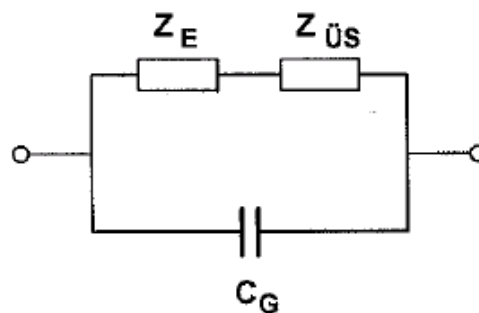


Abb. 33 Ersatzschaltbild einer Messanordnung Elektrode/fester Elektrolyt/Elektrode mit Einbeziehung einer Impedanz der Übergangsschicht  $Z_{ÜS}$ , der Elektrolyt-Impedanz  $Z_E$  und einer Grenzschichtkapazität  $C_G$

Hierbei ist  $Z_E$  der Impedanzteil des Elektrolyten und  $Z_{ÜS}$  der Impedanzteil der Übergangsschicht Elektrode-Elektrolyt. Parallel dazu ist der Kondensator  $C_G$  geschaltet, der sich aus der Geometrie der Anordnung der Messelektroden ergibt. Zunächst werden Ersatzschaltbilder für den Elektrolyten betrachtet und anschließend für die Übergangsschicht Elektrode-Elektrolyt. Die senkrechte, gestrichelte Linie in den Abbildungen 34 bis 39 unterteilt den Frequenzbereich in einen linken Teil (höhere Frequenzen), der durch den Impedanzanteil der Übergangsschicht  $Z_{ÜS}$  hervorgerufen wird.

Wie in Abb. 34 gezeigt, lässt sich eine homogene, isotrope Phase durch einen ohmschen Widerstand  $R_K$  (Kornwiderstand) repräsentieren, welcher der Elektrolytimpedanz  $Z_E$  entspricht. Im dazugehörigen Impedanzspektrum beobachtet man im linken, hochfrequenten Teil einen durch  $R_K$  und  $C_G$  verursachten Halbkreis oft in einem sehr hohen Frequenzbereich, der mit kommerziellen Impedanzanalysatoren nicht erfasst wird.

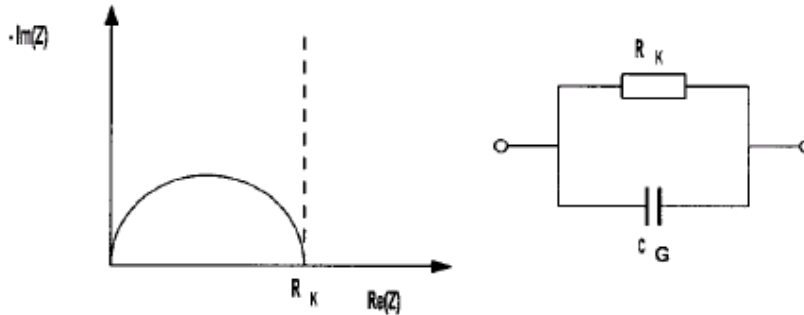


Abb. 34 Impedanzspektrum und Ersatzschaltbild einer homogenen, isotropen Phase mit dem Kornwiderstand  $R_K$  und einer Grenzschichtkapazität  $C_G$  ohne Berücksichtigung von  $Z_{ÜS}$

Wird bei einer Impedanzmessung statt eines Einkristalls ein Pulverpressling zur Messung verwendet, liegt in Bezug auf das Elektrolytverhalten keine homogene Phase mehr vor. Die in einem Pulverpressling vorliegenden Kristallite oder Partikel weisen Korngrenzen auf. Diese können besser oder schlechter leiten als das einkristalline Material. Leiten sie schlechter, erweitern sie das Ersatzschaltbild (Abb. 35) um einen Korngrenzwiderstand  $R_{KG}$  und die Korngrenzkapazität  $C_{KG}$ . Im Impedanzspektrum beobachtet man dann einen weiteren Halbkreis mit einer niedrigen Scheitelfrequenz als der Halbkreis, der durch  $R_K$  hervorgerufen wird [60, 51].

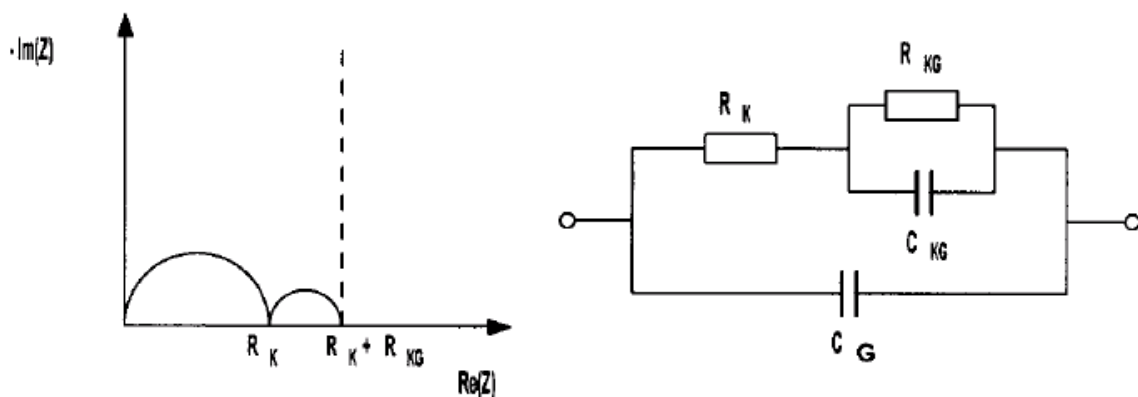


Abb. 35 Impedanzspektrum und Ersatzschaltbild einer inhomogenen Phase, z.B. eines Pulverpresslings mit dem Korngrenzwiderstand  $R_{KG}$  und einer Korngrenzkapazität  $C_{KG}$  ohne Berücksichtigung von  $Z_{ÜS}$

Vor blockierenden Elektroden baut sich eine Doppelschicht aus Ladungsträgern auf. Diese unterbindet den Ladungstransfer zwischen Elektrolyt und Elektrode fast vollständig. Es fließt nur noch ein geringer Leckstrom. Befindet sich z.B. eine ionenleitende Probe zwischen ionenblockierenden Platinelektroden, besteht eine der beiden Doppelschichten aus Anionen, welche die gleichnamig geladenen Elektronen abstoßen. Das Phänomen kann im Ersatzschaltbild durch den Einbau einer Doppelschichtkapazität  $C_{DS}$  und eines hochohmigen Widerstands  $R_L$  (entsprechend dem geringen Leckstrom) abgebildet werden. Man erkennt im Impedanzspektrum (siehe Abb. 36) nur das hochfrequente Ende eines Argand-Halbkreis.

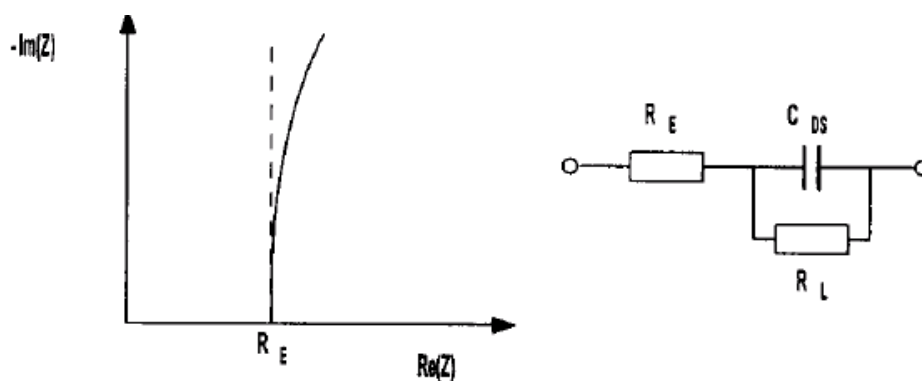


Abb. 36 Impedanzspektrum und Ersatzschaltbild für die Impedanz der Übergangsschicht  $Z_{ÜS}$  bei Verwendung blockierender Elektroden unter Berücksichtigung einer Doppelschichtkapazität  $C_{DS}$ , des Elektrodenwiderstandes  $R_E$  und eines hochohmigen Widerstands  $R_L$

Werden nichtblockierende Elektroden eingesetzt und wird der Elektrodenprozess durch den Ladungstransfer durch die nun wesentlich schwächere Doppelschicht bestimmt, kann  $R_L$  in Abb. 35 durch den niederohmigeren Ladungstransferwiderstand  $R_{LT}$  ersetzt werden. Dadurch erkennt man im Impedanzspektrum (siehe Abb. 37) einen vollständigen Halbkreis. Eine solche Situation liegt z.B. vor, wenn sich ein Halbleiter (und schlechter Ionenleiter) zwischen den nichtelektronenblockierenden Platinelektroden befindet. Eine nur sehr schwache Doppelschicht hindert die Elektronen kaum am Übergang zwischen Elektrode und Elektrolyt.

Strominhomogenitäten in der Übergangsschicht werden durch raue oder poröse Elektroden verursacht. Die Berücksichtigung dieses Phänomens im Ersatzschaltbild erfordert die Einführung eines CPE (siehe Abb. 37).

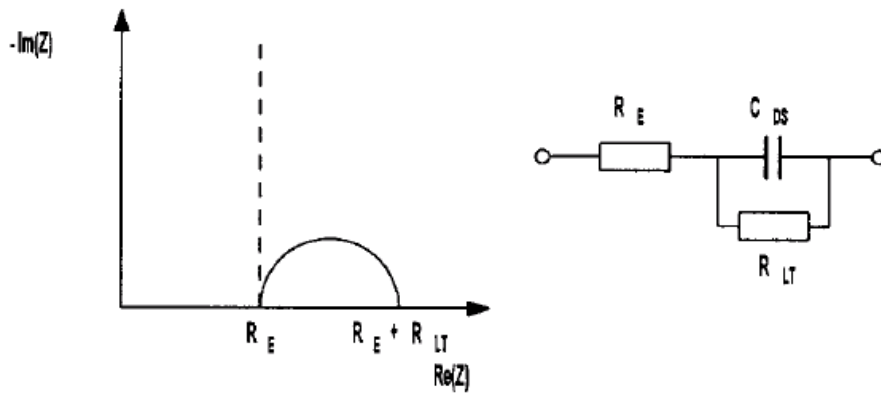


Abb. 37 Impedanzspektrum und Ersatzschaltbild für die Impedanz der Übergangsschicht  $Z_{ÜS}$  bei Verwendung nichtblockierender Elektroden und einem ladungstransferkontrollierten Elektrodenprozess unter Berücksichtigung des Elektrodenwiderstandes  $R_E$ , eines niederohmigen Ladungstransferwiderstandes  $R_{LT}$  und der Doppelschichtkapazität  $C_{DS}$

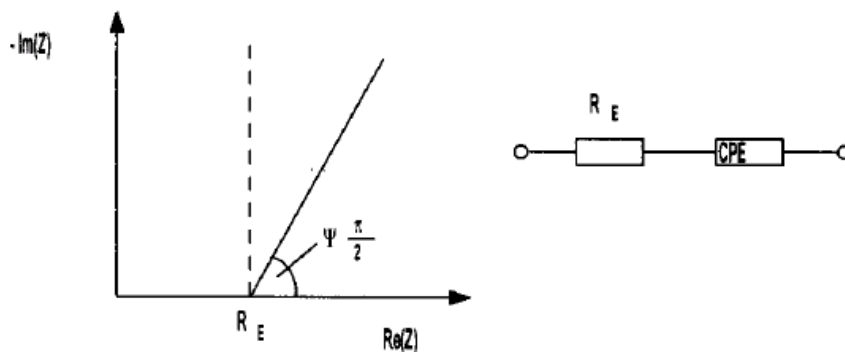


Abb. 38 Impedanzspektrum und Ersatzschaltbild für die Impedanz der Übergangsschicht  $Z_{ÜS}$  unter Berücksichtigung von Strominhomogenitäten durch Verwendung eines CPE (Constant Phase Element) und des Elektrodenwiderstandes  $R_E$

Für eine Anordnung aus einem polykristallinen Pulverpressling zwischen zwei ionenblockierenden Platinelektroden ergibt sich im Idealfall das in Abb. 39 dargestellte Ersatzschaltbild mit entsprechendem Impedanzspektrum. Die elektrische Leitfähigkeit, die sich aus dem Kornwiderstand  $R_K$  errechnet, nennt man Kornleitfähigkeit. Aus der Summe von Kornwiderstand  $R_K$  und Korngrenzwiderstand  $R_{KG}$  lässt sich die Gesamtleitfähigkeit berechnen [64].

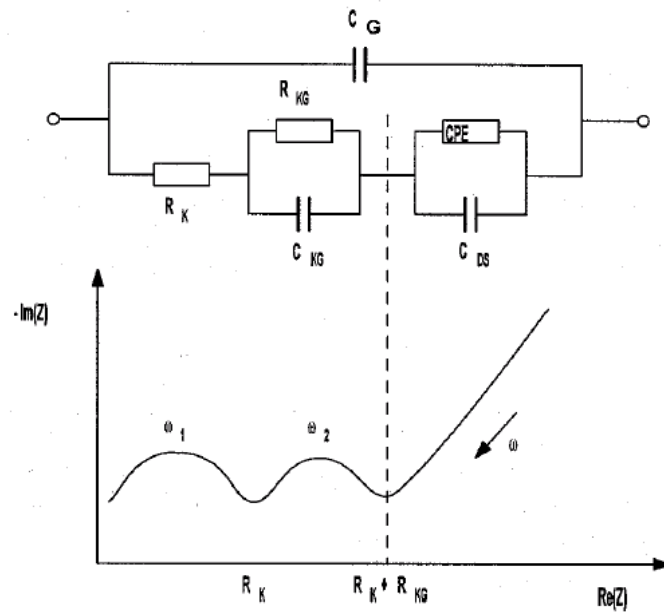


Abb. 39 Erwartungsspektrum und zugehöriges Ersatzschaltbild für einen polykristallinen Pressling zwischen blockierenden Platinelektroden unter Berücksichtigung der entsprechenden Elektrodenkonfigurationen für homogene und inhomogene Phasen mit den Korn-,  $R_K$  bzw. Korngrenz Widerständen  $R_{KG}$  als auch eines CPE (Constant Phase Element)

## 6. Problemstellung und Zielsetzung

In den westlichen Industrienationen entsteht jährlich ein hoher Verlust durch die Fälschung von Waren und Chipkarten. Zur Verhinderung sind zusätzliche Sicherheitsmaßnahmen erforderlich. Besonders elegant lassen sich Sicherheitsmarkierungen auf Waren oder Chipkarten unter Verwendung von Tinten aufbringen. Die hierfür geeigneten Tinten müssen jedoch insbesondere im Niederfrequenz-Wechselspannungsbereich bestimmte Impedanzwerte aufweisen. Kommerziell verfügbare Tinten zeigen jedoch folgende problematische Aspekte: schlechte Rheologie, schlechte Adhäsion, schlechte Flexibilität, keine Transparenz, sowie zu hohen elektrischen Widerstand, welche ihre kommerzielle Nutzung zur Sicherheitsmarkierung limitieren. Insbesondere bei dünnschichtigen, niedrigviskosen Ink-Jetanwendungen, als auch bei dickschichtigen hochviskosen Siebdruckanwendungen ist aufgrund der oben genannten Aspekte eine wesentliche Verbesserung der bestehenden Formulierungen in Bezug auf Transparenz, Leitfähigkeit und Verarbeitbarkeit notwendig. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll nun die genannte Problemstellung aufgegriffen und untersucht werden. Mit den gewonnenen Erkenntnissen sollen leitfähige Tintenformulierungen hergestellt und in ihren Eigenschaften optimiert werden.

Elektroleitfähige Tinten bestehen aus einem elektroleitfähigen löslichen oder partikulären Additiv (z.B. Metallpartikeln, Ruß, Graphit oder elektroleitfähigem Polymer), einem Bindemittel (Matrix) und Lösemittel. Indem nun unterschiedliche elektroleitfähige Additive in Tintenformulierungen eingearbeitet werden, soll durch Charakterisierung der Orientierung und Verteilung der leitfähigen Zusätze in der Schicht mittels rasterelektronenmikroskopischer (REM-) Untersuchungen, sowie durch Anwendung elektrochemischer Messverfahren Erkenntnisse zur Wirkungsweise gewonnen und die maßgeblichen Parameter zur Verbesserung der Leitfähigkeit abgeleitet werden. Als elektrochemische Methoden zur Charakterisierung eines leitfähigen Netzwerks aus Partikeln oder Polymeren ist vor allem die Beurteilung der Durchleit- und Oberflächenwiderstände wichtig, während die Impedanzmessungen zur Absicherung der Detektierbarkeit eine bedeutende Rolle zukommt. Durch Optimierung dieser Einflussfaktoren und Parameter sollen bestehende Tintenformulierungen bezüglich der Leitfähigkeiten, als auch bezüglich applikationstechnischer Aspekte verbessert werden.



Nachfolgend werden die wesentlichen problematischen Aspekte für leitfähige Tintenformulierungen, welche sich zur Anwendung als Sicherheitsmarkierung eignen, als auch die Untersuchungsmethoden und das Ziel der Arbeit erläutert.

### *Leitfähigkeit*

Die Hauptanforderung an die zu entwickelnden Tinten ist eine für die kapazitive Detektion ausreichende Leitfähigkeit. Es wird davon ausgegangen, dass die Leitfähigkeit der Tinten, definiert durch den Oberflächenwiderstand von  $< 1000 \Omega$  bzw. der Impedanz  $< 1000 \Omega$  bei 1 kHz, für die vorgesehene kapazitive Detektion ausreichend sein sollte.

Das Hauptproblem bei der Optimierung der Tinte besteht in den Stoffen, welche unbedingt leitfähig sein sollten. Zur Erzielung der gewünschten Leitfähigkeit werden verschiedene elektroleitfähige Substanzen verwendet, die generell aus den Stoffgruppen von Metallen, Metalloxiden, Salzen und Polymeren stammen. Beispiele von in Frage kommenden elektroleitfähigen Stoffen sind Ag, Cu,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ , KSCN, Ruß, Graphit, Polyanilin, Polythiophen und Polypyrrol.

### *Inkjet- und Siebdruck – Tinten*

Da die Codierung mit Inkjet- und Siebdrucktechnologie applizierbar sein sollte, müssen zwei für die beiden sich unterscheidenden Applikationstechniken geeignete Tinten entwickelt werden. Bei der Entwicklung dieser Tinten wird von bekannten unpigmentierten Startrezepturen ausgegangen.

Die Entwicklung einer Tinte für Siebdrucktechnologie sollte die Sicherheitsmechanismen auf allen bekannte Chipkarten verbessern (z.B.: Geldkarten, Bahnkarten usw.). Die leitfähige Tinte wurde auf so eine Karte mit der Siebdruckmethode appliziert.

Die Entwicklung einer Tinte für die Inkjettechnologie würde die weit fortgeschrittenen Markenartikel-Fälschungen verhindern, wenn alle Balken-Codes mit der elektroleitfähigen Tinte appliziert würden. Auf dem Markt gibt es bis jetzt keine Farbe, mit welcher man eine leitfähige Bedruckung mit der Inkjetanlage durchführen kann.

Ein Hauptproblem bei der Optimierung ist, dass die Stoffe im hoch dispersen bzw. gelösten Zustand in den Tinten vorliegen müssen, damit die Applikation der Tinten mittels der Inkjet- und Siebdrucktechniken möglich wird.

Für eine Siebdruckapplikation benötigt man eine Tinte mit hoher Viskosität. Für eine solche Tinte können leitfähige Partikel eingesetzt werden, deren Eignung mit ihrer Größe zunimmt. Je größere Partikel desto kleinere Abstände zwischen deren und größere Leitfähigkeit. Die Hauptforderung betreffend Viskosität ist sehr wichtig, weil Siebdruckmaschinen gegenüber niedrigviskosen Tinten ( $< 600$  mPas) inkompatibel sind. Darüber hinaus ist eine geeignete Einstellung der Siebdruckmaschine unverzichtbar.

Die Entwicklung einer optimalen Tinte für die Inkjettechnologie gestaltet sich etwas schwieriger. Konkret muss hier auf die Partikelgröße geachtet werden, welche  $0,5 \mu\text{m}$  nicht überschreiten darf. Diese Anforderung rührt von der Porosität des Filters in der Anlage her. In Anwesenheit größerer Partikel würde unmittelbar Verstopfung eintreten. Die zweite Anforderung ist die optimale Viskosität. In der Anlage kann nur eine niedrigviskose Tinte Verwendung finden. Höherviskose Tinten wurden nicht über die Transponder der Anlage gezogen.

### *Stabilisierung*

Es wird angenommen, dass die durchschnittliche Partikelgröße der Additive  $3000 \text{ nm}$  für die Inkjettinte und  $150 \mu\text{m}$  für die Siebdruckapplikation nicht überschreiten sollte. Hierzu ist es notwendig, geeignete Dispersionsverfahren anzuwenden und die Partikel nach der Dispergierung/Einarbeitung in die organische Matrix der Tinte gegen Flokulation zu stabilisieren, um die notwendige Lagerstabilität zu gewährleisten. Man muss aber damit rechnen, dass die jeweiligen Additive die Leitfähigkeit negativ beeinflussen. Bei dem notwendigen Einsatz von Stabilisieradditiven muss auf den in der Regel negativen Einfluss dieser Additive auf die Leitfähigkeit der partikulären Stoffe geachtet werden. Bei den elektroleitfähigen Polymeren ist wichtig, sie entweder im gelösten oder emulgierten Zustand in die Startrezeptur der Tinten einzuführen. Hierzu werden geeignete Lösemittel, Cosolventien und Compatibilizer eingesetzt.

### *Applikation*

Liegt eine fertige Tinte vor, ist diese noch nicht unmittelbar applizierbereit. Versuche, alle Hauptforderungen zu erfüllen, führen nicht immer dazu, dass eine bestimmte Konsistenz oder Leitfähigkeit im flüssigen und festen Zustand erreicht wird.

Wird die erwünschte Leitfähigkeit der Tinte aber erreicht, muss diese auf ihre Applikationseigenschaften und die Filmbildung bei der Herstellung von Barcodes hin optimiert werden. Unter Einsatz von geeigneten Hilfsmitteln werden dabei die Viskosität der Tinte, die Benetzung des Substrats, die Verdunstung des Lösemittels und die Haftung optimal eingestellt.

Die Applikations- und Detektionsversuche werden bei den Industriefirmen durchgeführt. Die dabei gewonnen Erkenntnisse werden in die weiteren Optimierungsarbeiten einfließen und zur Fertigstellung industrietauglicher elektroleitfähiger Tinten beitragen.

### *Untersuchungsmethoden*

Neu formulierte Tinten müssen in der Entwicklungsphase hinsichtlich ihrer Leitfähigkeitseigenschaften zuverlässig beurteilt werden. Dazu werden Impedanzmessungen eingesetzt. Es ist vorgesehen, dass die Charakterisierung der Tintenleitfähigkeit mittels eines Wechselspannungsdetektors durchgeführt wird. Die Durchführung von Impedanzmessungen ist unaufwändig und wenig zeitintensiv. Es ergeben sich Informationen sowohl zur Thema Impedanz bei hoher Frequenz als auch bei (ganz) niedriger. Das Gesamtspektrum enthält daher Daten über einen sehr breiten Frequenzbereich ( $10^{-1}$  bis  $10^5$  Hz).

### *Ziel der Arbeit*

Ein zuverlässiges System, welches Piraterie und Fälschungen verhindern kann, ist ein noch ungelöstes Problem. In der industriellen Forschung wird aus diesem Grund intensiv nach neuen Tintenformulierungen geforscht, welche die Sicherheitsmerkmale verbessern. Oftmals ist jedoch der Wirkmechanismus eines gut leitfähigen Aufdrucks unverstanden. Um eine Verbesserung der Tintenformulierungen in Hinblick auf die Leitfähigkeit zu erreichen müssen die wesentlichen Wirkmechanismen der leitfähigen Zusätze verstanden und die Parameter beziehungsweise die wichtigen Einflussgrößen auf diese Wirkmechanismen erkannt werden. Diese Arbeit soll hierfür einen Beitrag leisten, indem die Leitungsmechanismen für elektroleitfähige Tinten abgeklärt werden. Die hierdurch gewonnenen Erkenntnisse sollen sowohl zur Entwicklung elektroleitfähiger Tinten, als auch zur Optimierung von bestehenden Tintenformulierungen in Hinblick auf die Leitfähigkeit, sowie zur Verbesserung weiterer wichtiger Eigenschaften von Sicherheitstinten genutzt werden.

## 7. Experimentelles

### 7.1 Auswahl und Charakterisierung der verwendeten Substanzen

Das Sicherheitssystem sollte aus einem Code bestehen, der unter Einsatz eines an die Codeeigenschaften angepassten Detektionssystems eingelesen und decodiert werden kann. Die kapazitiven Eigenschaften des Codes sollten dem Detektionsprinzip zugrunde liegen. Unter diesen Voraussetzungen käme eine elektroleitfähige Tinte in Frage, die mittels solcher Drucktechniken wie Siebdruck oder Inkjet in Form eines Barcodes, z.B. als CID-Code (computer identification code) appliziert werden könnte.

Zum Zweck der Barcodeherstellung werden Tinten benötigt, die Bedruckungen mit einer möglichst kleinen Impedanz bei einem vorgegebenen Messsignal von 1 MHz aufweisen; näherungsweise kann auch der Oberflächenwiderstand zur Beurteilung der Leitfähigkeit der Bedruckungen mit einbezogen werden. Für eine hochaufgelöste kapazitive Detektion sind Bedruckungen vonnöten, die einen Oberflächenwiderstand im Bereich von 10 bis  $10^3 \Omega/\text{sq}$  besitzen. Um diese Werte zu erreichen, müssen elektroleitfähige Additive als wichtige Komponente der Tinte zum Einsatz kommen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde nach solchen Additiven geforscht, wobei die Stoffgruppen wie Metall- und Metalloxidpartikel, anorganische und organische Salze sowie elektroleitfähige Polymere berücksichtigt wurden. Da für die Applikation der Tinten das Siebdruck- und Inkjetverfahren vorgesehen wurden, müssten auch die applikationsspezifischen Parameter der Tinten, wie die vorgegebenen Viskosität, Leitfähigkeit im flüssigen Zustand sowie Teilchengröße der Additive  $< 1 \mu\text{m}$  eingehalten werden.

Anhand der durchgeführten Literaturrecherchen [65,66,67] wurden die folgenden elektroleitfähigen Additive zur Herstellung von elektroleitfähigen Tinten für die kapazitive Codierung ausgewählt: Antimon-Zinnoxid (ATO), Indium-Zinnoxid (ITO), Zinnoxid (TO), Kupfer, konventionelle und nanoskalige Silberpartikel, Ruß, Graphit, Carbonnanotubes, KSCN,  $\text{NaClO}_4$ , LiI,  $\text{LiClO}_4$  sowie dotierte Varianten von Polyanilin, Polypyrrol und Polythiophen. In den Tabellen 1 bis 4 sind die ausgewählten leitfähigen Additive zusammengestellt. In Tabelle 5 sind die übrigen Tintenkomponenten aufgelistet, welche für die Formulierung notwendig sind.

Für die nichtmetallischen und metallischen Substanzen wurde zusätzlich der spezifische Pulverwiderstand ermittelt, indem zunächst der Widerstand einer Pulverschüttung in einem Zylinder (schematische Darstellung der Messapparatur Abb.40 unter Verwendung von

Gleichspannung und dem Milli TO3 der Fa. Fischer Elektronik gemessen wurde. Der spezifische Pulverwiderstand ( $\rho$ ) lässt sich nun aus dem gemessenen Widerstand der Pulverschüttung ( $R$ ), der Fläche des verwendeten Zylinders ( $A$ ) und der Höhe der Pulverschüttung ( $L$ ) gemäß der Formel (23) berechnen.

$$\rho = R \cdot A / L \quad (23)$$

$\rho$  – spezifischer Pulverwiderstand

$R$  – Widerstand der Pulverschüttung

$A$  – Fläche des Zylinders

$L$  – Höhe der Pulverschüttung

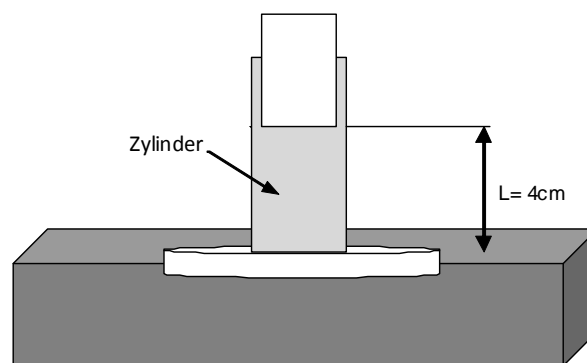


Abb. 40 Schematische Darstellung der Apparatur zur Bestimmung des Pulverwiderstandes (Höhe der Pulverschüttung  $L$ ) unter Verwendung eines Zylinders mit Fläche  $A$

Tabelle 1 Ausgewählte elektroleitfähige Salze

Substanz	Kaliumthiocyanat	Lithiumperchlorat	Lithiumiodid	Natriumperchlorat
Formel	KSCN	LiClO <sub>4</sub>	LiI	NaClO <sub>4</sub>
Farbe	transparent	transparent	transparent	transparent
Molmasse [g/mol]	97,18	106,4	133,85	140,46
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,89	2,43	3,49	2,02
Form	Partikel	Kristalle	Kristalle	Kristalle
Schmelztemperatur [°C]	175	236	446	130
Löslichkeit in H <sub>2</sub> O [g/l]	208	1750	1650	2090
pH-Wert	5,0-7,0	6,0-7,5	6,0-7,5	4,5-7,0
Volumendichte [kg/m <sup>3</sup> ]	750-1000	800-950	850-900	900

Tabelle 2 Ausgewählte nichtmetallische Substanzen

Produkt	Minatec 31 CM	Minatec 10 CP	Sacon P401	ITO 05LC	Printex XE2	Graphit	Carbonnanotubes
Stoff	Glimmer/(Sn/Sb)O <sub>2</sub>	(Sn/Sb)O <sub>2</sub>	(Sn/Sb)O <sub>2</sub> /BaSO <sub>4</sub>	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SnO <sub>2</sub>	Ruß	Graphit	Graphit
Farbe	blaugrau	grau	transparent	blau	schwarz	schwarzgrau	schwarz
Teilchengröße [µm]	ca. 15	0,45-0,8	0,35	0,020	0,030	bis 8E3	0,002-0,2
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	3,5-3,7	6,2-6,8	4,9	6,5-7	1,8	2,1-2,3	2,0
Schüttdichte [kg/m <sup>3</sup> ]	27-29	350-500	30-900	925-950	130	0,2-1,0	80-150
Ölzahl [g/100g]	45-55	-	28	38	-	-	50-75
Temperaturverhalten	stabil bis 800°C	ST 800	ST 1000	ST 2000°C	ST 250	ST 3600°C	stabil bis 250°C
H <sub>2</sub> O-Löslichkeit	unlöslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich
pH-Wert	5,0-8,5	3,0-6,0	3,0	4,0-4,5	9,5	9,0	9,0
Spezifische Pulverwiderstände [Ω*m]	7,1*10 <sup>-4</sup>	1,1*10 <sup>-3</sup>	3,9*10 <sup>-3</sup>	7,2*10 <sup>-4</sup>	6,3*10 <sup>-4</sup>	7,6*10 <sup>-4</sup>	7,8*10 <sup>-4</sup>

Tabelle 3 Ausgewählte metallische Substanzen

Produkt	Silber F 56	Zink- Flakes	Bronzepulver	Silberpulver	Nanosilber
Stoff	Ag	Zn	90% Cu, 10% Zn	Ag	Ag
Farbe	grau	grau	gold	grau	grau
Teilchengröße [µm]	4-6	3	1,8-2,4	2	0,01
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,5	7,1	8,5-8,9	10,5	1,0
Schmelzpunkt [°C]	960	420	900	962	960
Siedepunkt [°C]	2200	906	2000	2212	2200
H <sub>2</sub> O-Löslichkeit	unlöslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich
pH-Wert	-	-	-	-	-
Spezifische Pulverwiderstände [Ω*m]	1,2*10 <sup>-4</sup>	1,2*10 <sup>-3</sup>	6,7*10 <sup>-4</sup>	2,6*10 <sup>-4</sup>	8,5*10 <sup>-4</sup>

Tabelle 4      Ausgewählte leitfähige Polymere

Produkt	Polyanilin	Polypyrrol	Baytron P	Baytron SV 2	Agfa Orgacon EL-P 5/1
Stoff	$(C_6H_4NHC_6H_4NH)_n$	$(C_4H_6N)_n$	Polytiophenderivat	Polytiophenderivat	Polytiophenderivat
Farbe	grün	schwarz	dunkel blau	dunkel blau	dunkel blau
Teilchengröße	2,0-3,0 $\mu\text{m}$	1,0-2,5	0,2 $\mu\text{m}$	0,2 $\mu\text{m}$	0,3
Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	1,4	0,3	1,0	1,0	0,3-0,5
Form	pulvrig	pulvrig	flüssig	flüssig	flüssig
Geruch	kein	kein	kein	kein	kein
Siedetemperatur	202	131	100	100	100
pH-Wert	1,9	-	1,5-2,5	2,0	2,5
Oberfl.Widerstand [ $\Omega$ ]	$10^4$	$10^5$	$10^6$	$10^3$	350

Tabelle 5      Übrige Additive zur Formulierung von elektroleitfähigen Tinten

Produkt	Stoff	Farbe	Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	Form	Geruch	Siedetemp. [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Flammpunkt [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Viskosität [ $\text{mPas}$ ]	Löslichkeit in Wasser	Zündtemp. [ $^{\circ}\text{C}$ ]
K 1717	Ketonharz	gelb	1,17	kristallin	nach Formaldehyd	85-105	-	18	unlöslich	-
Pioloform	Polyvinylbutyral	weiß	-	pulvrig	geruchlos	90-120	-	-	unlöslich	400
Maraflex FX910	VC-Copolymer	klar, farblos	1,074	pastös	charakteristisch	-	53	150	teilweise	280
Efka 4060	mod. Polyurethan	klar, gelblich	0,94	flüssig	nach Butylacetat	-	24	-	unlöslich	-
Additol XL 121	Silikonglykol	farblos	0,89	flüssig	nach Toluol	100-200	5	65	unlöslich	530
Defomer T	Alkylphosphat	transparent	0,977	flüssig	mild	130	-	3,8	mischbar	-
Dynwet 800	Alkoholalkoxylat	farblos	0,97	flüssig	nach Ether	-	>100	-	mischbar	-
Byk 348	mod. Polydimethylsiloxan	hellbraun	1,06	flüssig	kein	-	>100	-	mischbar	>200
Byk 361N	Polyacrylatcopolymer	hellgelb	1,03	flüssig	mild	-	>100	-	unmischbar	-
Byk 333	mod. Dimethylpolysiloxan	hellbraun	1,04	flüssig	kein	200	>100	-	mischbar	-
Integrity 1200-02	mod. Polyethylenglycol	farblos	0,90	flüssig	kein	-	-	4,0	mischbar	-
PEG	Polyethylenglycol	farblos	1,13	flüssig	kein	-	>100	130	löslich	150

## 7.2.      Formulierungen der elektroleitfähigen Tinten für die Siebdruckapplikation

Formulierungen einer elektroleitfähigen Tinte für die Siebdruckapplikation wurde die transparente Tinte Maraflex FX 910 der Fa. Marabu zugrunde gelegt. Die polymere Matrix dieser Tinte besteht aus einem Vinylchloridcopolymer. Für die Applikationsversuche mit einem Siebdruckprinter wurden die folgenden Tinten hergestellt:

### Siebdrucktinte Nr. 1

- Maraflex FX910
- 20% PVK  $\text{NaClO}_4$

Zur Herstellung der Tinte wurde  $\text{NaClO}_4$  im Lösemittelgemisch aus aromatischen Kohlenwasserstoffen und Ketonen gelöst und unter Einsatz eines Dispermats 30 min lang bei einer Umfangsgeschwindigkeit von 1,7 m/s in Maraflex FX 910 eingearbeitet.

#### Siebdrucktinte Nr. 2

- Maraflex FX910
- 20 % PVK Ruß

Zur Herstellung der Tinte wurde Ruß unter Einsatz von  $\text{ZrO}_2$ -Kugeln und einer Scandex-Schüttelmaschine 4 h lang in Maraflex FX 910 eindispersiert.

#### Siebdrucktinte Nr. 3

- Maraflex FX910
- 10% PVK Ruß
- 10 % PVK Graphit

Zur Herstellung der Tinte wurden Ruß und Graphit unter Einsatz von  $\text{ZrO}_2$ -Kugeln und einer Scandex-Schüttelmaschine 4 h lang in Maraflex FX 910 eindispersiert.

#### Siebdrucktinte Nr. 4

- Maraflex FX910
- 20% PVK Ag-Flakes

Zur Herstellung der Tinte wurden Ag-Flakes 45 min lang mit einem Dispermat bei einer Umfangsgeschwindigkeit von 1,7 m/s in Maraflex FX910 eingearbeitet.

#### Siebdrucktinte Nr. 5

- Maraflex FX910
- 20 % PVK Nanosilber

Zur Herstellung der Tinte wurde Nanosilber unter Einsatz eines Dispermats 60 min lang bei einer Umfangsgeschwindigkeit von 4,7 m/s in Maraflex FX910 eingearbeitet.

#### Siebdrucktinte Nr. 6

- Maraflex FX910
- 20% PVK feine Ag-Pulver

Zur Herstellung der Tinte wurde Ag-Pulver unter Einsatz eines Dispermats 45 min lang bei einer Umfangsgeschwindigkeit von 1,7 m/s in Maraflex FX910 eingearbeitet.



### Siebdrucktinte Nr. 7

- Baytron SV2 (20% PVK Polythiophenderivat)

- 0,5.% PVK DMSO

Zur Herstellung der Tinte wurde Baytron SV2 unter Einsatz eines Dispermats bei einer Umfangsgeschwindigkeit von 1,7 m/s eingearbeitet.

### **7.3. Formulierungen der elektroleitfähigen Tinten für die Inkjetapplikation**

Bei der Formulierung von Inkjettinten konnten lediglich diese elektroleitfähigen Additive zum Einsatz kommen, die in der Tinte im gelösten Zustand bzw. in Form von Partikeln mit dem Durchmesser  $< 500$  nm, wegen Gefahr der Düsenverstopfung, vorlagen. Es konnte daher auf solche Additive wie ATO, Nanosilber, Carbonnanotubes, Ruß, KSCN,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$  sowie Polyanilin, Polypyrrol und Polythiophen zurückgegriffen werden. Für jedes Additiv wurde die Einarbeitung in die Tinte, Stabilität in der modifizierten Tinte und die Konzentration optimiert.

Zur Herstellung von Inkjettinten wurde die folgende Richtrezeptur verwendet:

K1717	150 g
Pioloform BN18	30 g
Efka 4060	18 g
Additol XL121	2 g
Aceton	816 g

Die Einarbeitung der partikulären Additive in die Rezeptur erfolgte durch Dispergieren wahlweise mit einem Dissolver oder einer Schüttelmaschine. Die Kontrolle der Teilchengröße und Größenverteilung erfolgte durch Messungen mit dem ZetaSizer II, der Fa. Colloidal Dynamics, nach dem Prinzip der elektrokinetischen Schallamplitude (ESA). Zur Kontrolle des Zustandes von Teilchen im Tintenfilm wurden die REM-Untersuchungen durchgeführt. Konform mit den Anforderungen an die Injetapplikation wurde die Viskosität der modifizierten Tinten auf 4-5 mPa·s und die Leitfähigkeit im flüssigen Zustand auf 1,5 mS/cm eingestellt. Für die Applikationsversuche mit einem Inkjetprinter wurden die folgenden Tinten hergestellt:

### Inkjettinte Nr. 1

- Richtrezeptur

- 20 % PVK  $\text{NaClO}_4$

NaClO<sub>4</sub> wurde in Aceton gelöst und mit der Richtrezeptur vermischt.

### Inkjetttinte Nr. 2

- Richtrezeptur
- 15 % PVK Ruß

Zur Herstellung der Tinte wurde Ruß in der Richtrezeptur 4 h lang mit einer Skandex-Schüttelmaschine unter Einsatz von ZrO<sub>2</sub>-Kugeln dispergiert.

