



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5853

Verfahren zur Herstellung von piezokeramischen Mikroformteilen

J. Laubersheimer
Institut für Materialforschung

Dezember 1996

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 5853

**Verfahren zur Herstellung von piezokeramischen
Mikroformteilen**

Jürgen Laubersheimer

Institut für Materialforschung

Von der Technischen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg
genehmigte Doktorarbeit

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1996

**Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

ISSN 0947-8620

Verfahren zur Herstellung von piezokeramischen Mikroformteilen

Es wurde ein Verfahren entwickelt, mit dem piezokeramische Mikroformteile durch ein direktes Abformverfahren aus flüssigen Precursor-Solen des Bleizirkonattitanats (PZT) hergestellt werden können. Die Sole werden durch eine an den Sol-Gel-Prozeß angelehnte Synthese hergestellt und können zusätzlich photoinduziert polymerisierbar sein. Als direkte Abformmethode wird die Elektrophorese angewendet. Ziel der Arbeit war es, auf diese Weise piezokeramische Bauteile für Anwendungen in der Mikrosystemtechnik erhalten.

Das Verfahren gliedert sich in die Synthese der Sole, der anschließenden elektrophoretischen Direktabscheidung der Sole in eine mikrostrukturierte PMMA-Form sowie der Trocknung und Entformung des abgeformten Gelkörpers. Nach dem pyrolytischen Entwachsen und dem Sinterprozeß resultieren mikrostrukturierte, piezokeramische Formteile.

Der Vorteil dieses neuartigen Direktverfahrens gegenüber dem herkömmlichen Weg, der Herstellung keramischer Pulver mit anschließendem Aufschlännen zu Schlickern, die dann z. B. durch Pressen abgeformt werden, liegt in der Einsparung mehrerer Verfahrensschritte.

Process for the Production of Piezoceramic Micro-Components

A process was developed, in which piezoceramic micro-components can be produced directly from liquid lead-zirconate-titanate (PZT) precursors. The sols are synthesized by a modified sol-gel-technique and can be additionally hardenable by photo-induced polymerisation. Electrophoretic deposition (EPD) is used as shaping method. By this process, piezoceramic components for applications in microsystem technology can be produced

The process is divided into the sol-synthesis and then the direct electrophoretic deposition of the sols into a microstructured PMMA-mould followed by drying and de-moulding of the shaped gel-body. After pyrolysing the organics and sintering, microstructured piezoceramic components are obtained.

The advantage of this new direct shaping process in contrast to the conventional way of using suspensions of ceramic powders, which are then shaped e.g. by pressing, lies in the elimination of several process steps.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Keramische Materialien in der Mikrotechnik	3
3. Aufgabenstellung	7

THEORETISCHER TEIL

4. Elektrophoretische Direktabformung keramischer Mikrostrukturen	
aus dem Sol: Theoretische Grundlagen	11
4.1 Keramik und keramische Prozeßtechnologie	11
4.2 Piezoelektrische Keramiken	13
4.2.1 Physikalische Grundlagen	13
4.2.2 Das Bleizirkonattitanat $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$	15
4.2.3 Piezokeramische Bauelemente	16
4.3 Der Sol-Gel-Prozeß	18
4.3.1 Die Chemie des Sol-Gel-Prozesses	18
4.3.2 PZT-Sole	21
4.3.3 Organische Additive	23
4.3.4 Hybrid- oder Composite-Materialien	24
4.4 Elektrophoretische Formgebung	26
4.4.1 Physikalisch-chemische Grundlagen der Elektrophorese	26
4.4.2 Keramische Bauteile durch elektrophoretische Abformung	28

