

Additive Fertigung von modifizierten SiCN-Keramiken hergestellt aus präkeramischen Polymeren

Additive manufacturing of modified SiCN ceramics derived by preceramic polymers

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

Diese Arbeit befasst sich mit der Entwicklung einer neuartigen Tinte bestehend aus dem präkeramischen Polymer Polysilazan und dem Reaktivverdünner Divinylbenzol. Die Tinte wurde speziell für den InkJet Drucker entwickelt und besitzt daher eine niedrige Viskosität von 7 mPa·s und ein Newton'sches Fließverhalten bei hohen Scherraten. Außerdem hat sie eine Oberflächenspannung von 25 mN/m². Nach dem Drucken von Dünnschichten konnte die Tinte mit UV-Polymerisation ausgehärtet werden und anschließend in eine amorphe Keramik durch Pyrolyse bei 1100 °C unter Stickstoff Atmosphäre überführt werden. Das Vernetzungsverhalten wurde mithilfe von FTIR-Spektren untersucht. Das nach der radikalischen Polymerisation aufgenommene FTIR-Spektrum zeigt, dass die Vinylgruppen umgesetzt wurden und somit vorwiegend für die Aushärtung verantwortlich sind. Nach der Pyrolyse zeigt das FTIR-Spektrum eindeutige Banden, die der Keramik Siliziumcarbonitrid (SiCN) zuzuordnen sind. Das Zersetzungsverhalten wurde mittels thermogravimetrischer Analyse bestimmt. Die organisch-anorganische Umwandlung des Duroplasts ist ab 800 °C abgeschlossen und es resultiert eine keramische Ausbeute von 61 %. Die aus der Tinte gegossenen Scheiben (Dicke: 1 mm) sind nach der Pyrolyse elektrisch leitfähig. Die Leitfähigkeit ist auf den sogenannten „freien Kohlenstoff“ zurückzuführen. Dieser bildet sich bei der Pyrolyse aus Divinylbenzol und es entstehen Kohlenstoff Domänen in der amorphen Keramik. Der Tintenstrahl Druck einer einfachen geschlossenen Dünnschicht mit einer Auflösung von 450x450 dpi auf einem Siliziumwafer konnte mit einem vielversprechendem Druckergebnis realisiert werden.

Abstract

The aim of this work was the development of an ink composed of the preceramic polymer polysilazane and the reactive diluent divinylbenzene specifically for inkjet printing. Therefore, the ink possesses a low viscosity of 7 mPa·s and Newtonian behaviour at high shear rates. Additionally, it exhibits a surface tension of 25 mN/m². After printing, thin films were cured by UV light and then converted into an amorphous ceramic by pyrolysis at 1100 °C under nitrogen atmosphere. The crosslinking behaviour was investigated using FTIR spectroscopy. The FTIR spectrum recorded after the radical polymerization shows that the vinyl groups have been fully converted and thus are predominantly responsible for the curing. After pyrolysis, the FTIR spectrum reveals clear bands that can be assigned to the ceramic silicon carbonitride (SiCN). The decomposition behaviour was determined by thermogravimetric analysis. The organic-inorganic transformation of the thermoset is terminated at 800 °C, resulting in a ceramic yield of 61 %. Once pyrolyzed, the discs cast from the ink (thickness: 1 mm) become electrically conductive. The conductivity is due to the so-called "free carbon", which forms during pyrolysis from divinylbenzene. The printing of a single closed thin film with a resolution of 450x450 dpi on a silicon wafer has been achieved successfully and the results are quite promising.