### Inkjetttinte Nr. 2-1

Es wurde eine Modifizierung der Leitfähigkeit der Inkjetttinte Nr. 2 im flüssigen Zustand unter Zugabe von 5 % PVK Lithiumtrifluoromethansulfonat unternommen.

### Inkjetttinte Nr. 3

- Richtrezeptur
- 20 % PVK Ruß

Zur Herstellung der Tinte wurde Ruß in der Richtrezeptur 4 h lang mit einer Skandex-Schüttelmaschine unter Einsatz von ZrO<sub>2</sub>-Kugeln dispergiert und anschließend am 400 nm Filter filtriert.

### Inkjetttinte Nr. 4

- Richtrezeptur
- 20% PVK Nanosilber

Zur Herstellung der Tinte wurde Nanosilber in der Richtrezeptur unter Einsatz eines Dissolvers 30 min lang bei einer Umfangsgeschwindigkeit von 1,7 m/s eindispergiert.

### Inkjetttinte Nr. 5

- Richtrezeptur
- 20 % PVK Carbonnanotubes

Zur Herstellung der Tinte wurden Carbonnanotubes 24 h lang in der Richtrezeptur mit der Skandex-Schüttelmaschine unter Einsatz von ZrO<sub>2</sub>-Kugeln dispergiert.

### Inkjetttinte Nr. 6

- Agfa Orgacon EL-P 5/1 (20% PVK Polythiophenderivat)
- 120 Gew.% EtOH, bezogen auf gesamt Agfa Orgacon EL-P 5/1
- 50 Gew.% H<sub>2</sub>O, bezogen auf gesamt Agfa Orgacon EL-P 5/1
- 0,1 Gew.% LiClO<sub>4</sub>, bezogen auf Gesamtrezeptur

Zur Herstellung der Tinte Nr. 6 wurde Agfa Orgacon EL-P 5/1 mit Ethanol (120%) und Wasser verdünnt, filtriert und auf die gewünschte Leitfähigkeit mit  $\text{LiClO}_4$  eingestellt.

#### Inkjetttinte Nr. 7

- Baytron FH C (20% PVK Polythiophenderivat)
- 50 Gew.% EtOH, bezogen auf Baytron FH C
- 50 Gew.%  $\text{H}_2\text{O}$ , bezogen auf Baytron FH C
- 0,3 Gew.%  $\text{LiClO}_4$ , bezogen auf Gesamt Rezeptur

Zur Herstellung Tinte wurde Baytron FH C mit Ethanol und Wasser verdünnt und mit Lithiumperchlorat auf die gewünschte Leitfähigkeit eingestellt.

#### Inkjetttinte Nr. 7-1

- Baytron FH C (20% PVK Polythiophenderivat)
- 50 Gew.% EtOH, bezogen auf Baytron FH C
- 50 Gew.%  $\text{H}_2\text{O}$ , bezogen auf Baytron FH C
- 0,3 Gew.%  $\text{LiClO}_4$ , bezogen auf Gesamt Rezeptur
- 1 Gew.% Defoamer T, bezogen auf Gesamt Rezeptur
- 2 Gew.% NMP, bezogen auf Gesamt Rezeptur
- 0,25 Gew.% Additol 210, bezogen auf Gesamt Rezeptur

Zur Herstellung der Tinte wurden Defoamer T, NMP und Additol 210 der Tinte Nr. 7 beigemischt.

#### Inkjetttinte Nr. 8

- Baytron P (20% PVK Polythiophen)
- 50 Gew.% EtOH, bezogen auf Baytron P
- 50 Gew.%  $\text{H}_2\text{O}$ , bezogen auf Baytron P
- 0,5 Gew.% Integrity1200-02, bezogen auf Gesamt Rezeptur
- 1 Gew.% DMSO, bezogen auf Gesamt Rezeptur
- 0,5 Gew.% NMP, bezogen auf Gesamt Rezeptur

Zur Herstellung der Tinte wurde Baytron P mit Ethanol und Wasser verdünnt und hinzu Integrity 1200-02 sowie DMSO beigemischt.

Inkjetttinte Nr. 9

- Baytron P (20% PVK Polythiophen)
- 50 Gew.% EtOH, bezogen auf Baytron P
- 50 Gew.% H<sub>2</sub>O, bezogen auf Baytron P
- 0,5 Gew.% PEG 400, bezogen auf Gesamtrezeptur
- 0,6 Gew.% DMSO, bezogen auf Gesamtrezeptur
- 0,3 Gew.% NMP, bezogen auf Gesamtrezeptur
- 2 Gew.% Dynwet 800, bezogen Gesamtrezeptur
- 1 Gew.% Byk 348, bezogen Gesamtrezeptur
- 0,05 Gew.% Byk 333, bezogen auf Gesamtrezeptur

Zur Herstellung der Tinte wurde Baytron P mit Ethanol und Wasser verdünnt und hinzu PEG 400, DMSO, NMP, Byk 333, Byk 348 und Dynwet 800 beigemischt.

Inkjetttinte Nr. 10

- Richtrezeptur
- 20 % PVK Ruß
- 2 Gew.% Dynwet 800, bezogen auf Gesamtrezeptur
- 0,15 Gew.% LiClO<sub>4</sub>, bezogen auf Gesamtrezeptur

Zur Herstellung der Tinte wurde Ruß 1 h lang mit der Skandex-Schüttelmaschine unter Einsatz von ZrO<sub>2</sub>-Kugeln in der Richtrezeptur dispergiert. Nach der Dispergierung wurden Dynwet 800 und LiClO<sub>4</sub> der Tinte beigemischt.

Inkjetttinte Nr. 11

- Richtrezeptur
- 20 % PVK Ruß
- 2 Gew.% Dynwet 800, bezogen auf Gesamtrezeptur
- 0,5 Gew.% Byk 361N, bezogen auf Gesamtrezeptur

Zur Herstellung der Tinte wurde Ruß 1 h lang mit der Skandex-Schüttelmaschine unter Einsatz von ZrO<sub>2</sub>-Kugeln in der Richtrezeptur dispergiert. Nach der Dispergierung wurden Dynwet 800 und Byk 361N der Tinte beigemischt.

Inkjetttinte Nr. 12

- Richtrezeptur
- 20 % PVK Ruß
- 2 Gew.% Dynwet 800, bezogen auf Gesamtrezeptur
- 0,5 % Gew. Byk 361N, bezogen auf Gesamtrezeptur
- 0,3 % Gew.% LiClO<sub>4</sub>, bezogen auf Gesamtrezeptur

Zur Herstellung der Tinte wurde Ruß 1 h lang mit der Skandex-Schüttelmaschine unter Einsatz von ZrO<sub>2</sub>-Kugeln in der Richtrezeptur dispergiert. Nach der Dispergierung wurden Dynwet 800 und Byk 361N der Tinte beigemischt.

Inkjetttinte Nr. 13

- Richtrezeptur
- 20 % PVK Ruß
- 2 Gew.% Dynwet 800, bezogen auf Gesamtrezeptur
- 0,7 Gew.% Byk 361N, bezogen auf Gesamtrezeptur

Zur Herstellung der Tinte wurde Ruß 1 h lang mit der Skandex-Schüttelmaschine unter Einsatz von ZrO<sub>2</sub>-Kugeln in der Richtrezeptur dispergiert. Nach der Dispergierung wurden Dynwet 800 und Byk 361N der Tinte beigemischt.

Inkjetttinte Nr. 14

- Baytron P (20% PVK Polythiophen)
- 50 Gew.% EtOH, bezogen auf Baytron P
- 50 Gew.% H<sub>2</sub>O, bezogen auf Baytron P
- 0,5 Gew.% Integrity 1200-02, bezogen auf Gesamtrezeptur
- 1,0 Gew.% DMSO, bezogen auf Gesamtrezeptur
- 0,5 Gew.% NMP, bezogen auf Gesamtrezeptur
- 2 Gew.% Dynwet 800, bezogen auf Gesamtrezeptur
- 0,5 Gew.% Byk 348, bezogen auf Gesamtrezeptur
- 0,5 Gew.% Byk 333, bezogen auf Gesamtrezeptur
- 1 Gew.% Defomer T, bezogen auf Gesamtrezeptur

Zur Herstellung der Tinte wurde Baytron P mit Ethanol und Wasser verdünnt und die restlichen Komponenten hinzu gegeben.

## 7.4. Applikationstechniken

### 7.4.1. Continuous-Inkjet-Printing

Continuous-Inkjet-Printer ist auch unter den Begriffen: Dauertintenstrahldrucker, Farbstrahldrucker oder einfach Tintenstrahldrucker bekannt [68]. Das Bedruckungsprinzip dieses Druckers ist in Abb. 41 graphisch dargestellt. Aus einer Düse mit dem Durchmesser von ca. 55 - 70  $\mu\text{m}$  tritt ein konstanter Tintenstrahl aus, der unter Einwirkung von mechanischen Schwingungen in eine Folge von gleich großen Tropfen zerfällt. Diese Tropfen werden bei Bedarf einzeln elektrostatisch aufgeladen und in einem konstanten elektrischen Feld, je nach Ladung, abgelenkt.

So kann mit einer Düse nicht nur ein Punkt, sondern eine Linie von Punkten berührungslos aufgetragen werden. Wird das zur Bedruckung kommende Produkt senkrecht zur Tropfenablenkung bewegt, so kann ein zweidimensionales Muster (Zeichnen) erzeugt werden. Die für eine programmierte Beschriftung nicht benötigten Tropfen werden nicht aufgeladen und fliegen ohne Beeinflussung durch das elektrische Ablenkefeld in ein Fangrohr. Von dort gelangen die Tintentropfen zurück zum Tintensystem. Die Continuous-Inkjet-Technologie ermöglicht eine schnelle und berührungslose Bedruckung der Oberfläche. Es können glatte, unebene, raue und stufige Oberflächen unterschiedlichster Materialien bedruckt werden. Trotz der hohen Bedruckungsgeschwindigkeiten ist eine gute Lesbarkeit gewährleistet [69].

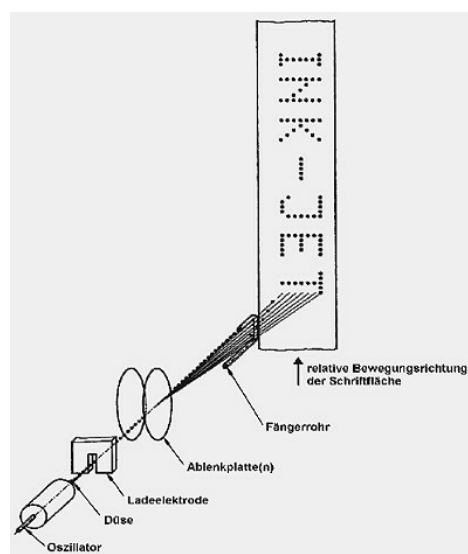


Abb. 41 Prinzip der Inkjetbedruckung: Der durch die Düse transportierte Tropfen wird aufgeladen und entsprechend zum Fängerrohr abgelenkt

### 7.4.2. Piezo-Inkjet-Printing

Zu den Vorteilen der Piezo-Technologie bei Tintendruckern gehören die Robustheit dieser Technologie, die erhöhte Haltbarkeit des Druckers, kontinuierliche Positionierung der einzelnen Tintentropfen mit größter Präzision und höchste Bedruckungsgeschwindigkeit auf dem Papier, die es erlaubt, mit den derzeit kleinsten Tropfengrößen zu arbeiten. Diese Faktoren zeichnen diese Drucktechnik als eine der besten heute für Computerdrucker verfügbaren Technologien aus, die in Bezug auf Qualität und Geschwindigkeit Maßstäbe setzt. Bei der Piezotechnologie wird die Tinte mechanisch aus der Düse herausgepresst. Dafür sorgt ein Keramikbauteil, das auch aus Feuerzeugen bekannt ist. Der Piezokristall hat eine besondere Eigenschaft: Er dehnt sich aus, sobald eine elektrische Spannung angelegt wird. Der Piezokristall sitzt in den Tintenkanälen der Druckköpfe. Er erzeugt bei angelegter Spannung den nötigen Druck, um die Tinte aus der Düse zu befördern. Da es sich um ein mechanisches Verfahren handelt, kann diese Technik sehr genau gesteuert werden, wobei die so genannte Impulsdauer extrem kurz ist. Fließt der Strom, erreicht der Druck im Innern der Kammer nach nur 5 Mikrosekunden seinen maximalen Wert. Nach weiteren 5 Mikrosekunden ist er dann nach Wegnahme der Spannung wieder auf Null.

Die Piezotechnologie benötigt eine recht aufwändige Steuerung im Innern des Druckkopfes, damit die gewünschte Druckperfektion erreicht wird. Die Druckköpfe müssen nicht ausgetauscht werden, was Kosten spart. Da der Druckkopf ein Druckerleben lang hält, kann er erheblich genauer im Gerät justiert werden, als dies bei anderen Verfahren der Fall ist.

Die Kanäle im Innern des Druckers nehmen zusammen mit dem Piezoelement und der Steuerung mehr Platz ein, als beim Bubblejet-Verfahren. Deshalb hat ein typischer Piezo-Druckkopf weniger Düsen, als ein nach dem Bubblejet-Verfahren arbeitender Drucker.

Der Continuous-Piezoinkjet-Tintendrucker spritzt die Tinte 20.000 bis 30.000 Mal pro Sekunde aus einer einzigen Düse. Ein solcher Drucker verfügt typischerweise über 64 bis 180 Düsen für die schwarze Tinte und je 48 bis 96 Düsen für jede der drei bis fünf farbigen Tinten. Auf dieser Weise steuert der Kopf einige Millionen Vorgänge in jeder Sekunde, wenn er beispielsweise ein farbiges Bild druckt [70].

### 7.4.3. Siebdruck-Printing

Die Druckform des Siebdrucks besteht aus einem Rahmen und einem Gewebe, welches auf den Rahmen aufgespannt ist. Teile des Gewebes sind abgedeckt. Die druckenden Teile sind offen, sie bilden so den Durchlasskanal. Dies wird dann als Schablone, Drucksieb oder Druckform bezeichnet. Die Druckform ist in einer Vorrichtung über dem Bedruckstoff fixiert. Das Druckmedium wird auf dem Siebgewebe auf einer Nichtmotivstelle aufgetragen. Während des Druckvorganges wird das Druckmedium in das Druckform-Gewebe eingestrichen. Das geschieht mit der Flutrakel. Die Übertragung des Druckmediums auf das zu bedruckende Substrat erfolgt dann mit dem Druckrakel, welcher linienförmig mit einem definierten Anpressdruck über das Sieb geführt wird [20]. Durch Ausüben von Druck nach unten wird der Absprung überwunden. Der Druckrakel erzeugt eine Scherkraft, unter der sich das Druckmedium an der Druckrakelkante eine niedrigere Viskosität erhält (siehe Abb. 42). Das rheologische Verhalten des Druckmediums spielt im Siebdruck eine wichtige Rolle. Baut sich die Viskosität nach dem Entfernen der Scherkraft sofort wieder auf, so spricht man von Strukturviskosität. Ist die Zunahme der Viskosität hingegen zeitlich verzögert, so spricht man von Thixotropie. Das Druckmedium fließt nun durch die Siebmaschen und wird vom Druckgut aufgenommen. Unmittelbar hinter der Andruckkante des Druckrakels löst sich das Drucksieb wieder vom Untergrund durch Absprung des Siebes. Die Viskosität des übertragenen Druckmediums nimmt nach dem Transfer durch das Ausbleiben der Scherkraft wieder zu. Das höherviskose Druckmedium verläuft daher nicht auf dem bedruckten Substrat und tropft auch nicht im vorgerakelten Zustand vom Sieb. Das Druckbild ist sauber und klar. Dies ist nur durch diese speziellen rheologischen Eigenschaften der Siebdruckmedien möglich. Mit chemischen Zusätzen können die rheologischen Eigenschaften des Druckmediums maßgeschneidert eingestellt werden [19].



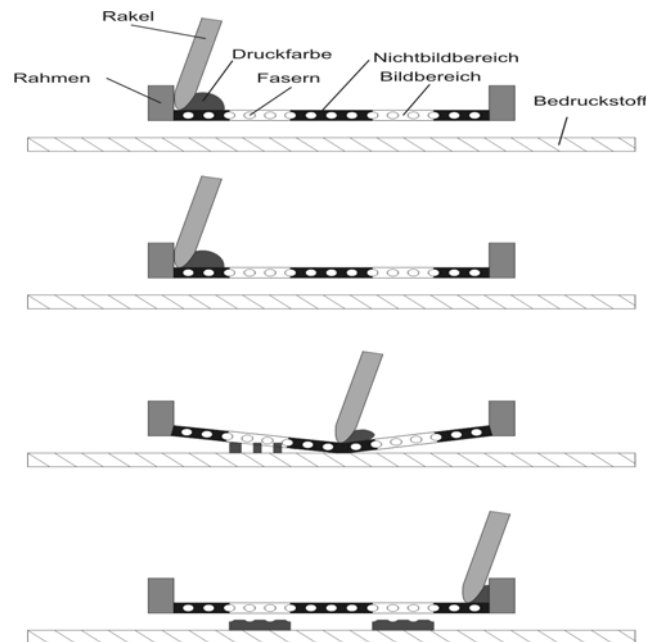


Abb. 42 Schematische Darstellung des Siebdrucks: Auf den jeweiligen Rahmen wird viskose Tinte mit einer Rakel aufgebracht und fließt im Bildbereich auf das zu bedruckende Substrat.

## 7.5 Methoden zur Messung der Gleichstrom- und Wechselstromleitfähigkeit von gedruckten Tintenfilmen

Eine Gleichspannungsmethode wird durch das Ohm-Gesetz beschrieben. Solange der Widerstand der Probe keine Selbstinduktion bzw. Kapazität beinhaltet, gilt diese Beziehung auch für den Fall einer Wechselspannung [71]. Für Zwecke dieser Arbeit wurde der spezifische Widerstand in Anlehnung an DIN ISO 53 482 / VDE 0303 gemessen. Abb. 43 zeigt den Aufbau der verwendeten Schutzringelektrode.

Der spezifische elektrische Widerstand bezieht sich bekanntlich auf die geometrischen Abmessungen des Materials und wird in Ohmmeter dargestellt. Der Geometriefaktor  $f(e)$ , der bei einem elektrischen Drahtleiter als Quotient des Leiterquerschnitts  $A$  und des Abstands zwischen Messelektroden bekannt ist, wird für die Messproben als Quotient des kontaktierten Probenquerschnitts (arithmetisches Mittel, erhalten aus der oberen  $A(o)$  und der unteren Elektrodenfläche  $A(u)$ ) und der Probendicke  $d$  definiert [56]:

$$f(e) = 1/(2d) * [A(o) + A(u)] \quad (24)$$

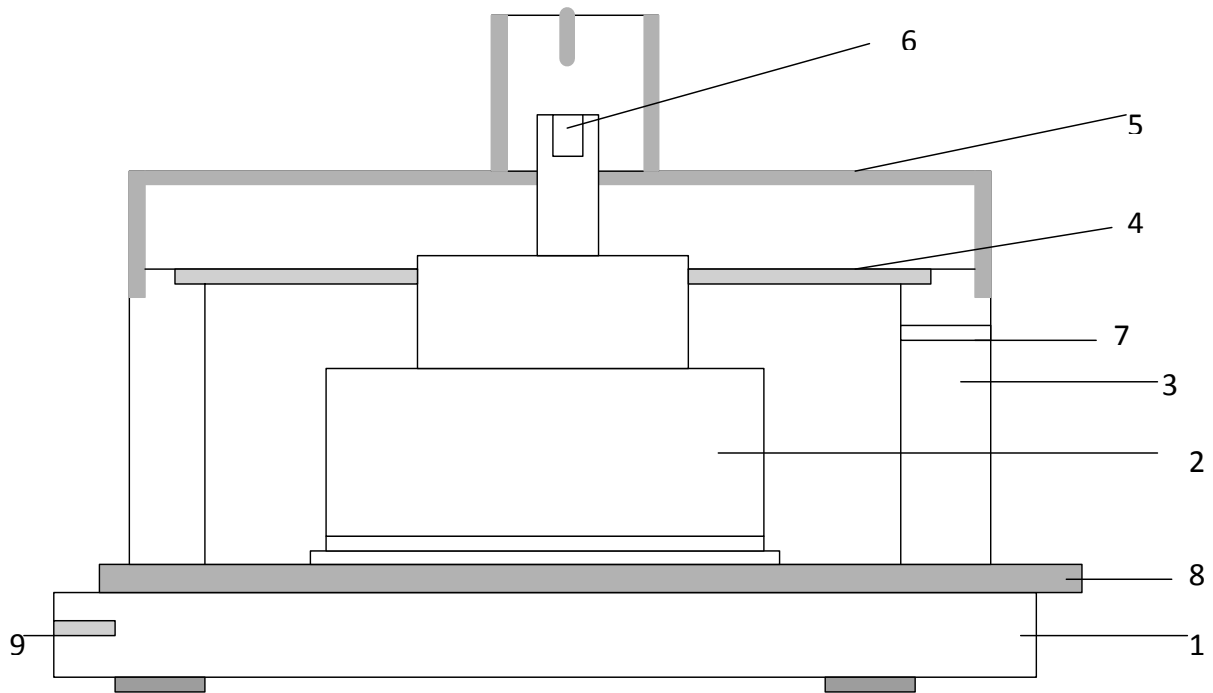


Abb. 43 Aufbauschema einer Schutzringelektrode zur Messung des Widerstandes, 1 - ungeschützte Gegenelektrode, 2 - geschützte Elektrode, 3 - Schutzring, 4 - Isolier- und Führungsstück, 5 - Abschirmkappe, 6 - Anschluss für den Messeingang, 7 - Erdanschluss, 8 - Prüfling, 9 - Anschluss für die Messspannung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Impedanz- und Widerstandsmessungen mit dem Impedanz-Analysator ATLAS HI und mit dem Gleichstrommessgerät Milli-TO 3 durchgeführt. Der Impedanz-Analysator ist in der Lage, in einem Frequenzbereich von 5 Hz bis 1 MHz die Kapazität, Impedanz, Admittanz und den Phasenwinkel der Probe zu erfassen; er wird mit einem Rechner angesteuert, der gleichzeitig zur Datenaufnahme und -auswertung verwendet wird.

Für ein verlässliches Messergebnis muss die Probenoberfläche gut elektrisch kontaktierbar sowie trocken, fett- und staubfrei sein. Die Kontaktflächen der Edelstahl-Kontaktscheiben und des Kontaktringes müssen sauber, fettfrei und metallisch blank gehalten werden. Die Grundschialtung zum Messen des spezifischen Oberflächenwiderstandes zeigt Abb. 44.

Bei Metallen, Halbleitern und vielen Isolatoren sind die Ladungsträger die Elektronen, in Ionenleitern die Ionen. Die spezifische Leitfähigkeit eines Materials hängt von der Ladung, der Anzahldichte und der Beweglichkeit der Ladungsträger ab.

Die elektrische Beweglichkeit ist folgendermaßen definiert [72]:

$$\mu = v/E \quad (25)$$

$\mu$  - Beweglichkeit in  $\text{m}^2$

$v$  - Driftgeschwindigkeit der Ladungsträger in  $\text{m/s}$

$E$  - elektrische Feldstärke in  $\text{V/m}$

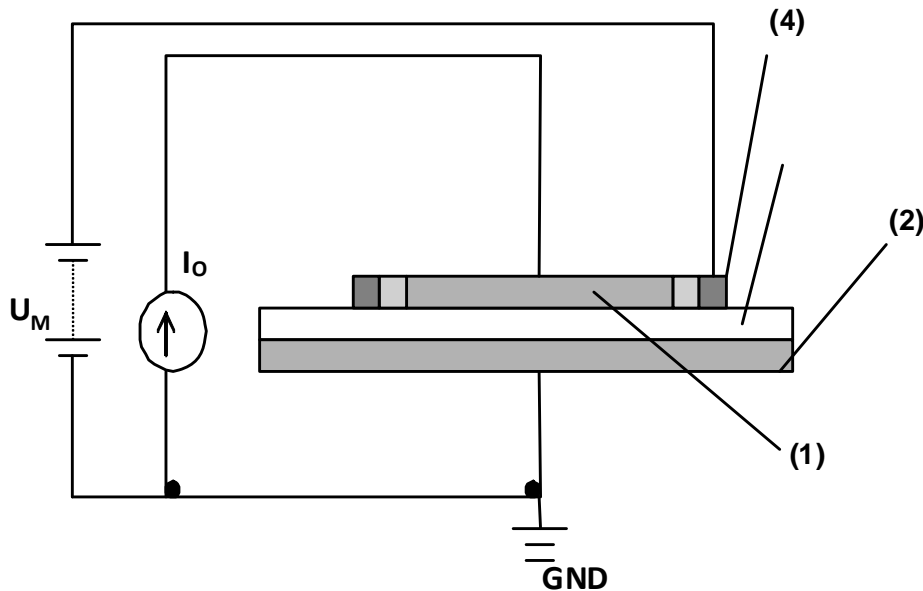


Abb.44 Grundschialtung für geschützte Elektroden zum Messen des spezifischen Oberflächenwiderstandes unter Verwendung der Messspannung  $U_M$  und dem Messstrom  $I_0$ ; wobei (1) – Elektrode 1 / Innenkontakt; (2) - Elektrode 3 / Proben-Tragematerial; (3) – Messfläche / Probenoberfläche; (4) – Elektrode 2 / Ringelektrode

Die Driftgeschwindigkeit wird durch zufällige Driftbewegungen eines Ladungsträgers (siehe Abb. 45) in einem Leiter bestimmt und als mittlere Geschwindigkeit in Feldrichtung quantifiziert.

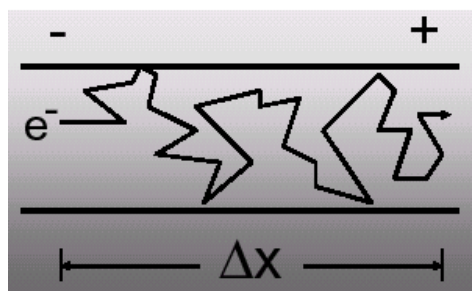


Abb.45 Schematische Illustration der Driftbewegung der Elektronen über die Länge  $\Delta x$

## 8 Ergebnisse

### 8.1. Perkolationschwellen von verwendeten leitfähigen Stoffen

Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration der jeweiligen elektroleitenden Additive in der Tinte wird anhand der Perkolationskurven ermittelt [73,74,75]. Hierfür werden Konzentrationsreihen von Additiven in der Tinte hergestellt und auf ein Glasssubstrat mit einem Rakel aufgetragen. Wird die Leitfähigkeit nach dem Oberflächenwiderstand beurteilt, spielt die Schichtdicke des getrockneten Tintenfilms eine Rolle. Ist sie zu klein, werden durch das Substrat beeinflusste und schlecht reproduzierbare Werte des Oberflächenwiderstands ermittelt. Es wurde festgestellt, dass erst ab der Schichtdicke des getrockneten Tintenfilms von 25 µm substratunabhängige und reproduzierbare Widerstandswerte erhalten werden. Deswegen wurden alle Messungen bei Schichtdicken von mindestens 25 µm durchgeführt.

Nachstehend werden die ermittelten Perkolationskurven für die ausgewählten Additive in der Matrix dargestellt. Als Matrix wurde eine Siebdruck-Spezialfarbe Maraflex FX910 Fa. Marabu auf Basis eines VC - Copolymeren verwendet. Als Lösemittel für die Matrix wurde Universal – Kunststoffverdünner UKV 1 (Lösemittelgemisch aus aromatischen Kohlenwasserstoffen C9-C10 und Ketonen) verwendet. Die Einarbeitung der elektroleitfähigen Additive in das Bindemittel erfolgte in Abhängigkeit von der Dispergierhärte mit einem Dissolver oder einer Schüttelmaschine. Zur Bestimmung der Perkolationschwelle wurden die spezifischen Widerstände (siehe spez. Widerstände, Kapitel 5.1) logarithmisch zur Konzentration aufgetragen, mit einer Sigmoidal-Funktion gemäß Beziehung (26) angepasst und zur Bestimmung der Wendepunkte differenziert.

$$y = [(A_2 - A_1) / (1 + 10^{(\log(x - x_0)^p))}] + A_1 \quad (26)$$

wobei:

$A_1$  – Startpunkt (linke horizontale asymptote)

$A_2$  – Endpunkt (rechte horizontale asymptote)

$x_0$  – Wendepunkt

$p$  – Exponent der Potenz

8.1.1. Leitfähigkeitsuntersuchungen für die Salze

Die Perkolationskurven für die untersuchten Salze sind in Abb.46-49 dargestellt.

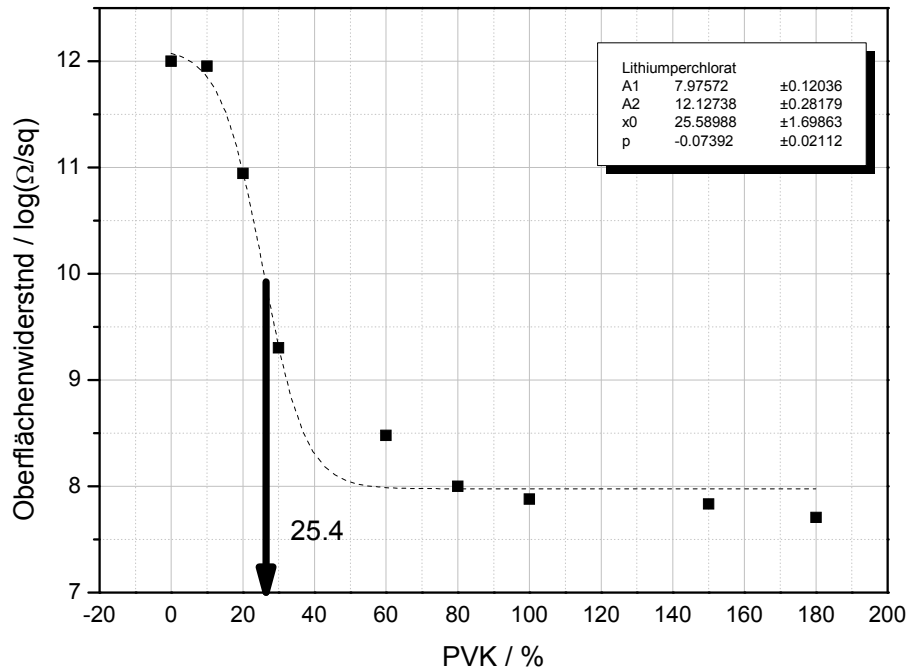


Abb. 46 Logarithmische Abhängigkeit des Oberflächenwiderstandes von dem Gehalt (PVK) an Lithiumperchlorat in Vinylchloridcopolymer Filmen

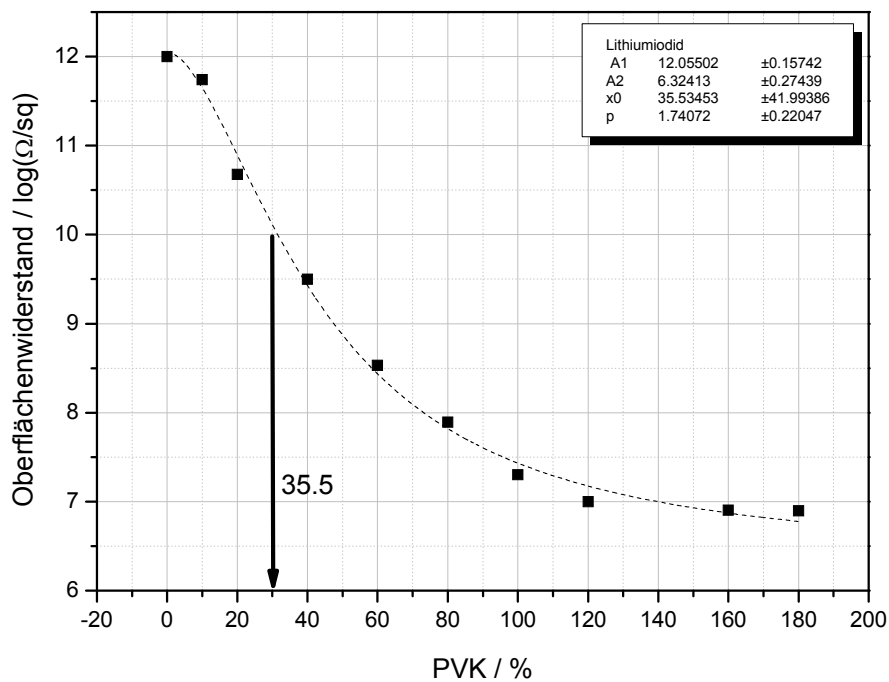


Abb. 47 Logarithmische Abhängigkeit des Oberflächenwiderstandes von dem Gehalt (PVK) an Lithiumiodid in Vinylchloridcopolymer Filmen

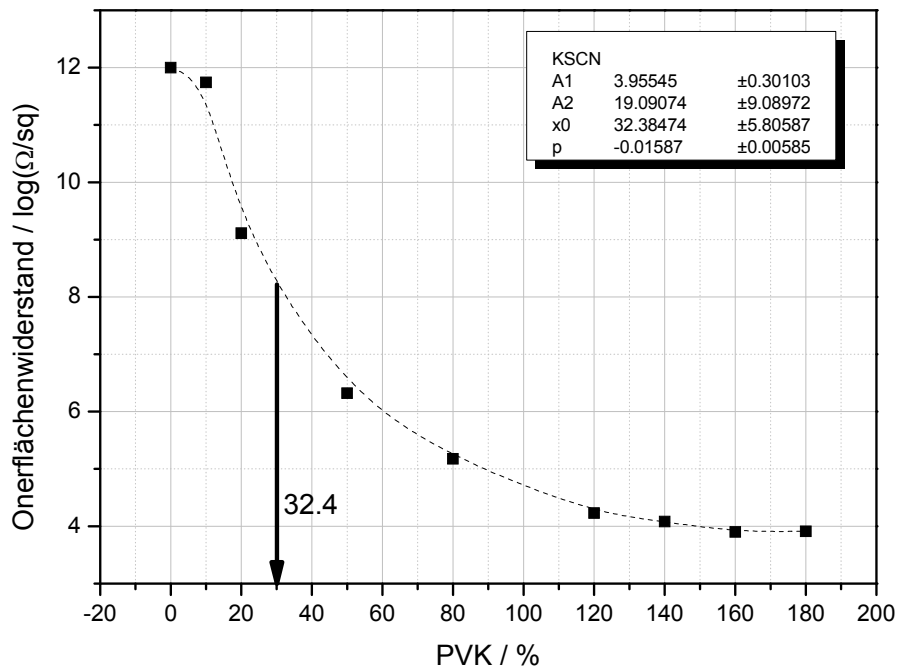


Abb. 48 Logarithmische Abhängigkeit des Oberflächenwiderstandes von dem Gehalt (PVK) an Kaliumthiocyanat in Vinylchloridcopolymer Filmen

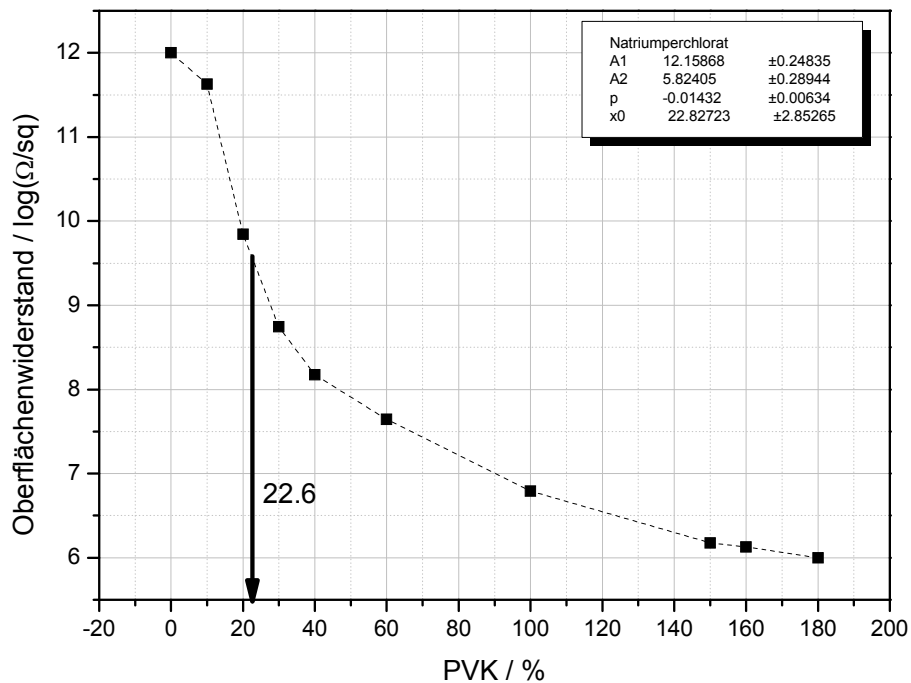


Abb. 49 Logarithmische Abhängigkeit des Oberflächenwiderstandes von dem Gehalt (PVK) an Natriumperchlorat in Vinylchloridcopolymer Filmen

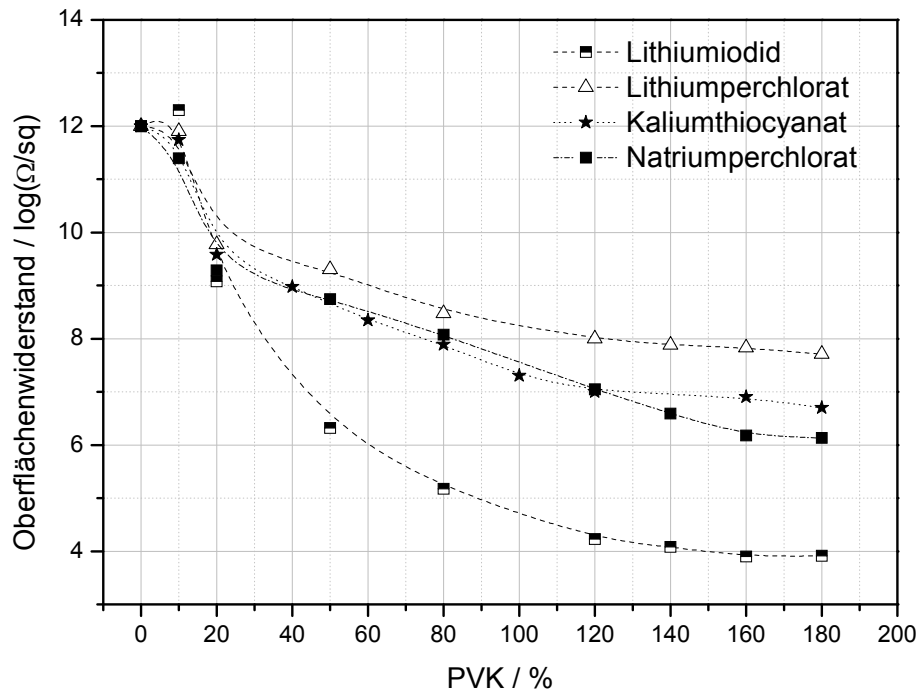


Abb. 50 Gegenüberstellung der in Abb. 46-49 wiedergegebenen Perkolationskurven

Es ist ersichtlich, dass bei der Verwendung von Salzen erst ab einer PVK über 40% ein praxisrelevanter Oberflächenwiderstand erreichbar ist. Ionenverbindungen sind Stoffe, die in Ionen dissoziieren können. Im festen Zustand bilden Ionenverbindungen Kristalle. In diesen Kristallen sind die Ionen nicht frei beweglich, sondern befinden sich in einem Kristallgitter an festen Plätzen [76,77]. Es kann also kein Stromfluss stattfinden, was die gemessenen, relativ hohen Widerstandswerte bei sehr großen Salzkonzentrationen erklärt.