EXPERIMENTELLER TEIL UND ERGEBNISSE

5. Verwendete Charakterisierungsmethoden beim Verfahren der elektrophoretischen Direktabformung von PZT-Mikrostrukturen	33
5.1 Übersicht	33
5.2 Angewandte Charakterisierungsmethoden	34
6. Das Verfahren zur elektrophoretischen Direktabformung von PZT-Mikrostrukturen aus dem Sol	39
6.1 Herstellung und Charakterisierung der PZT-Precursorsole	39
6.1.1 Randbedingungen für die Solsynthese	39
6.1.2 Synthesekonzept für die Herstellung der PZT-Precursorsole	41
6.1.3 Synthese von "klassischen" PZT-Solen	42
6.1.4 Synthese von photopolymerisierbaren PZT-Solen	43
6.1.5 Charakterisierung der PZT-Sole	47
6.2 Die elektrophoretische Abformung	51
6.2.1 Randbedingungen für die EPD	51
6.2.2 Durchführung der elektrophoretischen Abformung von PZT-Solen	52
6.2.3 Charakterisierung der PZT-Gele	54
6.2.4 Untersuchungen zur Gel-Pyrolyse	58
6.3 Entfernung des Formnegativs	63
6.3.1 Mechanische Entformung	63
6.3.2 Entformung durch Copyrolyse mit dem Gel	63
6.3.3 Photoablation von PMMA	65
6.3.4 Entformung durch selektives Lösen des PMMA	68
6.4 Entwachsen und Sintern	70
6.4.1 Festlegung der Entwachsungs- und Sinterparameter	71
6.4.2 Charakterisierung gesinterter PZT-Keramik	73
6.4.3 Mikrowellensintern von PZT-Mikrostrukturen	81
6.5 PZT-Mikrostrukturen	85
6.5.1 Verwendete Abformwerkzeuge	85
6.5.2 Gesinterte PZT-Mikrostrukturen	87

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

7. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse 95

8. Ausblick 97

Anhang

Literaturverzeichnis

1. Einleitung

Die Mikrotechnik oder Mikrosystemtechnik steht am Anfang einer technisch und wirtschaftlich vielversprechenden Entwicklung. Durch ihren Einzug in viele industrielle Produktionsprozesse könnte sie einen ähnlichen Siegeszug antreten wie die Mikroelektronik in den 70er und 80er Jahren.

Mikrosystemtechnik bedeutet hierbei, daß die konsequente Kombination von Miniaturisierung und Integration nicht länger auf die Mikroelektronik beschränkt bleibt, sondern daß gleichermaßen mechanische, thermische, chemische, fluiddynamische und viele andere Funktionselemente einem Miniaturisierungs- und Integrationsprozeß unterworfen werden. Das Zusammenspiel von jeweils wahrnehmenden und reagierenden Mikrokomponenten (Sensoren und Aktoren) wird dabei als Mikrosystem bezeichnet.

Mikromotoren mit dem Durchmesser eines Menschenhaares, Zahnräder von der Größe eines Einzellers, optische Spektrometer mit den Ausmaßen von wenigen Quadratmillimetern und elektrische Kontaktarrays mit 10000 Kontakten pro Quadratzentimeter sind heute bereits Realität im Labormaßstab. Auch in der Medizin ist die minimalinvasive Chirurgie auf dem Vormarsch, bei der immer kleinere und leistungsfähigere Endoskop- und Kathetersysteme eingesetzt werden, ebenso werden präzise Mikropumpen und Implantate für den Funktionsersatz von Organen entwickelt. An photonischen Schaltungen und Tintenstrahldruckerköpfen mit Photoqualität wird gearbeitet, neue kraftstoffsparende Einspritzdüsen und Ventile sollen bald in der Automobilindustrie eingesetzt werden. Dabei können bei einer industriellen Massenproduktion solcher Systeme die Fertigungskosten ebenso drastisch gesenkt werden wie auch der Verbrauch an Energie und Chemikalien, so daß Umweltbelastungen entscheidend reduziert werden können. Einen Markt von Produkten der Mikrotechnik gibt es bereits, wie die Beispiele von Mikrosensoren und -aktoren oder Bauelementen der integrierten Optik und der Analytik zeigen, und die Zahl der Produkte steigt stetig. Für das Jahr 2000 wird prognostiziert, daß der Weltmarkt in diesem Bereich auf über 30 Milliarden DM anwachsen wird [1].

Auch für die Chemische Industrie und die Chemische Verfahrenstechnik ist die Mikrotechnik eine große Herausforderung, und zwar nicht nur durch eine Nutzung von mikrotechnischen

Komponenten in der Anlagen- und Meßtechnik wie beispielsweise von Mikroreaktoren, sondern auch deshalb, weil ein Bedarf an neuen und ultrareinen Materialien für die Produktion von Mikrosystemen besteht, z. B. Spezialpolymere für photonische Bauteile in der Kommunikationstechnik, Formmassen für den Ultrapräzisionsspritzguß oder Elektrolyte zur galvanischen Abscheidung hochpräziser Metallstrukturen [1].

Die derzeit in der Mikrosystemtechnik verwendeten Materialien sind - basierend auf den Erfahrungen der Mikroelektronik - hauptsächlich Silizium, einige ausgewählte Metalle wie Gold oder Nickel, die sich durch Galvanoformung mikrostrukturieren lassen, sowie einige Polymerkunststoffe.