1. Einleitung

Präkeramische Polymere sind aufgrund ihrer vielseitigen Verarbeitbarkeit (Spin-, Dip- und Spray-Coating [1], Stereolithografie [2] und InkJet Druck) eine besondere Materialklasse für keramische Bauteile und Beschichtungen. In dieser Arbeit wurde eine Tinte, die mithilfe des InkJet aufgetragen werden kann, entwickelt, um dünne keramische Schichten im Submikron-Bereich herzustellen. Das InkJet

Drucken ist eine Form der additiven Fertigung, die sich durch die kontaktlose und substratschonende Verarbeitung auszeichnet. Darüber hinaus ist es ein kostengünstiges, ressourcen- und umweltschonendes Verfahren [3], da geringe Materialmengen für die Entwicklung benötigt werden. Es ist zudem nachhaltig, da keinerlei Abfälle entstehen [4].

Für die Herstellung der Tinte wurde ein Polysilazan, ein Silizium-basiertes präkeramisches Polymer, und der Reaktivverdünner Divinylbenzol verwendet. Polysilazan ver-

fügt über eine Vielzahl vorteilhafter Eigenschaften, darunter eine ausgezeichnete Haftung auf verschiedensten Oberflächen [1], es ist sowohl thermisch als auch chemisch äußerst stabil und es kann durch Pyrolyse in inerter Atmosphäre in amorphes Siliziumcarbonitrid umgewandelt werden. Dadurch eignet es sich hervorragend für die Herstellung von Keramikbeschichtungen. Divinylbenzol ist zum einen ein Vernetzungsmittel und zum anderen ein Kohlenstofflieferant. Während der Polymerisation können die Vinylgruppen des Divinylbenzols mit den Si-H-Bindungen von Polysilazan durch Hydrosilylierung oder miteinander durch Polyaddition reagieren [5]. Die Entstehung von Kohlenstoffketten innerhalb des Netzwerks führt nach dem Pyrolyseprozess zu Kohlenstoffclustern, sogenannten „freiem Kohlenstoff“, der die elektrischen Eigenschaften der fertigen Keramik verbessern kann.

2. Experimentelle Durchführung

2.1 Materialien

Die Tinte DVB45 besteht hauptsächlich aus dem Präkeramischen Polymer Polysilazan (Durazane 1800, Merck KGaA, **Bild 1a**) und Divinylbenzol (Sigma Aldrich, **Bild 1b**). Das präkeramische Polymer Polysilazan besteht aus alternierenden Silizium- und Stickstoffatomen in der Hauptkette. In der Seitenkette sind Methyl- und Vinylgruppen am das Siliziumatom gebunden. Zudem sind auch Wasserstoffatome sowohl am Siliziumatom als auch am Stickstoffatom gebunden. Zur Polymerisation der Tinte werden der Photoinitiator 4-(Dimethylamino)benzophenon (DMABP, 99 %, Merck KGaA) und der thermische Initiator Dicumylperoxid (DCP, Alfa Aesar) eingesetzt. Außerdem wird das Oberflächenadditiv Byk-3760 (Byk Additives & Instruments) zur Verbesserung der Benetzung hinzugegeben.

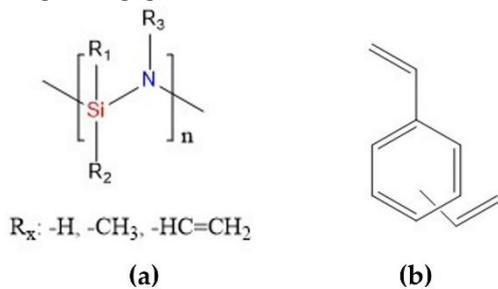


Bild 1: Strukturformeln von (a) Polysilazan, (b) Divinylbenzol

2.2 Verarbeitung und Formulierung

Zur Herstellung der Tinte DVB45 wurden in Divinylbenzol (45 Gew.%) die Initiatoren DMABP und DCP gelöst und das Oberflächenadditiv BYK-3760 (0.5 Gew.%) zugegeben. Danach wurde das Polysilazan (55 Gew.%) hinzugegeben. Die Tinte wurde für zwei Minuten mit einem UltraTurrax (IKA, Deutschland) gerührt.