Für viele leitfähigen Zusätze, mit Ausnahme der leitfähigen Salze und einiger leitfähigen Polymere, wurde bereits bei einer PVK kleiner als 20% die Perkolationschwelle erreicht. Es sind jedoch auch die Einflüsse der Zusätze auf anwendungsspezifische Aspekte wie die Viskosität oder die Transparenz in Bezug auf die resultierenden Tinten zu beachten, was die möglichen Einsatzkonzentration limitiert. Zum Zweck des Vergleiches mit anderen leitfähigen Additiven wurden die Oberflächenwiderstände deshalb bei PVK 20% in Tabelle 6 zusammengestellt. Es wurde der niedrigste Widerstand und somit die beste Leitfähigkeit für Kaliumthiocyanat ermittelt. Dies lässt sich damit begründen, dass die Kristalle dieses Additivs sehr hygroskopisch sind, bereits bei der Raumtemperatur zerfließen und infolge der Dissoziation in Ionen bewegliche Ladungsträger resultieren. Da Ionen ein bestimmter Ionenradius zugeordnet ist, erscheint eine Diffusion von Ionen innerhalb einer festen Polymermatrix kaum möglich. Infolge dessen wird nicht nur für die Dissoziation der Salze,

sondern auch bezüglich der Diffusion von Ionen ein bestimmtes Lösemittel, welches als Diffusionsmedium innerhalb der Polymermatrix für die Ionen fungieren kann, benötigt. Die aufgetretenen geringen Leitfähigkeiten sind demzufolge sowohl in Bezug auf die Dissoziation der Salze, als auch in Bezug auf die Beweglichkeit der Ladungsträger innerhalb der festen Polymermatrix im Wesentlichen auf das Vorhandensein von Wasser zurückzuführen [78].

Tabelle 6 Oberflächenwiderstandswerte für die untersuchten Salze bei 20% PVK

Salz bei PVK 20%	Oberflächenwiderstand / $\Omega/\text{sq}$
Lithiumperchlorat	5,9E9
Lithiumiodid	3,8E9
Kaliumthiocyanat	1,2E9
Natriumperchlorat	1,9E9

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass Salze als leitfähige Zusätze von Markierungstinten sich infolge der hohen Einsatzkonzentrationen, der geringen Leitfähigkeiten innerhalb der trockenen Tinten und der Abhängigkeit des Widerstandes von der Wasseraufnahme kaum eignen.

### 8.1.2. Leitfähigkeitsuntersuchungen für ausgewählte leitfähige Polymere

Innerhalb der vorliegenden Arbeit wurden ebenfalls leitfähige Polymere untersucht. Damit die Kettenmoleküle den elektrischen Strom leiten, müssen diese dotiert werden. Diese Dotierung wird durch Oxidations- oder Reduktionsvorgänge erreicht. Auf diese Weise verbleiben einzelne freie Elektronen, welche als Ladungsträger fungieren können [79].

Die Dotierung beeinflusst jedoch nicht nur die Leitfähigkeit, sondern auch die Stabilität und Kompatibilität mit den Matrixpolymeren. Dies muss bei der Einarbeitung der leitfähigen Polymere in die Tintenformulierungen berücksichtigt werden. Die letztlich für die unterschiedlich dotierten Polyanilin-, Polypyrrol- und Polythiophenpolymere erhaltenen Perkolationskurven sind in Abb. 51-54 dargestellt.



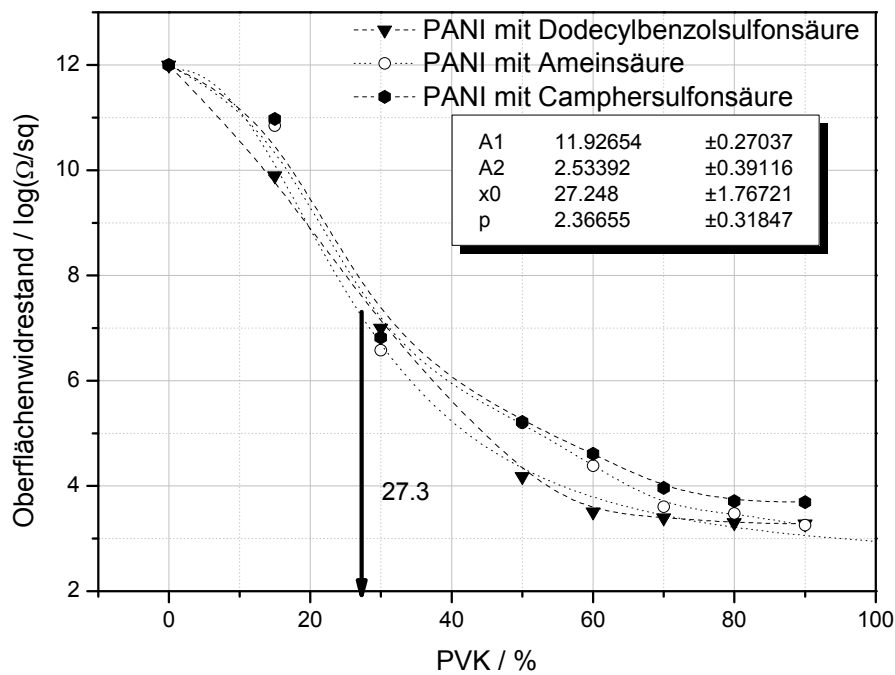


Abb. 51 Logarithmische Abhängigkeit des Oberflächenwiderstandes von dem Gehalt (PVK) an verschiedenen Dotierungen von Polyanilin in Vinylchloridcopolymer Filmen

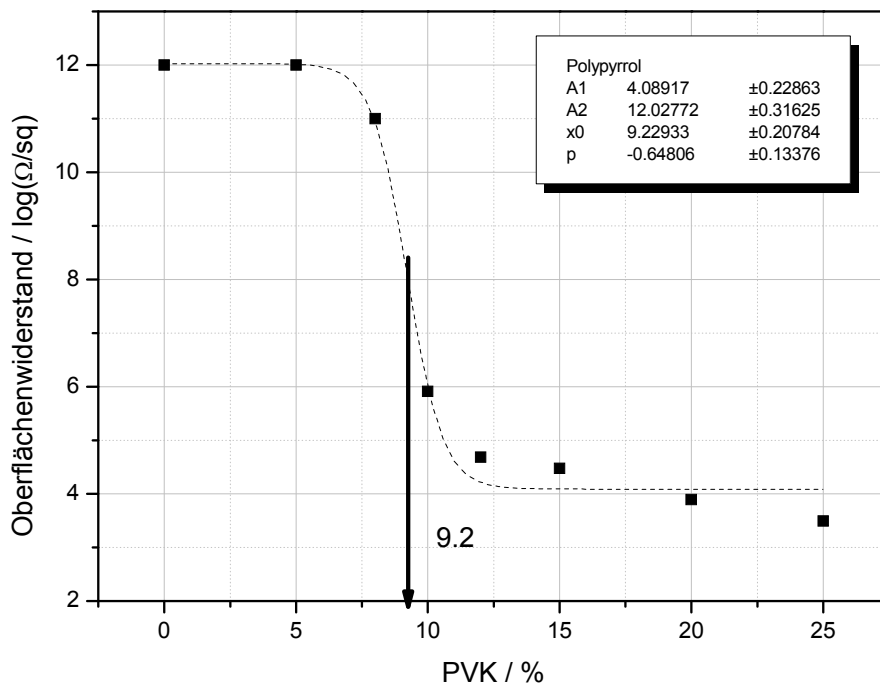


Abb. 52 Logarithmische Abhängigkeit des Oberflächenwiderstandes von dem Gehalt (PVK) an Polypyrrol, dotiert mit Dodecylbenzolsulfonsäure in Vinylchloridcopolymer Filmen

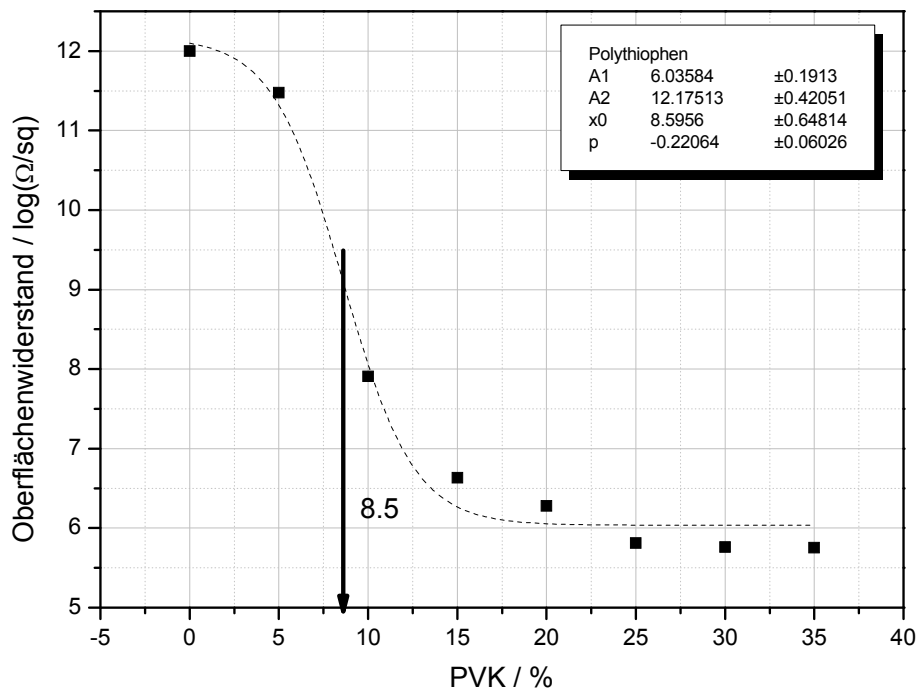


Abb. 53 Logarithmische Abhängigkeit des Oberflächenwiderstandes von dem Gehalt (PVK) an Polythiophen, dotiert mit Poly(styrolsulfonsäure) in Vinylchloridcopolymer Filmen

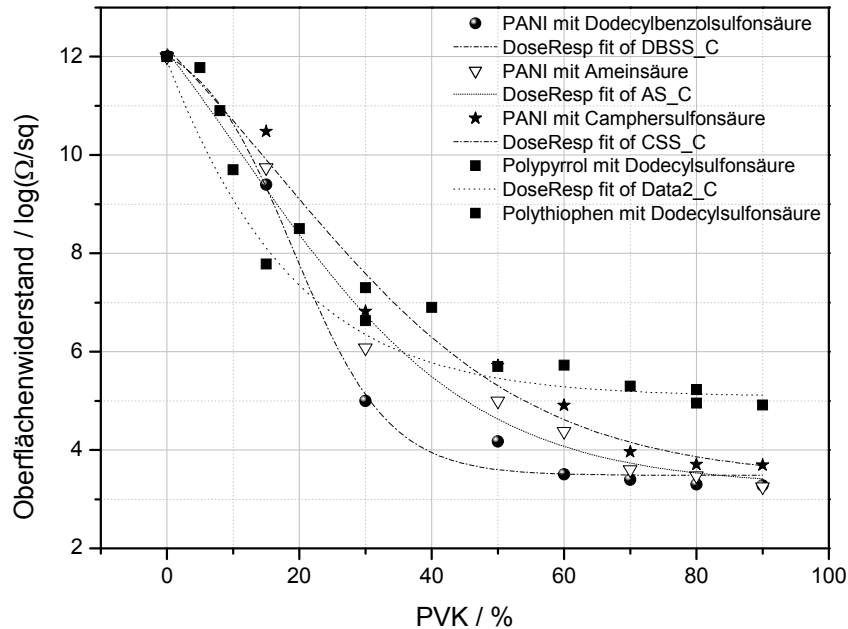


Abb. 54 Gegenüberstellung der in Abb. 51-53 wiedergegebenen Perkolationskurven

Zum Vergleich sind die Oberflächenwiderstandswerte für die untersuchten Polymere bei PVK 20% in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7 Oberflächenwiderstandswerte für die untersuchten Polymere bei 20% PVK

Polymer PVK 20%	Oberflächenwiderstand / $\Omega/\text{sq}$
Polypyrrol	7,0E8
Polythiophen	5,5E5
PANI + DBSS	1,2 E8
PANI + CSS	3,2E9
PANI + AS	1,0E9

Der niedrigste Widerstand wurde für Polythiophen, dotiert mit Dodecylsulfonsäure, bestimmt. Insgesamt weisen alle untersuchten Polymere eine wesentlich bessere Leitfähigkeit bei geringeren Konzentrationen im Vergleich mit den untersuchten Salzen auf. Dies lässt sich auf den Umstand zurückführen, dass im Unterschied zu den Salzen, welche nur in ihrer dissoziierten Form Ladungsträger ausbilden, leitfähige Polymere eine intrinsische Leitfähigkeit aufweisen. Infolge der Separation der leitfähigen Polymerketten durch das Matrixpolymere ist das leitfähige Netzwerk nur teilweise ausgebildet. Es kommt zu einem gehinderten Ladungstransport und dadurch zu einer starken Abhängigkeit des Widerstandes von der Konzentration [80].

### 8.1.3. Leitfähigkeitsmessungen für partikuläre Systeme von Metalloxiden, Ruß und Graphit

Der Einfluss von leitfähigen Partikeln in Polymermatrizen wurde ebenfalls unter Verwendung von Vinylchloridcopolymeren untersucht. Nachstehend, in den Abb.55 –61, sind die erhaltenen Ergebnisse dargestellt.

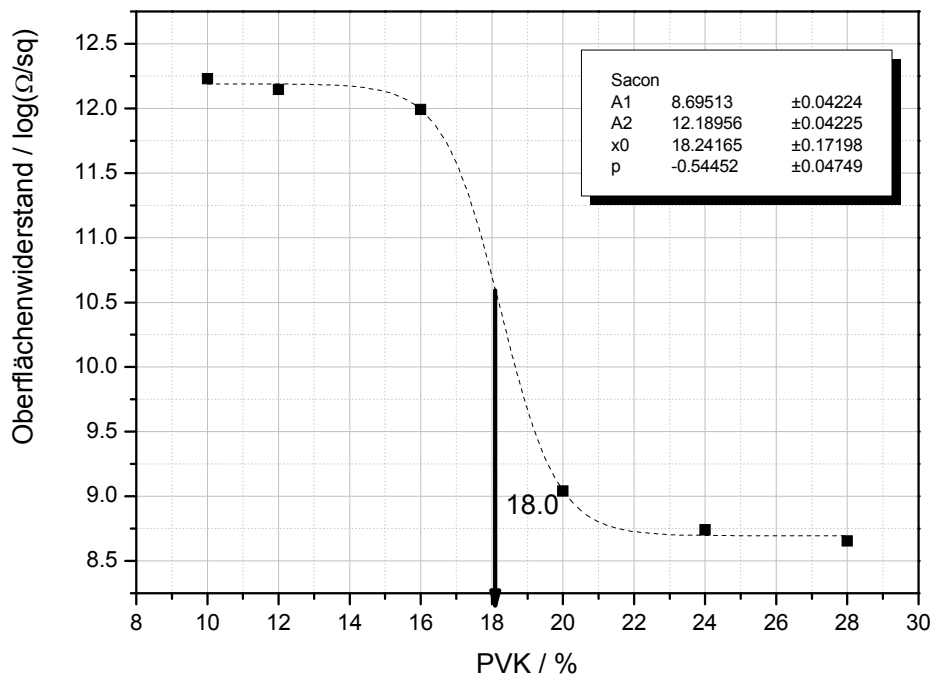


Abb.55 Logarithmische Abhängigkeit des Oberflächenwiderstandes von dem Gehalt (PVK) an SnO<sub>2</sub>(Sb) beschichteten Bariumsulfat (Sacon) in Vinylchloridcopolymer Filmen

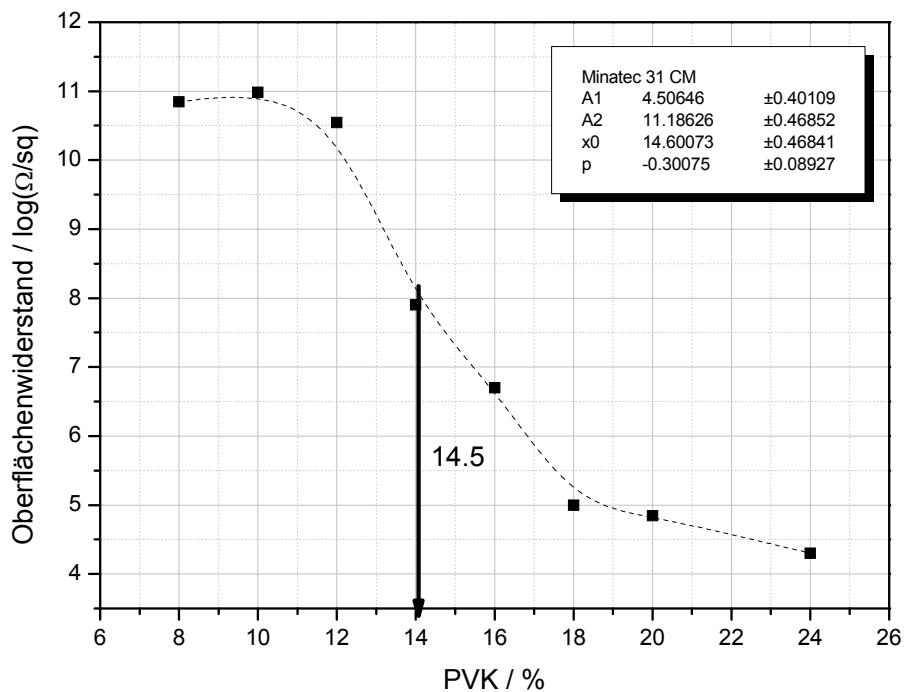


Abb. 56 Logarithmische Abhängigkeit des Oberflächenwiderstandes von dem Gehalt (PVK) an ATO auf Mica-Substrat (Minatec 31 CM) in Vinylchloridcopolymer Filmen

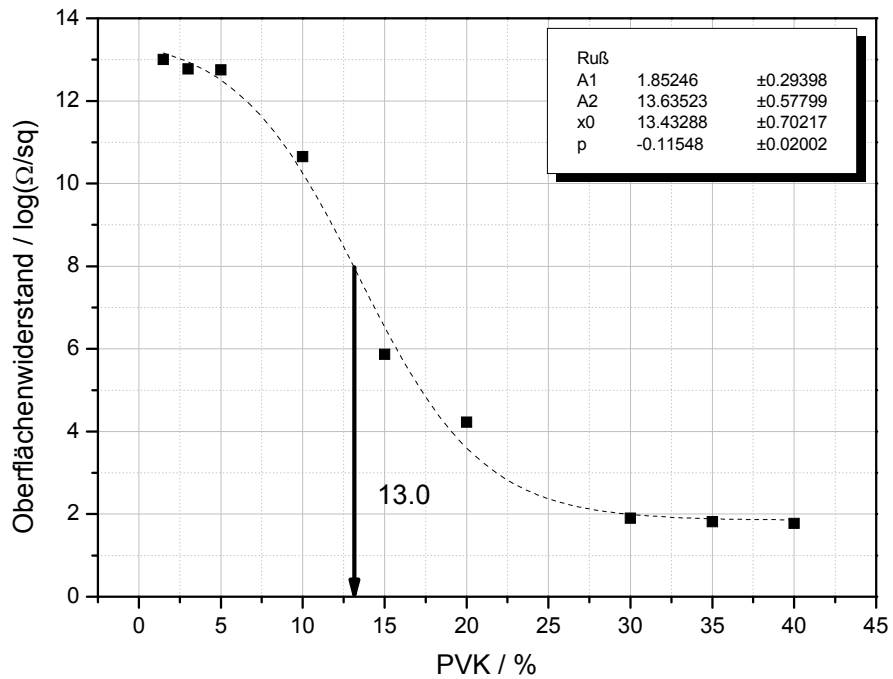


Abb. 57 Logarithmische Abhängigkeit des Oberflächenwiderstandes von dem Gehalt (PVK) an Ruß in Vinylchloridcopolymer Filmen

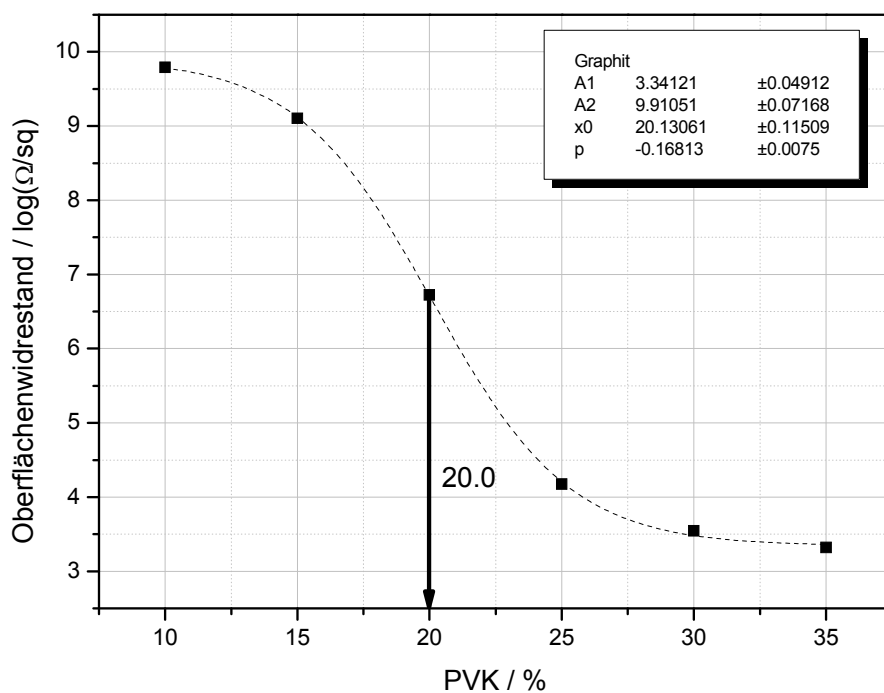


Abb. 58 Logarithmische Abhängigkeit des Oberflächenwiderstandes von dem Gehalt (PVK) an Graphit in Vinylchloridcopolymer Filmen

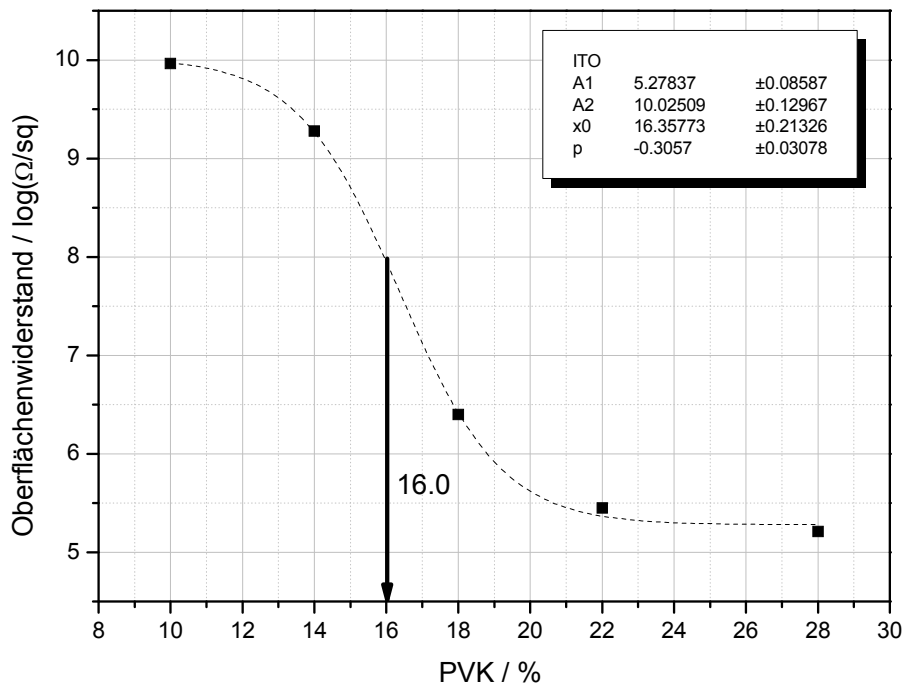


Abb. 59 Logarithmische Abhängigkeit des Oberflächenwiderstandes von dem Gehalt (PVK) an Indiumoxid - ITO in Vinylchloridcopolymer Filmen

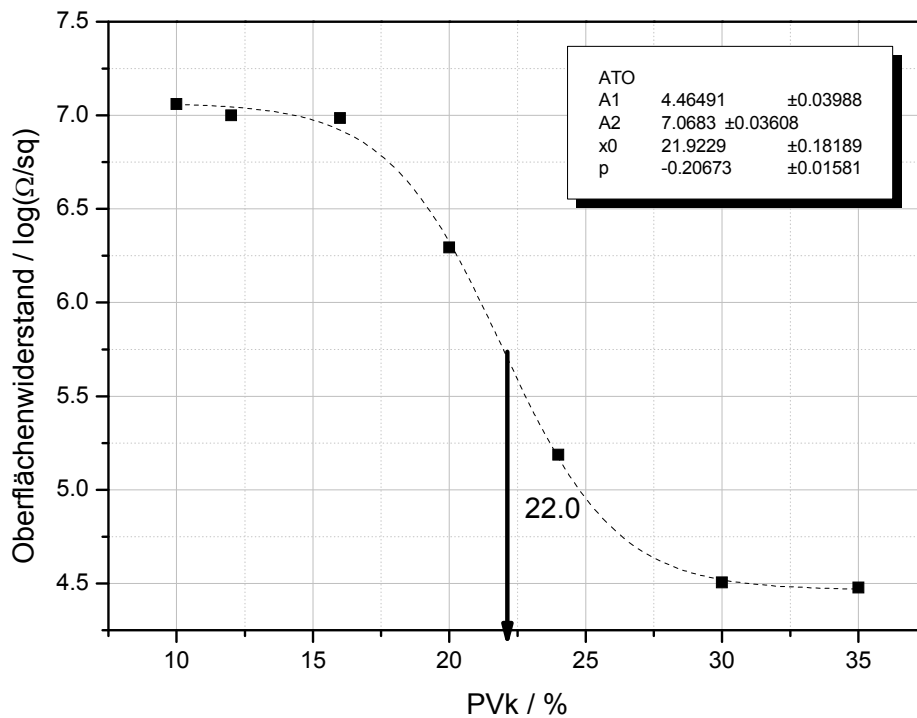


Abb. 60 Logarithmische Abhängigkeit des Oberflächenwiderstandes von dem Gehalt (PVK) an ATO in Vinylchloridcopolymer Filmen

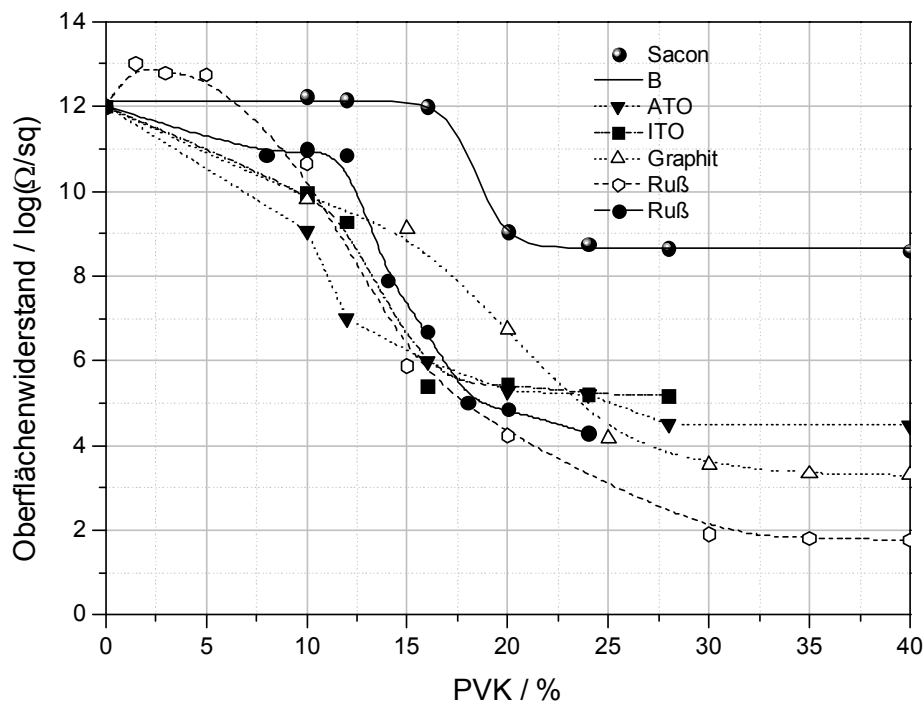


Abb. 61 Gegenüberstellung der in Abb. 55-60 wiedergegebenen Perkolationskurven

Alle untersuchten nichtmetallischen Additive außer  $\text{SnO}_2(\text{Sb})$  beschichtetes Bariumsulfat (Sacon) zeigen bereits bei PVK 20% eine relativ gute Leitfähigkeit (siehe Tabelle 8). Vergleicht man ATO auf Mica-Substrat mit ATO als Pulver, so stellt man einen positiven Effekt der plättchenförmigen Struktur des Mica-Trägermaterials auf die Leitfähigkeit fest [81]. Betrachtet man die Modellvorstellungen zur Perkolations von isotropen und anisotropen Partikeln (Abb.22-23, Kapitel 4) so lässt sich dieser Befund durch Ausbildung von unterschiedlichen Netzwerken erklären. Infolge ihrer Anisotropie führen plättchenförmige Partikel bei wesentlich geringeren Konzentrationen zur Ausbildung eines leitfähigen Netzwerkes, welches sich bei gleicher Partikelanzahl im Vergleich zu sphärischen Partikeln ferner über größere Matrixbereiche erstreckt.

Tabelle 8 Oberflächenwiderstandswerte für die untersuchten nichtmetallischen Stoffe bei 20% PVK

Substanz	Oberflächenwiderstand / $\Omega/\text{sq}$
SnO <sub>2</sub> (Sb) auf Bariumsulfat (Sacon)	1,0E+9
ATO auf Mica (Minatec 31 CM)	8,0E+4
Ruß	2,0E+4
Graphit	5,0E+6
ITO	7,0E+5
ATO	2,0E+6

#### 8.1.4 Leitfähigkeitsmessungen für metallische Partikel

Metalle sind als gut leitende Stoffe bekannt. In partikulärer Form können sie jedoch leicht oxidieren und dadurch an Leitfähigkeit deutlich einbüßen. In den folgenden Abb.62 –65 sind Perkolationskurven von metallischen Partikeln in Vinylchloridcopolymer gezeigt.

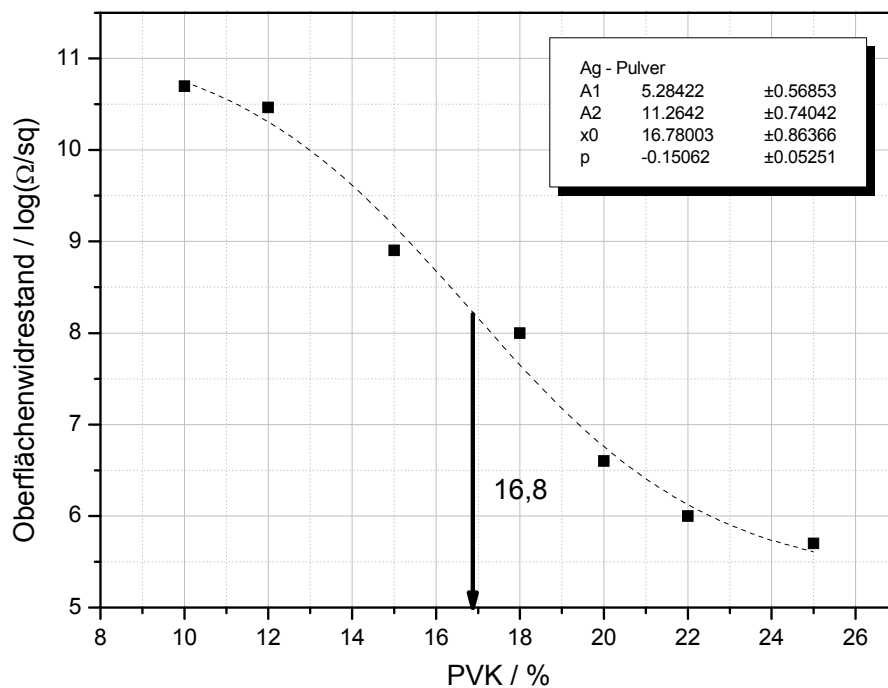


Abb. 62 Logarithmische Abhängigkeit des Oberflächenwiderstandes von dem Gehalt (PVK) an Ag - Pulver in Vinylchloridcopolymer Filmen



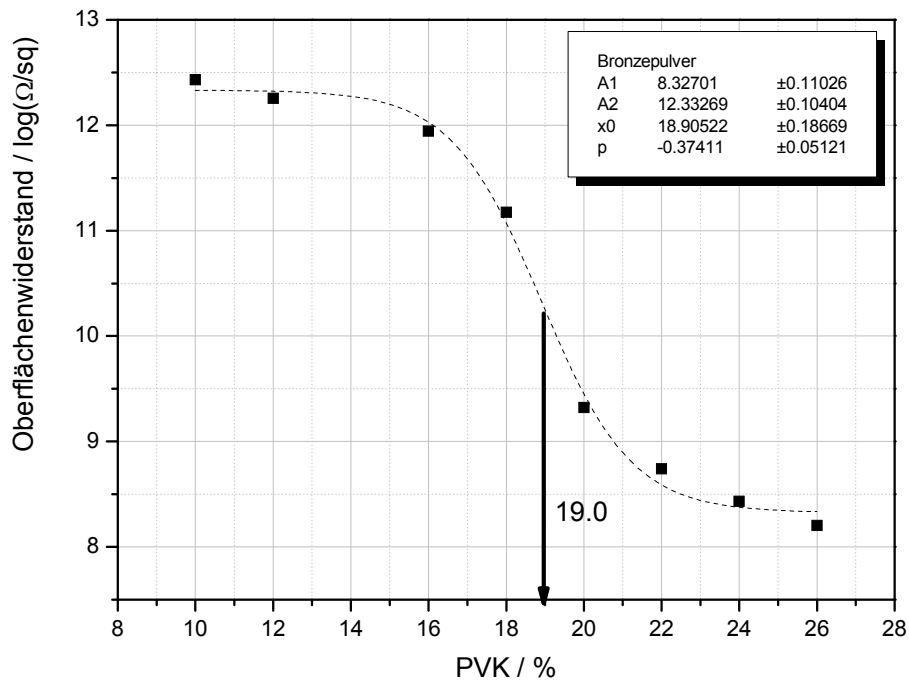


Abb. 63 Logarithmische Abhängigkeit des Oberflächenwiderstandes von dem Gehalt (PVK) an Bronzepulver in Vinylchloridcopolymer Filmen

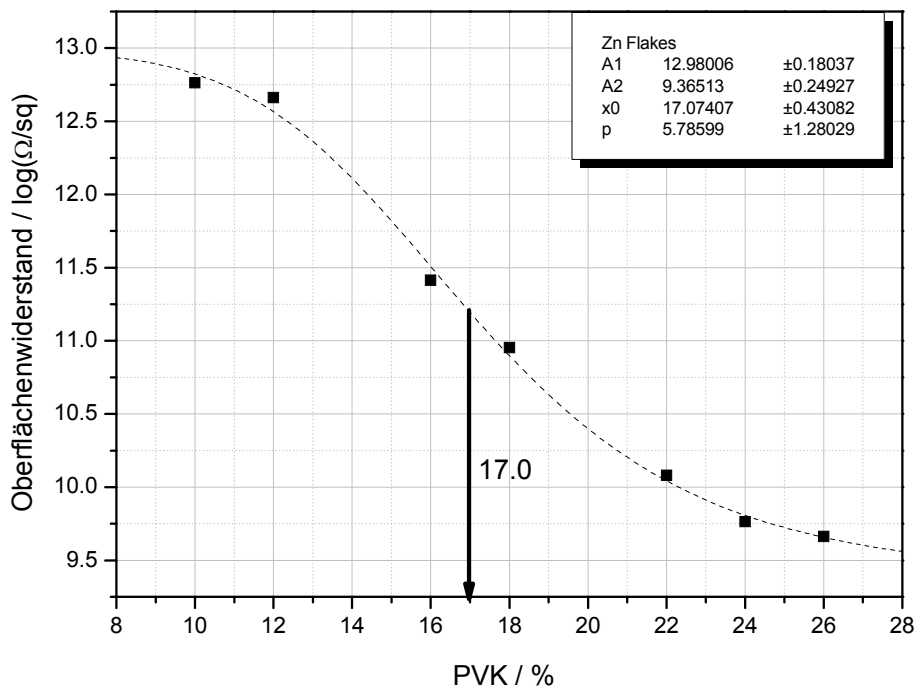


Abb. 64 Logarithmische Abhängigkeit des Oberflächenwiderstandes von dem Gehalt (PVK) an Zn - Flakes in Vinylchloridcopolymer Filmen

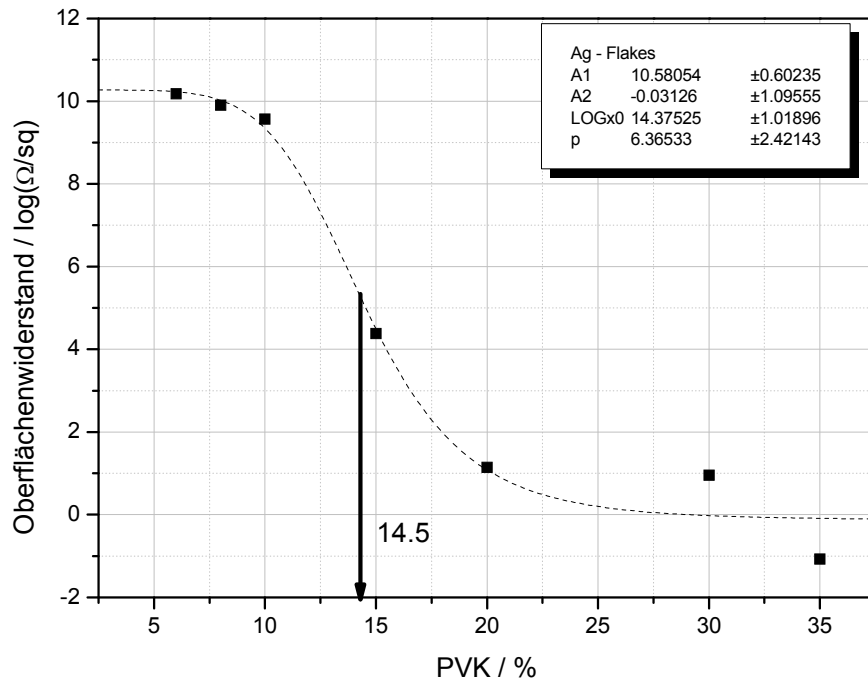


Abb. 65 Logarithmische Abhängigkeit des Oberflächenwiderstandes von dem Gehalt (PVK) an Ag - Flakes in Vinylchloridcopolymer Filmen

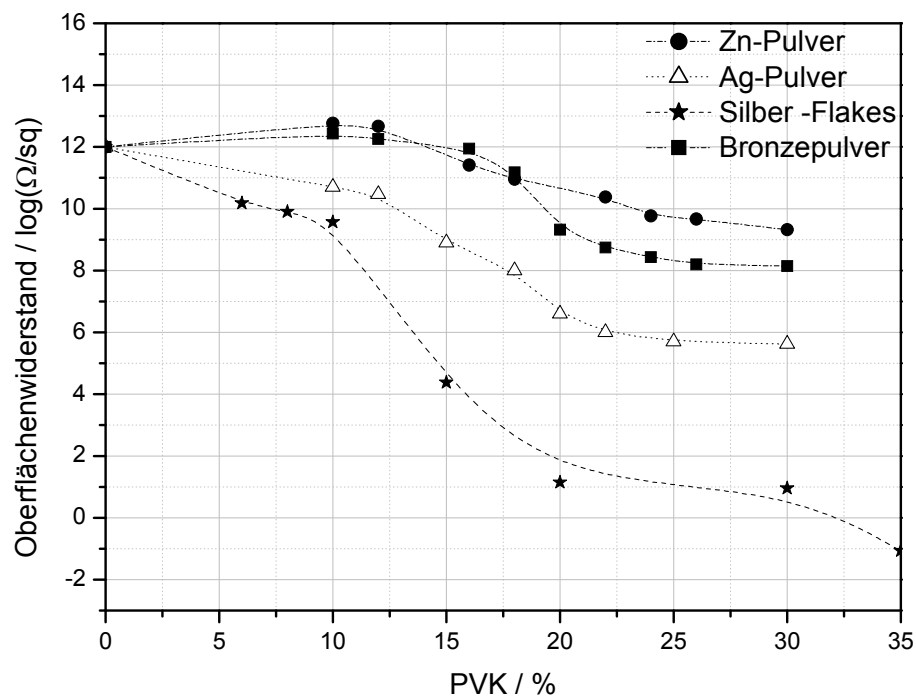


Abb. 66 Gegenüberstellung der in Abb. 62-65 aufgeführten Perkolationskurven

Wie in Abb.65 und Tabelle 9 zu erkennen ist wurden für die Ag-Flakes die besten Werte ermittelt, obwohl visuell eine schwache Oxidation der Proben [82,83] bei der Trocknung der Tinten bei 60°C festgestellt werden konnte.