Neue Materialien in Kombination mit Arbeitstechniken und Prozessen der Mikroelektronik führen zu neuen Systemen und Möglichkeiten in der Mikrotechnik. Im Gegensatz zur Mikroelektronik erfordern Strukturen der Mikrotechnik oft hohe Aspektverhältnisse, d. h. große Verhältnisse von Strukturhöhe zu lateraler Ausdehnung. Oft werden solche, nur wenige Mikrometer breite Strukturen aus Metallen oder Kunststoffen hergestellt, doch dort, wo chemische und thermische Resistenz oder spezielle Materialeigenschaften, wie z. B. Piezoelektrizität gefragt sind (für piezokeramische Sensoren, Aktoren und präzise kleine Antriebsmotoren), können keramische Materialien neue Anwendungsmöglichkeiten in der Mikrotechnik eröffnen.

2. Keramische Materialien in der Mikrotechnik

Durch die Mikrotechnik ergeben sich auch für keramische Werkstoffe aufgrund ihrer Materialeigenschaften neue interessante Anwendungsbereiche. Als Keramikkörper oder als Verbundteile mit anderen Werkstoffen, wie beispielsweise Polymeren, haben keramische Bauteile mit Abmessungen im Bereich von Mikrometern bereits Verwendung in der Technik gefunden.

Um die physikalischen und elektrischen Eigenschaften zu optimieren und nicht zuletzt auch die Herstellung von keramischen Mikroteilen einfacher und billiger zu gestalten, wurden in den letzten Jahren mehr und mehr sog. Keramik-Polymer-Composites entwickelt. Besonders piezokeramische Sensor-/Aktorelemente werden oft als solche Composite-Bauteile hergestellt, da diese Composites die gewünschten Eigenschaften der Piezokeramik wie elektrische Sensitivität und hohe Dielektrizitätskonstanten mit den Vorteilen von Kunststoffen wie der niedrigen Dichte und der leichten Verarbeitbarkeit verbinden [2].

Da bei den in der Mikrotechnik erforderlichen Dimensionen der Bauteile klassische Strukturierungstechniken wie Sägen oder Fräsen versagen, müssen neue Wege und Techniken gefunden werden, Bauteile in Mikrometergröße mit hinreichender Exaktheit und hoher Reproduzierbarkeit herzustellen, wobei die gewünschten Eigenschaften der verwendeten Werkstoffe optimal ausgenutzt werden können.

In der Mikrotechnik bedient man sich heute neben der Mikromechanik üblicherweise optischer Strukturierungsmethoden wie der aus der Mikroelektronik bekannten Photolithographie. Dabei wird eine mit dem Computer entworfene Struktur mit einem Elektronenstrahlschreiber auf eine Maske übertragen und dann die Struktur dieses Resists mittels hochenergetischer Synchrotronstrahlung als "Schattenwurf" auf eine röntgenempfindliche Kunststoffschicht abgebildet. Die ursprüngliche Struktur wird dabei aufgrund der hohen Parallelität der Synchrotronstrahlung sehr exakt und in Tiefen von bis zu mehreren Hundert Mikrometern in den Kunststoff übertragen. Dabei ist dieses Belichten mit der gleichen Maske beliebig wiederholbar. In einem zweiten Schritt kann die so erzeugte Struktur galvanisch mit Metall aufgefüllt werden. Löst man dann den Kunststoff aus dem Metall heraus, so erhält man das negative Abbild der Struktur in Metall.

Dieses recht teuer herzustellende metallische Negativ dient nun als "Mutter-Struktur" und kann fast beliebig oft als Positiv-Bild mittels Spritzguß oder Reaktionsharzguß in Polymere - meist wird dabei PMMA verwendet - umkopiert werden und erlaubt so eine billige Massenfertigung der Originalstruktur. Das nach den beiden Grundoperationen Lithographie und Galvanik benannte LIGA-Verfahren ist inzwischen ein Standardverfahren zur Serienherstellung von Mikrostrukturen geworden [3].

Eine alternative Methode dazu ist die Mikrostrukturierung von Oberflächen mit Laserlicht ausreichender Energie. Die Nachteile dieses sog. Direktschreibens sind jedoch, daß die Abbildungsgenauigkeit vom behandelten Material abhängig und in der Regel nicht so gut ist wie bei lithographischen Methoden, zudem ist keine parallele Mehrfachfertigung von Mikrostrukturen möglich.