Mit dem InkJet Drucker (PIXDRO LP50, Süss MicroTec, Deutschland) wurde die fertige Tinte auf Siliziumwafer gedruckt und mit einer UV-Lampe (569 mW/cm², Höhnle, Deutschland, λ_{max} = 385 nm) in Stickstoffatmosphäre aus-

gehärtet (1 %RH). Zuletzt wurde die ausgehärtete Dünnschicht in einem Rohrofen (Carbolite, Deutschland) bei 1100 °C unter Stickstoffatmosphäre pyrolysiert.

2.2 Charakterisierungsmethoden

Ein Kegel-Platte Rotations-Rheometer (Bohlin CVO 50, Malvern Panalytical GmbH, Deutschland) wurde verwendet, um die Viskosität der Tinte zu ermitteln. Die Viskosität wurde bei konstanter Temperatur (25 °C) in Abhängigkeit der Scherrate (2 bis 500 s⁻¹) bestimmt. Der Kegel maß 60 mm und hatte einen Neigungswinkel von 2 °. Zur Ermittlung der Oberflächenspannung am hängenden Tropfen sowie der Benetzbarkeit der Tinte auf dem Substrat wurde das DSA100 (Krüss GmbH, Deutschland) verwendet. Mithilfe von Fourier-Transform Infrarot Spektroskopie (FTIR, Varian, USA) wurde die chemische Zusammensetzung der Schichten, die sich während des Polymerisations- und Pyrolyseprozesses durch chemische Umwandlung verändert, untersucht. Für die Messung wurde die Tinte mithilfe eines Rakels auf einem Siliziumwafer aufgetragen. Die Aufnahme der Spektren erfolgte in einem Wellenlängenbereich von 4000 bis 400 cm⁻¹. Dabei wurden 32 Scans mit einer Auflösung von 4 cm⁻¹ gemessen und gemittelt.

Die keramische Ausbeute der polymerisierten Probe wurde mittels thermogravimetischer Analyse (TGA, STA-405, Netzsch, Deutschland) ermittelt. Je 20 mg der Probe wurden in einem Tiegel bis 1200 °C mit einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre verbrannt.

Die elektrische Leitfähigkeit der entwickelten Tinte wurde mittels 4-Punkt-Messung an einem Keysight B1500A Semiconductor Device Analyzer (Keysight Technologies, Inc., USA) bestimmt. Dafür wurden runde Scheiben (Durchmesser: 10 mm; Stärke: 2 mm) gegossen, die nach der photochemischen Aushärtung bei 1100 °C pyrolysiert wurden. Die Messung erfolgte an drei Proben, die jeweils an drei verschiedenen Punkten gemessen wurden.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Charakterisierung der Tinte

Die entwickelte Tinte wurde hinsichtlich ihrer rheologischen Eigenschaften mithilfe eines Kegel-Platte Rotations-Rheometers untersucht, da die Viskosität von Tinten für den InkJet Drucker nicht 25 mPa·s überschreiten darf [6]. Die Viskositäten der Tinte DVB45 und zum Vergleich von reinem Polysilazan wurden bei konstanter Temperatur (25 °C) in Abhängigkeit der Scherrate gemessen. Sowohl die formulierte Tinte als auch das Ausgangsmaterial zeigen Newton'sches Fließverhalten (**Bild 2**). Dieses Verhalten ist für den InkJet Druck erforderlich, weil die gedruckte Tinte während des Druckprozesses hohen Scherkräften ausgesetzt ist. Die Zugabe von DVB bei der Formulierung der Tinte DVB45 senkt die Viskosität erheblich und führt dazu, dass die Tinte bereits bei Raumtemperatur gedruckt werden kann, da sie eine Viskosität von 7 mPa·s aufweist, wohingegen das reine Polysilazan eine Viskosität von 30 mPa·s zeigt.

Für die Tropfenbildung während des Druckens spielt die Oberflächenspannung der Tinten eine wesentliche Rolle

und sollte im Bereich von 25 - 50 mN/m² sein [6]. Die Oberflächenspannung der Tinte DVB45 beträgt 25 mN/m².