Tabelle 9 Oberflächenwiderstandswerte für die Polymere bei 20% PVK

Metall	Oberflächenwiderstand / $\Omega/\text{sq}$
Ag-Pulver, $d_{50}=2\mu\text{m}$	4,0E6
Bronzepulver, $d_{50}=2\mu\text{m}$	2,0E9
Zn-Flakes, $d_{50}=3\mu\text{m}$	3,0E10
Ag-Flakes, $d_{50}=5\mu\text{m}$	2,0E1

Auch am Beispiel von Silber ist ersichtlich, dass die Partikelform einen großen Einfluss auf die Leitfähigkeit der Tinte ausübt. Es bestätigt sich das Ergebnis, dass Flakes offensichtlich leichter elektroleitfähige Pfade ausbilden, welche durch die direkte Berührung bzw. einen nahen Kontakt der einzelnen Partikel zustande kommen (vergl. Kapitel 3, Abb. 22, 23).

#### 8.1.5 Leitfähigkeitsmessungen für die nanopartikulären Stoffe

Für die meisten nanopartikulären Stoffe bewegt sich infolge der kleinen Dimensionen das Verhältnis der Länge zur Partikeldicke auf einen Grenzwert von eins zu. Dies bedeutet dass hier ähnliche Gesetzmäßigkeiten der Ausbildung von Netzwerken gelten müssten wie für gewöhnliche sphärische Partikel (siehe Kapitel 3, Abb. 22, 23). Eine Ausnahme hiervon bilden beispielsweise Carbon-Nanotubes (CNT), bei welchen das L/d –Verhältnis stark erhöht ist. Während die Länge der CNT stark variiert, beträgt der Durchmesser im Normalfall zwischen 1 bis 50 nm. Wesentlich unterschiedlich zu stoffgleichen größeren Partikeln ist jedoch die extrem erhöhte Partikelanzahl, die vielfache Gesamtoberfläche, als auch bei sehr kleinen Partikeln der direkte Einfluss auf die Elektronenverteilung der nanoteiligen Festkörper. Diese Unterschiede führen oftmals zu stark veränderten Wechselwirkungsbeziehungen zwischen Nanopartikeln untereinander und der Polymermatrix. Die Folge ist die Ausbildung gewisser spezifischer Strukturen. Es ist deshalb von wesentlichem Interesse diese nanoteiligen Stoffe im entsprechenden Matrixpolymer zu untersuchen. In den Abb. 67 – 70 sind die Perkolationskurven von ausgewählten unterschiedlichen Nanopartikeln in Vinylchloridcopolymer Filmen dargestellt.

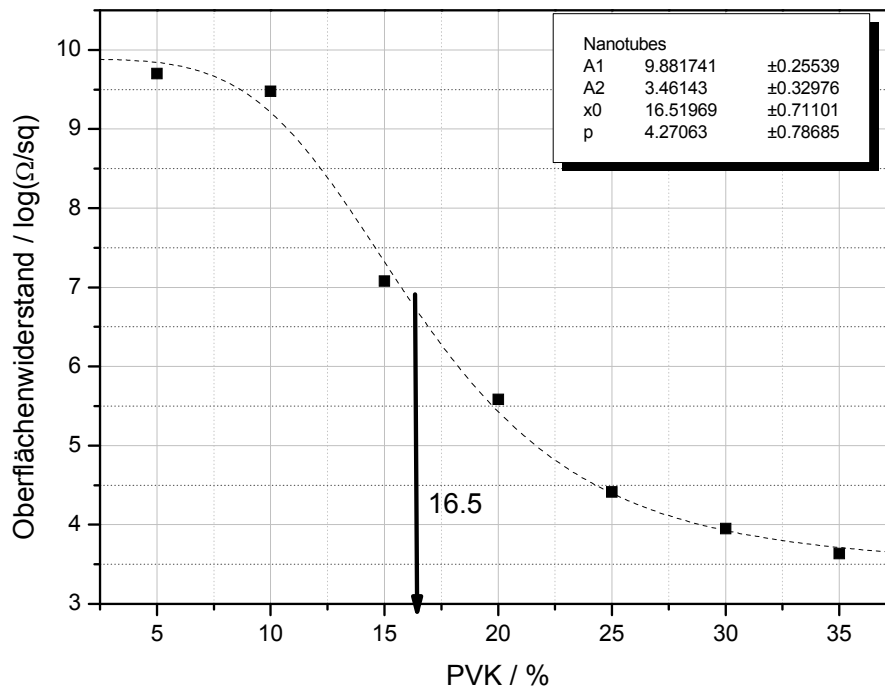


Abb. 67 Logarithmische Abhängigkeit des Oberflächenwiderstandes von dem Gehalt (PVK) an Carbon Nanotubes in Vinylchloridcopolymer Filmen

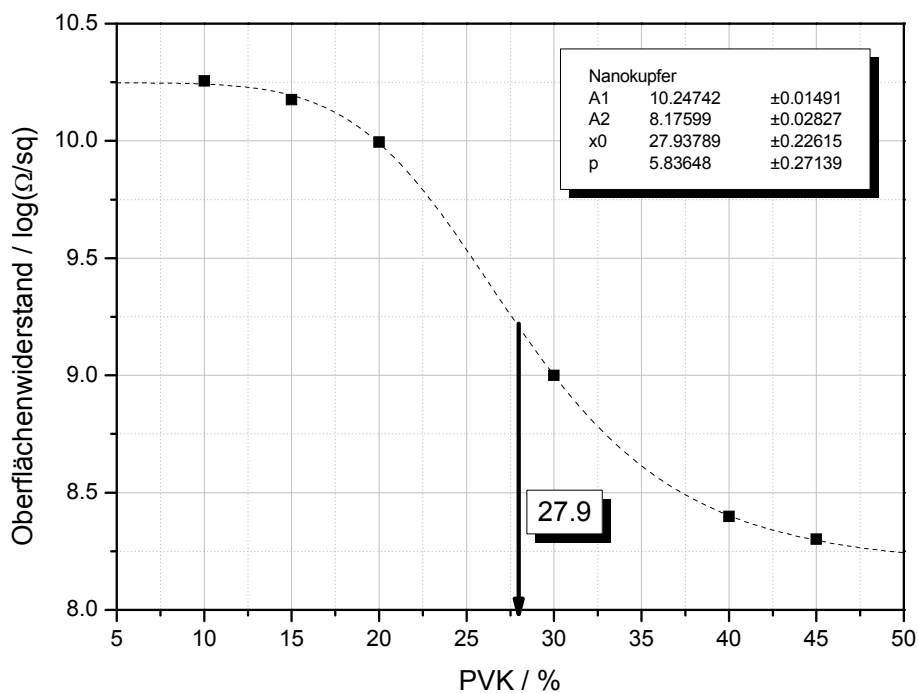


Abb. 68 Logarithmische Abhängigkeit des Oberflächenwiderstandes von dem Gehalt (PVK) an Nanokupfer in Vinylchloridcopolymer Filmen

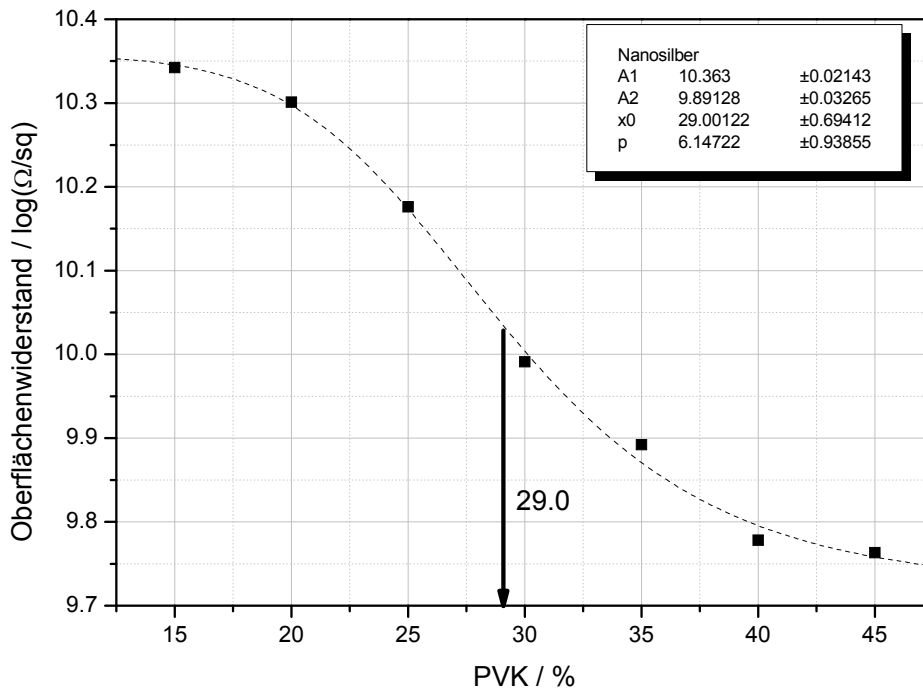


Abb. 69 Logarithmische Abhängigkeit des Oberflächenwiderstandes von dem Gehalt (PVK) an Nanosilber in Vinylchloridcopolymer Filmen

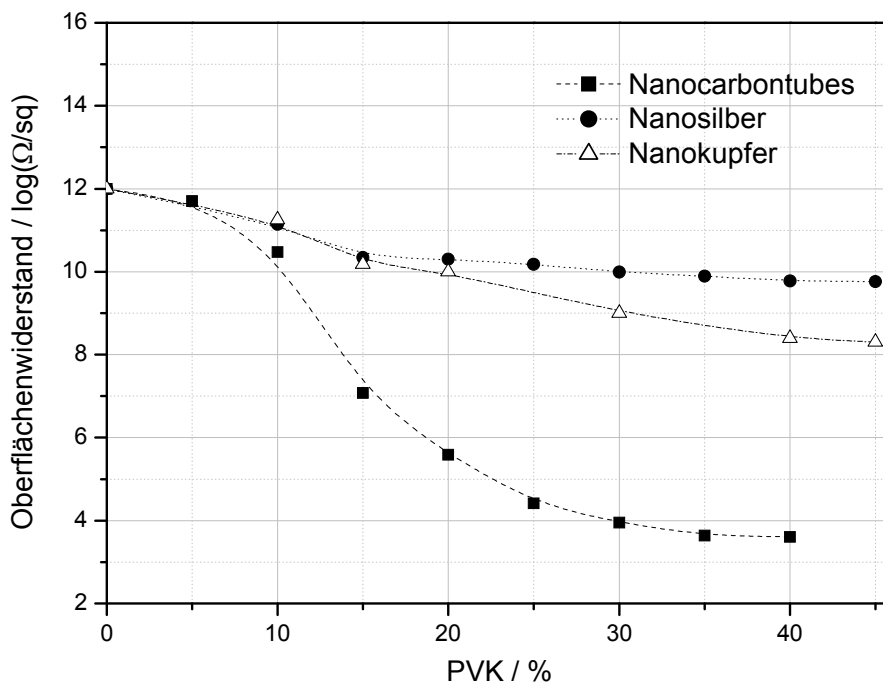


Abb. 70 Gegenüberstellung der in Abb. 67-69 wiedergegebenen Perkolationskurven

Tabelle 10 Oberflächenwiderstandswerte für die untersuchten Nanopartikel bei 20% PVK

Nanopartikel	Oberflächenwiderstand / $\Omega/\text{sq}$
Nanocarbontubes, $d_{50} = 0,02-0,2\mu\text{m}$	4,0E5
Nanokupfer, $d_{50} = 0,02-0,2\mu\text{m}$	1,0E10
Nanosilber, $d_{50} = 0,02-0,2\mu\text{m}$	2,0E10

Wie die Oberflächenwiderstandswerte bei 20% PVK in Tabelle 5 zeigen, heben sich Carbon Nanotubes wegen einer relativ guten Leitfähigkeit von anderen Nanopartikeln ab. Nachteilig jedoch die geringe Stabilität in den meisten Tintenformulierungen (siehe Kapitel 4.4, [49])

Für die untersuchten Metall-Nanopartikel aus Kupfer- und Silber sind hingegen die erhöhte Neigung zur Oxidation und die erforderliche höhere Füllung in der organischen Matrix von Nachteil für die Leitfähigkeit dieser Produkte in Tintenformulierungen [83]. Dass metallische Nanopartikel verstärkt zur Oxidation neigen und dadurch die Leitfähigkeit weitgehend verlieren [84] stellt jedoch insgesamt ein Problem dar, denn im Unterschied zu größeren Metallpartikeln nimmt die Oxidationsschicht bei metallischen Nanopartikeln einen größeren Stoffanteil des Partikels ein.

Die durchgeführten Messungen zeigen, dass der Einfluss der leitfähigen partikulären Stoffe auf den Widerstand der polymeren Matrix stark von der Partikelgröße, -form (siehe Kapitel 4.4, [49], [50]) und Oxidationsneigung der Partikel abhängt. Es scheint auch hier eine gewisse Anisotropie der Partikel von Vorteil zu sein, da sie leichter durch gegenseitige Berührung bzw. einen engen Kontakt leitfähige Pfade ausbilden und sich die Perkolationschwelle bereits bei relativ niedrigen Konzentrationen erreichen lässt (Cartoon; siehe Kapitel 4). Wie schon erläutert weisen Nanopartikel zusätzlich gewisse Vorteile auf, die mit einer hohen homogenen Packung des Matrixvolumens und kleinen Abständen zwischen einzelnen Partikeln zusammenhängen.

Die aus den Perkolationskurven erhaltenen charakteristischen Werte der Perkolationskonzentrationen  $\Phi_C$ , der zugeordneten Oberflächenwiderstände, als auch die bei hohen Konzentrationen erreichbaren ungefähren Grenzwiderstände sind in Tabelle 11 mit den gemessenen Stoffwiderständen, zusammengestellt.

Tabelle 11 Vergleich von charakteristischen Werten der Perkolationskurven mit repräsentativen spezifischen Stoffwiderständen

Substanz	Spez. Oberflächenwiderstand bei $\Phi_C/\Omega$	$\Phi_C$ / PVK %	Spez. Grenzwiderstand bei hoher PVK / $\Omega$	Spez. Stoffwiderstand
<b>Salze</b>				
Lithiumperchlorat	4,1E+11	25,4	2,1E+9	nicht bestimmt
Lithiumiodid	1,2E+12	35,5	2,4E+8	nicht bestimmt
Kaliumthiocyanat	7,9E+10	32,4	2,1E+6	nicht bestimmt
Natriumperchlorat	2,0E+11	22,6	2,9E+7	nicht bestimmt
<b>Polymere</b>				
				Spez. Oberflächenwiderstand / Ohm
Polypyrrol	2,7E+9	9,2	4,4E+6	1,2E+4
Polythiophen	3,5E+10	8,5	1,4E+7	1,6E+6
PANI + DBSS	4,1E+9	27,3	4,4E+4	2,7E+4
PANI + CSS	3,5E+10		3,5E+4	1,0E+4
PANI + AS	3,5E+10		4,3E+4	1,3E+4
<b>Partikel</b>				
				Spez. Pulverwiderstand / Ohm*cm
Sacon	1,3E+12	18	1,2E+10	3,9E-3
Minatec 31 CM	1,1E+9	14,5	1,2E+6	7,1E-4
Ruß	1,3E+10	13	2,1E+3	6,3E-4
Graphit	1,6E+8	20	7,2E+5	7,6E-4
ITO	1,1E+9	16	5,9E+5	7,2E-4
ATO	1,5E+7	22	3,4E+6	4,8E-4
Ag-Pulver	8,5E+9	16,8	1,8E+7	2,6E-4
Bronzepulver	6,6E+11	19	5,3E+9	6,7E-4
Zn-Flakes	8,5E+12	17	1,4E+11	1,2E-4

Ag-Flakes	<b>3,8E+6</b>	14,5	<b>1,3E+1</b>	1,2E-4
Nanopartikel				Spez. Pulver- widerstand / Ohm*cm
Nanocarbontubes	1,5E+8	16,5	1,4E+5	7,8E-4
Nanokupfer	9,1E+10	27,9	6,2E+9	8,5E-4
Nanosilber	3,5E+11	29,0	1,8E+11	5,8E-4

Aus Tabelle 11 ist ersichtlich, dass durch Verwendung von Ag-Flakes die niedrigsten spezifischen Oberflächenwiderstandswerte bei  $\Phi_C$ , als auch die geringsten Oberflächenwiderstände bei hohen Konzentrationen erreicht werden. Es fällt bei den partikulären Systemen insgesamt auf, dass teilweise große Unterschiede zwischen der erzielten Grenzleitfähigkeit und der spez. Stoffleitfähigkeit vorhanden sind (z.B. bei der Verwendung von Zn-Flakes und Bronzepulver). Eine mögliche Erklärung für dieses Resultat könnte in der unterschiedlichen Flockulationsneigung der Partikel in der flüssigen Vinylcopolymer Formulierung zu suchen sein. Die entstehenden Agglomerate erniedrigen stark die Partikelanzahl, was die Ausbildung eines leitfähigen Netzwerks erschwert.

Für die leitfähigen Polymere fallen insbesondere die starken Abweichungen der zur Perkolation notwendigen Volumenanteile auf. Die angegebenen PVK-Werte wurden aus den Reinsubstanzen berechnet und stellen nicht das tatsächliche Volumen der leitfähigen Polymere in der Bindemittelmischung dar. Einer niedrigen  $\Phi_C$  (Polythiophen, Polypyrrol) kann somit ein großes Volumen des leitfähigen Polymeren und eine starke Wechselwirkung mit dem Matrixpolymeren zugeordnet werden.

Auffällig in Tabelle 11 sind ferner die für die leitfähigen Polymere gefundenen Grenzwiderstände bei hohen PVK – Werten, da sie in etwa den spez. Oberflächenwiderstände der reinen Polymere entsprechen. Offenbar kommt es bei einer bestimmten PVK zu einer ausreichenden Volumendurchdringung des leitfähigen Polymeren im Matrixpolymeren [49]. Auch eine Phasenseparationen des leitfähigen Polymeren und eine Anreicherung an der Oberfläche sind nicht auszuschließen. Die untersuchten Partikel und Nanopartikel zeigen dieses Verhalten nicht. Die bestimmten spezifischen Oberflächenwiderstandswerte nach Einarbeitung der Partikel und Nanopartikel in die Polymermatrix sind zwar nicht direkt mit



den spez. Stoffwiderständen zu vergleichen, jedoch lässt sich hier insgesamt ein widerstandserhöhender Effekt des Matrixpolymeren feststellen (siehe Kapitel 3.4, [49]). Der spezifische Stoffwiderstand lässt sich somit für partikuläre Systeme im Unterschied zu den Mischungen mit leitfähigen Polymeren nicht erreichen und liegt um Zehnerpotenzen höher als die jeweiligen spez. Stoffwiderstände.

Eine weitergehende Interpretation der Perkulationsdichte und Ausbildung eines leitfähigen Netzwerkes ist bei Betrachtung der Ergebnisse in Tabelle 11 infolge der teilweise aufgetretenen Flockulationserscheinungen schwierig. Ferner ist es für diese Interpretation hilfreich, zusätzlich die Durchleitfähigkeiten zu bestimmen. Um eine tiefergehende Interpretation der Messdaten zu ermöglichen wurden deshalb sowohl Durchgangswiderstandsmessungen als auch Impedanzmessungen an bestimmten Proben in ausgewählten Konzentrationsbereichen durchgeführt. Die entsprechenden Ergebnisse sind im nachfolgenden Kapitel 8.1 aufgeführt.

Berücksichtigt man die Oberflächenwiderstandswerte in Verbindung mit der Einsatzmenge, so bestätigen die Resultate, dass sich insbesondere Ruß, Ag-Flakes oder Polythiophen für die Anwendung in elektroleitfähigen Tinten eignen [85].

### 8.1. Impedanzspektren für die leitfähigen Stoffe in einer Tinte

Die Detektion der elektroleitfähigen Tintenkodierungen wurde mittels eines Wechsellspannungsdetektors bei 1 MHz durchgeführt. Aus diesem Grund ist es vorteilhaft, die Impedanzspektren für die Tintenfilme aufzunehmen, um aus diesen auf die für die Detektion wichtigen kapazitiven und ohmschen Widerstandsparameter schließen zu können [86,87]. Zur Ermittlung der Widerstandskennwerte wurden die Tintenfilme zunächst durch Rakelapplikationen auf Glasplatten aufgebracht. Die erhaltenen Resultate wurden nachfolgend in etablierten Siebdruck-, als auch Ink-Jet Tinten verifiziert.

Die oberflächliche gemessene Gesamtimpedanz des Tintenfilms zwischen zwei metallischen Elektroden setzt sich aus mehreren Anteilen zusammen, die sowohl von den Grenzphasen zwischen dem Tintenfilm und den beiden Elektroden als auch von den Ionen- und Elektronen-Transportprozessen innerhalb des Tintenfilmes herrühren. Angenommen, dass die

Grenzphasenphänomene wegen einer relativ geringen Impedanz vernachlässigt werden können, wird die gemessene Impedanz lediglich dem Tintenfilm und den dort ablaufenden Leitfähigkeitsprozessen zugeschrieben (Abb. 71).

Werden die ermittelten Impedanzdaten im Nyquist-Diagramm als eine parametrische Funktion  $Z''(Z')_f$  dargestellt oder im Bode-Diagramm ( $\log |Z|$  bzw.  $\log f$ ), so können diese direkt zu Charakterisierung der Tintenfilme verwendet werden, wobei  $Z''$  - imaginärer Impedanzteil,  $Z'$  - realer Impedanzteil,  $f$  – Frequenz und  $|Z|$  – der Betrag der Impedanz sind.

Impedanzmessungen wurden mit dem Analysator ATLAS-HI, Fa. Sollich-Atlas durchgeführt und, wie schematisch in Abb. 71 gezeigt, graphisch in Form eines Nyquist-Diagramms oder Bode-Diagramm dargestellt und mit dem einfachen Ersatzschaltbild modelliert. Nachstehend werden die ermittelten Impedanzspektren für die ausgewählten Additive dargestellt.

Das elektrische Verhalten des Tintenfilms, welcher leitfähige Additive enthält, kann bei hohen und niedrigen Frequenzen wie in Abb. 72 (a) und (b) analysiert werden. Die Polymermatrix stellt ein nicht leitendes Dielektrikum dar, bei dem ausschließlich gebundene Ladungsträger vorliegen. Durch die Einwirkung des elektrischen Feldes können diese mobilisiert werden. Leitfähige Additive weisen dagegen ungebundene Ladungsträger auf. Unter Einwirkung eines elektrischen Feldes können diese Ladungsträger dem Wechselfeld so schnell folgen, dass das elektrische Feld und der aus der Bewegung der Ladungen resultierende Strom in Phase sind. Tintefilme können als „leitende Dielektrika“ angesehen werden. Unter diesem Begriff verbirgt sich ein Matrixstoff mit gebundenen Ladungsträgern, in welchem leitfähige Partikel mit beweglichen Ladungsträgern vorliegen. Diese Partikel können sich jedoch selber nicht bewegen. Die zeitabhängige Auslenkung der Ladungsträger setzt sich für ein leitendes Dielektrikum aus einer Komponenten, die der einen idealen Isolators und einer, die der eines idealen Leiters entspricht, zusammen.

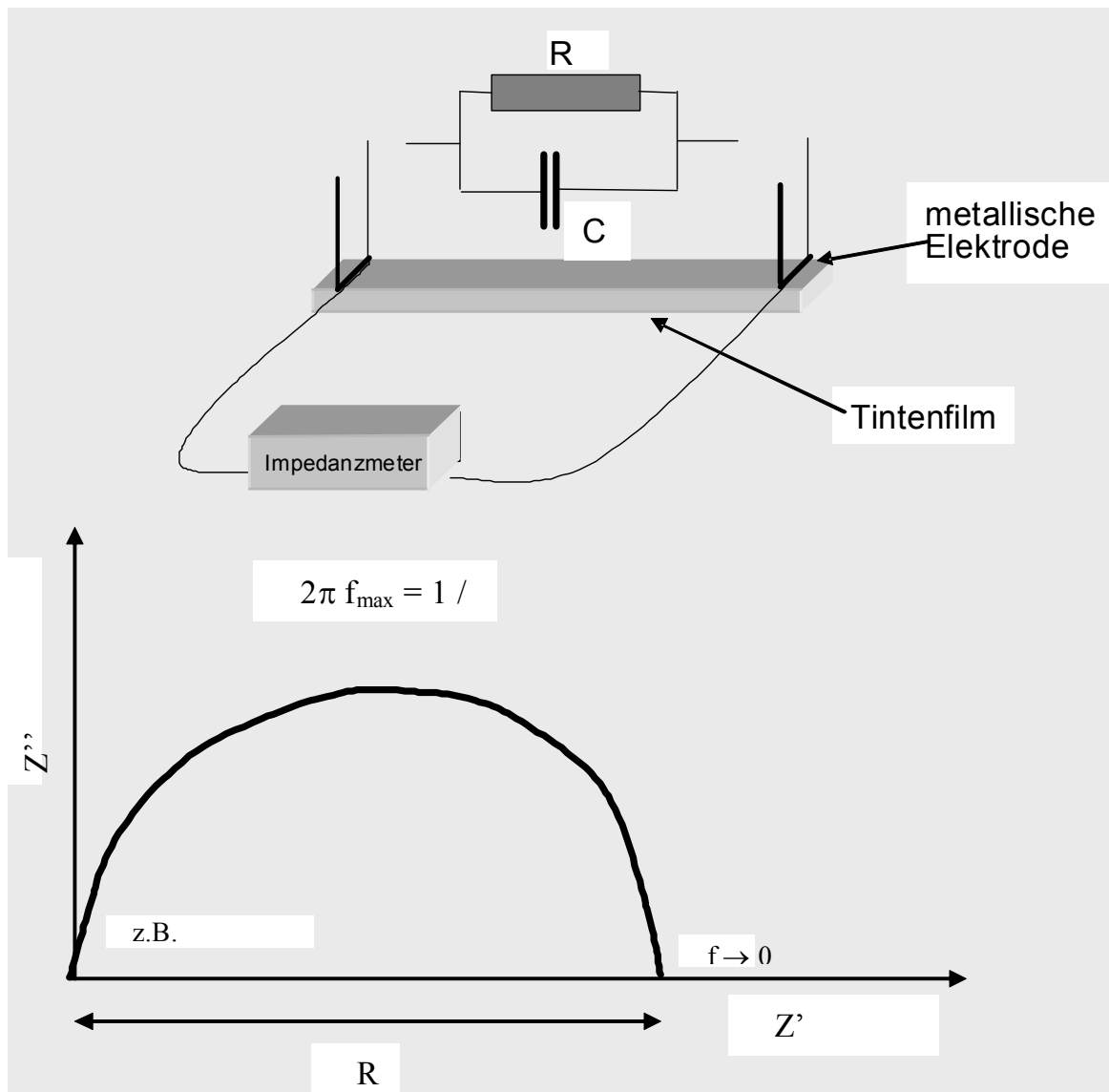


Abb. 71 Impedanzspektrum im Nyquist Diagramm und Schaltbild für eine Parallelschaltkreis bestehend aus einem ohmschen Widerstand  $R$  und einer Kapazität  $C$ .

Da die Detektion der Tintenkodierung bei 1 MHz erfolgen soll, sind die Impedanzparameter bei dieser Frequenz besonders interessant. Aus allen aufgenommenen Impedanzspektren wurden dann  $|Z|_{1\text{MHz}}$ ,  $C_{1\text{MHz}}$  und zusätzlich  $R_{\text{DC}(f \rightarrow 0)}$  abgeleitet.

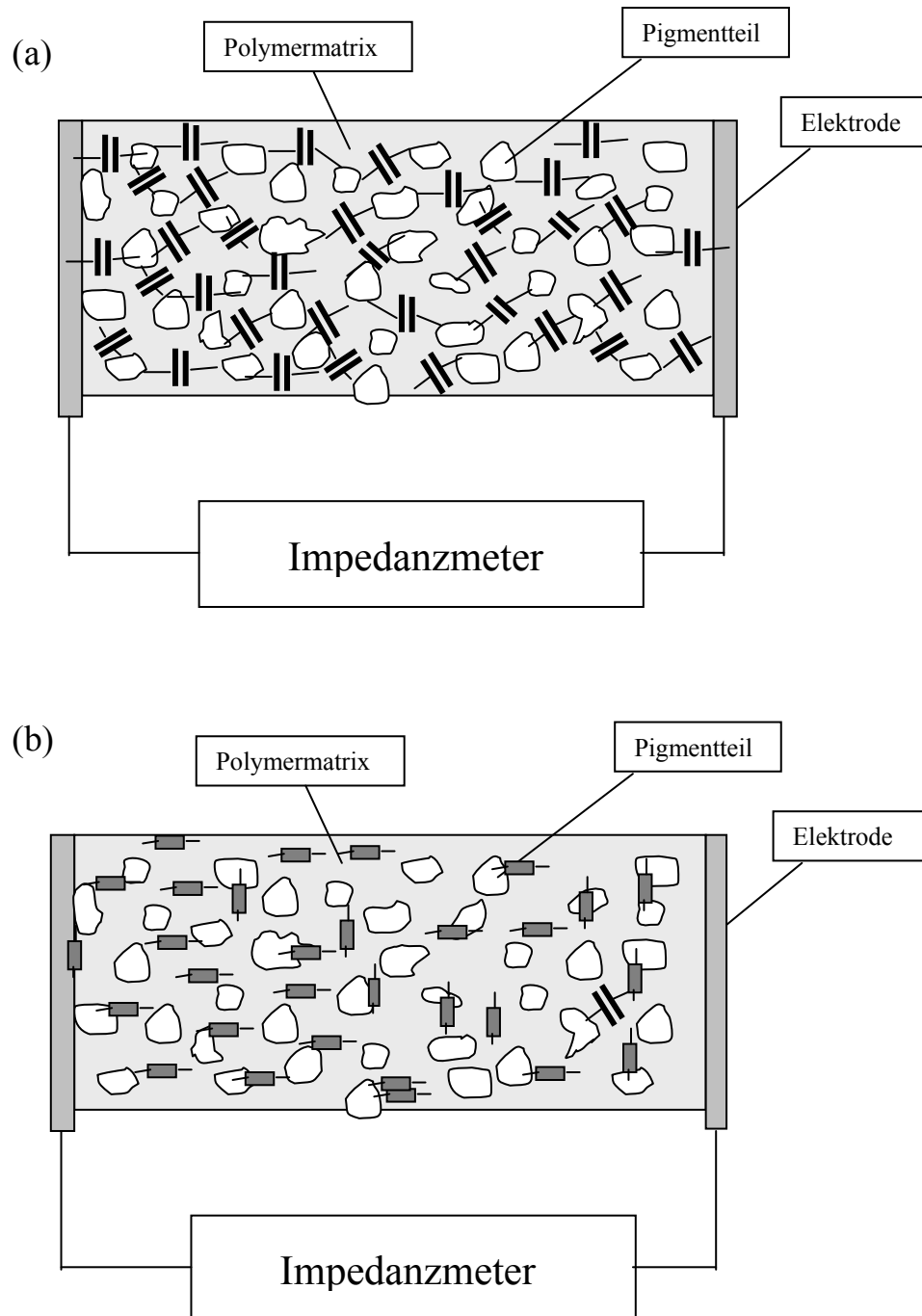


Abb. 72 Schematische Darstellung des Impedanzverhaltens einer Probe bei einer hohen Frequenz (a) (z.B. 1 MHz) unter Ausbildung von kapazitiven Widerständen und bei niedriger Frequenz (b) mit  $f \rightarrow 0$ , bei der die ohmschen Widerstandsanteile überwiegen

Abb. 73 zeigt das Impedanzspektrum für LiClO<sub>4</sub> in den Nyquist und Bode-Diagrammen. Die Widerstände lassen sich durch graphische Extrapolation der Parallelen der Impedanzkurve zur Abszisse auf die Ordinate bestimmen. Die Kapazität des Kondensators kann aus jedem Punkt des Impedanzkurventeils berechnet werden:

$$C = 1 / (2\pi f |Z|) \tag{27}$$

Die Detektion der Tintenkodierung erfolgt bei der Frequenz von 1 MHz. Es ist deshalb von Interesse die Impedanzparameter der verschiedenen Tintenfilme bei dieser Frequenz zu bestimmen und miteinander zu vergleichen. Abb. 73-92 zeigen die Auswertungen der Impedanzparameter mittels der Bode-Diagramme bei der Frequenz von 1 MHz und bei der Frequenz  $f \rightarrow 0$   $R_{DC}$ . Diese Charakterisierung wurde bei jedem Tintenfilm durchgeführt. Alle Impedanzmessungen werden zudem graphisch als Nyquist – Diagramm dargestellt.

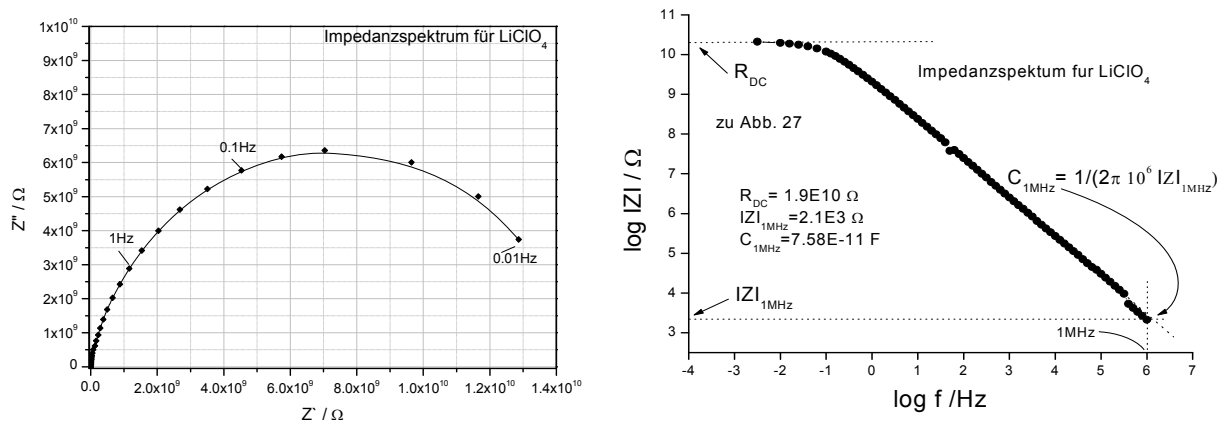


Abb. 73 Impedanzspektren für den Tintenfilm mit 60% Lithiumperchlorat in den Nyquist (links) und Bode – Diagramm (rechts)

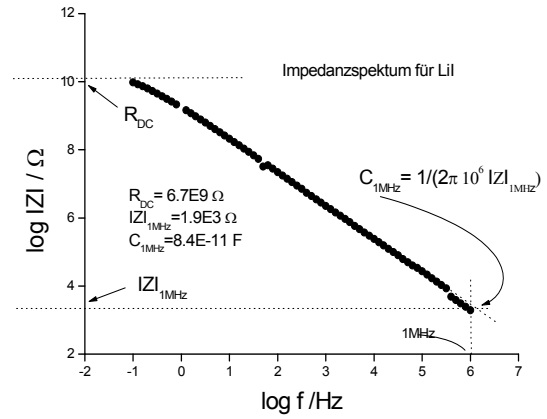
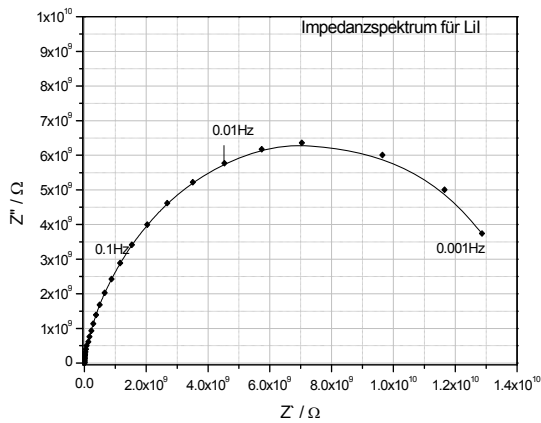


Abb. 74 Impedanzspektrn für den Tintenfilm mit 60 % Lithiumiodid in den Nyquist (links) und Bode – Diagramm (rechts)

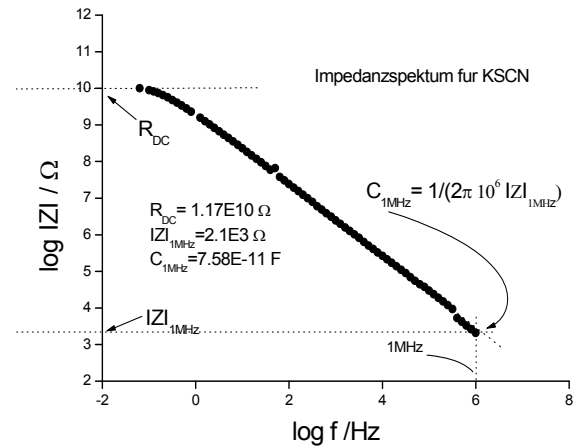
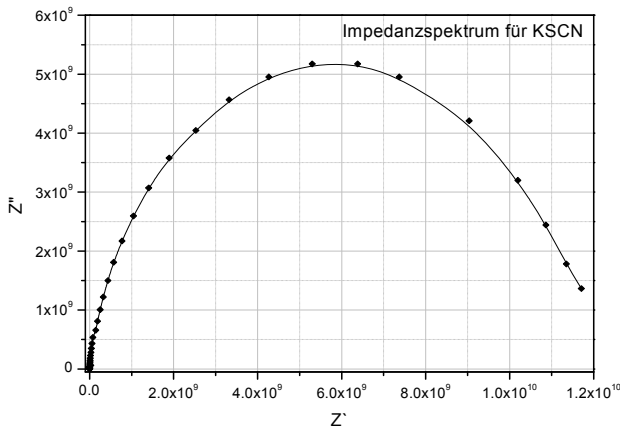


Abb.75 Impedanzspektrn für den Tintenfilm mit 60 % Kaliumthiocyanat in den Nyquist (links) und Bode - Diagramm (rechts)

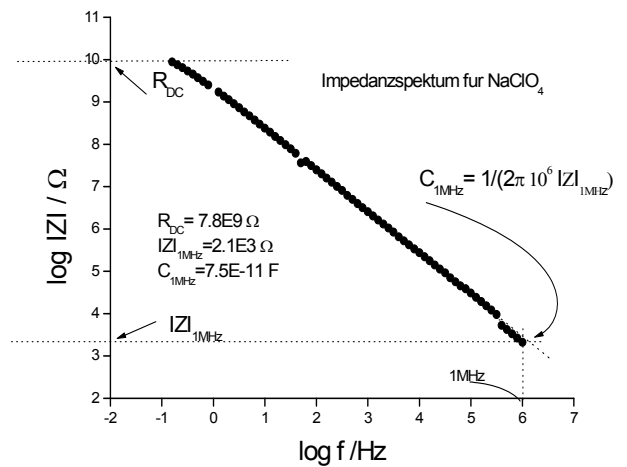
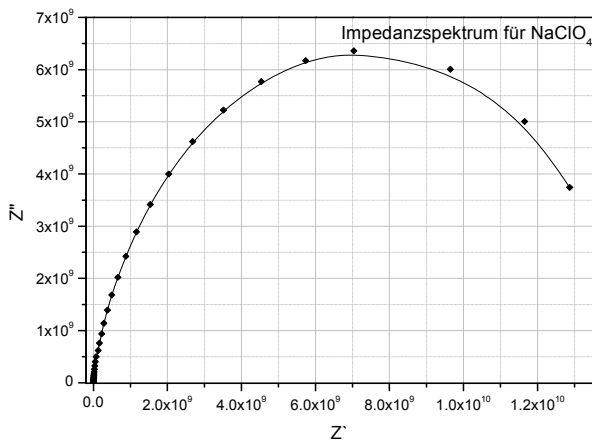


Abb.76 Impedanzspektrn für den Tintenfilm mit 60 % Natriumperchlorat in den Nyquist (links) und Bode - Diagramm (rechts)