Bei der Herstellung keramischer Mikrostrukturen geht man oft von nach dem LIGA-Verfahren hergestellten Formen aus polymeren Kunststoffen aus. Man nimmt sie als Negativ der zu erzeugenden keramischen Mikrostruktur und befüllt sie mit Ausgangsmaterialien, meist in Form von möglichst konzentrierten Suspensionen feiner Keramikpulver, sogenannter Schlicker. Die verwendeten Pulver müssen dabei extremen Anforderungen entsprechen, wie chemischer Homogenität im Mikrobereich auch und gerade bei multinären Systemen: von der Morphologie her möglichst einheitliche Partikel, deren mittlere Größe deutlich unter den Dimensionen der auszufüllenden Struktur liegt (d. h. wenige μm) und hohe Sinteraktivität, damit in der fertigen Keramik eine hohe Dichte und die gewünschten Eigenschaften erzielt werden können.

Da bei Mikrostrukturen aufgrund der kleinen Dimensionen eine Nacharbeitung so gut wie nicht möglich ist, müssen Materialeigenschaften und Formcharakteristika der Mikroteile vor dem Fertigungsprozeß festgelegt werden. Die Eigenschaften der späteren Keramik werden außer durch die Pulvercharakteristik maßgeblich durch die Aufbereitung der entsprechenden Schlicker, besonders durch Zusatz verschiedener organischer Additive bestimmt, worin meist viel, oft durch reine Empirie entwickeltes know-how steckt.

Das Füllen der Negativform kann dabei unter Anwendung von Druck z. B. Druckschlickern, Schlickerpressen [4] oder ohne Druck (Schlickergießen, slip-casting [5,6]) vor sich gehen. Auch die umgekehrte Möglichkeit, eine mikrostrukturierte Form wie einen Stempel in einen keramischen Grünkörper (ein getrockneter, noch nicht gebrannter Rohling) bzw. eine keramische Folie zu drücken, wird beim Foliengießen und Prägen praktiziert [7].

All diesen Verfahren ist dabei gemeinsam, daß nach dem Trocknen der keramischen Ausgangsmasse die Mikroform aus dem Grünling entfernt werden muß. Manchmal gelingt dies durch mechanisches Trennen [7], meist jedoch werden die Kunststoff-Formen pyrolytisch im

Ofen zersetzt [4-7]. Die Entformung läßt sich als Copyrolyse mit der Entwachsung, dem Ausbrennen der organischen Bestandteile im Schlicker, durchführen. Daran schließt sich das Dichtsintern zur Keramik an. Dabei steckt auch in der Ermittlung der für jedes System unterschiedlichen optimalen Trocknungs-, Entwachsungs- und Sinterparameter wie Temperaturen und Heizraten einiges an know-how, um die bei allen drei Prozeßschritten stattfindende Schrumpfung des Gefüges zu kontrollieren und die Bildung von Rissen zu vermeiden, die das Brechen des Keramik verursachen könnten.

Dieses allgemein als “Methode der verlorenen Form” bezeichnete Verfahren zur Herstellung von keramischen Mikrostrukturen läßt sich gut in die keramische Prozeßführung integrieren und ist zudem recht einfach durchzuführen. Sie ermöglicht die Herstellung von Strukturen mit hohen Aspektverhältnissen von ~ 5 und mehr bei sehr guter Abbildungstreue bei einer großen Variabilität von Strukturen [6,7].

Keramische Mikrostrukturen können nun auf vielfältige Art wiederum mit Polymeren aufgefüllt, infiltriert oder auf andere Weise mit Kunststoffen zu den eingangs erwähnten Keramik/Polymer-Composite-Bauteilen kombiniert werden, die dann wiederum elektrisch kontaktiert werden müssen, um ein funktionsfähiges Mikrobauteil zu ergeben oder in ein Mikrosystem integriert werden zu können.

Copyright 2000 by VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Germany. All rights reserved. No part of this book may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, or otherwise, without the prior written permission of VCH Verlagsgesellschaft mbH.

3. Aufgabenstellung

Die Zielsetzung für die vorliegende Arbeit ist, ein Verfahren zu entwickeln, das unter Einsparung von Prozeßschritten eine Alternative zu bestehenden Verfahren zur Herstellung keramischer Mikrostrukturen darstellen kann.