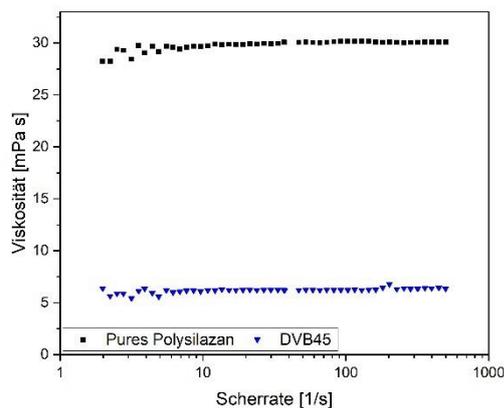


Bild 2: Viskosität der Tinte DVB45 und von purem Polysilazan in Abhängigkeit der Scherrate bei konstanter Temperatur.

3.2 Thermische Analyse

Für die Bestimmung der keramischen Ausbeute der ausgehärteten Tinte DVB45 wurde eine thermogravimetrische Analyse (TGA) durchgeführt. Zusätzlich kann anhand der Messung das Zersetzungsverhalten der Tinte untersucht werden. In **Bild 3** sind die Thermogramme von reinem Polysilazan (schwarze Kurve) und der Tinte DVB45 (blaue Kurve) dargestellt.

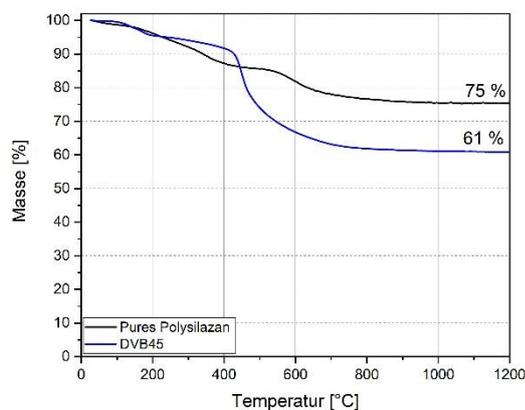


Bild 3: Thermogramme von DVB45 (blaue Kurve) und von purem Polysilazan (schwarze Kurve). Bei einer Temperatur von 1200 °C ist die keramische Ausbeute von DVB45 bei 61 % und von reinem Polysilazan bei 75 %.

Beide Thermogramme zeigen einen zweistufigen Zersetzungsprozess. Zwischen 100 und 300 °C beginnt die erste Stufe des Zersetzungsprozesses, welcher durch das Verdampfen der flüchtigen und nicht polymerisierten Oligomere verursacht wird. In diesem Temperaturbereich finden weitere Transaminations- und Dehydrierungsreaktionen statt, bei denen Ammoniak und Wasser verdampfen und zu einem zusätzlichen Massenverlust führen. Die zweite Stufe des Zerfalls beginnt für DVB45 bereits bei 400 °C und endet bei 650 °C. Für pures Polysilazan beginnt die Stufe bei 550 °C. Der Massenverlust resultiert aus dem Abbau des organischen Grundgerüsts des Duroplasts, welches bei

der Zersetzung Abgangsmoleküle wie flüchtige niedermolekulare Kohlenwasserstoffe sowie Siliziumderivate, Ammoniak und Wasserstoff bildet. Oberhalb von 800 °C ist die organisch-anorganische Umwandlung des Duroplasts in eine amorphe Keramik Siliziumcarbonitrid (SiCN) abgeschlossen und es ist kein Massenverlust mehr zu beobachten. Die keramische Ausbeute von DVB45 liegt bei 61 %.