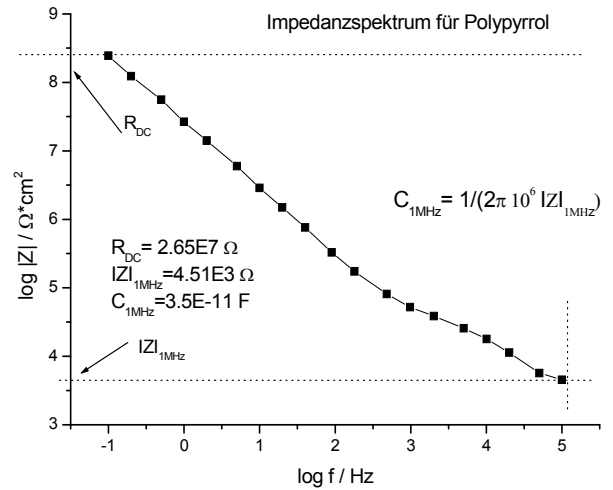
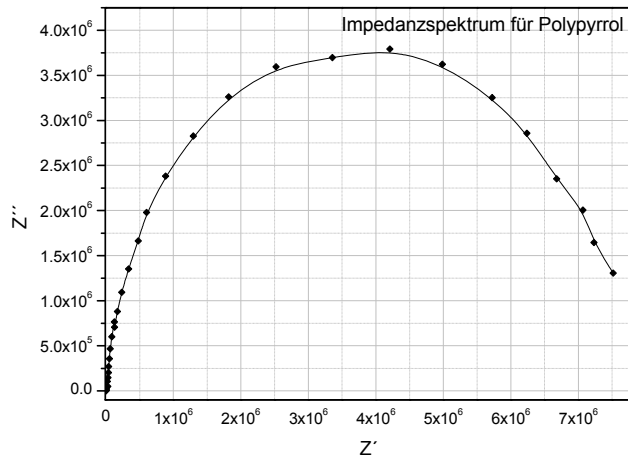


Abb.77 Impedanzspektren für den Tintenfilm mit 25 % Polypyrrol in den Nyquist (links) und Bode - Diagramm (rechts)

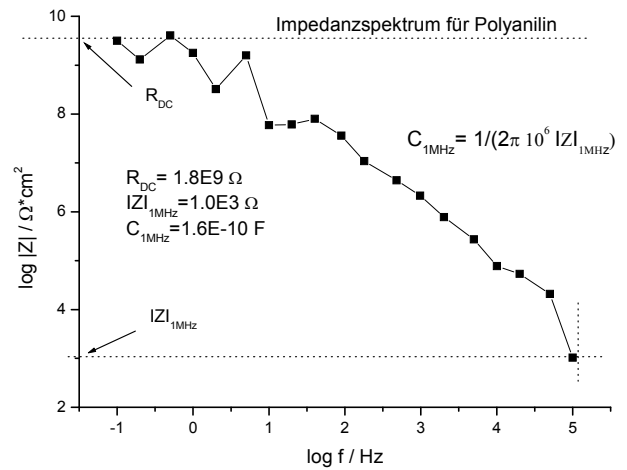
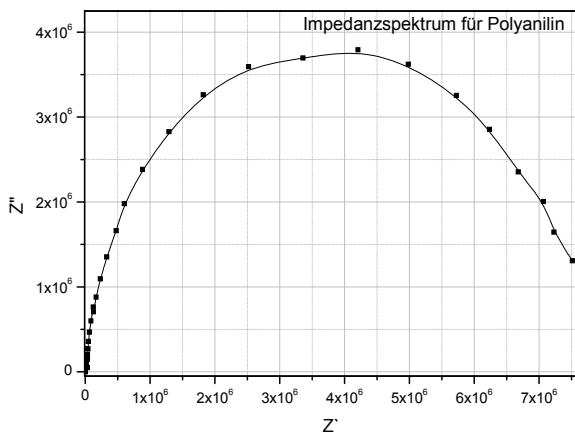


Abb.78 Impedanzspektren für den Tintenfilm mit 25 % Polyanilin in den Nyquist (links) und Bode - Diagramm (rechts)

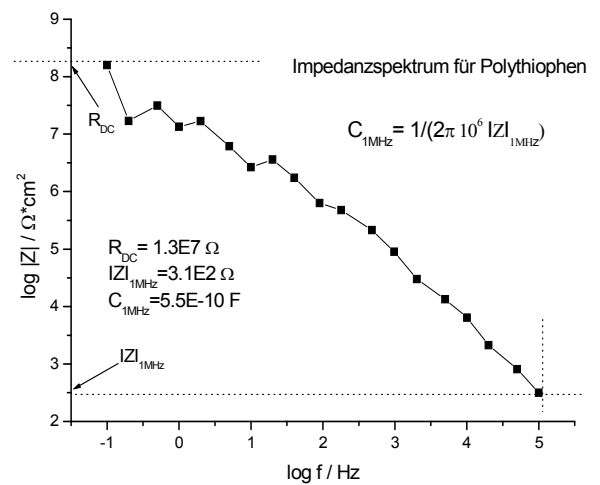
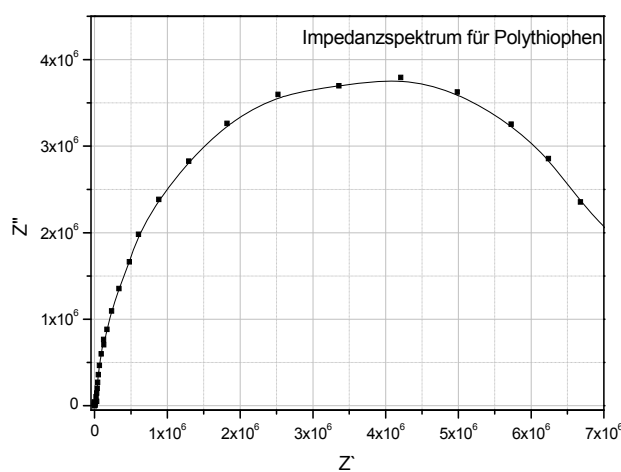


Abb.79 Impedanzspektren für den Tintenfilm mit 25 % Polythiophen in den Nyquist (links) und Bode - Diagramm (rechts)

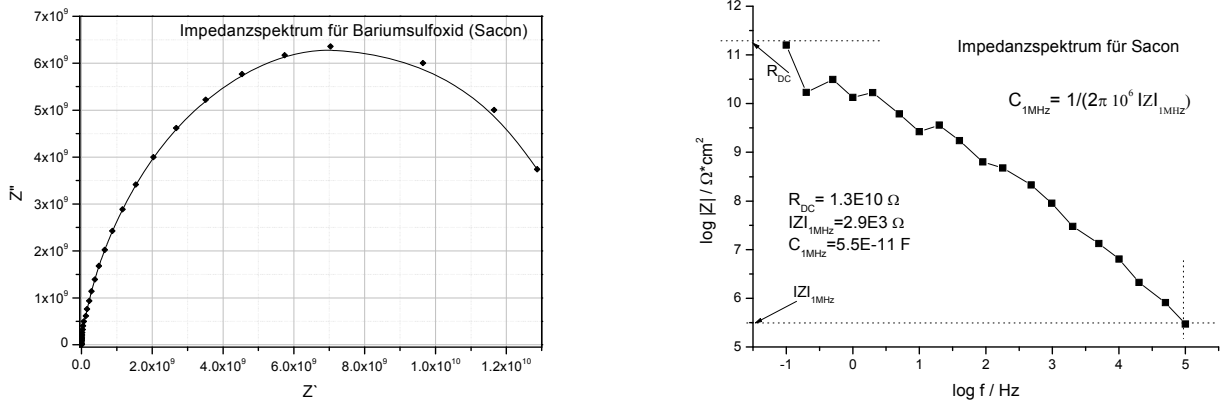


Abb.80 Impedanzspektren für den Tintenfilm mit 20 % ATO auf Bariumsulfat (Sacon) in den Nyquist (links) und Bode – Diagramm (rechts)

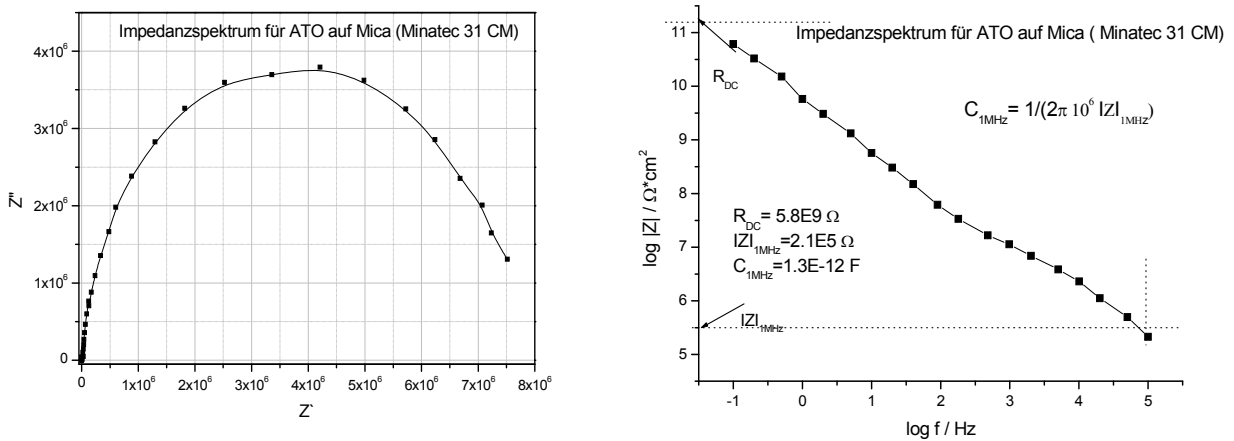


Abb.81 Impedanzspektren für den Tintenfilm mit 20 % ATO auf Mica (Minatec 31 CM) in den Nyquist (links) und Bode – Diagramm (rechts)

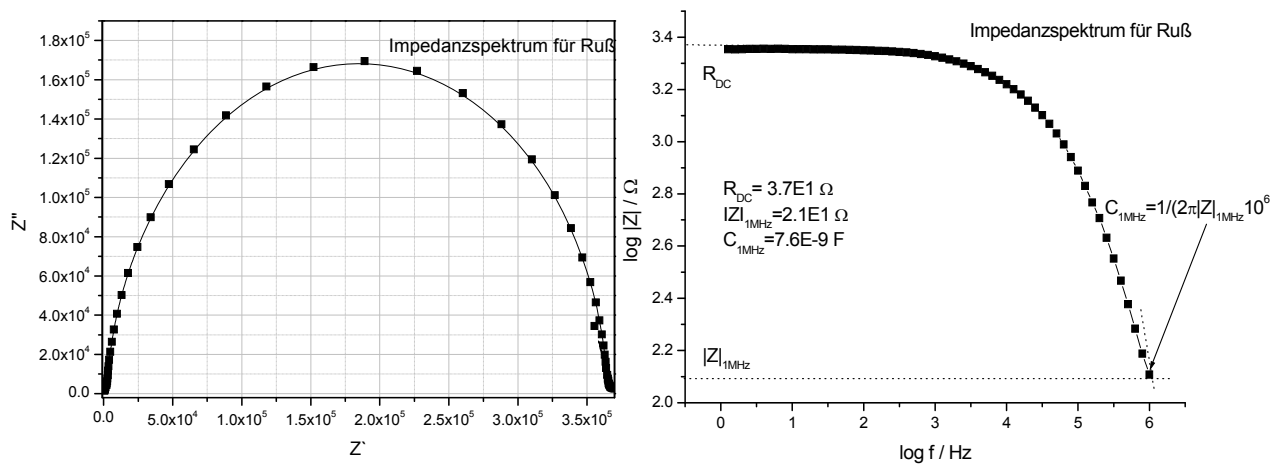


Abb.82 Impedanzspektren für den Tintenfilm mit 20 % Ruß in den Nyquist (links) und Bode – Diagramm (rechts)



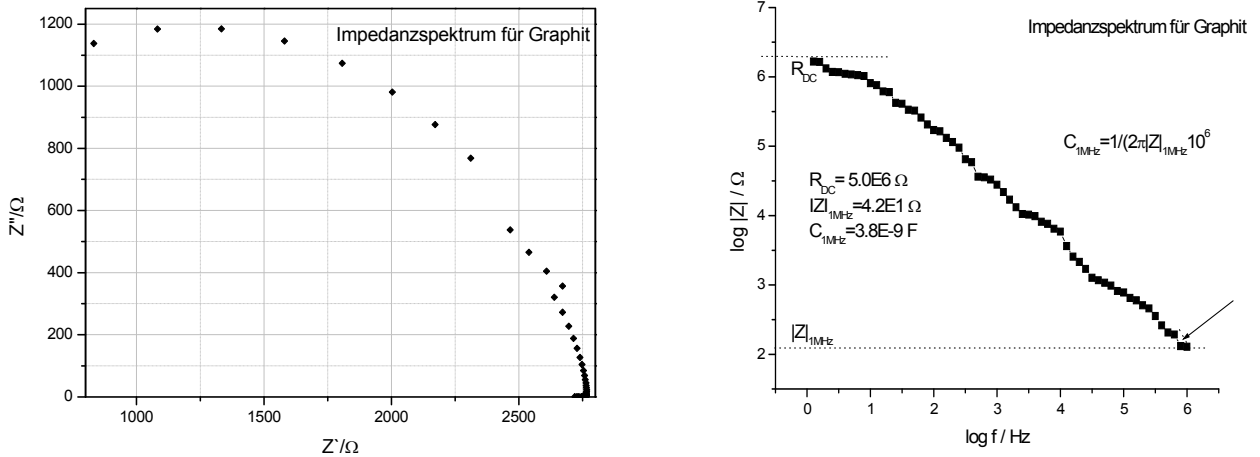


Abb.83 Impedanzspektren für den Tintenfilm mit 20 % Graphit in den Nyquist (links) und Bode – Diagramm (rechts)

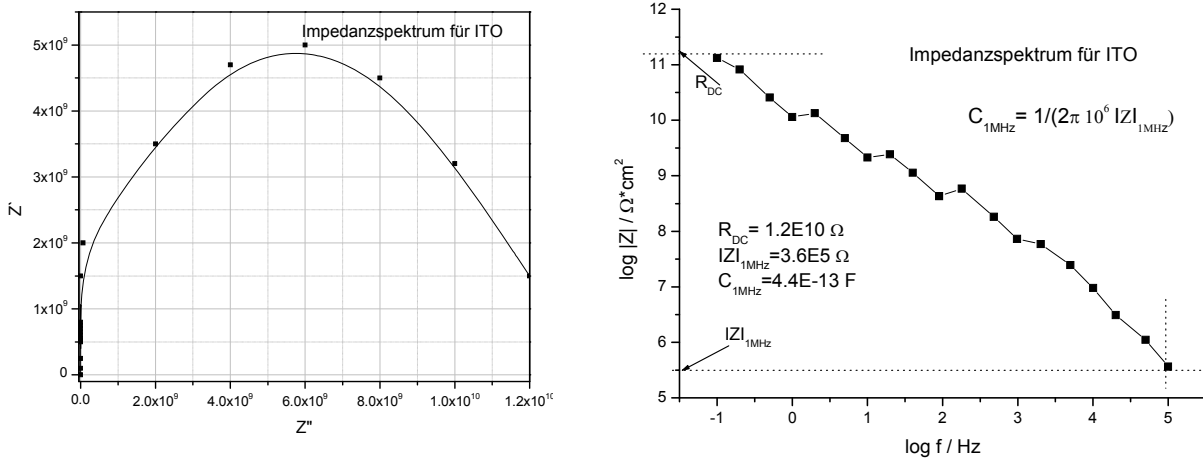


Abb.84 Impedanzspektren für den Tintenfilm mit 20 % ITO in den Nyquist (links) und Bode – Diagramm (rechts)

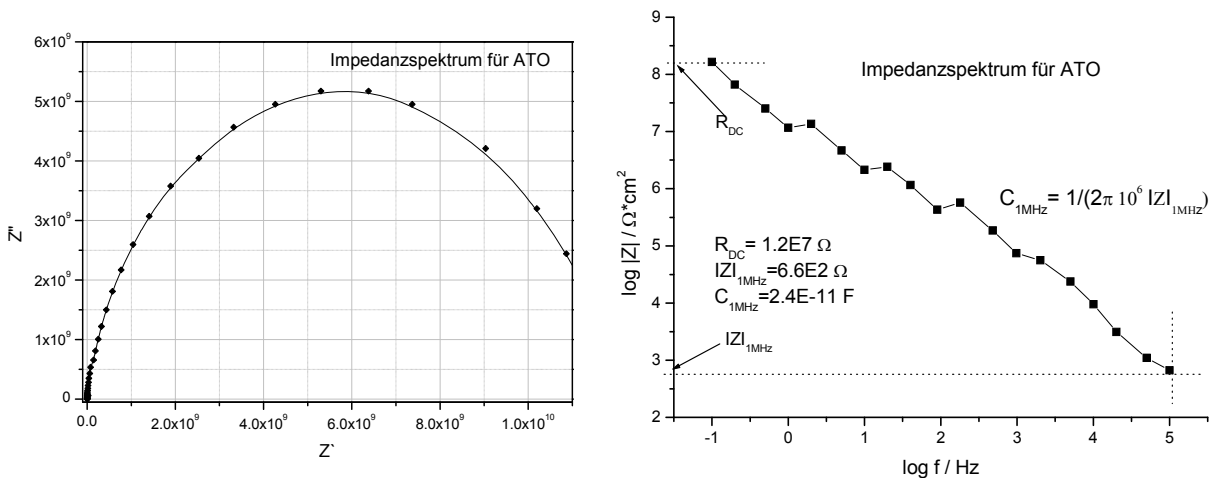


Abb.85 Impedanzspektren für den Tintenfilm mit 20 % ATO in den Nyquist (links) und Bode – Diagramm (rechts)

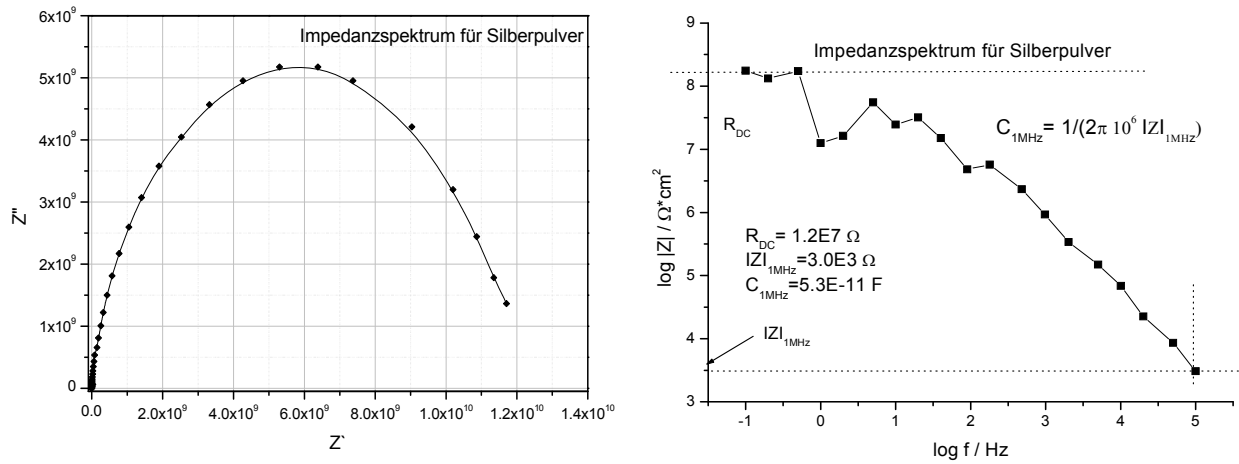


Abb.86 Impedanzspektren für den Tintenfilm mit 20 % Silberpulver in den Nyquist (links) und Bode – Diagramm (rechts)

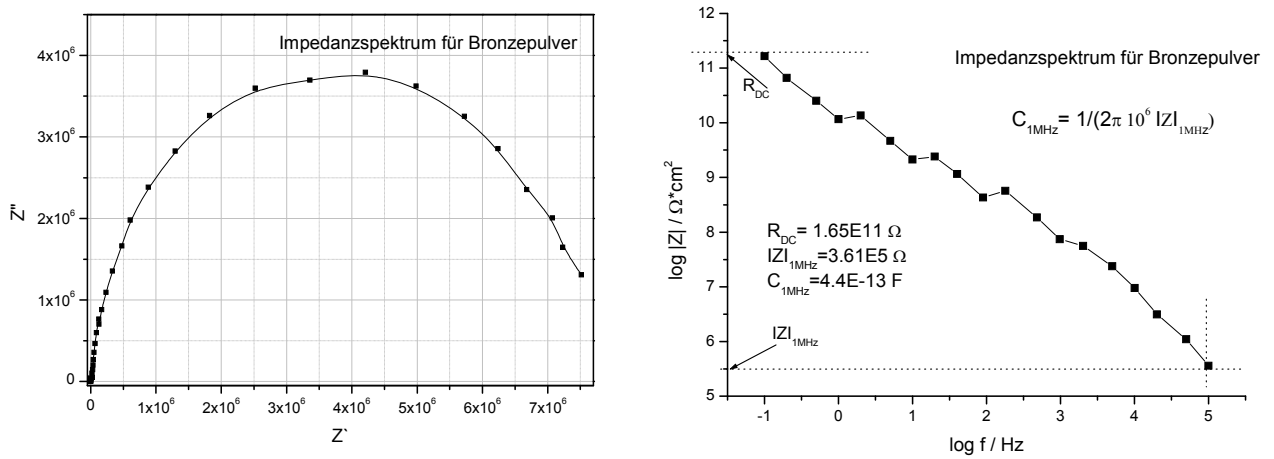


Abb.87 Impedanzspektren für den Tintenfilm mit 20 % Bronzepulver in den Nyquist (links) und Bode – Diagramm (rechts)

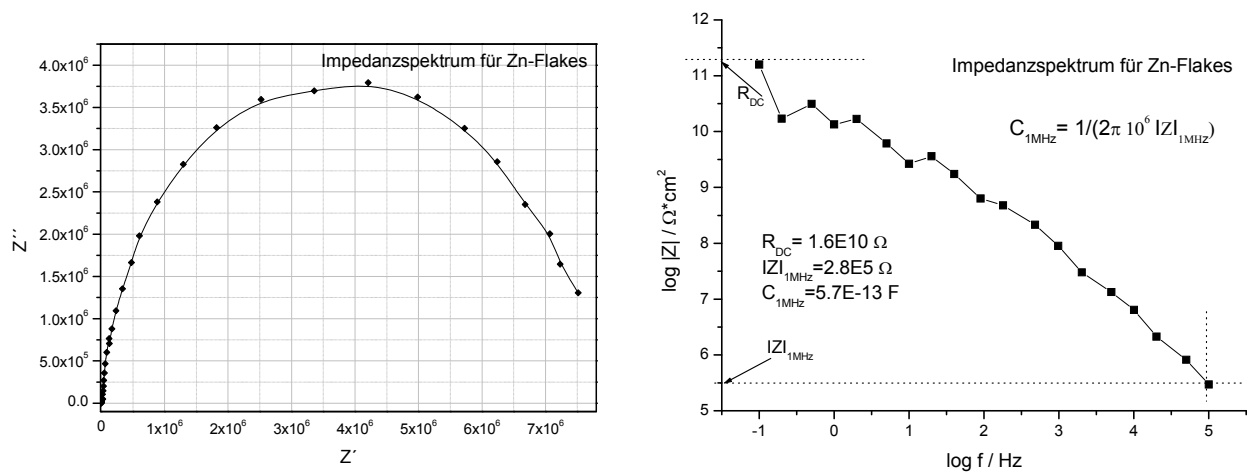


Abb.88 Impedanzspektren für den Tintenfilm mit 20 % Zn-Flakes in den Nyquist (links) und Bode – Diagramm (rechts)

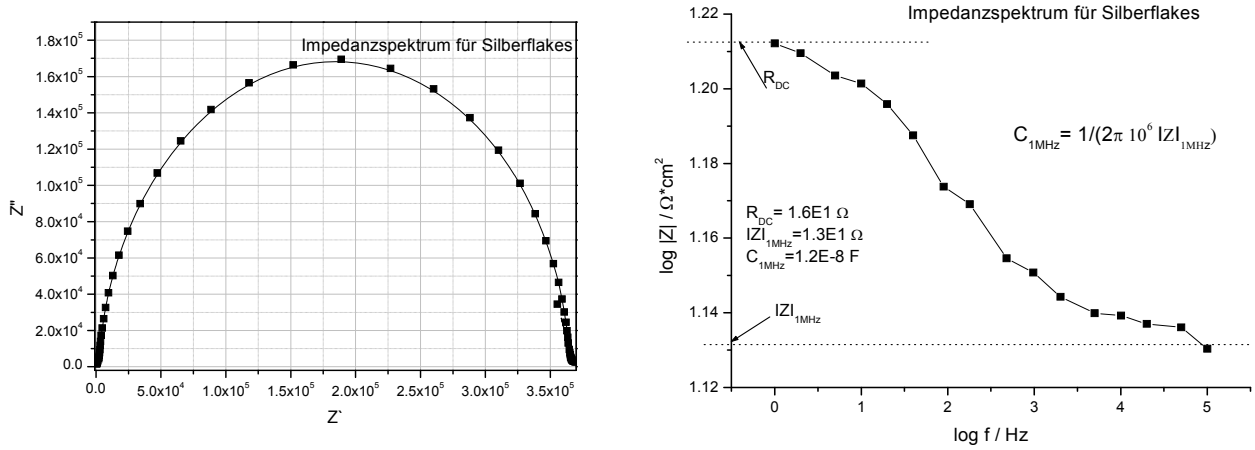


Abb.89 Impedanzspektren für den Tintenfilm mit 20 % Silberflakes in den Nyquist (links) und Bode – Diagramm (rechts)

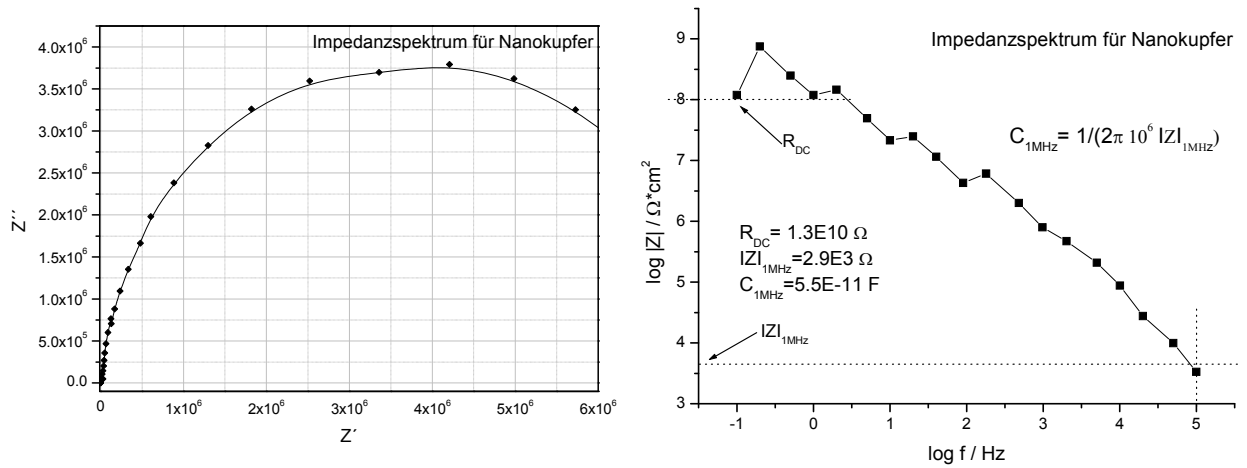


Abb.90 Impedanzspektren für den Tintenfilm mit 20 % Carbon Nanotubes in den Nyquist (links) und Bode – Diagramm (rechts)

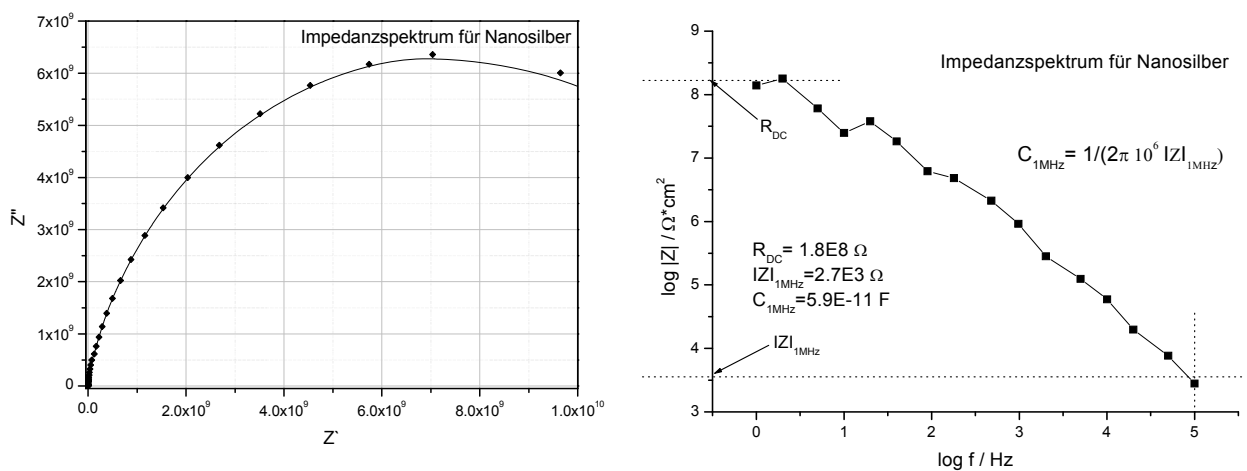


Abb.91 Impedanzspektren für den Tintenfilm mit 20 % Nanokupfer in den Nyquist (links) und Bode – Diagramm (rechts)

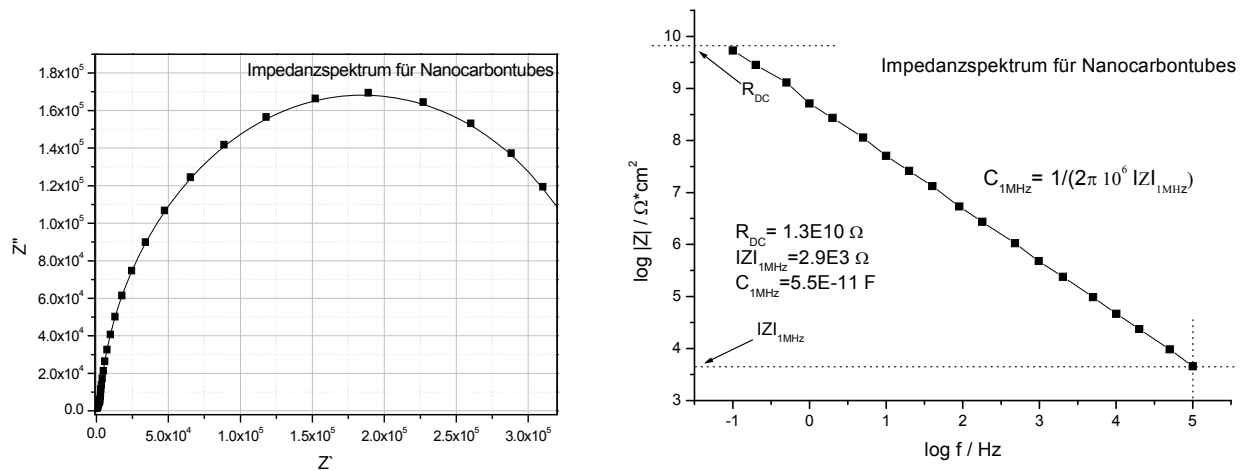


Abb.92 Impedanzspektren für den Tintenfilm mit 20 % Nanosilber in den Nyquist (links) und Bode – Diagramm (rechts)

Aus dem Umstand, dass alle aufgenommenen Impedanzspektren im Nyquist-Diagramm einen Halbkreis aufweisen, kann auf die Elektronenleitfähigkeit aller verwendeten elektroleitfähigen Additive geschlossen werden. Da eine Korrelation zwischen  $|Z|$  bei erhöhten Frequenzen und  $R_{DC}$  besteht, lassen sich die  $|Z|$ -Werte anhand der  $R_{DC}$ -Werte ebenfalls abschätzen [88,89]. In Tabelle 12 sind die ermittelten  $|Z|_{1\text{MHz}}$ - und  $R_{DC}$ -sowie die berechneten C-Werte zusammengestellt. Auf der Grundlage der Tabelle kann ausgeschlossen werden, dass die Impedanzwerte bei Frequenz 1 MHz immer kleiner oder gleich wie die Werte bei der entsprechenden Gleichstrommessung sind.

Die Ergebnisse der durchgeführten Impedanzmessungen der durch Rakelapplikation erhaltenen Schichten aus Tabelle 12 liefern wertvolle Informationen über das Verhalten der elektroleitfähigen Additive im Wechselfeld und lassen auf die kapazitive Detektion der Sicherheitskodierungen mit diesen Additiven schließen.

Tabelle 12 Vergleich der ermittelten spezifischen  $|Z|_{1\text{MHz}}$ -C- und  $R_{\text{DC}}$ -Werte für die aufgerakelten Vinylchloridcopolymer-schichten

Probe	$ Z _{1\text{MHz}} / \Omega$	C / F	$R_{\text{DC}} / \Omega$
Lithiumperchlorat 60%	2,1E+3	7,6E-11	1,9E10
Lithiumiodid 60%	1,9E+3	8,4E-11	6,7E9
Kaliumthiocyanat 60%	2,09E+3	7,6E-11	1,2E10
Natriumperchlorat 60%	2,1E+3	7,5E-11	7,8E9
Polypyrrol 25%	4,5E+3	3,5E-11	2,65E7
Polyanillin 25%	1,0E+3	1,6E-10	1,3E9
Polythiophen 25%	<b>3,1E+2</b>	5,1E-10	1,3E+7
SnO <sub>2</sub> (Sb) auf Bariumsulfat (Sacon) 20%	2,9E+3	5,5E-11	1,3E+10
ATO auf Mica (Minatec 31 CM) 20%	2,1E+5	6,9E-11	5,8E9
Ruß 20%	<b>2,1E+1</b>	7,6E-9	3,7E1
Graphit 20%	<b>4,2E+1</b>	3,8E-9	5,0E6
ITO 20%	3,6E+5	4,4E-13	1,15E+10
ATO 20%	<b>6,6E+2</b>	2,4E-11	1,7E7
Ag-Pulver 20%	3,0E+3	5,3E-11	1,2E+7
Bronzepulver 20%	3,4E+5	4,4E-11	1,2E+10
Zn-Flakes 20%	2,8E+5	5,7E-13	1,6E+10
Ag-Flakes 20%	<b>1,3E+1</b>	1,2E-8	1,6E+1
Nanocarbontubes 20%	4,5E+3	3,5E-11	4,0E+8
Nanokupfer 20%	3,3E+3	4,8E-11	1,2E+8
Nanosilber 20%	2,7E3	5,9E-11	1,78E+8

Da im Fall von niedrigen  $|Z|_{1\text{MHz}}$ -Werten von kleiner 1000 Ohm mit einer guten Detektion zu rechnen ist [90], scheinen insbesondere Polythiophen, Ruß, Graphit, ATO und Ag-Flakes als leitfähige Zusätze für Sicherheitstinten geeignet (siehe Tabelle 12, markierte Werte).

In Tabelle 13 sind die durch Impedanzmessungen ermittelten Oberflächen- und Durchgangswiderstände für die Vinylchloridcopolymer-Formulierungen, mit den Stoffwiderstandswerten der reinen Additive zusammengefasst.

Tabelle 13 Vergleich der durch Impedanzmessungen ermittelten spez. Oberflächen-, Durchgangswiderstände für die Vinylchloridcopolymer- Tintenformulierungen, mit den spez. Stoffwiderstandswerten der reinen Additive

Substanz	spez. Oberflächen- widerstand Tintenfilm $R_{DC}$ / $\Omega$	spez. Durchgangs- widerstand Tintenfilm $R_{DC}$ / $\Omega$	spez. Stoff-widerstand
<b>Salze / PVK: 60%</b>			
Lithiumperchlorat	1,9E+10	9,7E+11	nicht leitfähig
Lithiumiodid	6,7E+9	7,3E+11	nicht leitfähig
Kaliumthiocyanat	1,2E+10	5,3E+11	nicht leitfähig
Natriumperchlorat	7,8E+9	7,4E+10	nicht leitfähig
<b>Polymere / PVK: 25%</b>			
Polypyrrol	2,6E+7	6,5E+8	<b>2,3E+5</b>
Polythiophen	1,3E+9	5,1E+10	3,1E+7
Polyanillin	1,3E+7	2,9E+8	<b>5,3E+5</b>
<b>Partikel / PVK: 20%</b>			
SnO <sub>2</sub> (Sb) auf Bariumsulfat (Sacon)	1,3E+10	6,5E+11	3,9E-3
ATO auf Mica (Minatec 31 CM)	5,8E+9	1,1E+10	<b>7,1E-4</b>
Ruß	3,7E+1	6,6E+2	<b>6,3E-4</b>
Graphit	5,0E+6	4,7E+7	7,6E-4
ITO	1,15E+10	9,1E+10	7,2E-4
ATO	1,7E+7	4,5E+8	4,8E-4
Ag-Pulver	1,2E+7	9,1E7	2,6E-4
Bronzepulver	1,2E+10	5,3E+11	6,7E-4
Zn-Flakes	1,6E+10	1,4E+11	1,2E-4
Ag-Flakes	1,6E+1	5,6E+1	<b>1,2E-4</b>
<b>Nanopartikel / PVK: 20%</b>			
Nanocarbontubes	4,0E+8	8,2E+8	7,8E-4
Nanokupfer	1,2E+8	2,8E+9	8,5E-4
Nanosilber	1,78E+8	5,9E+8	5,8E-4

Durch Vergleich von spezifischen Durchgangs- und Oberflächenimpedanzwerten kann auf die Art und Ausdehnung des leitfähigen Netzwerkes, beziehungsweise auf die Verteilung der leitfähigen Additive innerhalb der Vinylchloridcopolymer - Matrix geschlossen werden. Ähnliche Oberflächen- und Durchgangswiderstände lassen auf eine eher homogene Verteilung des leitfähigen Additivs bzw. ein gleichmäßigeres Netzwerk schließen. Additive können jedoch innerhalb der Bindemittelmatrix zur Separation neigen und sich bevorzugt in bestimmten Grenzflächen, insbesondere an Oberflächen anreichern. Im Falle von leitfähigen Additiven kommt es dann zu einer Abnahme des Oberflächenwiderstandes, während der Durchgangswiderstand nur leicht bzw. kaum beeinflusst wird. Bei Vergleich der Resultate von spez. Durchgangs- und Oberflächenimpedanzwerten in Tabelle 13 können keine wesentlichen Unterschiede festgestellt werden. Infolgedessen kann eine relativ homogene Verteilung der untersuchten Additive innerhalb der Vinylchloridcopolymermatrix geschlossen werden.

Durch Bezug der spezifischen Matrixwiderstände (Oberflächen-, bzw. Durchgangswiderstände) auf die spezifischen Stoffwiderstände des reinen Additivs können Hinweise über die Perkulationsdichte des Additivs in der Bindemittelmatrix gewonnen werden. Bei Betrachten der entsprechenden Resultate von Tabelle 13 muss hinzugefügt werden, dass es sich messtechnisch um unterschiedlich ermittelte Stoffwiderstände handelt, wodurch kein quantitativer Vergleich der unterschiedlichen Stoffklassen untereinander möglich ist. Empirisch bewertet ergeben sich relativ kleine Verhältnisse zwischen spez. Matrix- und Stoffwiderständen (Verhältnis  $1E+2$  und größer) für die verwendeten leitfähigen Polymere, während die leitfähigen Nanopartikel deutlich größere Verhältnisse aufweisen (ca.  $1E+12$ ). Die Tinten welche leitfähige Partikel enthalten nehmen bezüglich der Dichte des leitfähigen Netzwerkes mit einem Verhältnis von  $1E+5$  und größer eine gewisse Mittelstellung ein. Innerhalb dieser Gruppe bilden zumeist die plättchenförmigen Materialien kleinere Verhältnisse zwischen Stoff- und Matrixwiderständen aus als sphärische Partikel. Eine Ausnahme hierbei bildet Ruß, welcher jedoch in Folge seiner Neigung zur Kettenbildung ebenfalls analog den Flakematerialien relativ geringe Verhältnisse (ca.  $1E+5$ ) aufweist.

