

Additive Fertigung von Polysilazan als präkeramisches Polymer für die Herstellung von passivierenden Dünnschichtkontakten für Solarzellen

Additive manufacturing of polysilazane as preceramic polymer for passivation layer contacts of solar cells

M.Sc. A. Qazzazie-Hauser, Institut für Mikrosystemtechnik, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 79110 Freiburg im Breisgau, Deutschland, afnan.qazzazie@imtek.uni-freiburg.de

Dr. K. Honnef, Institut für Mikrosystemtechnik, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 79110 Freiburg im Breisgau, Deutschland, kirsten.honnef@imtek.uni-freiburg.de

Prof. Dr. T. Hanemann, Institut für Angewandte Materialien - Werkstoffkunde, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Hermann-von-Helmholtz Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 79110 Freiburg im Breisgau, Deutschland, thomas.hanemann@kit.edu

Kurzfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Tinte für die additive Fertigung, speziell das Tintenstrahldrucken, entwickelt, welche als passivierender Dünnschichtkontakt in Silizium-Solarzellen eingesetzt werden soll. Die Tinte (AQ01), die hauptsächlich aus dem präkeramischem Polymer Polyorganosilazan besteht, wurde hinsichtlich ihrer rheologischen, strukturellen und thermischen Eigenschaften untersucht. Anschließend wurde die Druckbarkeit von Dünnschichten mittels Tintenstrahldruckers geprüft. Die Ergebnisse zeigen, dass die entwickelte Tinte die Anforderungen des Tintenstrahldruckers erfüllt, da sie sowohl eine niedrige Viskosität (unter 20 mPa·s) als auch Newton'sches Verhalten bei hohen Scherraten aufweist. Zusätzlich hat die Tinte eine Oberflächenspannung von 21 mN/m². Die entwickelte Tinte konnte photochemisch vernetzt werden und anschließend bei hohen Temperaturen (950 °C) in eine amorphe Keramik überführt werden. Anhand der FTIR-Spektren konnte die chemische Struktur der Tinte sowohl nach der Polymerisation als auch nach der Pyrolyse untersucht werden. Die Ergebnisse zeigen, dass die Vernetzung überwiegend über radikalische Polymerisation der Vinylgruppe abgelaufen ist. Darüber hinaus handelt es sich bei der resultierenden Keramik um Siliziumcarbonitrid (SiCN). Die keramische Ausbeute liegt bei ungefähr 76 %.

Abstract

In this work, an ink formulation based on polyorganosilazane was developed to be processed by inkjet printing acting as passivation layer for silicon solar cells. The ink (AQ01) was studied regarding its rheological, structural, and thermal properties. The printability of the thin layers was then tested using an inkjet printer. The results show that the developed ink meets the requirements of the inkjet printer by showing both low viscosity (below 20 mPa·s) and Newtonian behavior even at high shear rates. Additionally, the ink has a surface tension of 21 mN/m². The ink was photochemically cross-linked and then pyrolyzed at 950 °C resulting in a ceramic yield of about 76 %. The crosslinking behavior was studied via FTIR spectroscopy, and the results reveal that the crosslinking occurs mainly via free-radical polymerisation of the vinyl group. Furthermore, the results indicate that silicon carbonitride (SiCN) was formed after the pyrolysis.

1. Einleitung

Die Entwicklung von passivierenden Kontakten führte in den letzten Jahren zu einer enormen Wirkungsgraderhöhung für Silizium Solarzellen, denn durch die hohen Wirkungsgrade können die Herstellungskosten und speziell die systemspezifischen Stromgestehungskosten stark reduziert werden. Dadurch werden neue technologische Voraussetzungen geschaffen, die zur Herstellung von effektiven und kosteneffizienten Solarzellen führen.

Für die Herstellung von passivierenden Kontakten werden im Rahmen dieser Arbeit präkeramische Polymere verwendet, die mithilfe des Tintenstrahldruckers aufgetragen werden. Diese additive Fertigung zeichnet sich durch die

kontaktlose und substratschonende Verarbeitung aus. Außerdem ist es im Vergleich zu herkömmlichen Fertigungsmethoden von passivierten Kontakten, wie der Gasphasenabscheidung (CVD) [1], ein energieeffizientes und ressourcensparendes Verfahren [2]. Da sowohl wenig Material für die Entwicklung benötigt wird als auch nahezu kein überschüssiges Material anfällt, ist die Methode auch nachhaltig und umweltschonend [3].