3.3 Strukturelle Analyse

Mithilfe von FTIR-Spektroskopie konnte das Vernetzungsverhalten der photochemisch ausgehärteten Probe untersucht werden. Die Messung erfolgte sowohl vor als auch nach der Bestrahlung mit UV-Licht, um den Polymerisationsgrad der Vinylgruppe zu ermitteln. Überdies kann die chemische Struktur der resultierenden amorphen Keramik nach der Pyrolyse bestimmt werden. Die FTIR-Spektren der unvernetzten, vernetzten und pyrolysierten Tinte DVB45 sind in **Bild 4** dargestellt. Die schwarze Kurve zeigt das Spektrum der unvernetzten Tinte. Eine Vielzahl an Valenz- und Deformationsschwingungen sind zu beobachten. Ein besonderes Augenmerk liegt auf dem Peak der Deformationsschwingung der Vinylgruppe bei 1596 cm⁻¹, welcher in der vernetzten Probe (rote Kurve) fast gänzlich verschwindet. Das Ergebnis zeigt, dass die Vernetzung zu den Duroplasten über eine freie radikalische Polymerisation der Vinylgruppe abläuft. Der Umsetzungsgrad der Vinylgruppe in der Tinte DVB45 betrug 75 %. Die pyrolysierte Probe (grüne Kurve) zeigt, dass das orga-

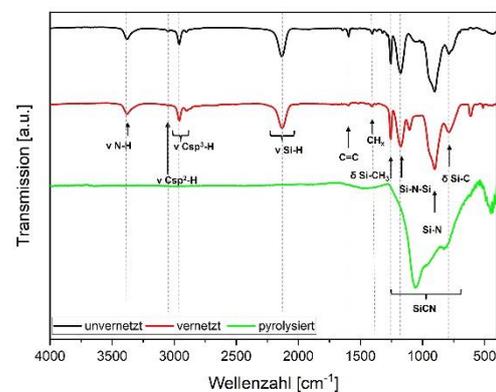


Bild 4: FTIR-Spektren der Tinte DVB45 bei unterschiedlichen Stufen: Unvernetzt (schwarze Kurve), vernetzt (rote Kurve) und pyrolysiert bei 1100 °C (grüne Kurve).

nische Grundgerüst während der Pyrolyse restlos verschwindet. Es entsteht eine amorphe Siliziumcarbonitrid (SiCN) Keramik.

3.4 Elektrische Leitfähigkeit und freier Kohlenstoff

Die elektrische Leitfähigkeit der Tinte DVB45 wurde mittels 4-Punkt-Messung bestimmt. Die Bulkproben, die bei 1100 °C pyrolysiert wurden, zeigen eine elektrische Leitfähigkeit von 0,11 S/cm. Aus der Literatur ist bekannt, dass sich reines Polysilazan bei dieser Pyrolysetemperatur als

Isolator verhält [7]. Daher ist aus diesen Ergebnissen zurückzuschließen, dass sich die Verbesserung der Leitfähigkeit durch die Zugabe von DVB ergibt. DVB fungiert in diesem Fall als Kohlenstofflieferant. Der Kohlenstoff wandelt sich bei der Pyrolyse in sogenannten „freien Kohlenstoff“ um, welcher für die elektrische Leitfähigkeit verantwortlich ist. Mithilfe von Raman Spektroskopie wurde die Anwesenheit von sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff nachgewiesen. Das Spektrum der pyrolysierten Probe von DVB45 in **Bild 5** (rote Kurve) zeigt zwei charakteristische Peaks, der D- und G-Peak (D: „disorder“; G: Grafit). Der D-Peak tritt nur bei der Anwesenheit von aromatischen Sechsringen auf, wohingegen der G-Peak sowohl bei aromatischen als auch bei olefinischen Molekülen auftritt [8].

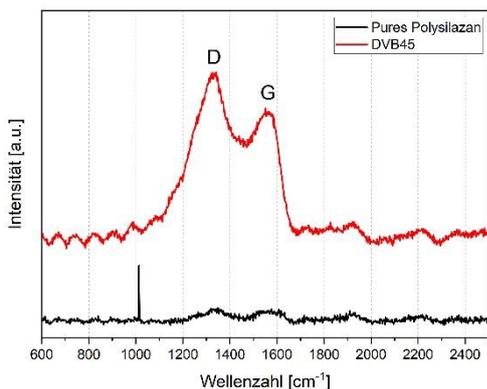


Bild 5: Raman Spektren von purem Polysilazan und DVB45 nach der Pyrolyse bei 1100 °C.