Um die erhaltenen Ergebnisse an praxisnahen Tinten zu überprüfen musste eine einheitliche Konzentration der Additive gefunden werden, damit wichtige Tintenparameter wie die Leitfähigkeit der flüssigen Tinten, Viskosität, Absetzverhalten und Stabilität der Tinten nur in geringem Maß beeinflusst werden. Tintenformulierungen mit hohen Gehalten von leitfähigen Additiven sind deshalb weniger geeignet, weshalb insbesondere die leitfähigen Salze als

Zusätze kaum in Frage kommen. Exemplarisch wurde die Eignung von leitfähigen Salzen als Bestandteil einer Tintenformulierung am Beispiel von Natriumperchlorat in einer entsprechenden Siebdruck-, als auch Ink-Jet Tinte bei mittlerer Konzentration überprüft.

Wie aus den Perkulationskurven (Abb.46-70), als auch den Impedanzmessungen (Abb.73-92) hervorgeht, bieten sich insbesondere mittlere PVK- Gehalte von ca. 20% für einen Vergleich der leitfähigen Additive in etablierten Tintenformulierungen an. Nachfolgend sind die Ergebnisse für die unterschiedlichen Tinten aufgeführt. Zur Herstellung der entsprechenden Tinten wurden die entsprechenden Additive verwendet, welche bereits gute Ergebnisse in der Vinylchloridcopolymer Matrix zeigten. Tabelle 14 zeigt die Resultate für die hergestellten Siebdrucktinten.

Tabelle 14 Spezifische Impedanz-/Widerstands für die hergestellten Siebdrucktinten

Siebdrucktinte	Oberflächenimpedanz/-widerstand		Durchtrittsimpedanz/-widerstand	
	$ Z _{(O)1MHz} / \Omega$	$R_{(O)f \rightarrow 0} / \Omega$	$ Z _{(D)1MHz} / \Omega cm$	$R_{(D)f \rightarrow 0} / \Omega cm$
PVC-Substrat	1,7E+4	2,4E+17	9,5E+6	8,9E+15
Tintenmatrix	9,8E+4	8,7E+9	1,4E+7	3,0E+10
Tinte 1 / 20% PVK Natriumperchlorat)	2,7E+3	4,2E+7	7,3E+5	6,9E+8
Tinte 2 / (20% PVK Ruß)	3,9E+3	9,7E+3	8,5E+5	1,2E+6
Tinte 3 / (10% PVK Ruß /10% PVK Graphit)	3,8 E+1	4,0E+1	2,6 E+5	6,6 E+5
Tinte 4 / (20% PVK Ag-Flakes)	< E+2	7,0E-2	< E+2	< E-2
Tinte 5 / (20% PVK Nanosilber)	< E+2	9,0E-2	< E+2	< E-2
Tinte 6 / (20% PVK Ag-Pulver)	3,0 E+2	1,0E+0	4,6 E+4	5,0 E+4
Tinte 7 / (20% PVK Polythiophen)	2,1 E+2	2,3E+2	5,3 E+4	5,8 E+4

Da die  $R_{f \rightarrow 0}$ -Werte als relevant für die Detektion betrachtet werden können, ergibt sich aus den Resultaten von Tabelle 14, dass die Tinten mit Ag-Flakes (Nr. 4) und Nanosilber (Nr. 5)



sehr effizient den Tintenoberflächenwiderstand erniedrigen. Auch Ag-Pulver, Polythiophen und Ruß/Graphit-Gemisch können als wirksame elektroleitfähige Additive angesehen werden. Beim Vergleich von Tabelle 15 mit Tabelle 12 fällt auf, dass die Widerstandswerte für die Siebdruckapplikationen gegenüber den Rakelapplikationen wesentlich erniedrigt sind. Eine mögliche Erklärung für dieses Resultat ist in der für Druckapplikationen gegenüber dem Aufrakeln erniedrigten Schichtdicke begründet. Abb.93 zeigt schematisch die Auswirkungen auf ein leitfähiges Netzwerk von anisotropen Partikeln bei Erniedrigung der Schichtdicke. Die anisotropen Partikel können sich infolge gegenseitiger Behinderung bei niedrigen Schichtdicken nicht mehr vollständig ausrichten, wodurch zum einen eine vergrößerte Durchleitfähigkeit, zum anderen auch ein erniedrigter Oberflächenwiderstand resultiert.

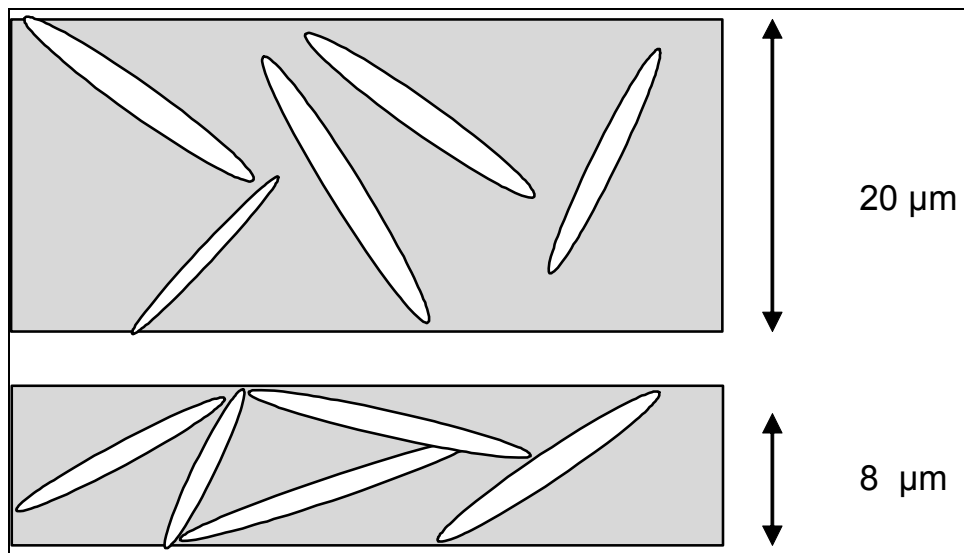


Abb.93 Auswirkungen auf ein leitfähiges Netzwerk von anisotropen Partikeln bei Erniedrigung der Schichtdicke

Für die hergestellten Inkjettintens wurden ebenfalls die Impedanzspektren aufgenommen und analog wie für die Siebdrucktinten bewertet (Tabelle 15). Im Falle von Ruß, wurde die PVK infolge eines Viskositätsanstiegs zunächst auf 15% verringert. Weitere Versuche zeigten jedoch, dass auch eine Konzentration von 20% auswertbare Bedruckungen ergab, wenn entweder Filtrationsschritte direkt vor der Druckapplikation durchgeführt, oder geeignete Stabilisierungs- und Benetzungsadditive zugesetzt wurden. Letztlich konnten auch für die höher pigmentierten rußhaltigen Tinten Impedanzkennwerte erhalten werden, die Ergebnisse sind jedoch infolge der veränderten Präparation nicht unmittelbar mit den Resultaten der in Tabelle 15 aufgeführten Tinten vergleichbar.

Tabelle 15 Spezifische Impedanz-/Widerstands für die hergestellten Inkjetintinten

Siebdrucktinte	Oberflächenimpedanz/-widerstand		Durchtrittsimpedanz/-widerstand	
	$ Z _{(O)1MHz} / \Omega$	$R_{(O)f \rightarrow 0} / \Omega$	$ Z _{(D)1MHz} / \Omega cm$	$R_{(D)f \rightarrow 0} / \Omega cm$
PVC-Substrat	1,7E+4	2,4E+17	9,5E+6	8,9E+15
Tintenmatrix	4,7E+3	9,0E+17	1,3E+6	8,5E+14
Tinte 1 / (20% PVK Natriumperchlorat)	2,5E+2	2,0E+2	1,8E+5	5,1E+5
Tinte 2 / (15% PVK Ruß)	5,0E+2	4,7E+3	1,7E+5	6,1E+5
Tinte 2-1 / (mod. 15% PVK Ruß)	1,2E+3	3,0E+4	1,4E+5	1,3E+6
Tinte 3 / (20% PVK Ruß)	3,8E+2-	1,0E+2	2,6E+5	6,7E+5
Tinte 4 / (20% PVK Nanosilber)	nicht messbar	7,0E+0	4,6E+2	5,0E+2
Tinte 5 / (20% PVK Carbonnanotubes)	2,1E+2	2,5E+2	3,8E+4-	4,2E+4
Tinte 6 / (20% PVK Polythiophen- derivat)	nicht messbar	7,0E+0	6,8E+2	7,5E+2
Tinte 7/ (20% PVK Polythiophen -derivat)	2,5E+2	2,7E+2	3,8E+4	3,7E+4
Tinte 7-1/ Modifizierung (20% PVK Polythiophen- derivat)	3,1E+2	3,5E+2	6,2E+4	6,0E+4
Tinte 8/ Modifizierung (20% PVK Polythiophen - derivat)	1,5E+2	1,0E+1	4,2E+4	4,5E+4
Tinte 9/ Modifizierung (20% PVK Polythiophen - derivat)	6,4E+2	6,0E+2	4,6E+4	4,2E+4
Tinte 10/ (20% PVK Ruß+0,15%PVK LiClO <sub>4</sub> )	6,9E+2	7,5E+2	5,3E+4	5,1E+4
Tinte 11/ (20% PVK Ruß + Druckadditive)	7,2E+2	7,0E+2	5,8E+4	5,7E+4
Tinte 12/ (20% PVK Ruß+0,3% PVK LiClO <sub>4</sub> )	7,0E+2	7,3E+2	5,2E+4	5,5E+4
Tinte 13/ (20% PVK Ruß)	7,3E+2	7,1E+2	5,6E+4	5,3E+4
Tinte 14/ Modifizierung (30% PVK Polythiophen - derivat)	3,5E+2	3,8E+2	2,8E+4	2,4E+4

Wie aus Tabelle 15 hervorgeht, weisen solche Additive wie Ruß, Carbon Nanotubes und Polythiophen eine sehr hohe Effizienz im Hinblick auf die Erniedrigung des Oberflächenwiderstands auf. Für die Carbon Nanotubes scheint sich die bei der Ink Jet Applikation ebenfalls stark erniedrigte Schichtdicke positiv auf die Leitfähigkeit auszuwirken (vergl. Abb. 93).  $\text{NaClO}_4$  hat sich im Gegenteil zur Siebdrucktinte im Fall der Inkjetttinte als wirksames Leitfähigkeitsadditiv erwiesen. Auch hier kommt es infolge der bei der Ink-Jet Applikation aufgetretenen Schichtdickenreduktion zu einer wesentlichen Erniedrigung der Widerstandskennwerte. Da dünnere Polymerfilme permeabler für Wasserdampf sind, könnte auch hier die starke Hygroskopie und die damit verbundene Wasseraufnahme des Tintenfilms eine Erklärung für die hohe Leitfähigkeit darstellen.

Der Mechanismus der Leitfähigkeit ist je nach Art des Tintenfilms unterschiedlich. Die Filme, die beispielsweise Lithiumperchlorat und Lithiumiodid enthalten, leiten mittels Ionen andere, welche Polypyrrol oder Polyanilin enthalten, leiten mittels Elektronen. Diese Elektronenleitung findet innerhalb des konjugierten Doppelbindungssystems der Polymerketten, jedoch auch insbesondere zwischen den Polymerketten (als so genannte „Defekt-Leitfähigkeit“) statt und kann mittels des Stoffwiderstandes abgeschätzt werden. Die Leitfähigkeit von Polythiophen wird beispielsweise durch Dotierung erreicht. Der Zweck der Dotierung ist die Schaffung von Ladungsleitenden p- bzw. n – Stellen in der Polymerkette. Durch Dotierung erreicht man Leitfähigkeitswerte vergleichbar mit metallischen Stoffen. Werden diese leitfähigen Polymere nun in ein Bindemittel gegeben, so entscheidet die Wechselwirkung zwischen beiden Polymeren über das Volumen der leitfähigen Polymere in der Matrix und somit über die Anzahl der Kettenkontakte und Kettenabstände. Für leitfähige Polymere stellen deshalb die Stoffleitfähigkeit, als auch die Wechselwirkung mit der Bindemittelmatrix wesentliche Parameter dar, welche die Leitfähigkeit beeinflussen. Der entscheidende Einfluss der Bindemittelwechselwirkung zeigte sich insbesondere durch erniedrigte Wendepunkte im Widerstands / PVK Diagramm von Polythiophen und Polypyrrol (siehe Tabelle 11).

Die Filme, welche Partikel wie Ruß und Graphit enthalten leiten hingegen wenn die Perkolkationskonzentration überschritten wird. Der Elektronenfluss findet hierbei innerhalb der Pigmentteilchen und teilweise, je nach Art des Bindemittels, durch Ladungstransfer auf die Bindemittelmatrix zwischen Pigmentteilchen, statt. Die Flakes –Form der Partikeln resultiert zusätzlich in einer großen leitenden Oberfläche und einer gegenüber isotropen Teilchen verringerten Perkolkationskonzentration (siehe Tabelle 11) [91] .

Leitfähige Polymermatrizen welche Ruß enthalten stellen jedoch insofern einen Spezialfall dar. Die Leitfähigkeit von Ruß wird durch eine Anzahl Parameter charakterisiert, von denen die Teilchengröße, die äußere und innere Oberfläche. Für Ruß als leitenden Füllstoff wurden jedoch insbesondere in Kunststoffharzen Perkolationschwellen bei wesentlich kleineren Volumenanteilen des leitenden Füllstoffes gefunden. Die mikroskopischen Untersuchungen zeigen, dass sich die Ruß-Primärteilchen in der Matrix zu fraktalen Agglomeraten zusammenlagern. Die Agglomerationsgeschwindigkeit hängt von der Viskosität des Mediums, von der Form des Wechselwirkungspotentials zwischen den Teilchen, vom Partikelradius und vom Volumenanteil des Rußes ab.

Die Tintenfilme, welche beispielsweise Nanoteilchen (Carbon Nanotubes, Nanokupfer, Nanosilber) enthalten, können durch die, infolge der Nanoteiligkeit, stark erhöhte Anzahl von leitfähigen Partikeln und dem dadurch verringerten Partikelabstand prinzipiell durch Tunnel-/Hoppingeffekte leiten. Voraussetzung hierfür ist jedoch, dass der Partikelabstand kleiner 5 nm wird [92] Bei einer Leitfähigkeit, welche durch Hoppingmechanismen verursacht wird, kommt es nicht zur Perkolation im eigentlichen Sinne, da die Partikel sich nicht berühren. Dies bedeutet auch, dass die Wendepunkte in den logarithmisch aufgetragenen Widerstandsentwicklungen schon bei wesentlich geringeren Konzentrationen erreicht werden. Dieses Verhalten konnte jedoch innerhalb dieser Arbeit bei den Perkolationskurven von Tintenformulierungen, welche Nanopartikel enthalten (Kapitel 8.1.5; Abb.70), nicht beobachtet werden, weshalb ein wesentlicher Einfluss von Tunnel-/Hoppingeffekte auf die erhaltenen Widerstandswerte eher unwahrscheinlich ist.

Die aufgeführten stoffspezifischen Leitungsmechanismen können auch durch die Ermittlung der Temperaturabhängigkeit detailliert untersucht werden [93,94,95]. In Kapitel 8.3 wird dieser Aspekt eingehend untersucht.

### 8.3 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Wird die Detektion von Codierungen aus elektroleitfähigen Tinten bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt, ist es vorteilhaft, die Geschwindigkeitskonstante bzw. die Aktivierungsenergie des Ladungstransportes in Tintenfilmen zu ermitteln, um daraus auf die Änderungen der Impedanzparameter schließen zu können. Auch in Hinblick auf die zugrunde liegenden Leitfähigkeitsmechanismen liefern die Temperaturabhängigkeiten der Widerstände wichtige Erkenntnisse. Vor der Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit

von Stoffen wird an dieser Stelle nochmals kurz auf die elektrischen Eigenschaften der Leiter eingegangen.

Im Gegensatz zu kristallinen Halbleitern mit einer regelmäßigen Anordnung der Atome in der Elementarzelle (Nahordnung) und der Periodizität der Struktur (Fernordnung) ist im amorphen Halbleiter die Fernordnung aufgehoben. Da sich die Nahordnung amorpher Festkörper jedoch nur wenig von den kristallinen Substanzen unterscheidet, kann auch hier in erster Näherung das Konzept der Bänder angewendet werden [93].

Im Kristall resultieren aus der Periodizität des Potentialverlaufs ausgedehnte Wellenfunktionen über den gesamten Kristall, die in ihrer Gesamtheit wiederum die Zustandsbänder für die Elektronen ergeben. In kristallinen Halbleitern tritt die Bandlücke als Aktivierungsenergie zwischen Valenz- und Leitungsband auf und bestimmt die elektronischen Leitungseigenschaften des Materials.

In amorphen Halbleitern führt der Verlust der Translationssymmetrie auch zu einer Störung des periodischen Potentialverlaufs, die durch ein zusätzliches, statistisch variierendes Potential beschrieben werden kann [94]. Das Störpotential verringert die Überlappung benachbarter Energiezustände, bis aus delokalisierten Bändern teilweise lokalisierte Zustände entstehen, deren Wellenfunktionen nicht mehr über den gesamten Festkörper ausgedehnt sind. Die lokalisierten Zustände befinden sich in den Ausläufern der Zustandsbänder [95]. Auch im kristallinen Halbleiter kann noch Ladungstransport durch Bandübergänge erfolgen, wenn genügend thermische Energie zur Überbrückung der Bandlücke zugeführt wird. Bei niedrigeren Temperaturen tragen die lokalisierten Zustände zum Ladungstransport bei, indem Ladungsträger zwischen lokalisierten Zuständen wechseln. Hierzu ist eine Anregung durch Gitterschwingungen notwendig (phononenunterstütztes Hopping). Da bei tiefen Temperaturen Phononen nur geringe Energien aufweisen, muss ein Zustand mit einer gleichartig geringen Anregungsenergie gefunden werden, der aber nicht unbedingt in der direkten Umgebung vorhanden sein muss. Daher wird der Ladungstransport bei amorphen Halbleitern durch lokalisierte Zustände nach Mott [96] auch als dreidimensionales Variable-Range-Hopping (VRH) bezeichnet.

Mit der Wahrscheinlichkeitsverteilung für Phononen, Elektronenübergänge zu induzieren (Boltzmann-Verteilung) und der Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Zuständen (aus der Wellenfunktion) beschreibt Mott den Leitungsbeitrag durch 3D-VRH vereinfacht nach folgender Gleichung:

$$\sigma(T) = \sigma_{0VRH} \cdot \exp(-(T_{VRH}/kT)^{0,25}) \quad (28)$$

mit  $\sigma_{0VRH} = \text{const.}$  und  $T_{VRH} = \text{const.}$

Ein weiteres Modell zur Beschreibung des Ladungstransports in amorphen Halbleitern ist das Multiphononenhopping von Shimakawa und Miyake [97,98,99]. Dieser Ansatz berücksichtigt, dass mehrere Phononen gleicher Energie zur Anregung eines Ladungsträgers beitragen können. Ausgehend von einer allgemeinen Beschreibung eines Hopping-Prozesses und einer hohen Phononen-Population folgern Shimakawa und Miyake eine exponentielle Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit der Gestalt

$$\sigma(T) = a \cdot T^m. \quad (29)$$

Beim Einbringen von Fremdstoffen (dotieren) lässt sich die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit durch eine Arrheniusgleichung beschreiben

$$\sigma = A \cdot e^{(-E_a)/RT} \quad (30)$$

$\sigma$  = Leitfähigkeit [ $1/\Omega$ ]

$R$  = 8,314 [J / molK],

$T$  - Temperatur [K],

$A$  - Konstante

$E_a$  - Aktivierungsenergie [J / mol],

Die in der Arbeit verwendeten leitfähigen Tinten stellen in gewisser Weise mit leitfähigen Additiven dotierte Polymermatrizen dar. Um die Aktivierungsenergie des Ladungstransportes in Tintenfilmen zu ermitteln, wurden infolgedessen die Impedanzspektren für die mit elektroleitfähigen Additiven modifizierten Tintenfilme bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen. Die Aktivierungsenergie des Ladungstransportes in den Tintenfilmen lässt sich aus der Temperaturabhängigkeit der spezifischen ohmschen Oberflächenleitfähigkeiten gemäß der aus Gleichung (30) erhaltenen Beziehung (31) bestimmen.

$$\log(\sigma) = (-E_a/R) \cdot (1/T) + \text{const.} \quad (31)$$

Die in Beziehung (31) verwendeten spezifischen Oberflächenleitfähigkeiten wurden aus den Kehrwerten der zugeordneten spez. Oberflächenwiderständen erhalten. Werden die logarithmierten spezifischen Oberflächenleitfähigkeiten gegen  $1/T$  aufgetragen, so erhält man aus der Steigung der approximierten Geraden die Aktivierungsenergien des

Ladungstransports. Nachfolgend sind die Temperaturabhängigkeiten, als auch die logarithmischen Auftragungen der spez. Oberflächenleitfähigkeiten gegenüber  $1/T$  gezeigt (Abb.94 – 113).

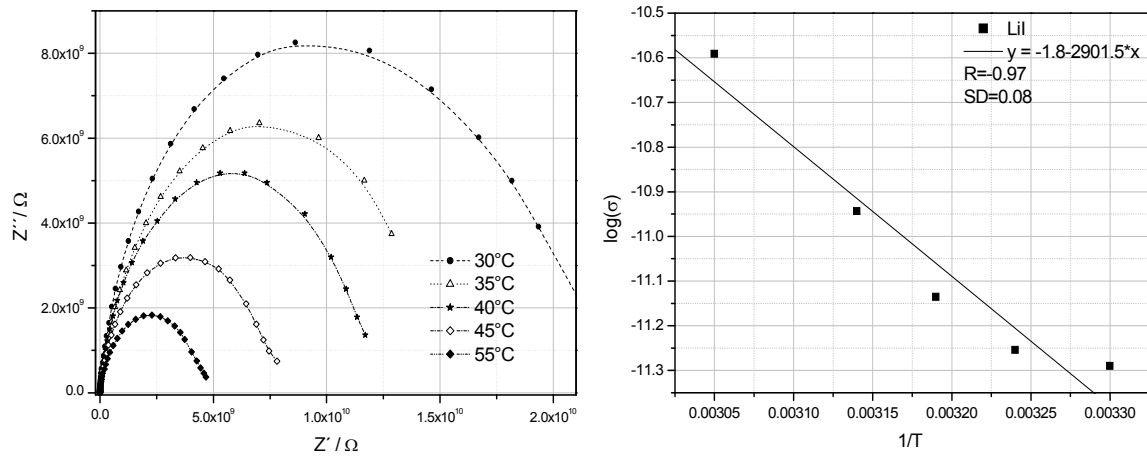


Abb. 94 Impedanz und spez. Oberflächenleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für LiI,  $E_a = 24,1$  kJ/mol

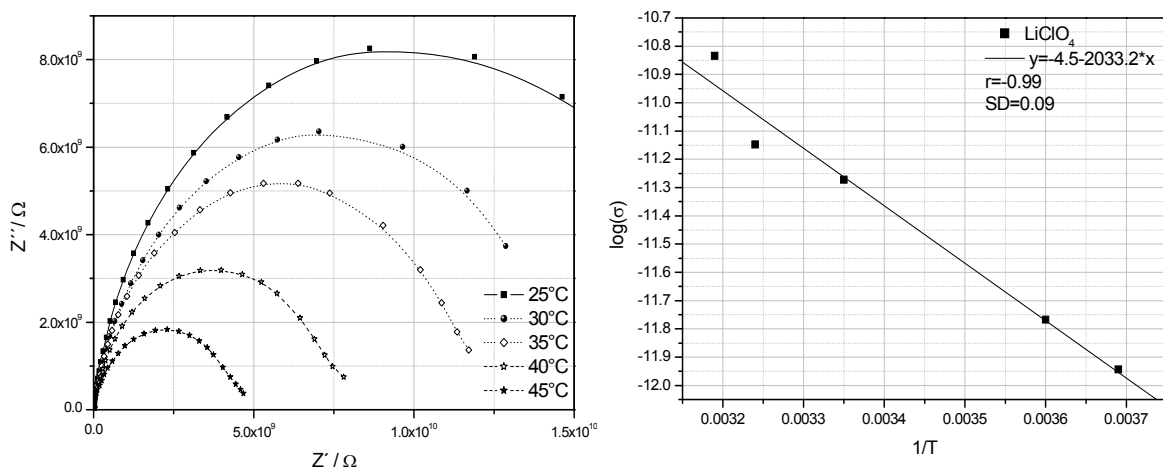


Abb. 95 Impedanz und spez. Oberflächenleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für LiClO<sub>4</sub>,  $E_a = 1,7$  k J/mol

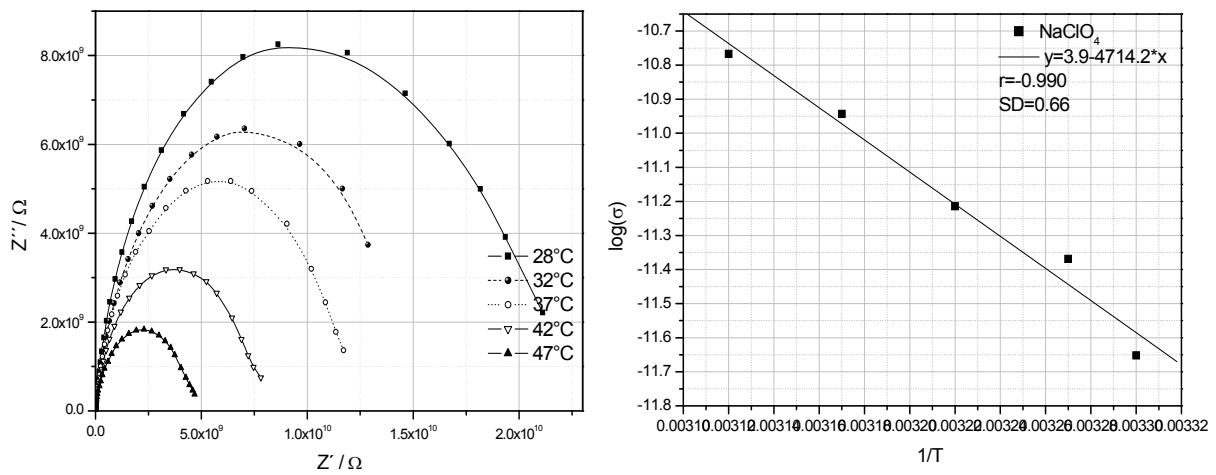


Abb. 96 Impedanz und spez. Oberflächenleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für NaClO<sub>4</sub>,  $E_a = 39,2$  kJ/mol

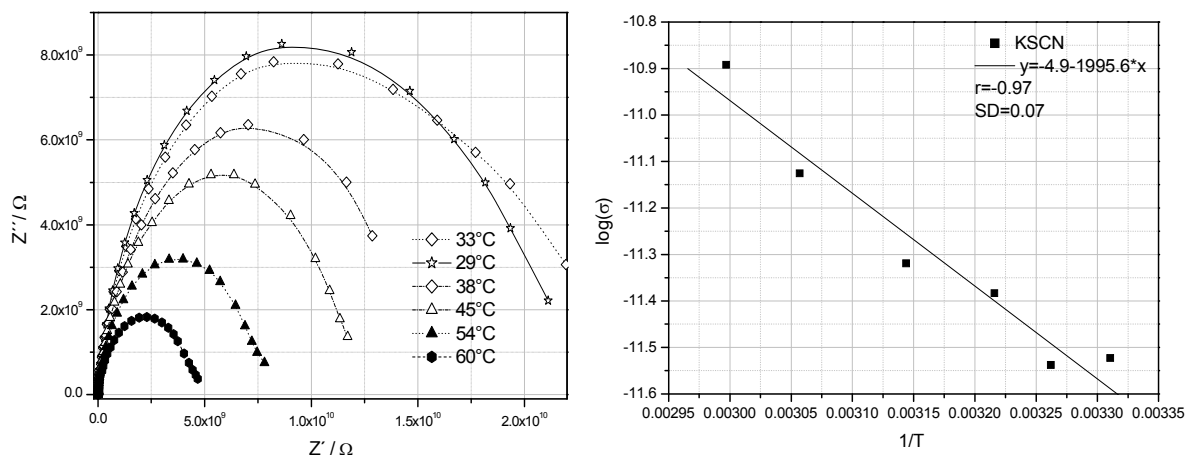


Abb. 97 Impedanz und spez. Oberflächenleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für KSCN,  $E_a = 1,7$  kJ/mol



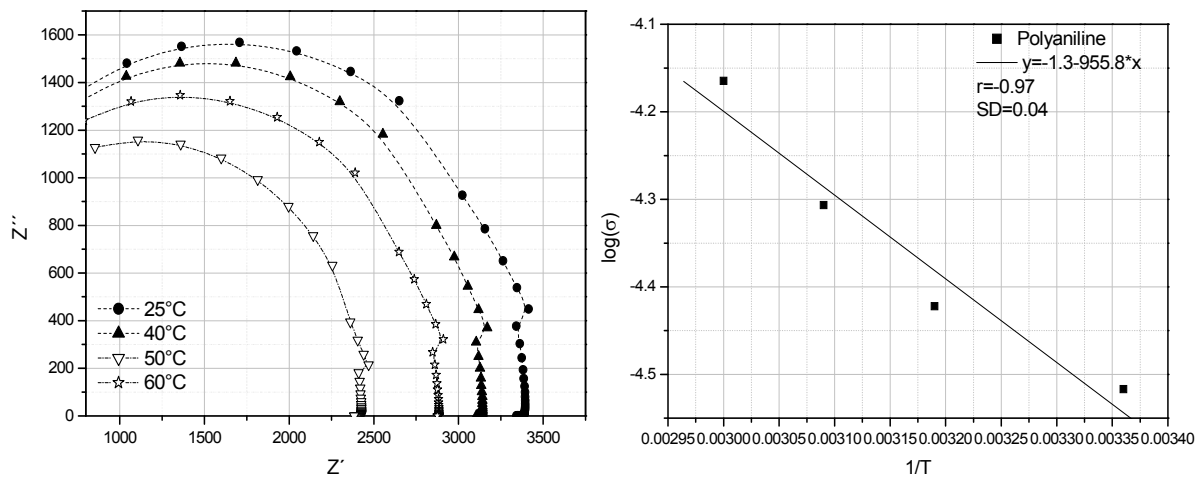


Abb. 98 Impedanz und spez. Oberflächenleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für Polyanilin,  $E_a = 7,98$  kJ/mol

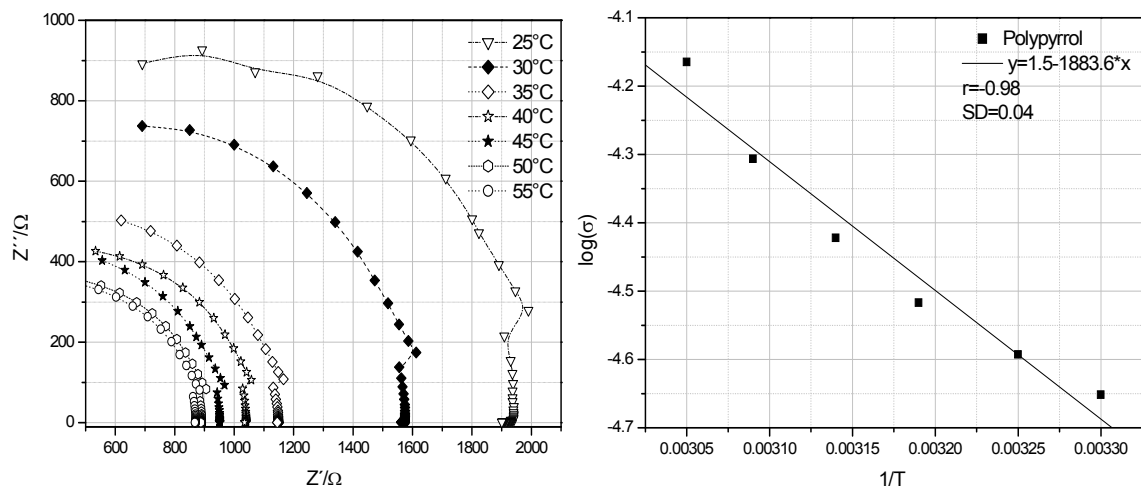


Abb. 99 Impedanz und spez. Oberflächenleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für Polypyrrol,  $E_a = 1,6$  kJ/mol

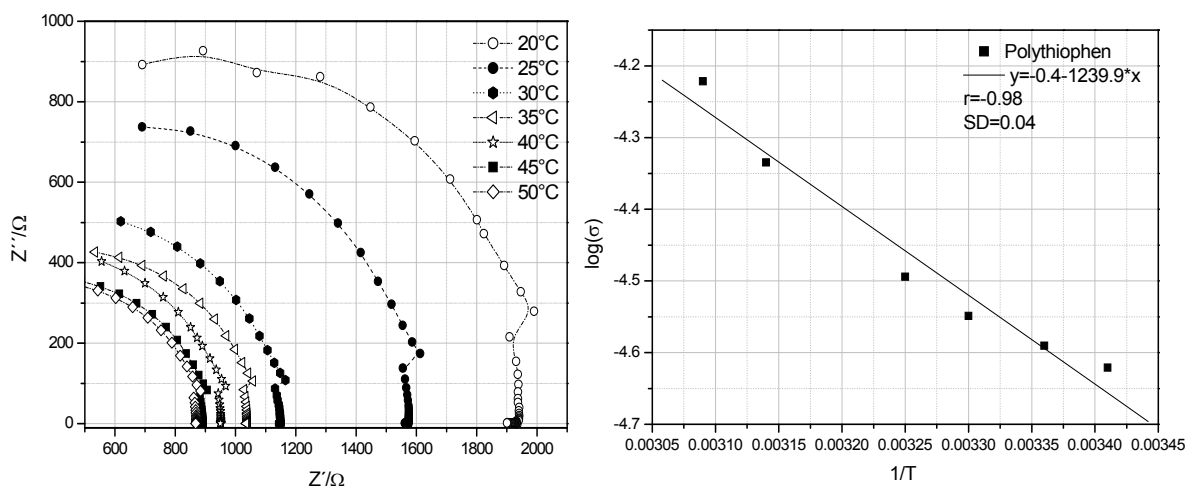


Abb. 100 Impedanz und spez. Oberflächenleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für Polythiophen,  $E_a = 10,3$  kJ/mol

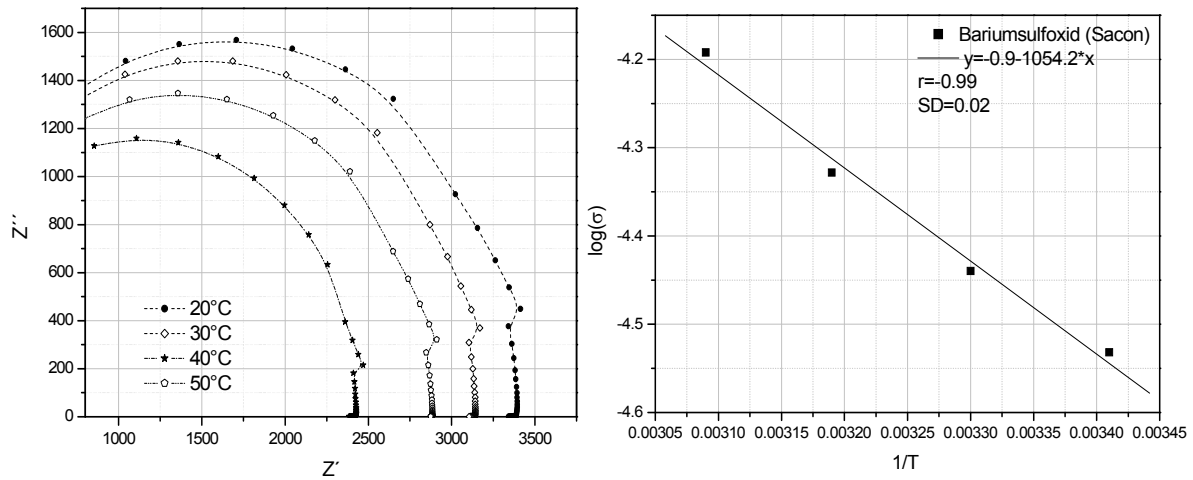


Abb. 101 Impedanz und spez. Oberflächenleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für Bariumsulfat (Sacon),  $E_a = 8,8$  kJ/mol

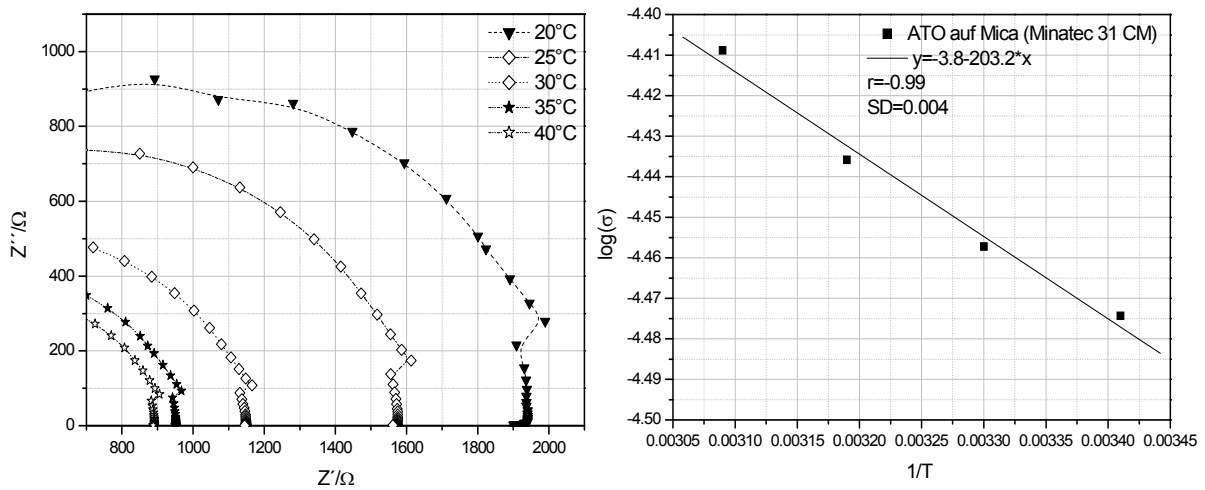


Abb. 102 Impedanz und spez. Oberflächenleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für ATO auf Mica (Minatec 31 CM),  $E_a = 1,7$  kJ/mol

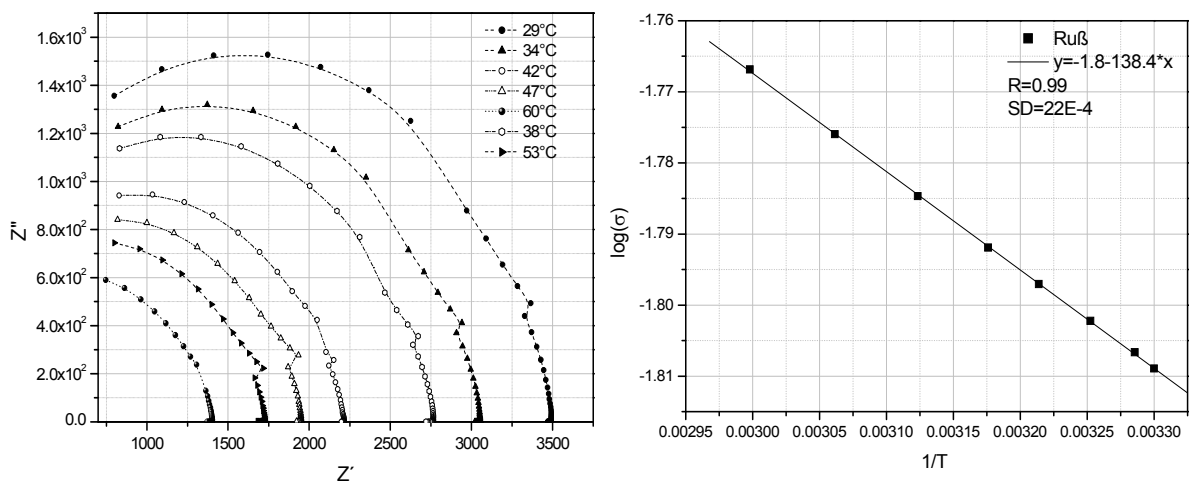


Abb. 103 Impedanz und spez. Oberflächenleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für Ruß,  $E_a = 1,2$  kJ/mol