Die Grundidee hierbei ist, auf keramisches Pulver mitsamt all seinen Herstellungs- und Aufbereitungsschritten zu verzichten. Statt dessen soll eine neue Technik in der keramischen Prozeßtechnik eingesetzt werden, die Sol-Gel-Technik. Hierbei wird aus einer nichtwässrigen, kolloidalen Lösung metallorganischer Verbindungen, dem Sol, durch Zugabe von Reagenzien, die eine Vernetzung zu Agglomeraten bewirken, ein halbfestes Gel erzeugt. Dieser Prozeß ist aus der Literatur insofern schon bekannt, als er durch Sprühtrocknen von Solen und anschließender thermischer Behandlung zur Herstellung hochreiner und feinsten Keramikpulver und auch von dünnen Schichten eingesetzt wird.

Die eigentlich neue Idee bei dem hier anzuwendenden Verfahren ist aber, den Gelierungsschritt des Sol-Gel-Prozesses und die Abformung des Gels in eine Mikroform zu verbinden. Dies soll mit Hilfe der Elektrophorese erreicht werden, d. h. die Sol-Partikel wandern unter dem Einfluß eines angelegten elektrischen Feldes auf eine als Elektrode geschaltete, elektrisch leitende Mikroform zu, füllen ohne äußere Druckeinwirkung deren Strukturvertiefungen und formen unter Kompaktierung einen dreidimensional mikrostrukturierten Gelkörper. Die elektrophoretische Wanderungsbewegung ergibt sich dabei aus der Oberflächenladung der Teilchen, die aus unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten von ihnen selbst und dem sie umgebenden flüssigen Medium resultiert.

Der Gelkörper wird dann wie bei den in Kapitel 2 angesprochenen Methoden getrocknet, anschließend wird das formgebende Werkzeug entfernt, schließlich wird der Grünling entwacht und zum keramischen Mikroformteil gesintert.

Dieses Verfahren der elektrophoretischen Abformung aus einem keramischen Sol soll somit einen möglichen Weg aufzeigen, direkt und ohne den Umweg der keramischen Pulvertechnologie zu mikrostrukturierten keramischen Formkörpern zu gelangen.

Im Institut für Materialforschung III des Forschungszentrums Karlsruhe, Abteilung Keramik, war schon vor Beginn der vorliegenden Arbeit die Herstellung und das Processing von multinären Oxidkeramikpulvern, besonders von Funktionskeramiken wie dem piezoelektrischen Bleizirkonattitanat (PZT) ein Arbeitsschwerpunkt. Zudem lagen schon erste Syntheseerfahrungen auf dem Gebiet der Sol-Gel-Technik vor. Deshalb wurde für die vorliegende Arbeit das PZT der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$, bzw. flüssige Precursorsole davon, als Modellsubstanz zur Entwicklung eines Verfahrens zur direkten Abformung von Mikrostrukturen aus einem keramischen Sol gewählt, da dieses multinäre System mehr Parameter zur Einflußnahme auf Synthese und indirekt auch auf die Abformtechnik bietet als einfachere Systeme.

Ziel dieser Arbeit ist es somit, ein Verfahren zu entwickeln, in dem

- zunächst nach einer an den Sol-Gel-Prozeß angelehnten Synthese geeignete, flüssige keramische PZT-Precursorsole der Stöchiometrie $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ hergestellt werden,
- diese Sole dann elektrophoretisch direkt in Mikroformen abgeschieden werden und
- die mikrostrukturierten Gelkörper vom Werkzeug entformt und durch entsprechende thermische Behandlung in keramische Mikrostrukturen überführt werden.

Dabei soll erstmals die prinzipielle Durchführbarkeit einer elektrophoretischen Direktabformung von Solen zu dreidimensionalen keramischen Mikrostrukturen gezeigt werden und mit den zur Verfügung stehenden Methoden der physikalischen und chemischen Analytik und der keramischen Charakterisierung die einzelnen Prozeßstufen beschrieben sowie die Zwischen- und Endprodukte des Verfahrens (Sol, Gel, Keramik) hinreichend charakterisiert werden. Als Formen für die Mikroabformung werden PMMA-Mikroformen benutzt, die nach dem LIGA-Verfahren hergestellt wurden und vom Institut für Mikrotechnik des Forschungszentrums Karlsruhe zur Verfügung gestellt werden.

Eine Nachbearbeitung keramischer Mikroformteile ist generell äußerst schwierig bis unmöglich. Daher liegt der wichtigste Ansatzpunkt für eine Optimierung der Materialeigenschaften der gesinterten Keramik in der Synthese der Sole. Dabei spielt, in viel stärkerem Maße als beispielsweise bei der Bereitung eines keramischen Schlickers, die Chemie eine entscheidende Rolle. Dies soll in dieser Arbeit zum Ausdruck kommen.