3.5 Inkjet Drucken

Eine einfache Schicht der Tinte DVB45 wurde mithilfe des InkJet Druckers mit einer Auflösung von 450x450 dpi auf Siliziumwafer gedruckt (**Bild 6**). Die homogene geschlossene Schicht zeigt kleine Defekte an den Kanten. Für die Defekte sind unter anderem die aktuellen Laborbedingungen verantwortlich. Während des Druckens wird die Druckkammer mit Stickstoff geflutet, allerdings herrscht eine relative Feuchtigkeit von 24 %, was die Tinte negativ beeinflussen kann, da das Polysilazan hygroskopisch ist und sich unter Anwesenheit von Wasser langsam zersetzt.



Bild 6: Gedrucktes IMTEK Emblem mit der Tinte DVB45, einfache Schicht, 450x450 dpi.

4. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde eine Tinte für das Tintenstrahldrucken entwickelt, die hauptsächlich aus dem präkeramischen Polymer Polysilazan und dem Reaktivverdünner Divinylbenzol besteht. Die entwickelte Tinte erfüllt die Anforderungen des Tintenstrahldruckers, da sie sich wie ein

Newton'sches Fluid verhält, eine niedrige Viskosität hat und gute Benetzungseigenschaften besitzt. Weiter wurde die Tinte strukturell und thermisch charakterisiert. Die Tinte ist photochemisch polymerisierbar, und nach der Pyrolyse bildet sich ab 800 °C eine dichte amorphe Keramik SiCN. Aus der Tinte wurden freistehende Scheiben gegossen, die nach der Pyrolyse bei 1100 °C elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Die elektrische Leitfähigkeit wird hauptsächlich durch „freien Kohlenstoff“ verursacht. Die Druckergebnisse mit dem Tintenstrahldrucker sind vielversprechend, da eine geschlossene Schicht gedruckt und diese anschließend rissfrei pyrolysiert werden kann.

5. Danksagung

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

6. Literatur

- [1] G. Barroso, Q. Li, R. K. Bordia, und G. Motz, „Polymeric and ceramic silicon-based coatings – a review“, *Journal of Materials Chemistry A*, Bd. 7, Nr. 5, S. 1936–1963, 2019, doi: 10.1039/C8TA09054H.
- [2] P. Jana, O. Santoliquido, A. Ortona, P. Colombo, und G. D. Sorarù, „Polymer-derived SiCN cellular structures from replica of 3D printed lattices“, *J Am Ceram Soc*, Bd. 101, Nr. 7, S. 2732–2738, Juli 2018, doi: 10.1111/jace.15533.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] C. Drechsel, H. Peterlik, C. Gierl-Mayer, M. Stöger-Pollach, und T. Konegger, „Influence of DVB as linker molecule on the micropore formation in polymer-derived SiCN ceramics“, *Journal of the European Ceramic Society*, Bd. 41, Nr. 6, S. 3292–3302, Juni 2021, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.01.051.
- [6] S. Magdassi, Hrsg., *The chemistry of inkjet inks*. Singapore ; Hackensack, NJ: World Scientific, 2010.
- [7] P. Colombo, G. Mera, R. Riedel, und G. D. Sorarù, „Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics: Polymer-Derived Ceramics“, *Journal of the American Ceramic Society*, S. no-no, Juni 2010, doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.03876.x.
- [8] A. C. Ferrari und J. Robertson, „Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon“, *Phys. Rev. B*, Bd. 61, Nr. 20, S. 14095–14107, Mai 2000, doi: 10.1103/PhysRevB.61.14095.