In dieser Arbeit wurde Polyorganosilazan als Silizium-basiertes präkeramisches Polymer für die Entwicklung von druckbaren Tinten verwendet, welche zur Herstellung von dünnen keramischen Schichten im Submikron-Bereich dienen. Durch die vielseitige Verarbeitbarkeit von Polyorganosilazan ist es ein hervorragendes Material für Keramikbeschichtungen, da es eine ausgezeichnete Adhäsion auf zahlreichen Oberflächen bietet [4]. Zusätzlich zeichnet es sich durch seine hohe thermische und chemische Stabilität

aus [5]. Durch die Pyrolyse bei hohen Temperaturen wird Polyorganosilazan in inerte Atmosphäre ab 800 °C in amorphes Siliziumcarbonitrid (SiCN) umgewandelt, welches als passivierende Schicht verwendet werden kann.

2. Experimentelle Durchführung

2.1 Materialien

Für die Tinte AQ01 wurden die Chemikalien mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen eingesetzt und wie geliefert verwendet. Hauptbestandteil der Tinte ist das präkeramische Polymer Polyorganosilazan (Durazane 1800, Merck KGaA), dessen Struktur aus Bild 1a zu entnehmen ist. Die Hauptkette besteht alternierend aus Silizium und Stickstoffatomen, an welche Methyl-, Vinylgruppen oder ein Wasserstoffatom als Seitengruppen gebunden sind. Mithilfe des Moleküls Divinylbenzol (Sigma Aldrich, Bild 1b) soll der Kohlenstoffgehalt der resultierenden amorphen Keramik gesteigert werden. Darüber hinaus fungiert es bei der Polymerisation als Vernetzer. Für die Tinte wird sowohl der Photoinitiator 4-(Dimethylamino)benzophenon (DMABP, 99 %, Merck KGaA, Bild 1c) als auch der thermische Initiator Dicumylperoxid (DCP, Alfa Aesar, Bild 1d) verwendet, damit die Tinte nach der photochemischen Vernetzung im Ofen nachpolymerisieren kann. Es wird zudem das Oberflächenadditiv Byk-3760 (Byk Additives & Instruments) hinzugegeben, um den Kontaktwinkel der Tinte auf dem Substrat zu senken und damit eine bessere Benetzung zu erzeugen.

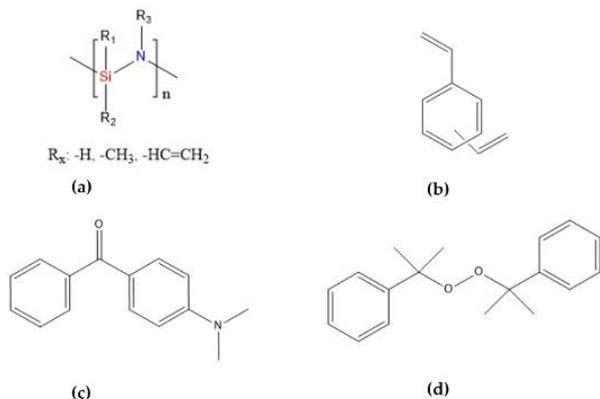


Bild 1: Strukturformeln der verwendeten Chemikalien: (a) Polyorganosilazan, (b) Divinylbenzol, (c) 4-(Dimethylamino)benzophenon, (d) Dicumylperoxid.

2.2 Verarbeitung und Formulierung

Für die Herstellung der Tinte AQ01 wurden zunächst der Photoinitiator DMABP (3 Gew.%) , der thermische Initiator DCP (1 Gew.%) und das Oberflächenadditiv BYK-3760 (0.5 Gew.%) vorgelegt und in Divinylbenzol (5 Gew.%) gelöst. Anschließend wurde das Polyorganosilazan (95 Gew.%) hinzugegeben und für zwei Minuten mit einem Homogenisierer (IKA, Deutschland) gerührt. Danach wurde die Tinte für 15 Minuten im Ultraschallbad entgast.