THEORETISCHER TEIL

4. Elektrophoretische Direktabformung keramischer Mikrostrukturen aus dem Sol: Theoretische Grundlagen

Der Begriff Keramik ist aus dem griechischen Wort κεραμος (keramos) abgeleitet, das gleichzeitig Tonerde und die daraus hergestellten Produkte beschreibt. Nach gängigen Definitionen werden heute alle anorganisch-nichtmetallischen, meist oxidischen Werkstoffe zusammenfassend als Keramik bezeichnet, die aus feinteiligen Ausgangsstoffen geformt und anschließend einer Temperaturbehandlung ausgesetzt werden, bei der unter Volumenschrumpfung und Verdichtung des Gefüges meist chemische Reaktionen ablaufen, aufgrund derer sich die endgültigen Werkstoffeigenschaften ausbilden [8].

4.1 Keramik und Keramische Prozeßtechnologie

Die Verfahrensschritte zur Herstellung keramischer Formteile können allgemein wie folgt beschrieben werden (s. auch Abb. 1):

- ▶ Herstellung und/oder Aufbereitung der Rohstoffe
- ▶ Formgebung
- ▶ Trocknung
- ▶ Keramischer Brand
- ▶ Nachbearbeitung und Veredelung

Dabei kann die Durchführung der einzelnen Prozeßschritte, wofür moderne technische Keramiken jeweils sehr viel mehr Möglichkeiten bieten [9], je nach Art und Form der jeweiligen Keramik sehr unterschiedlich sein. Dies beginnt bei der Wahl der Rohstoffe: während tonkeramische Werkstoffe meist aus natürlichen, mineralischen Rohmaterialien hergestellt werden, die zerkleinert, gemahlen und dann trocken oder naß aufbereitet werden, müssen die Ausgangsstoffe für viele technische Keramiken vorher chemisch synthetisiert werden, wobei hohe Anforderungen an deren Reinheit gestellt werden.

Ziel der Rohstoffaufbereitung ist die Herstellung eines möglichst homogenen Gemenges. Man unterscheidet dabei die Trockenaufbereitung, die Trocknen, Zerkleinern und Mischen der Rohstoffe sowie die Pulverkonditionierung beinhaltet, und die Naßaufbereitung, bei der alle Ausgangsmaterialien durch Naßmahlen oder durch Verrühren mit Wasser in eine Suspension, einen sog. Schlicker, überführt werden und so optimal homogenisiert und feingemahlen werden können. Die Entwässerung des Schlickers erfolgt entweder durch Trockenpressen in einer Filterpresse oder auch durch Versprühen in einem Sprühtrockner. Das Sprühtrocknen liefert ein feines, rieselfähiges Pulver, welches zur plastischen Formgebung unter Hinzufügen diverser organischer Additive trocken verpreßt wird, oder für den Schlickerguß wieder aufgeschlämmt wird.

Bei der anschließenden Trocknung der abgeformten Grünkörper müssen Dauer, Temperaturverlauf und Feuchte so eingestellt werden, daß der durch den Flüssigkeitsverlust eintretende Volumenschwund ohne Auftreten von Rissen im Gefüge verläuft.

Im folgenden Brennvorgang werden zunächst eventuell im Grünling vorhandene organische Bestandteile pyrolytisch zersetzt, bei dem bei höheren Temperaturen stattfindenden Sintern treten im Formkörper Fest/Fest- bzw. Fest/Flüssig-Reaktionen auf, die zu den eigentlichen Werkstoffeigenschaften der Keramik führen. Diese Reaktionen sind meist sehr komplexer Natur und hängen von der stofflichen Zusammensetzung, der Sintertemperatur und -dauer, der Sinteratmosphäre usw. ab. Während des Sintervorgangs bilden sich meist kristalline Phasen im Festkörper aus, der sich gleichzeitig unter Abnahme des Porenvolumens verdichtet.

Die Nachbehandlung und/oder Veredlung ist meist eine Oberflächenbehandlung. Dabei werden die keramischen Formkörper glasiert, geschliffen oder poliert und so, je nach Verwendungszweck, in ihren Form- und Materialeigenschaften optimiert.