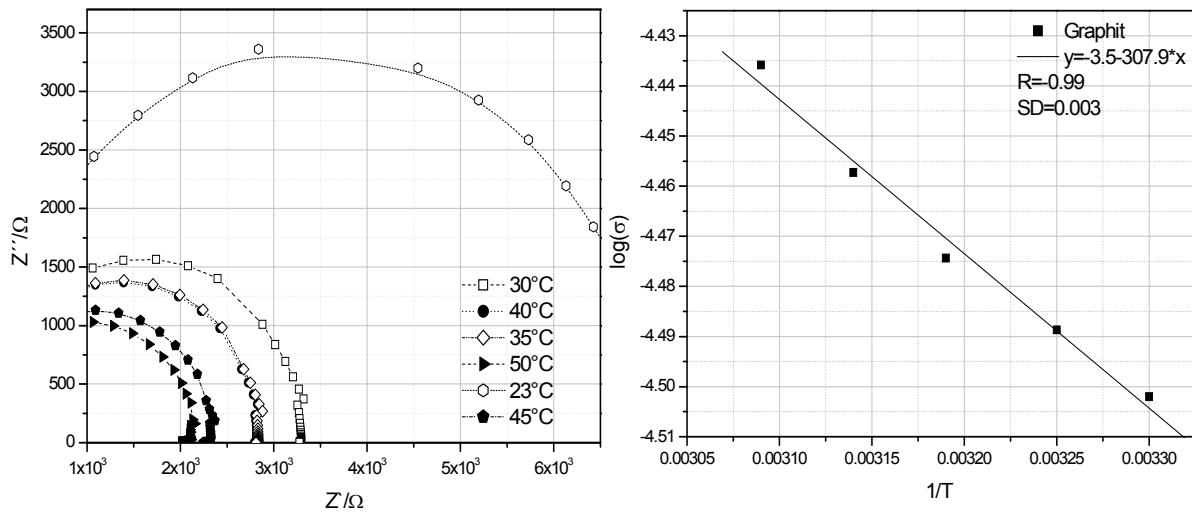


Abb. 104 Impedanz und spez. Oberflächenleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für Graphit,  $E_a = 2,6$  kJ/mol

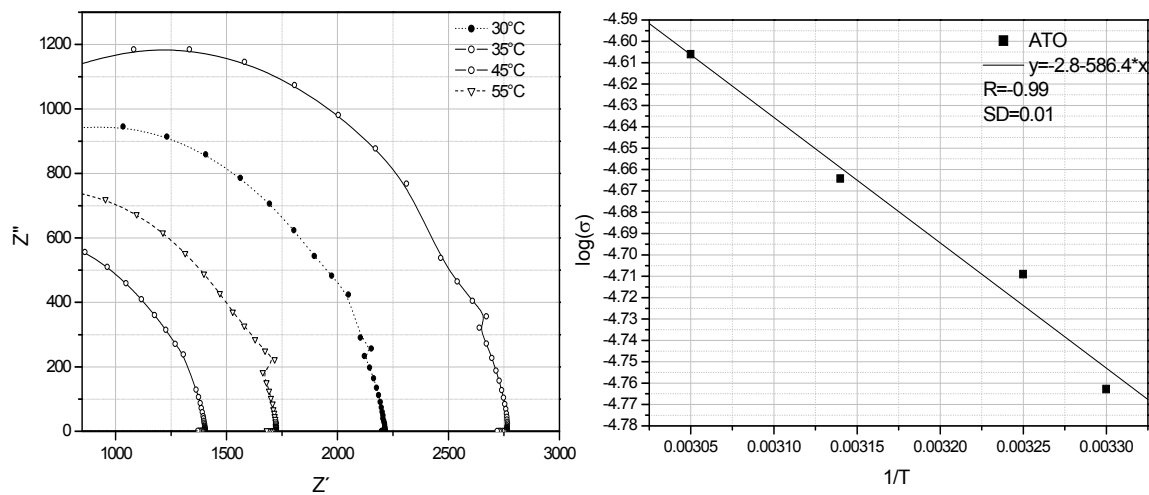


Abb. 105 Impedanz und spez. Oberflächenleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für ATO,  $E_a = 4,9$  kJ/mol

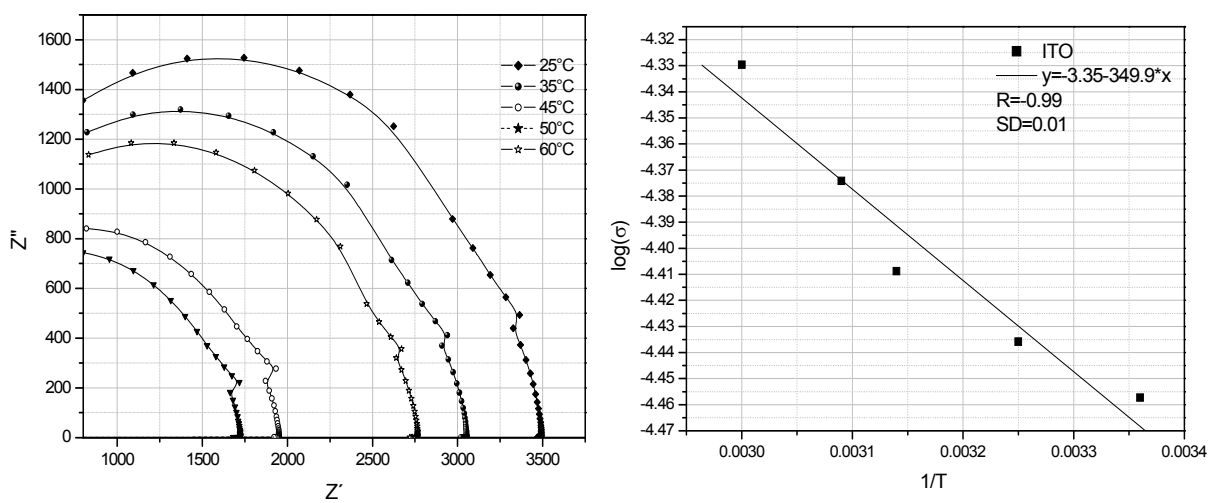


Abb. 106 Impedanz und spez. Oberflächenleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für ITO,  $E_a = 2,9$  kJ/mol

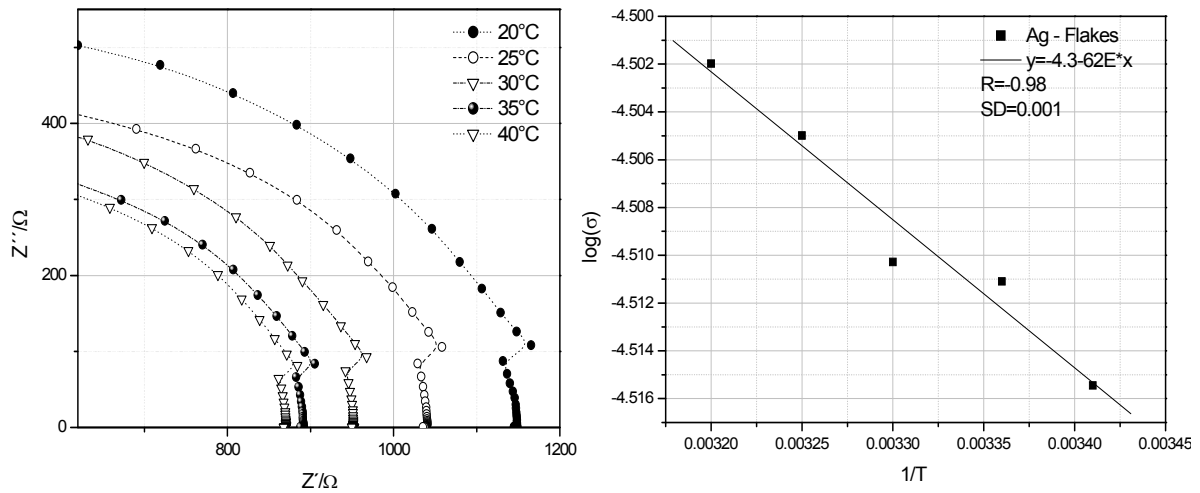


Abb. 107 Impedanz und spez. Oberflächenleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für Ag-Flakes,  $E_a = 0,5$  kJ/mol

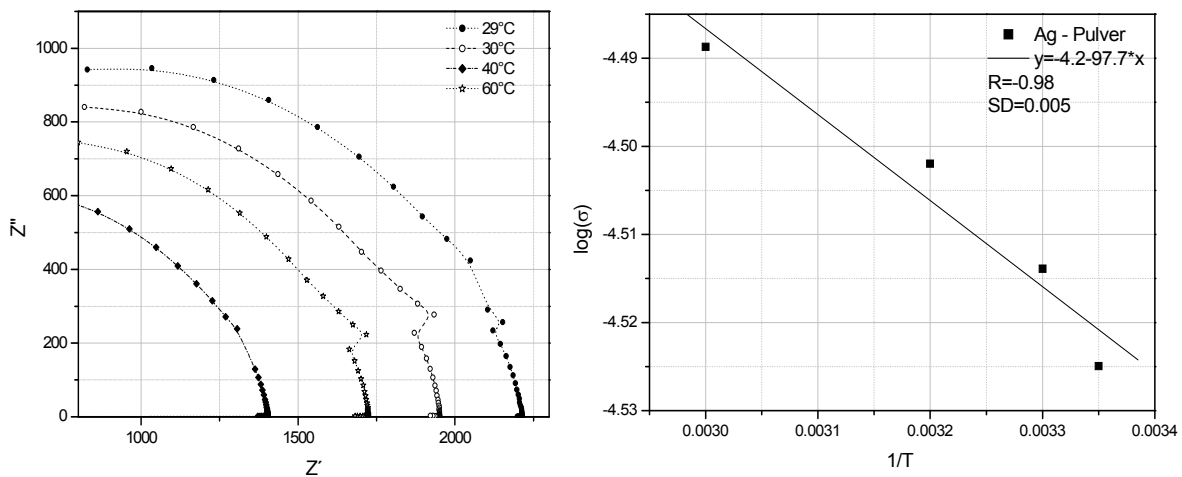


Abb. 108 Impedanz und spez. Oberflächenleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für Ag-Pulver,  $E_a = 0,8$  kJ/mol

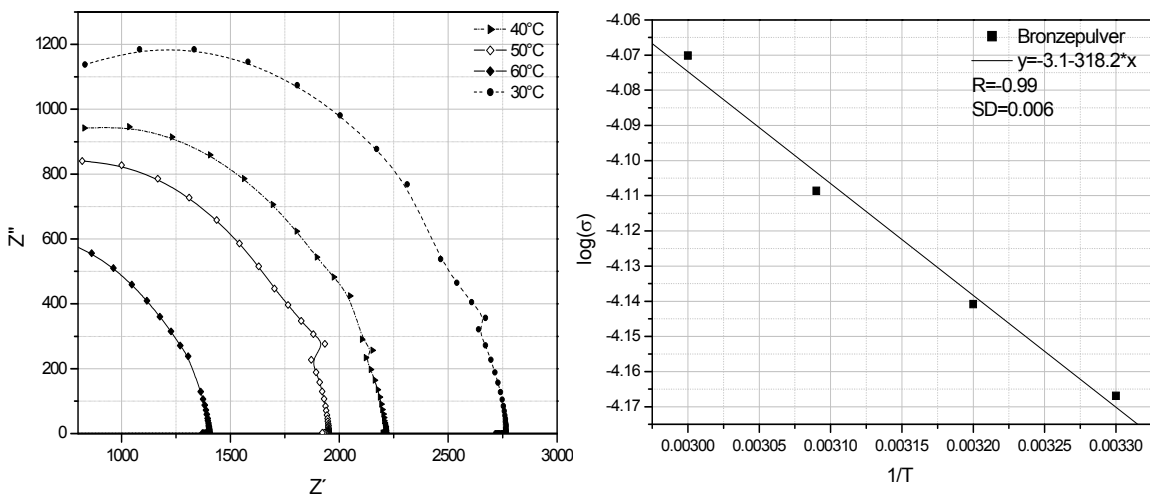


Abb. 109 Impedanz und spez. Oberflächenleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für Bronzepulver,  $E_a = 2,6$  kJ/mol

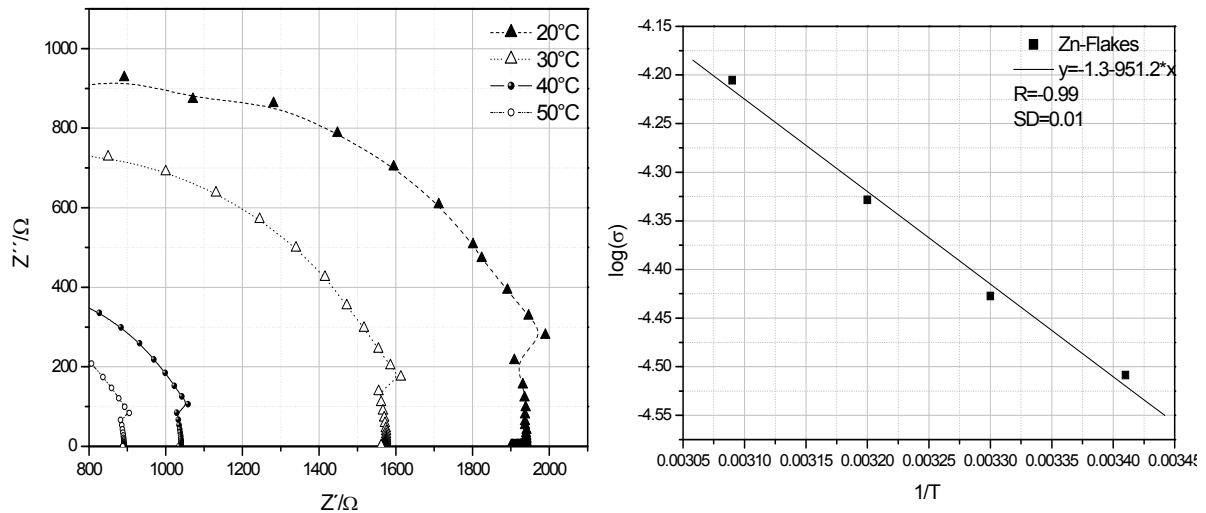


Abb. 110 Impedanz und spez. Oberflächenleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für Zn-Flakes,  $E_a = 7,9$  kJ/mol

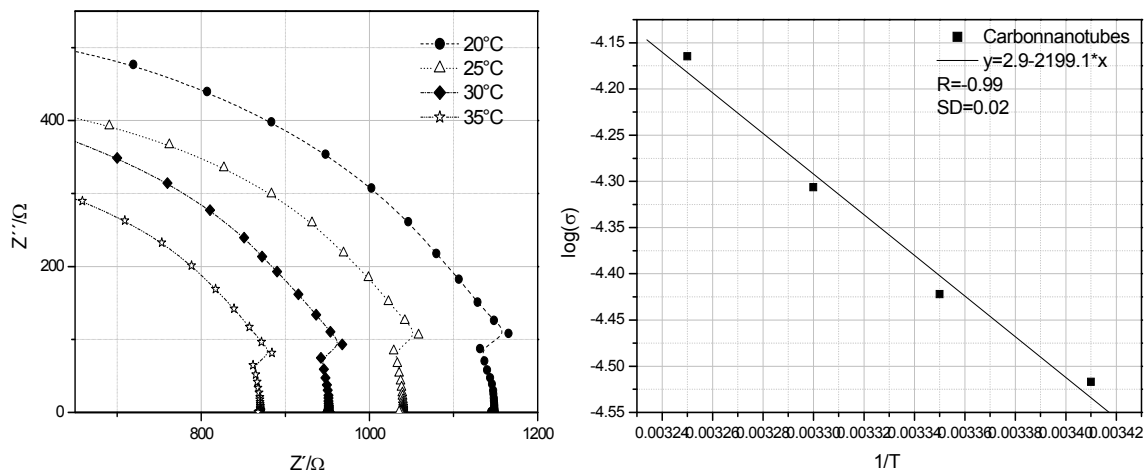


Abb. 111 Impedanz und spez. Oberflächenleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für Carbonnanotubes,  $E_a = 18,3$  kJ/mol

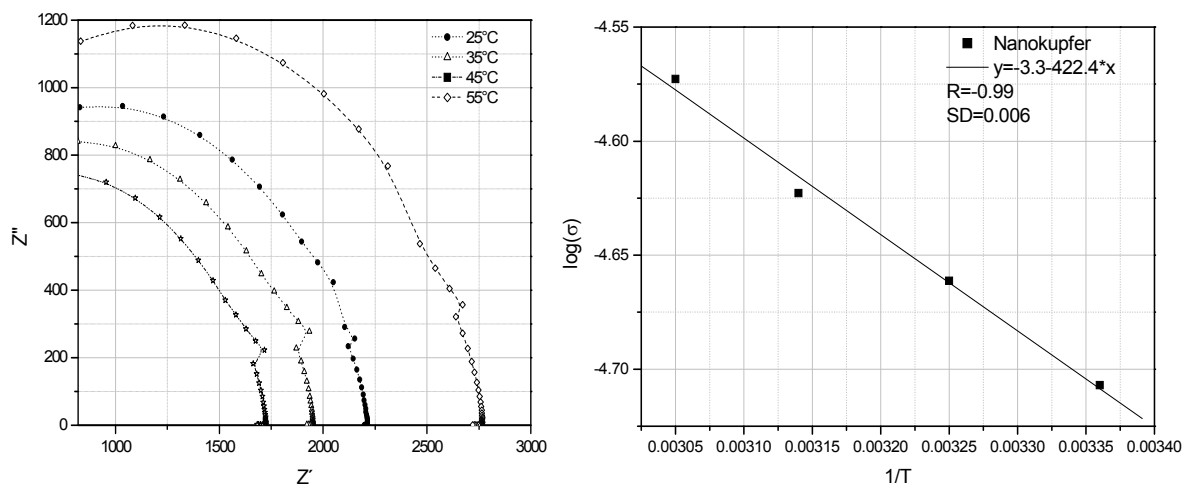


Abb. 112 Impedanz und spez. Oberflächenleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für Nanokupfer,  $E_a = 3,3$  kJ/mol

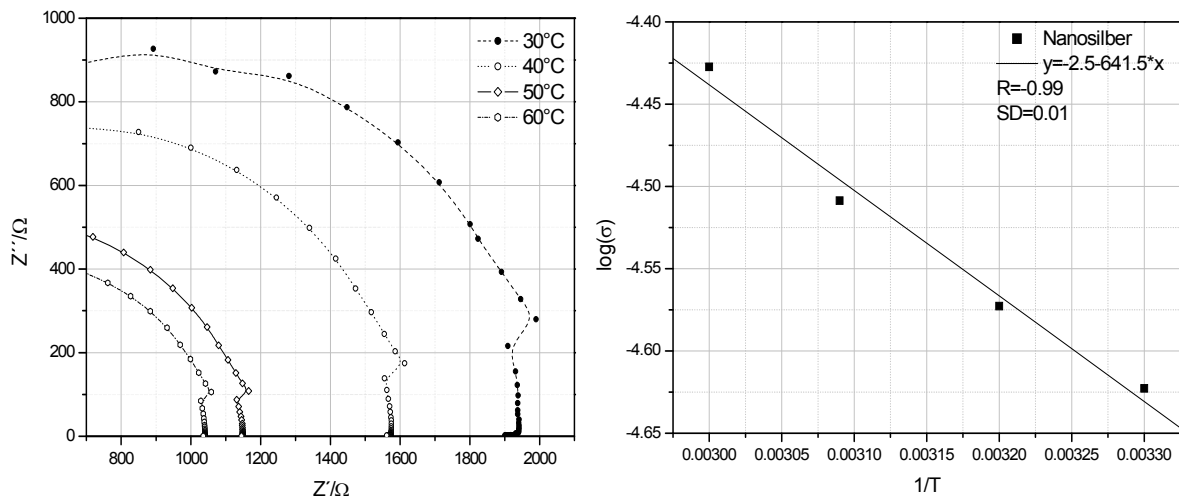


Abb. 113 Impedanz und spez. Oberflächenleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für Nanosilber,  $E_a = 5,3$  kJ/mol

Beim Betrachten der Temperaturabhängigkeiten der gemessenen Impedanzen in Abb. 94 – 113 lässt sich eine relativ starke Abnahme des Widerstands mit zunehmender Temperatur beobachten. Da die reinen Stoffe, insbesondere die Metalle, gewöhnlich eine Widerstandserhöhung bei Zunahme der Temperatur zeigen, lässt sich feststellen, dass hier keine reine stoffliche Leitfähigkeit vorliegt. Vielmehr scheint es zusätzlich zu gewissen Ladungsübertragungen auf die Bindemittelmatrix zu kommen. Für diesen Ladungsübergang sind Aktivierungsenergien zu überwinden. In Tabelle 16 sind die ermittelten Aktivierungsenergien für die untersuchten Additive zusammengestellt.

Tabelle 16 Aktivierungsenergien für die untersuchten Additive

Untersuchte Additive	Aktivierungsenergie $E_a$ kJ /mol
Lithiumperchlorat 60%	<b>1,7</b>
Lithiumiodid 60%	24,1
Kaliumthiocyanat 60%	16,6
Natriumperchlorat 60%	<b>39,2</b>
Polypyrrol 25%	15,7
Polyanillin 25%	7,9
Polythiophen 25%	10,3
SnO <sub>2</sub> (Sb) auf Bariumsulfat (Sacon) 20%	8,8
ATO auf Mica (Minatec 31 CM) 20%	1,7
Ruß 20%	1,2
Graphit 20%	2,5
ITO 20%	2,9
ATO 20%	4,9
Ag-Pulver 20%	<b>0,8</b>
Bronzepulver 20%	2,7
Zn-Flakes 20%	7,9
Ag-Flakes 20%	<b>0,5</b>
Nanocarbontubes	18,3
Nanokupfer	3,5
Nanosilber	5,3

Für die verwendeten Salze resultieren zumeist höhere Aktivierungsenergien als für die partikulären Additive, während die leitfähigen Polymere eine gewisse Mittelstellung einnehmen.

Werden die gefundenen Aktivierungsenergien für die leitfähigen Zusätze in der Polymermatrix aus Tabelle 16 mit literaturbekannten Werten verglichen, so lässt sich für die Aktivierungsenergien der Ionenleitfähigkeiten von Lithium im allgemeinen eine relativ gute Übereinstimmung mit den Aktivierungsenergien der Ionendiffusion im entsprechenden

Festkörper finden. So wurde für die Lithiumionendiffusion in einer  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Probe eine Aktivierungsenergie von 23,8 kJ/mol bestimmt [101].

Wird hingegen konkret die Lithiumionen – oder Protonenleitung in speziell hierfür entwickelten Polymeren betrachtet, so wird für die Lithiumleitung in Poly(2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methylacrylat eine Aktivierungsenergie von 10,23 kJ/mol in einem Temperaturbereich von 256 bis 301 K angegeben, während die Aktivierungsenergie für die Protonenleitung in Polyethylenbiguanid 5,7 kJ/mol betrug [102]. Die im Rahmen dieser Arbeit für die leitfähigen Salze in Polymeren ermittelten Aktivierungsenergien der Ionenleitfähigkeiten lassen sich somit betragsmäßig zwischen der Lithiumleitung in ausgewählten Polymeren [102] und den Aktivierungsenergien für die Lithiumionendiffusion in anorganischen Festkörpern [101] einordnen.

Überraschenderweise wurde für Lithiumperchlorat in Tabelle 16 eine sehr niedrige Aktivierungsenergie bestimmt. Bekannterweise besitzt Lithiumperchlorat jedoch eine ausgesprochene Hygroskopie [103], ferner im Vergleich zu anderen Alkaliperchloraten eine erhöhte Löslichkeit in organischen Medien und Leitfähigkeit. Das gefundene Ergebnis kann insofern als eine Kombination beider Effekte interpretiert werden. Die höchste Aktivierungsenergie wurde hingegen für die Leitfähigkeit von Natriumperchlorat bestimmt, was aufgrund des allgemein vergrößerten Ionenradius für Natrium gegenüber Lithium nicht ungewöhnlich erscheint.

Die niedrigsten Aktivierungsenergien wurden für die metallischen Partikel in der Polymermatrix bestimmt. Insbesondere für Silber wurden sehr niedrige Werte erhalten, was infolge der guten Leitfähigkeit für dieses Metall nicht außergewöhnlich erscheint. Wird hingegen Nanosilber verwendet, so steigt die Aktivierungsenergie um das Zehnfache.

Dies gilt jedoch nicht für die verwendeten Zink und Bronzepigmente. Vergleicht man die gefundenen Aktivierungsenergien mit den ebenfalls erhöhten Widerstandswerten von Tabelle 11, so scheint in der Tat eine unzureichende Stabilisierung dieser Partikel und hiermit verbunden eine erhöhte Agglomerationsneigung ursächlich für die gefundenen Resultate zu sein.

Für die Aktivierungsenergien der Carbonnanotubes wurden noch höhere Werte als für Nanosilber bestimmt. Als Folge der extremen Teilchengrößenerniedrigungen kommt es bei den Nanopartikeln ferner zu einer verringerten Anisotropie bzw. dem Übergang zu sphärischen Teilchen und hierdurch zu einer geringeren Partikelüberlappung. Diese Ergebnisse lassen sich somit durch einen größeren Einfluss der Matrix am elektrischen Leitungsprozess erklären, indem es für nanoteilige Stoffe durch die vergrößerte Oberfläche zu



einem höheren Anteil von Ladungsübergängen in die Bindemittelmatrix kommt. Wie schon erläutert konnten Tunneleffekte, welche die Leitfähigkeiten von Polymermatrizen mit nanoteiligen Stoffen günstig beeinflussen, für das vorliegende Bindemittelsystem nicht gefunden werden [104].

Für die leitfähigen Polymere in der Bindemittelmatrix können mehrere Effekte eintreten welche die Leitfähigkeit beeinflussen. Eine erhöhte Temperatur beeinflusst die Beweglichkeit in der Polymerkette, woraus der Zerfall des leitenden Netzes resultiert, was den Widerstand der Matrix erhöht. Der zweite Effekt ist die Wärmeausdehnung der Matrix. Auch hier resultiert infolge des Zerfalls des leitenden Netzwerks letztlich eine Erhöhung des Widerstandes [105]. Für die untersuchten leitfähigen Polymere wurde jedoch eine deutliche Abnahme des Widerstandes mit der Temperatur bestimmt. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte die für viele Polymere in Polymermischungen bei Temperaturerhöhung vergrößerten Polymervolumen darstellen, woraus wiederum eine bessere gegenseitige Durchdringung der leitfähigen Polymere und eine erhöhte Netzwerkdichte resultieren kann.

#### 8.4 REM -Aufnahme der elektroleitfähigen Tinten

Für die Tintenfilme der Siebdruckapplikationen mit dem Ruß/Graphit-Gemisch und Ag-Flakes (Abb.114), als auch für die Inkjetapplikationen mit Ruß und Nanosilber (Abb.115) wurden REM-Bilder aufgenommen, um über den Zustand der Partikel Aussagen treffen zu können. Aus den Aufnahmen in Abb. 114 und Abb. 115 geht hervor, dass die Partikel in den Tinten im gut dispergierten Zustand vorliegen.

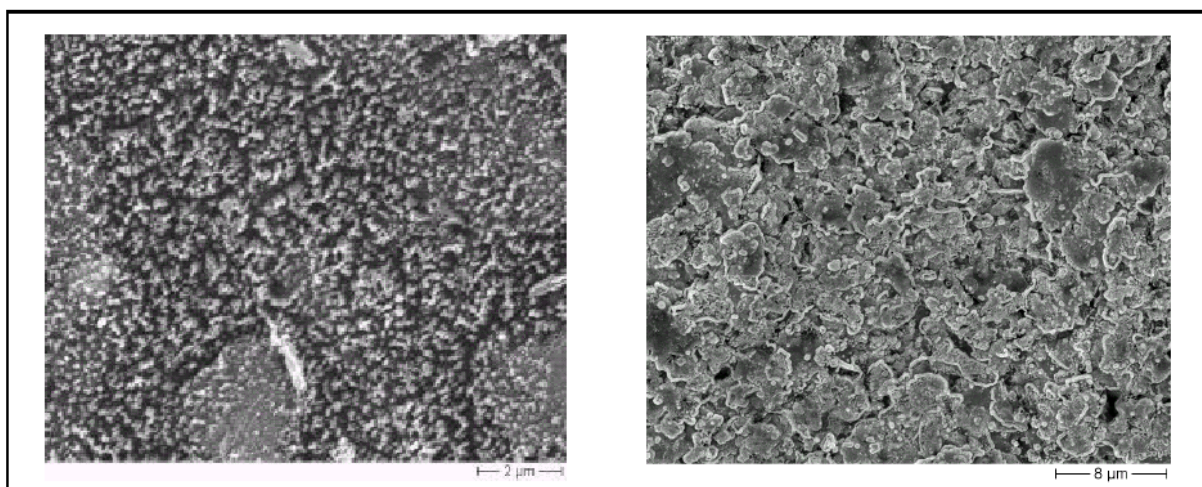


Abb. 114 REM-Aufnahmen für die trockenen Filme der Tinten mit Ruß/Graphit-Gemisch (links) und Ag-Flakes (rechts) bei einer PVK von 20%

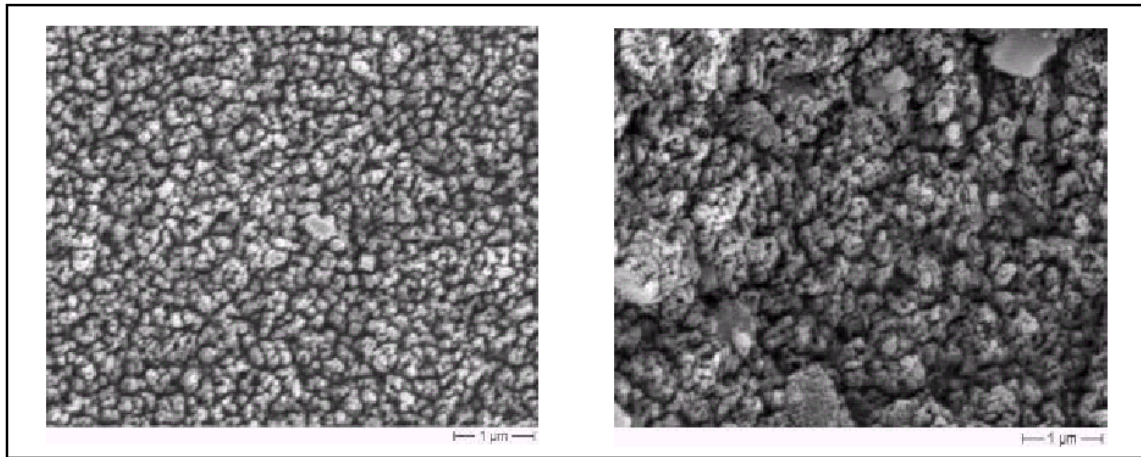


Abb. 115 REM-Aufnahmen für die trockenen Filme der Tinten mit Nanosilber (links) und Ruß (rechts) bei einer PVK von 20%

Für die Flakepartikel in Abb.114 ist die gegenseitige Überlappung sichtbar, während es bei den ruschaltigen Tinten zu einer gewissen Ausbildung der literaturbekannten kettenförmigen Assoziate kommt [106]. Nanosilber (Abb.115) weist im Gegensatz hierzu eher eine homogene Verteilung innerhalb der Matrix auf. Durch die REM-Aufnahmen werden die Perkolationskurven und die in Bezug auf die Netzwerkdicke erhaltenen Ergebnisse bestätigt. Für die Silberflakes haltigen Tinten wurden hohe Leitfähigkeitswerte ermittelt, welche mitunter aus der in Abb.114 ersichtlichen dichten Netzbildung der Partikel resultieren. Die für Nanosilber gefundenen leicht erhöhten Widerstände sind eindeutig eine Folge der in Abb.115 sichtbaren homogenen Partikelverteilung. Hierdurch werden die Partikel oftmals voneinander durch das Matrixpolymere getrennt, was zu der für die Nanopartikel allgemein erhöhten Aktivierungsenergie der Ladungsübertragung führt. Ruß nimmt unter den sphärischen Partikeln eine gewisse Sonderstellung ein, da er zur Ausbildung kettenförmiger Assoziate und damit zur Perkolation in Polymermatrizen neigt. Obwohl die Netzwerkdicke von Ruß nicht mit der von plättchenförmigen Partikeln vergleichbar ist (siehe Abb.114 und 115) wurden vergleichbare Leitfähigkeiten der resultierenden Tinten bestimmt. Offenbar kommt es ab einer gewissen Netzwerkdicke zu einem Grenzwert der Leitfähigkeit, so dass eine weitere Kompaktierung keine wesentlichen Auswirkungen auf den Ladungsträgertransport zur Folge hat.

## 8.5. Applikationsversuche und Detektion

### 8.5.1 Detektion leitfähiger Barcodes auf dielektrischen Substrat

Für die Code-Detektion wurde unter Anwendung der erhaltenen Ergebnisse ein Prototyp eines kapazitiven Detektors im Laserzentrum Hannover gebaut, welcher Spannungssignale anhand der Leitfähigkeitsunterschiede zwischen leitfähigen Balken und nicht leitfähigen Zwischenbalkenräumen generiert. Der leitfähige Balken wurde durch Siebdruck- oder Inkjet applikation von ausgewählten Tinten mit guten Impedanzwerten aufgedruckt und die erhaltenen Karten im Laserzentrum Hannover auf Funktionalität überprüft.

Abb. 116 gibt den Aufbau des Prototyps wieder. Der Prototyp besteht aus geätzten Kupfer Elektroden, welche auf einer Seite von der mechanischen Belastung abgeschirmt sind. Der Prototyp ist insbesondere für die CID-Detektion auf Plastikkarten vorgesehen. Zu diesem Zweck wird die Plastikkarte mit einem leitfähigen Balkencode horizontal entlang dem Messkopf mit Kupferelektroden gezogen. Wenn die Kapazität zu klein ist, wird klein Signal erhalten und eine Detektion wird kaum mehr möglich. Damit durch das Lesegerät die Signale erkannt werden können muss die Kapazität zwischen den Balken eine gewisse Größe annehmen.

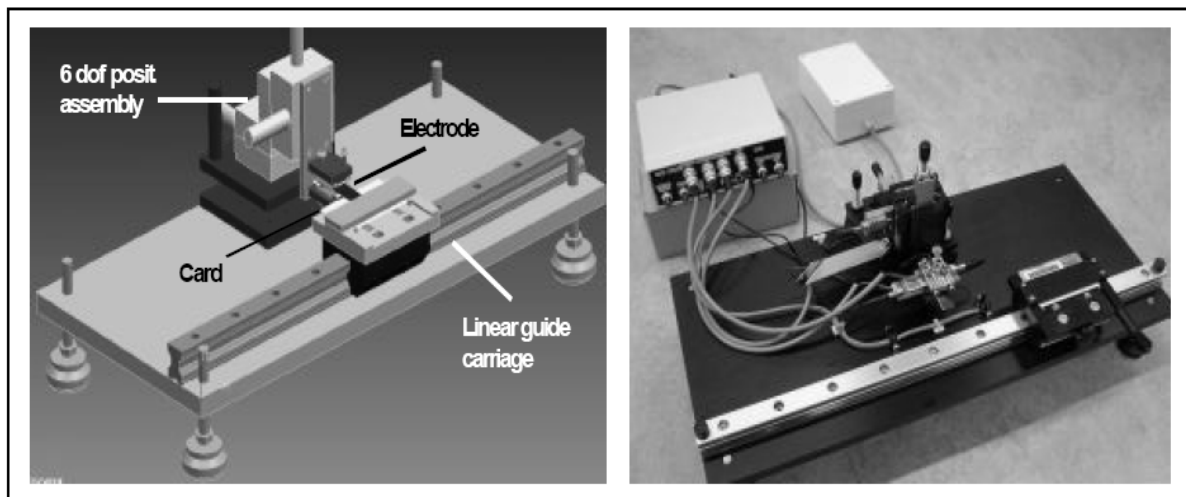


Abb. 116 Prototyp eines kapazitiven Detektors zum Ablesen von elektroleitfähigen Balken-Codes auf einem dielektrischen Substrat. Die Ablesung erfolgt indem die Karte an der Elektrode vorbeigeführt wird.

Abb. 117 stellt das Ergebnis der Versuchsdetektion mit dem Prototyp des neuen kapazitiven Detektors dar. Die blaue Kurve zeigt ein Referenzsignal für den Messkopf ohne Plastikkarte, die rote Kurve entspricht einem Signal für eine unbedruckte Plastikkarte. Die schwarze und die grüne Kurve stellen Signale für die mit dem Code versehenen Plastikkarten dar, wobei im Fall der schwarzen Kurve ein mechanischer Kontakt und im Fall der grünen Kurve kein Kontakt zwischen den Elektroden und der Plastikkarte vorliegt.

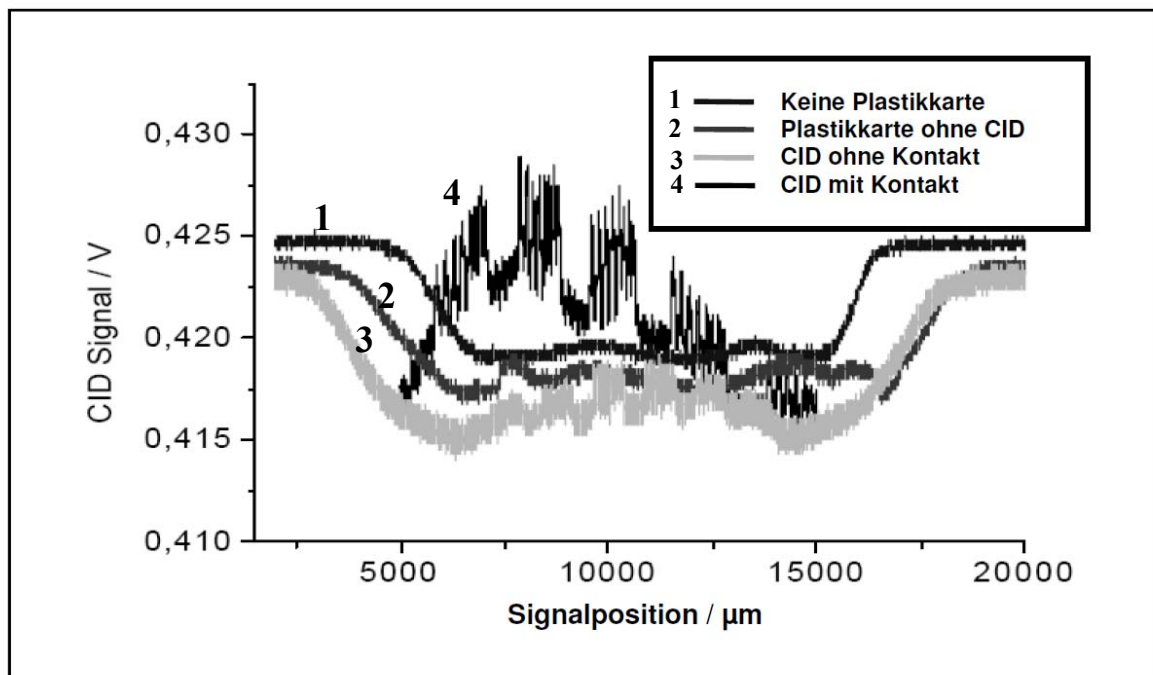


Abb.117 Erfolgreiche Detektion einer Bedruckung mit leitfähiger Ruß-Tinte (Linie Nr.4) mit dem Prototyp des neuen kapazitiven Detektors. Das Signal der unbedruckten Plastikkarte (Linie Nr.2) entspricht in etwa dem Messkopfsignal (Linie Nr.1) und dem CID ohne Kontakt (nicht ausreichend leitfähige Bedruckung mit  $\text{NaClO}_4$ )

In Abb.117 sind die Signale einer ausreichend leitfähigen Tinte mit Ruß (schwarzes Signal), als auch einer Tinte mit  $\text{NaClO}_4$  gezeigt. Für die  $\text{NaClO}_4$  -haltige Formulierung konnten infolge der zu hohen Impedanzwiderstände bei 1 MHz keine für die Detektion ausreichenden Signale erhalten werden. Vergleicht man die Detektionsergebnisse mit den Resultaten der Impedanzmessungen in der Vinylchloridcopolymer – Matrix für die entsprechenden Tinten (siehe Tabelle 14; Tinte 1 und 2), so lässt sich feststellen, dass beide Tinten die Vorgabe des Laserzentrums Hannover bezüglich einer Impedanz von ca. 1 kOhm erfüllen. Die Ergebnisse weisen jedoch darauf hin, dass insbesondere dem ohmschen Anteil des Oberflächenwiderstandes und weniger der Impedanz bei 1MHz eine entscheidende Rolle für

eine gute Detektierbarkeit zukommt. Nur wenn eine Spannungsdifferenz von ca. 0,01 V zur unbedruckten Fläche auftritt scheint eine Detektion möglich zu werden. Es lässt sich somit feststellen, dass ein Schwellenwert des ohmschen Anteils von kleiner E+7 für eine ausreichende Detektion erreicht werden muss.