Die fertige Tinte wurde mit dem Tintenstrahldrucker (PIXDRO LP50, Süss MicroTec, Deutschland) auf einem Siliziumwafer gedruckt und mithilfe einer UV-LED Lampe (569 mW/cm², Höhle, Deutschland, $\lambda_{max} = 385 \text{ nm}$) in einer mit Stickstoff gefluteten Kammer (1 %RH) ausgehärtet. Die durchpolymerisierte Schicht wurde anschließend in einem Rohofen (Carbolite, Deutschland) bei 950 °C in einer Stickstoffatmosphäre pyrolysiert.

2.2 Charakterisierungsmethoden

Die Viskosität der Tinte wurde mithilfe eines Kegel-Platte Rotations-Rheometers (Bohlin CVO 50, Malvern Panalytical GmbH, Deutschland) gemessen. Dabei wurde die Viskosität bei konstanter Temperatur (25, 40 und 50 °C) in Abhängigkeit der Scherrate (2 bis 500 s⁻¹) mittels eines 60 mm Kegels mit einem Neigungswinkel von 2 ° gemessen. Die Oberflächenspannung am hängenden Tropfen sowie die Benetzbarkeit der Tinte wurde mithilfe von DSA100 (Krüss GmbH, Deutschland) ermittelt. Die chemische Zusammensetzung der Schichten, die sich während des Polymerisations- und Pyrolyseprozesses durch chemische Umwandlung verändert, wurde mithilfe von Fourier-Transform Infrarot Spektroskopie (FTIR, Varian, USA) untersucht. Die Spektren wurden in einem Wellenzahlbereich von 4000 bis 400 cm⁻¹ aufgenommen, indem über 32 Scans mit einer Auflösung von 4 cm⁻¹ gemittelt wurden. Für die Aufnahme der Spektren wurde die Tinte auf einem Silizium Wafer gerakelt und vor und nach der Bestrahlung mit UV-Licht gemessen. Das dritte Spektrum wurde nach der Pyrolyse bei 950 °C aufgenommen.

Darüber hinaus wurde eine Thermogravimetische Analyse (TGA) mit STA-405 (Netzsch, Deutschland) durchgeführt, um die keramische Ausbeute der polymerisierten Probe zu ermitteln. Hierzu wurden je 20 mg von der Probe bis 1200 °C mit einer Heizrate von 10 K/min in einer Stickstoffatmosphäre erwärmt.

3. Ergebnisse und Diskussion

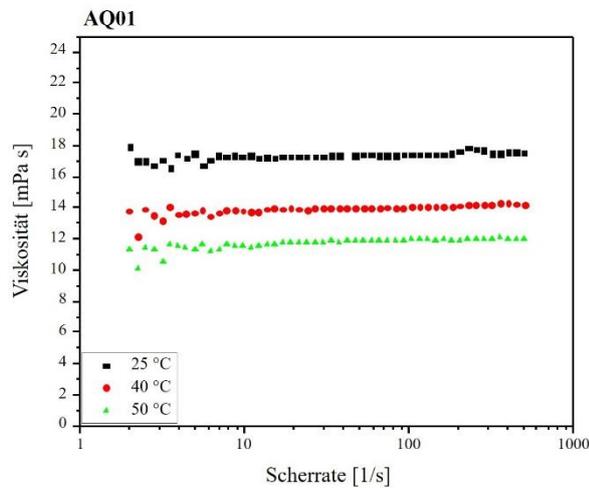
3.1 Rheologische Analyse

Vor dem Drucken wurde die entwickelte Tinte mithilfe eines Kegel-Platte Rotations-Rheometer hinsichtlich ihrer Viskosität charakterisiert. Die Viskosität von Tinten, die für den Tintenstrahldrucker entwickelt werden, darf 20 mPa·s nicht überschreiten [6]. In **Bild 2** ist die Viskosität der Tinte AQ01 in Abhängigkeit der Scherrate bei konstanter Temperatur gezeigt. Die Tinte zeigt ein Newton'sches Verhalten bei unterschiedlichen Temperaturen, welches für das Tintenstrahldrucken gewünscht ist, da sich die Viskosität der Tinte auch bei hohen Scherkräften nicht verändert. Die gezeigte Tinte kann bereits bei einer Temperatur von 25 °C gedruckt werden, da sie eine Viskosität von ungefähr 17 mPa·s aufweist. Mit steigender Temperatur sinkt die Viskosität auf 11 mPa·s bei 50 °C.