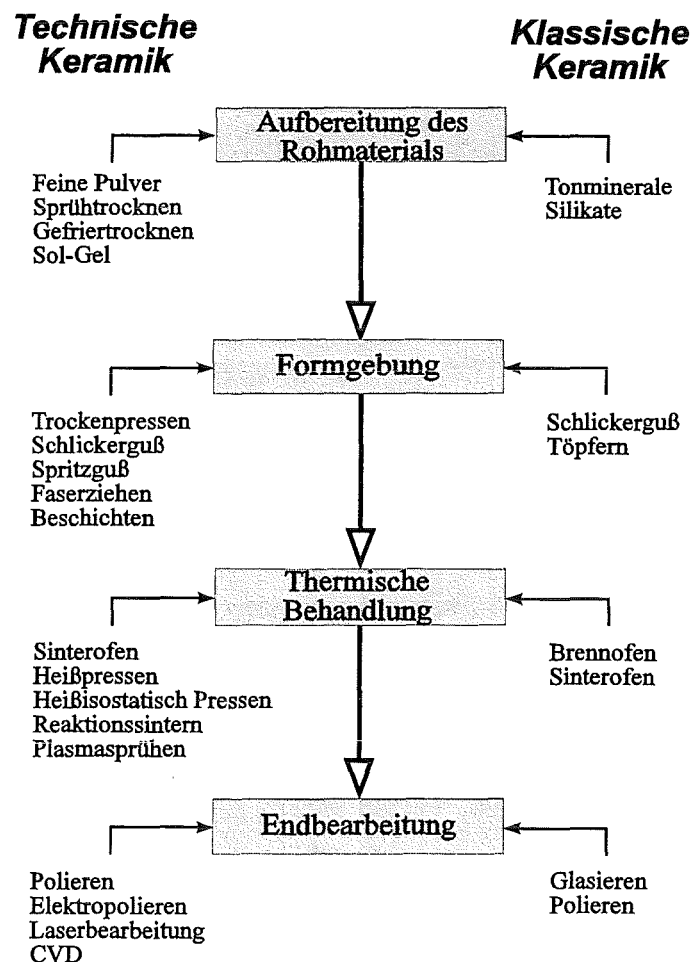


Abb. 1: Die vier wesentlichen Verfahrensschritte der keramischen Prozesstechnik und einige Durchführungsmöglichkeiten [9].

4.2 Piezoelektrische Keramiken

4.2.1 Physikalische Grundlagen

Der piezoelektrische Effekt ist ein Phänomen, das bei Kristallen ohne Symmetriezentrum auftritt. Von den bestehenden 32 Kristallklassen besitzen 21 kein Symmetriezentrum, wovon 20 den piezoelektrischen Effekt zeigen. Diese Kristalle besitzen eine oder mehrere polare Achsen, entlang denen durch äußere mechanische Beanspruchung des Materials, d. h. Zug oder Druck, eine Trennung von positiven und negativen Ladungsschwerpunkten in den Elementarzellen erfolgt. Diese Ladungstrennung bewirkt eine Entstehung von Ladungen auf den Kristallflächen, die wiederum proportional zu dem äußeren Druck sind. Dieser *direkte piezoelektrische Effekt*, bei dem sich durch Einwirkung von mechanischer Spannung auf einen Kristall eine elektrische Polarisierung ausbildet, wurde schon 1880 von den Gebrütern J. und P. CURIE an Quarzkristallen entdeckt. Wenig später konnte dann auch der *inverse piezoelektrische Effekt* nachgewiesen werden, bei dem durch Anlegen eines elektrischen Feldes eine Deformation des Kristalles entsteht. Die Piezoelektrizität beschreibt also eine direkte Kopplung zwischen mechanischen und elektrischen Größen, wovon auch in der Technik vielfach Gebrauch gemacht wird [10,11].

Mathematisch läßt sich der piezoelektrische Effekt durch zwei Grundgleichungen beschreiben. Für den direkten Piezoeffekt setzt sich die dielektrische Verschiebung D aus der angelegten mechanischen Spannung T und dem dadurch verursachten elektrischen Feld E zusammen:

$$(Gl. I) \quad D = dT + \epsilon^T E$$

Dabei ist ϵ^T die absolute Dielektrizitätskonstante bei konstanter mechanischer Spannung.

Für die beim indirekten piezoelektrischen Effekt durch ein elektrisches Feld E verursachte proportionale Längenänderung S gilt:

$$(Gl. II) \quad S \sim dE \quad \text{und} \quad S = s^E T + dT$$

s^E ist dabei die elastische Nachgiebigkeit bei konstantem E-Feld.