### 8.5.2 Anwendung des Siebdrucks zur Herstellung der leitfähigen Codierung

Unter Einsatz der Siebdrucktinte Nr. 4 auf Basis von Ag- Flakes wurde ein Balkencode auf eine PVC-Folie mittels Siebdrucktechnologie bei Fa. Datacolor aufgetragen. In Abb. 118 ist das Layout für diese Bedruckung und eine mikroskopische Aufnahme von einzelnen Balken dargestellt.

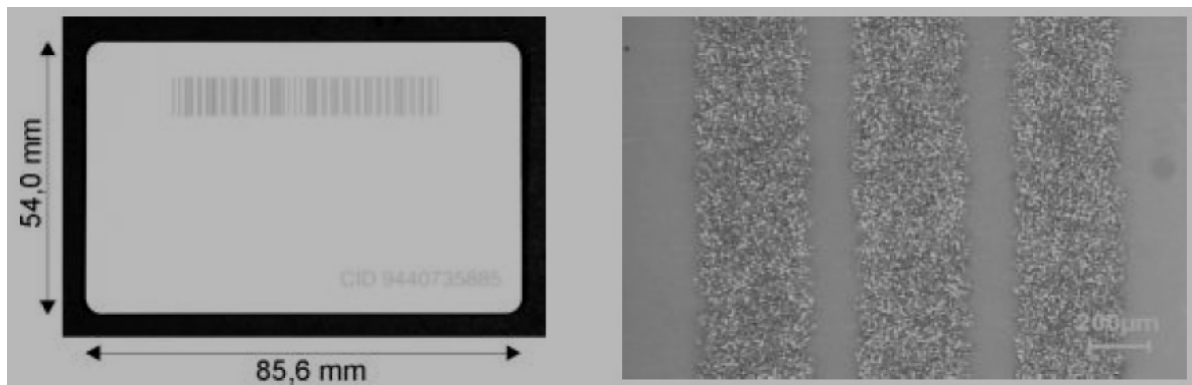


Abb. 118 Layout für die Codebedruckung (rechts) und mikroskopische Gegenüberstellung der unter Einsatz der Siebdrucktechnologie erhaltenen Codierungsbalken (links)

Für den hergestellten Balkencode wurde eine Detektion durchgeführt. Das Ergebnis in Abb. 119 verdeutlicht, dass die Leitfähigkeit der verwendeten Tinte sowie der Leitfähigkeitsgradient zwischen den Balken und dem Substrat ausreichend groß sind, um die einzelnen Balken nach den hohen kapazitiven Detektionssignalen aufzulösen.

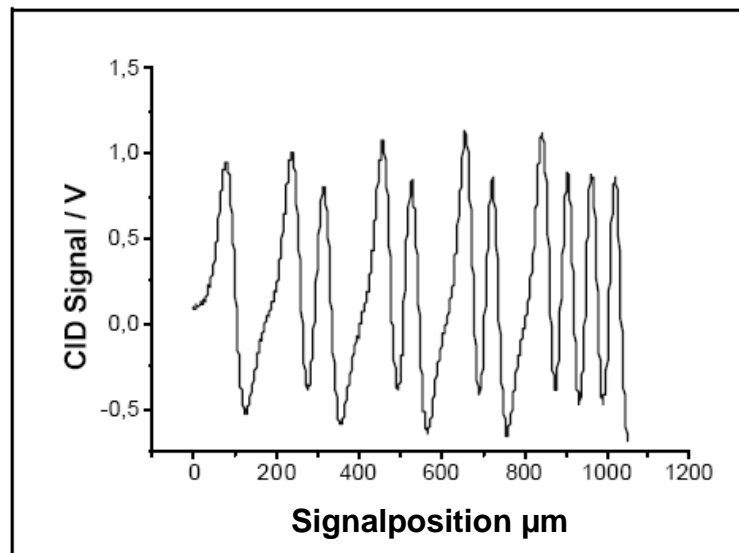


Abb. 119 Gemessene Detektionssignal für die entwickelte Silber-Flakes haltige Tinte, appliziert auf PVC-Folie

Die einzelnen Peaks zeigen, dass für die beschichteten Stellen ein Spannungssignal von etwa 1,0 V erreicht wird. Nicht beschichtete Stellen ergeben hingegen Signale von -0,5 V. Für die geprüfte Tinte wurde mit einer Spannungsdifferenz von ca. 1,5 V eine erfolgreiche Detektion ermöglicht.

### 8.5.3 Anwendung der Inkjet-Piezotechnologie zur Herstellung von Balken-Codes

Zur Herstellung von Balken-Codes auf einer PVC-Folie wurden mit Polythiophen modifizierte Inkjettinten (siehe Tabelle 15, Nr. 6, 7, 8 und 9) verwendet. Appliziert wurden die Tinten unter Verwendung eines EPSON Stylus Color 3000 Druckerst. Alle Bedruckungen wurden bei einer Auflösung von 1440 dpi nach dem Layout, wie in Abb. 120 gezeigt, realisiert.

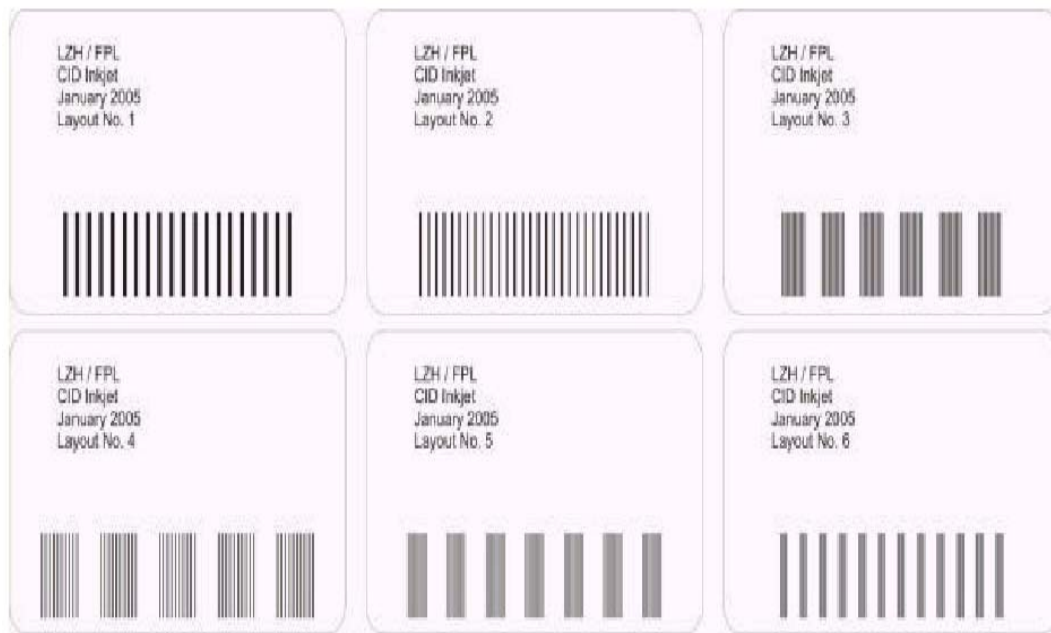


Abb. 120 Bedruckungsbeispiele für die mit Polythiophen modifizierten, optimierten Inkjet Tinten unter Verwendung eines Epson-Drucker 3000

Für die Applikation mussten alle Tinten hinsichtlich der Viskosität, Stabilität von Partikeln und Leitfähigkeit im flüssigen Zustand optimiert werden. Ein Beispiel für die Viskositätseinstellung auf den erforderlichen Wert von  $\leq 4$  mPas (bei der Schergeschwindigkeit 20 1/s) ist in Abb. 119 aufgezeigt.

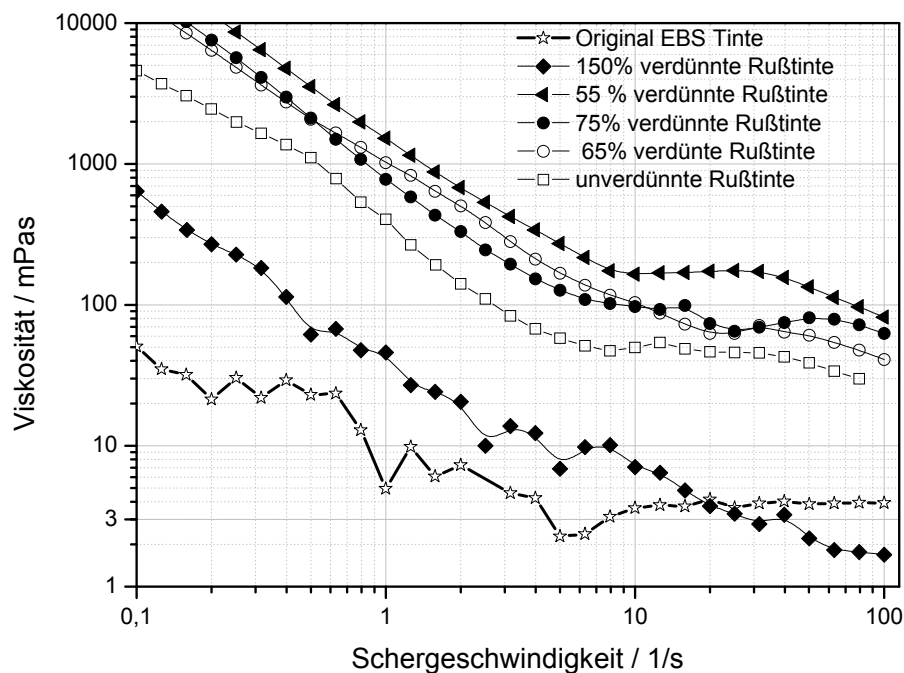


Abb. 121 Viskositätsanpassung der Tinten und Überprüfung des Viskositätsverlaufs in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit

Von der Firma EBS, welche die Bedruckungen mit der Inkjet Tinte durchführte, wurde eine Vergleichs- Tinte als Standard zur Verfügung gestellt, welche eine geeignete Viskosität von  $\leq 4$  mPas bei einer Schergeschwindigkeit von 10 bis 100 1/sec aufwies. Stärker viskose Tinten führen in der Regel zu einer Verstopfung der Düsen. Die meisten der hergestellten Tinten weisen höhere Viskositäten auf und mussten deshalb entsprechend angepasst werden. Abb.121 zeigt beispielhaft die Viskositäten als Funktion der Schergeschwindigkeit für die hergestellten verdünnten russhaltigen Tinten im Vergleich zur Standardtinte.

Die Verdünnung führte jedoch zur Destabilisierung der Tinten und zu Partikelflokulationen. Infolgedessen wurden wirksame Stabilisieradditive eingesetzt, um diesen unerwünschten Effekten entgegenzuwirken. Besonders nachteilig war jedoch die durch die eingesetzten Stabilisieradditive verursachte Widerstandserhöhung der Tinten. Eine Bedruckung unter Anwendung der Inkjet Technologie erfordert jedoch Leitfähigkeitswerte der flüssigen Tinten zwischen 1,5 - 2,5 mS/cm. Die bezüglich der Viskosität optimierten Tinten mussten deshalb durch Zugabe von geeigneten Elektrolytsalzen (insbesondere Lithiumperchlorat, siehe Kapitel 6.3) auf die erforderlichen Leitfähigkeiten korrigiert werden. Die mikroskopischen Aufnahmen der bedruckten einzelnen Balken sind in Abb. 122 wiedergegeben. Abb. 123 stellt hingegen die mittels Laserablation strukturierte Codierung unter Einsatz der Tinte Nr. 7 (Tabelle 15) dar.

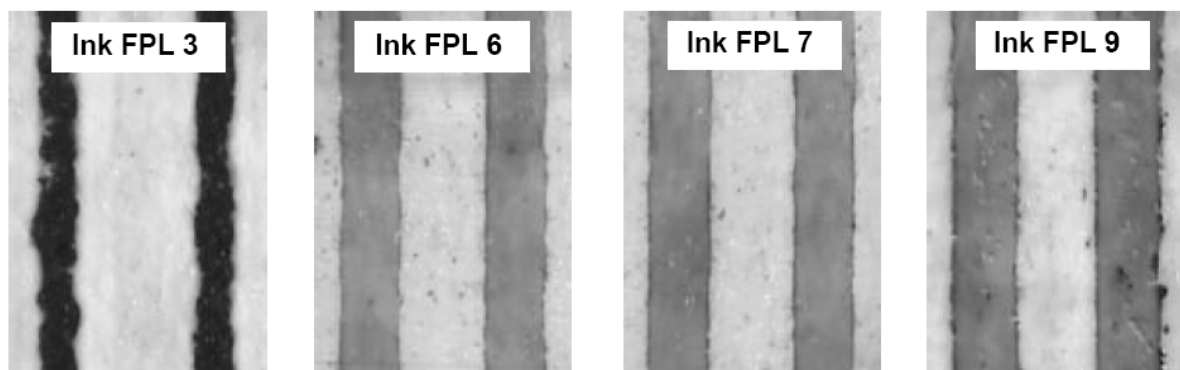


Abb. 122 Bedruckungsbeispiele mit Inkjettinten unter Einsatz des Epson Drucker 3000



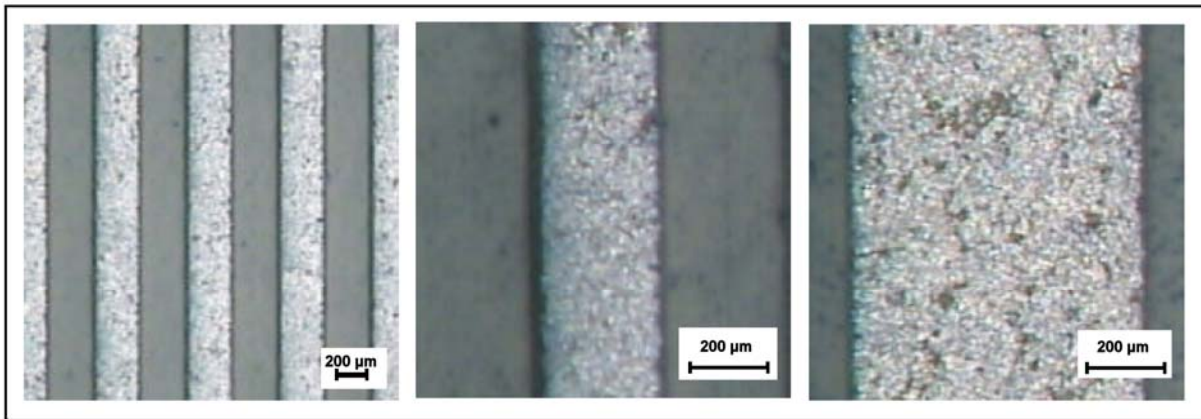


Abb. 123 Laserablativ strukturierte Codierung unter Einsatz der Tinte Nr. 7

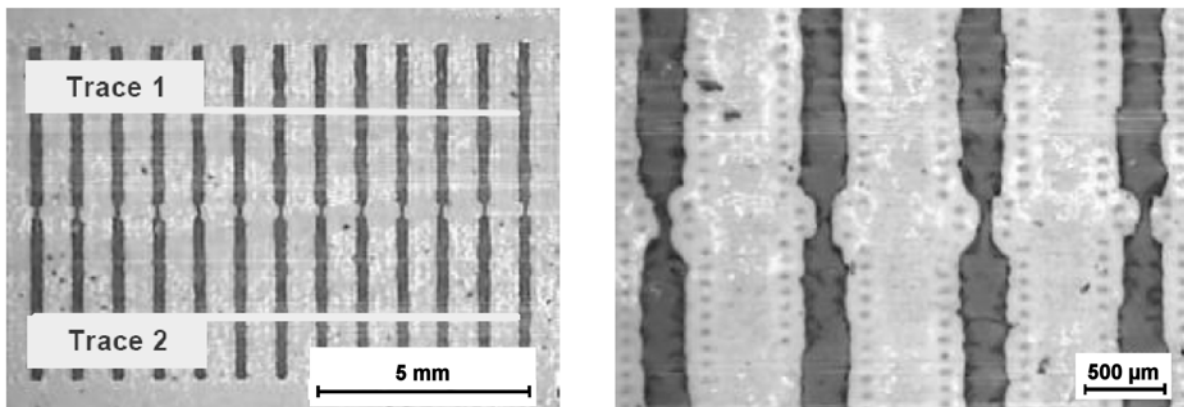


Abb. 124 Laserstrukturierung einer leitfähigen Tinte für optimales elektrisches Signal

Abb. 124 stellt Credit Card Identification (CID) -Balken der leitfähigen Tinte Nr. 9, die mit einem Kryptonfluorid (KrF)- Laser ablativ hergestellt wurden. Die Balken sind 200 µm breit und 8 mm lang, die Entfernung zwischen den Balken beträgt 250 µm. Sind die Balken geschlossen und weisen keine Diskontinuitäten auf, werden gut erkennbare Signale detektiert. Im Fall von Verengungen bzw. Kontaktbruchstellen innerhalb von einzelnen Balken (siehe Abb.125) muss mit Störungen der Detektion gerechnet werden.

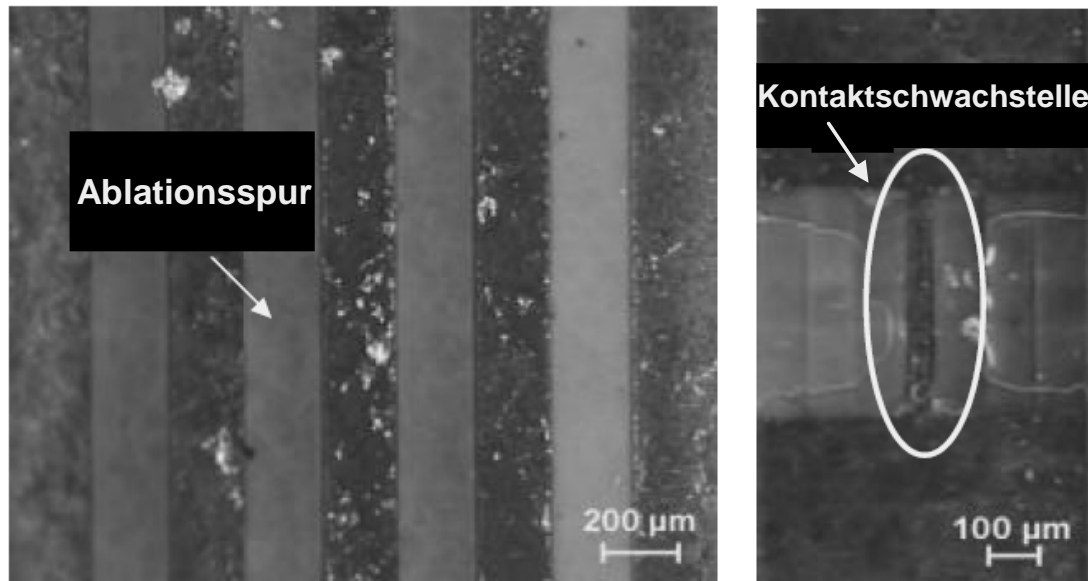


Abb. 125 Ablation der mit Ag-Flakes modifizierten Inkjettinte unter Einsatz eines KrF-Lasers ohne (links) und mit eine Fehlstelle (rechts)

#### 8.5.4. Anwendung der Continuous-Inkjettechnologie zur Herstellung von Balken-Codes

Die Einhaltung der Anforderungen an die Tinten (Viskosität, Leitfähigkeit in der flüssigen Zustand, Partikelgröße) für die Continuous-Inkjetapplikation muss streng beachtet werden, da die kleinsten Abweichungen einen großen Einfluss auf die Tropfenbildung und -lenkung ausüben und die Qualität der Bedruckung beeinträchtigen. Im Vergleich mit der Inkjet-Piezotechnologie musste deshalb insbesondere auf die optimale Partikelgröße und die Leitfähigkeit der flüssigen Tinte geachtet werden (d.h. Teilchen kleiner als  $1\mu\text{m}$ , und Leitfähigkeit etwa  $1,5\text{mS/cm}$ ). Für die Tinten, welche in der Continuous Anlage bei der Fa. EBS appliziert werden sollten, mussten unbedingt diese wichtigen Parameter überwacht und gegebenenfalls nachjustiert werden. Trotz der durchgeführten Optimierungen konnten im Gegensatz zur Inkjet-Piezotechnologie lediglich Bedruckungen mit dünneren Tintenschichten von etwa  $10\mu\text{m}$  appliziert werden, so dass die bedruckten Flächen gewisse Inhomogenitäten aufwiesen (siehe Abb. 126). Wie in Abb.127 gezeigt hatte dies auf die Detektierbarkeit keine negativen Auswirkungen. Dieses Resultat stellt ein wichtiges Einzelergebnis dar, da es aufzeigt, dass die innerhalb dieser Arbeit entwickelten Tinten mit niedrigen spezifischen Oberflächenwiderständen in bereits etablierten kommerziellen Drucksystemen erfolgreich angewandt werden können. Durch die zuvor durchgeführten Untersuchungen zum Mechanismus der Ladungsübertragung unter Verwendung der Impedanzspektroskopie, konnte aufgezeigt werden, dass insbesondere der ohmsche Anteil der Impedanz und weniger

die Impedanz selbst für die Detektierbarkeit eine Schlüsselrolle spielt. Diese Erkenntnis kann zukünftig gezielt zur Optimierung von leitfähigen Codierungstinten eingesetzt werden.

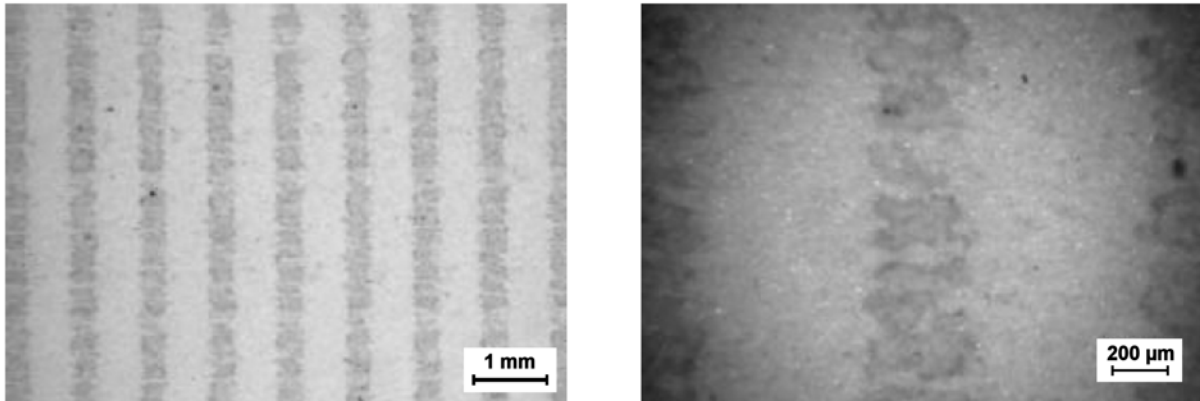


Abb. 126 Beispiel einer Bedruckung der Polythiophen modifizierten Tinte (Tabelle 15, Tinte Nr. 9) mit der Continuous-Inkjetanlage

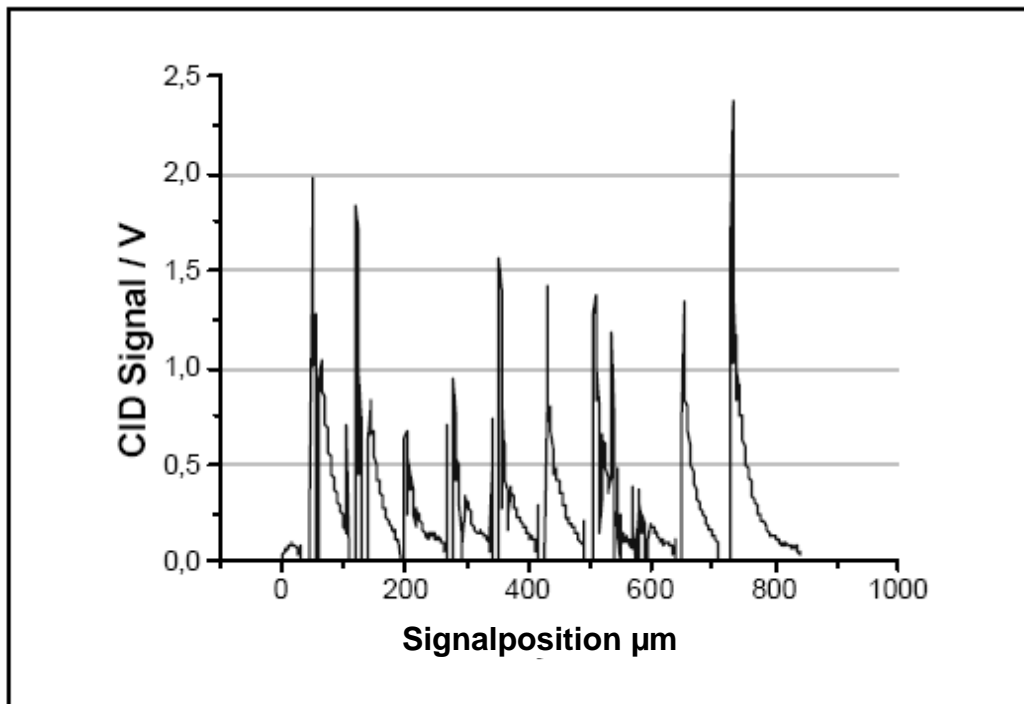


Abb. 127 Detektionsergebnis für die Bedruckung der Polythiophen modifizierten Tinte (Tabelle 15, Tinte Nr. 9) mit der Continuous-Inkjetanlage

**9. Literatur**

- [1] Ch. Küster, A. Spalka, H. Langweg, Seminar Chipkarten in der Sicherheit, 2002, Bonn, Institut für Informatik
- [2] Prof. Dr. Reichl, RFID Radio Frequency Identifikation, 2000, Fraunhofer
- [3] A. Heidenreich, M. Kinatader, K. Rothermel, Hauptseminar Elektronische Zahlungssysteme Smartcard-Technologie, Universität Stuttgart, 2001
- [4] M. Wolf, T. Wollinger, Seminar im SS 2002 als Lehrstuhls für Kommunikationssicherheit
- [5] D.J. Hayes, W. Royall Cox, D. B. Wallace, Proceedings, SPIE Conference on Micromachining and Microfabrication, 2001
- [6] S. Shepard, RFID Radio Frequency Identification, 2005
- [7] D. Marioli, E. Sardini, A. Taroni, IEEE Transactions on instrumentation and Measurement, 1991, Vol 40, No 2
- [8] H.M. Nur, I.H. Song, J.R.G. Evans, M.J. Edirisinghe, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2003, 13, 213-219
- [9] J.M. Torrents, T.O. Masdon, A. Peled, S.P. Shah, E.J. Gorboczi, Journal of Materials Science, 2001, 36, 4003-4012
- [10] M.A. Campo, L. Y. Woo, T.O. Mason, E.J. Gorboczi, Journal of Electroceramics, 2002, 9, 49-56
- [11] Ye. P. Mamuriya, V.V. Davydenko, P.Pissis, E.V. Lebedev, European Polymer Journal, 2002, 38, 1887-1897
- [12] S. Voß, V. Nigmatouline, M. Bele, S. Pejovnik, J.O. Sassenhard, Monatshefte für Chemie, 2001, 132, 487-497
- [13] U. Retter, A. Widmann, K. Siegler, H. Kahlert, Journal of Electroanalytical Chemistry, 2003, 56-46, 87-96
- [14] Prof. S. Grossner, Lehrbuch Elektornik, 1990
- [15] D.J. Hayes, W. Royall Cox, D. B. Wallace, Proceedings, SPIE Conference on Micromachining and Microfabrication, 2001
- [16] M. Pudas, J. Hagberg, S. Leppavuori, Progress in Organic Coatings 49, 2004, 324-355
- [17] W. Faulkner, Ink Word, 2004, 37-38
- [18] H.J. Homann, Lehrbuch Siebdruck Druckformherstellung, Homann, Emmendingen, 1995

- [19] K. Bachler, Serigraphie-Geschichte des Kunstler – Siebdrucks, Verlag Der Siebdruck, Lübeck 1977
- [20] Jan van Duppen, Handbuch für den Siebdruck, Dräger Druck , Lübeck, 1990
- [21] W. Heinke, Siebdruck, Technik, Praxis, Geschichte; DuMont, Köln, 1979
- [22] O. Andersen , T. Studnitzky, J. Bauer, Direct Typing- a New Method for the Production of Cellular P/M Parts, Proceedings, Euro PM 2004, Viena, Vol 4, p.189-194
- [23] H.L. Tyllor, P.K. Moon; Mat.Sci. Eng. B, 1988, 1, 171
- [24] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid State Physics, Saunders College Publishing, New York, 1976
- [25] J. Frenkel, Z. Phys. 1926, 35
- [26] C. Wagner, W. Schottky, Z. Phys. Chem. B, 1930, 11, 163
- [27] W. Schottky, Z. Phys. Chem. B, 1935, 29, 335
- [28] C. Wagner, Z. Phys.Chem. B, 1933, 22, 181
- [29] J.B. Goodenough, Proc. R. Soc. Lond. A, 1984, 393, 215
- [30] J. Borg, An introduction to solid state diffusion, Academic Press, 1988
- [31] A.R. West, Grundlagen der Festkörperchemie VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1992
- [32] Y. Okamoto, M.G. Mc Lin, Plast. Eng., 1997, 40, 573
- [33] W. Forker, Elektrochemische Kinetik, Akademie Verlag, Berlin, 1966
- [34] H. Vogel, Phys. Z., 1921, 22, 645
- [35] G. S. Fulcher, J. Am. Chem. Soc., 1925, 8, 339
- [36] G. Tammann, W. Hesse, Z. Anorg. Allg. Chem., 1926, 165, 245
- [37] M.L.Williams, R.F.Landel, J.D.Ferry, J.Am.Chem.Soc., 1955,77,3701
- [38] P. G. Bruce, F. M. Gray, Chem. Solid State Mater, 1995, 5, 119
- [39] J. M. Tarascon, M. Armand, Nature, 2001, 414, 359
- [40] F. Gray, Solid Polymer Electrolytes – Fundamentals and Technological applications, VCH Verlagsgesellschaft, New York, 1991
- [41] D. Baril, C. Michot, M. Armand, Solid State Ionics, 1997, 94, 35
- [42] G. Thieme, CD Römp Chemie Lexikon, Version 1.0, Stuttgart, 1995
- [43] L. Dominquez, W.H. Meyer, Solid State Ionics, 1988, 28-30, 941
- [44] S. Kirkpatrick, Percolation and Conduction, Reviews of modern Physics, 1973, Vol. 45
- [45] F. B. Dias, L. Plomp, J. B. J. Veldhuis, J. Power Sources, 2000, 88, 169
- [46] C. Wagner, Z. Elektrochem., 1956, 60, 4

- [47] D. Stauffer, A. Aharony, VCH; 1996; Perkolationsstheorie Eine Einführung
- [48] U. Henseler, M. Jansen, Sigma-Messung, Ein Programm zur Messung der elektrischen Eigenschaften eines Festkörpers, Bonn, 1996
- [49] A. Celzard, E. McRae, Physical Review B, 1996, Vol 53, No. 10, 6209-6214
- [50] U. Brodatzki, Dissertation, Wuppertal, 2003
- [51] H. Hruschka, M. Jansen, Dissertation H. Hruschka, Hannover, 1988
- [52] William A. Maryniak, Toshio Uehara, Maciej A. Noras, Trek Application Note, 2003, 1005, 1-4
- [53] Daoging Lu, Quinn K. Tong, C.P. Wong, Internat. Symp. On Advanced Packaing Materials, Braselton, 1999, 1-9
- [54] G. Kortüm, Lehrbuch der Elektrochemie, Verlag Chemie, 1962
- [55] R. Ou, Rosario A. Gerhardt, C. Marrett, A. Moulart, J. S. Colton, Elsevier, Composites: Part B, 2003, 34, 607-614
- [56] Deutsche Norm DIN 53 482; Mai 1983; Prüfungen von Werkstoffen für die Elektrochemie
- [57] M. Hebb, J. Chem.. Phys., 1952, 20, 185
- [58] M.E.Orazem, B.Tribollet, Electrochemical Impedance spectroscopy, ESC 2008
- [59] Dae Gon Han, Gyeong Man Choi, Solid State Ionics 106, 1998, 71-87
- [60] U. Henseler, M. Jansen, Dissertation, Bonn ,1998
- [61] S.M. Park, J. S. Yoo, Anal. Chem. 75, 2003, 455 A
- [62] M. Siekierski, K. Nadara, Electrochemica Acta, 2005, 50, 3796-3804
- [63] J. Jamnik, Solid State Ionics 157, 2003, 19-28
- [64] A.V. Churnikov, Russian Journal of Electrochemistry, 2001, Vol 37, No 4, 427-430
- [65] B.Y. Tay, M. J. Edirisinghe; Journal of Materials Science, 2002, 37, 4653-4661
- [66] K. Esumi, N. Ishizuki, K.Torigoe, H. Nakamura, K. Meguro, Science University of Tokyo, 1992, 162, 44, 1003-1007
- [67] C.H. Hertz, A. Mansson, S.J. Simonsson, Acta Univ. Lund. II, 1967, No 15
- [68] E.Eissfeld, Tintenstrahl-Drucker, Lehrgang EDV-Drucker, Technische Akademie Esslingen, 1988
- [69] M. Pudas, J. Hagberg, S. Leppävuri, Progress in Organic Coatings, 2004, 49, 324-335
- [70] J.Heinzl, C.H. Hertz, Inkjet Printing advances in electronics and electron physics, Academie Press, New York, Vol.65, (1985), 91-171
- [71] S. Magdassi, A. Bassa, Y. Vinetsky, A. Kamyshny; Chem. Mater. 2003, 15, 2208-2217

- [72] G.Wedler, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 2004
- [73] K.Shimakawa, K.Miyaka, Phys.Rev. B.39, (1988), 7578
- [74] K.Shimakawa, K.Miyaka, Phys.Rev. B.61, (1988), 994
- [75] K.Shimakawa, K.Miyaka, J.Nom.Cryt.Solids, 114, (1989),786
- [76] H. Bergmann, K. Trieglaff, Physikalische Chemie für Chemielaboranten, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1967
- [77] J. J. Senkevich, J. of Materials Science 35, 2000, 1359-1364
- [78] D. Lu, Quinn K. Tong, C. P. Wong; IEEE Transactions on components and packing Technology, 1999, Vol. 22, No 3
- [79] J. Sun, W. W. Gerberich, L. F. Francis, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, Vol. 41, 2003, 1744-1761
- [80] A.L. Dearden, P.J. Smith, D.Y. Shin, N. Reis, B. Derby, P. O`Brien; Macromolecular Rapid Communications, 2005, 26, 315-318
- [81] S. Kapoor; Langmuir, 1998, 14, 1021-1025
- [82] P. Dutta, S. Biswas, M. Ghosh, S.K. De, S. Chatterje, Synthetic Metals 122, 2001, 455-461
- [83] S. Voß, V. Nigmatouline, M. Bele, S. Pejovncle, J. Besenhard, Monatshefte für Chemie 132, 2001, 487-497
- [84] I. Sondi, P.V. Goia, E. Matijevic, Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 260, 75-81
- [85] S. Gruber, N. Schmid, Laborprotokoll, 2003, Zürich
- [86] B.Y. Tay, M. J. Edirisinghe, Journal of Materials Science 37, 2002, 4653-4661
- [87] Koji Asami, Prog. Polym. Sci.. 27, 2002, 1617-1659
- [88] K. M. Jäger, D. H. McQueen, J. Villakova, J. Phys. D. Appl. Phys. 35, 2002, 1068-1075
- [89] D. Marioli, E. Sardini, A. Taroni, Meas.Sci. Technol. 4, 1992, 337-343
- [90] D. Lu, C.P. Wong, International Jurnal of Adhesion & Adhesives, 20, 2000, 189-193
- [91] H.H. Lee, K.S. Chou, Z. Shin, International Journal of Adhesion & Adhesives, 25, 2005, 437-441
- [92] Composites Science and Technologie, 2010. S 12
- [93] J. Deng, Ch. He, Y. Peng, J. Wang, X. Long, Pei Li, A.S.C. Chan, Synthetic Metals 139, 2003, 295-301
- [94] P. Suresh, A.K. Shukla, N. Munichandraich, Journal of Applied Elektrochemistry 32, 2002, 267-273

- 
- [95] A. Smith, P. Abelared, F. Thummen, A. Allemand, *Cement & Concrete Composites*, 24, 2002, 477-484
- [96] S. Flügge, *Handbuch der Physik*, Band XX, Springer Berlin-Göttingen-Heidelberg, (1957), 280
- [97] N.M. Mott, *Electronic Process in Non-Crystalline Materials*, Claredon Press, Oxford, (1979)
- [98] K. Shimakawa, K. Miyake, *Phys.Rev. B*. 39, (1988) 7578
- [99] K. Shimakawa, K.Miyake, *Phys.Rev. B*. 61, (1988) 994
- [100] K. Shimakawa, K.Miyake, *J.Non-Cryt.Solids*. 114, (1988) 786
- [101] D. Häringer, A. Wokaum, *Dissertation*, Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich, (1999), 88
- [102] J. Britz, *Dissertation*, Johannes Gutenberg – Universität, Mainz, 2009, 88;166
- [103] WO/2000/059829, *Method for Dehydrating Electrolytes Containig Li Ions*
- [104] I. Balberg, *Physical Review Letters*, Vol.59, No.12, (1987), 1305-1308
- [105] I. Agari, A.Ueda, S.Nagai, *J.Appl.Polym.Sci.*, 42(6), (1991), 1665-1669
- [106] O. Runging, A.rosario, C.Marret, A.Moulart, J.S.Colton, *Elsevier Compostes, Rev. B* 34, (2003), 607-614



## 10. Lebenslauf

**Name:** Katarzyna Krawczyk

**Nationalität:** polnisch

**Familienstand:** ledig

**Geboren am** 09.11.1978 in Myslowice (Polen)

### Schulausbildung

1985-1993: Grundschule in Sosnowiec

1993-1997: Katholische Allgemeinbildende Oberschule in Sosnowiec

05. 1997: Abitur an der Katholischen Allgemeinbildenden Oberschule in Sosnowiec

### Studium

1997-2002 Chemische Studium an der Technischen Hochschule Schlesien, Fakultät für Chemische Technologie und Chemieingenieurwesen, Institut für Technologische Chemie Spezialisierung: Anorganische Chemie und Elektrochemie, Abschluss als Diplomingenieurin MSc (TU) Chemie

**Diplomarbeit**            Forschung an den Nanostrukturen von Polymeren mittels der  
Diffusionsmethode solvatochromer Farbstoffe

### **Berufliche Tätigkeiten**

**1997-2002**            Professionelle Nachhilfe und Prüfungsvorbereitung für alle Lehrstufen  
in Mathematik, Chemie und Physik an der Universität Kattowitz

**Juni – Sept. 2001**    Industriepraktikum bei Pollena-Savona in Kattowitz

**Seit Februar 2003**    Doktorarbeit im Forschungsinstitut für Pigmente und  
Lacke, Stuttgart

**seit Juli 2006**        Angestellte als Dipl.-Ing. in Forschungsinstitut für Pigmente  
und Lacke, Abteilung Pigmente und Beschichtungen,

### **Weiterbildung**

**2000 – 2001**            Pädagogisches Studium an der Technischen Hochschule Gliwiz,  
Institut für Ökonomie und Verwaltung

**Fremdsprachen**        Deutsch und Englisch in Wort und Schrift  
Polnisch (Muttersprache)

### **Sonstige Aktivitäten**

1998 – 2002            Semestersprecherin

2000 – 2002            Mitglied im Allgemeinen Studierenden Ausschuss  
Mitglied im Senat