Die Oberflächenspannung der Tinte beträgt 21 mN/m² und entspricht somit ebenfalls den Anforderungen des Tintenstrahldruckers.

Bild 2: Viskosität der Tinte AQ01 in Abhängigkeit der Scherrate bei konstanter Temperatur.

3.2 Thermische Analyse



Des Weiteren wurde eine thermogravimetrische Analyse (TGA) durchgeführt, um die keramische Ausbeute der polymerisierten Tinte AQ01 zu bestimmen, sowie die Zersetzung des Polyorganosilazans zu untersuchen. Das Thermogramm der Tinte AQ01 ist in **Bild 3** zu sehen. Aus dem Thermogramm ist zu entnehmen, dass die Tinte einen zweistufigen Zerfall aufweist. Die erste Stufe des Zerfalls zeigt sich zwischen 170 und 400 °C. In diesem Bereich verdampfen die flüchtigen nicht polymerisierten Oligomere und es finden weitere Transaminations- und Dehydrationsreaktionen statt, die zu Massenverlust durch flüchtige Moleküle wie Ammoniak und Wasserstoff führen. Die zweite Stufe des Zerfalls ist auf die organische-anorganische Umwandlung des Duroplasten in die amorphe Keramik Siliziumcarbonitrid (SiCN) zurückzuführen (zwischen 570 und 700 °C). Die organischen Substituenten zersetzen sich und bilden Abgangsmoleküle wie flüchtige niedermolekulare Kohlenwasserstoffe und Siliziumderivate, Wasserstoff und Ammoniak. Ab 800 °C bildet sich ein Plateau und es gibt keinen Massenverlust mehr.

Die keramische Ausbeute von AQ01 liegt bei ungefähr 76 %. Aufgrund von dieser hohen keramischen Ausbeute kann davon ausgegangen werden, dass eine dichte Keramik nach der Pyrolyse entstehen wird.

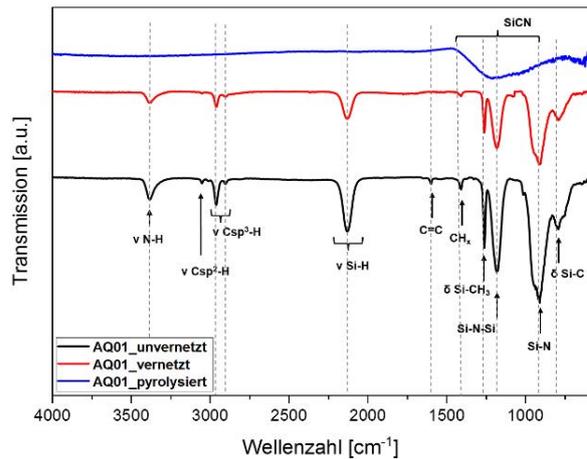
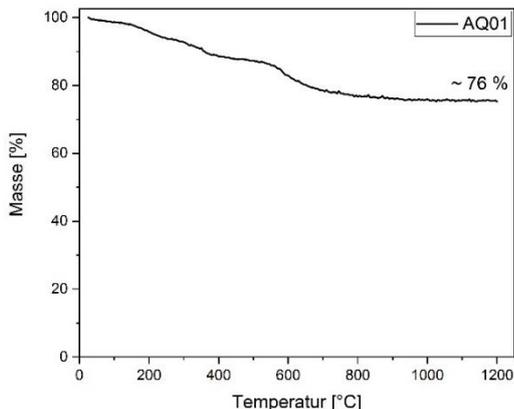


Bild 3: Thermogramm von AQ01. Die Keramische Ausbeute von AQ01 bei einer Temperatur von 1200 °C liegt bei ungefähr 76 %.

3.3 Strukturelle Analyse

Das FTIR Spektrum der unpolymerisierten Tinte (schwarze Kurve) zeigt eine Vielzahl an Valenz- und Deformationsschwingungen, welche in **Tabelle 1** zusammengefasst sind. Die Spektren zeigen, dass die Vernetzung und das Aushärten der Schicht hauptsächlich über eine freie radikalische Polymerisation der Vinyl-Gruppe abläuft, da die C-C-Doppelbindung (1596 cm⁻¹) gänzlich im Spektrum verschwindet (**Bild 4**, rote Kurve). Darüber hinaus ist in der blauen Kurve ersichtlich, dass während der Pyrolyse die organischen Bindungen gänzlich verschwunden sind und sich eine SiCN-Keramik gebildet hat (**Bild 4**, blaue Kurve).

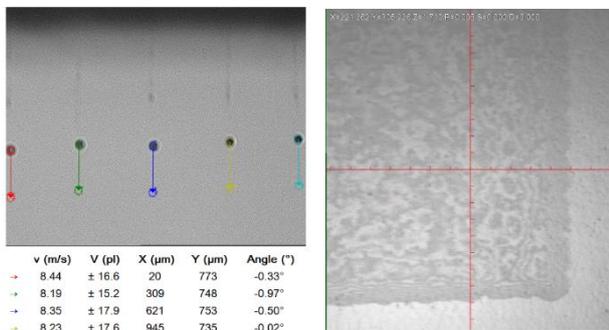
Bild 4: FTIR Spektrum der Tinte AQ01 bei unterschiedlichen Stufen: Unvernetzt“ (schwarze Kurve), vernetzt (rote Kurve) und pyrolysiert (blaue Kurve).

Tabelle 1: Überblick der Valenz- und Deformationsschwingungen von AQ01 [7].

Chemische Bindung	Valenzschwingung [cm ⁻¹]	Deformationsschwingung [cm ⁻¹]
N-H	3382	
C-H (vinyl)	3046	
C-H in CH _x	2957 – 2804	
Si-H	2135	
C=C Doppelbindung		1596
CH ₃		1400
Si-CH ₃		1257
Si-N-Si	1200	
Si-N	1000-900	
Si-CH=CH ₂	950	

3.4 Inkjet Printing

Die ersten Druckergebnisse der Tinte AQ01 zeigen, dass die Tinte mithilfe des Tintenstrahldruckers auf Siliziumwafer gedruckt werden konnte (**Bild 5**, rechts). Eine geschlossene Schicht konnte mit einer Auflösung von 450x450 dpi gedruckt werden. Wie in **Bild 5** zu sehen ist, ist die Tropfenbildung homogen. Das Verstopfen der Düse



wurde während des Druckvorgangs nicht festgestellt. Die generierten Tropfen haben eine mittlere Austrittsgeschwindigkeit von 8,3 m/s und ein mittleres Tropfenvolumen von 17 pl (**Bild 5**). In **Bild 6** ist eine gedruckte Schicht der Tinte AQ01, welche bei 950 °C in inerter Atmosphäre pyrolysiert wurde.

Bild 5: Links - Generierte Tropfen der Tinte AQ01. Rechts - Gedruckte Schicht mit einer Auflösung von 450x450 dpi.

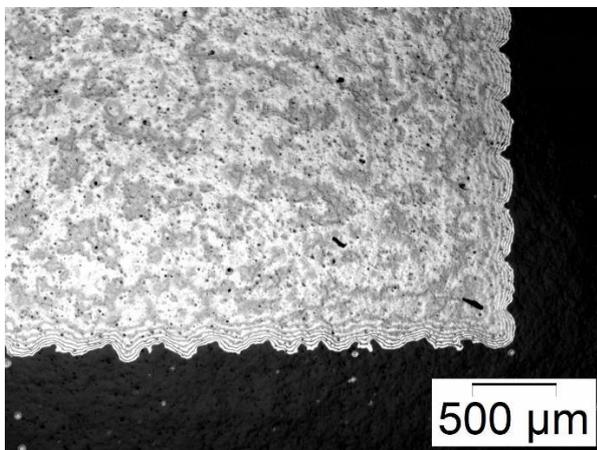


Bild 6: Gedruckte und pyrolysierte Schicht der Tinte AQ01.

4. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Tinte basierend auf dem präkeramischen Polymer Polyorganosilazan entwickelt, welche mit dem Tintenstrahldrucker verarbeitet werden kann. Die Tinte wurde rheologisch, strukturell und thermisch charakterisiert. Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass die Tinte photochemisch polymerisiert werden kann und anschließend durch thermische Behandlung in eine dichte amorphe Keramik überführt werden kann. Darüber hinaus zeigt die Tinte eine niedrige Viskosität und Newton'sches Verhalten, was für das Tintenstrahldrucken notwendig ist.

Die ersten Druckergebnisse sind vielversprechend und zeigen, dass mithilfe des Tintenstrahldruckers Polyorganosilazan auf ein Substrat gedruckt und bereits ab 800 °C in eine dünne amorphe Keramikschicht überführt werden kann.

5. Danksagung

Diese Forschungsarbeit wurde freundlicherweise im Rahmen des Projektes „IMPACT“ vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie gefördert (unter der Kennziffer 0324284C).

6. Literatur

- [1] J. Seiffe *u. a.*, „Surface passivation of crystalline silicon by plasma-enhanced chemical vapor deposition double layers of silicon-rich silicon oxynitride and silicon nitride“, *Journal of Applied Physics*, Bd. 109, Nr. 3, S. 034105, Feb. 2011, doi: 10.1063/1.3544421.
- [2] T. Peng, K. Kellens, R. Tang, C. Chen, und G. Chen, „Sustainability of additive manufacturing: An overview on its energy demand and environmental impact“, *Additive Manufacturing*, Bd. 21, S. 694–704, Mai 2018, doi: 10.1016/j.addma.2018.04.022.
- [3] M. Gebler, A. J. M. Schoot Uiterkamp, und C. Visser, „A global sustainability perspective on 3D printing technologies“, *Energy Policy*, Bd. 74, S. 158–167, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.enpol.2014.08.033.
- [4] G. Barroso, M. Döring, A. Horcher, A. Kienzle, und G. Motz, „Polysilazane-Based Coatings with Anti-Adherent Properties for Easy Release of Plastics and Composites from Metal Molds“, *Advanced Materials Interfaces*, Bd. 7, Nr. 10, S. 1901952, Mai 2020, doi: 10.1002/admi.201901952.
- [5] M. Günthner, K. Wang, R. K. Bordia, und G. Motz, „Conversion behaviour and resulting mechanical properties of polysilazane-based coatings“, *Journal of the European Ceramic Society*, Bd. 32, Nr. 9, S. 1883–1892, Juli 2012, doi: 10.1016/j.jeurceram-soc.2011.09.005.
- [6] S. Magdassi, Hrsg., *The chemistry of inkjet inks*. Singapore ; Hackensack, NJ: World Scientific, 2010.
- [7] B. Arkles und G. L. Larson, *Silicon compounds: silanes and silicones*. Morrisville, PA: Gelest, 2013.

Repository KITopen

Dies ist ein Postprint/begutachtetes Manuskript.

Empfohlene Zitierung:

Qazzazie-Hauser, A.; Honnef, K.; Hanemann, T.
[Additive Fertigung von Polysilazan als präkeramisches Polymer für die Herstellung von passivierenden Dünnschichtkontakten für Solarzellen.](#)
2021. MikroSystemTechnik Kongress 2021. VDE Verlag
[doi:10.5445/IR/1000139954](https://doi.org/10.5445/IR/1000139954)

Zitierung der Originalveröffentlichung:

Qazzazie-Hauser, A.; Honnef, K.; Hanemann, T.
[Additive Fertigung von Polysilazan als präkeramisches Polymer für die Herstellung von passivierenden Dünnschichtkontakten für Solarzellen.](#)
2021. MikroSystemTechnik Kongress 2021, 376–379
VDE Verlag

Lizenzinformationen: [KITopen-Lizenz](#)