Die lineare Beziehung zwischen der Kristalldehnung und dem elektrischen Feld ist Kennzeichen des piezoelektrischen Effektes. Von den 20 piezoelektrischen Kristallklassen besitzen 10 nur eine polare Achse und weisen daher auch im mechanisch unbelasteten Zustand ein elektrisches

Dipolmoment auf. Dieses permanente Dipolmoment ist temperaturabhängig, die Kristalle sind *pyroelektrisch*. Dies trifft auf alle piezoelektrischen Keramiken zu mit Ausnahme von Quarz. Die Pyroelektrika können somit als eine Untergruppe der Piezoelektrika angesehen werden. *Ferroelektrizität* ist ein Spezialfall der pyroelektrischen Klassen: sie tritt auf, wenn die Polarisierung durch ein elektrisches Feld umgedreht werden kann. Dabei sind ferroelektrische Kristalle immer auch pyroelektrisch [10].

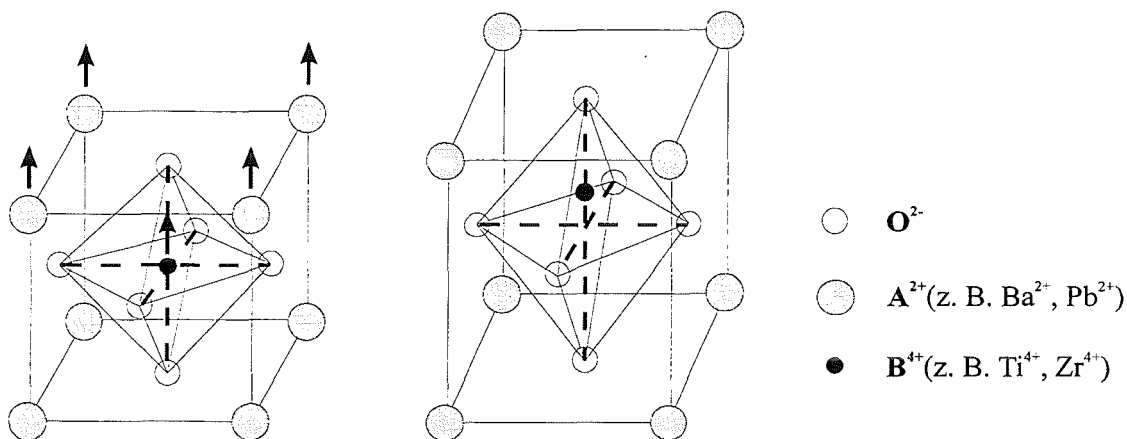


Abb. 2: Elementarzelle des Perovskits. Die tetragonale Verzerrung macht in der Realität nur 2-6% aus.

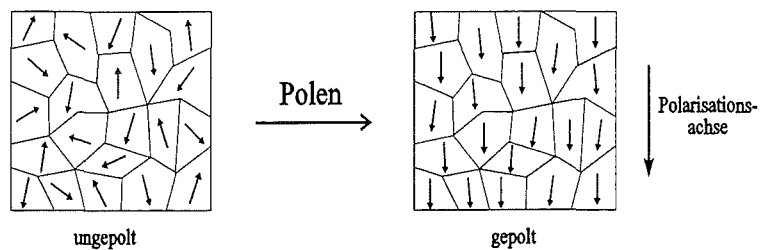
Unter den Ferroelektrika sind oxidische Strukturen von besonderer Bedeutung und stellen heute ein großes Forschungsgebiet dar. Abb. 2 zeigt einen Kristall der allgemeinen Zusammensetzung ABO₃ mit der von dem Mineral Perovskit (CaTiO₃) abgeleiteten Perovskitstruktur, die sozusagen den Archetyp der Ferroelektrika darstellt. Wichtige elektronische Keramiken wie Bariumtitanat BaTiO₃ oder PZT besitzen Perovskitstruktur. In der Abbildung ist links die Elementarzelle der kubischen, nicht piezoelektrischen Struktur zu sehen, in der das B⁴⁺-Ion im Zentrum eines Würfels sitzt und oktaedrisch von 6 O²⁻-Ionen umgeben ist. Die A²⁺-Ionen gruppieren sich in den 8 Würfecken. Diese paraelektrische Struktur geht beim Abkühlen unter eine bestimmte Temperatur, die *CURIE*-Temperatur T_c, in die ferroelektrische tetragonale Struktur über. Dabei verschieben sich, wie durch die Pfeile schematisch gezeigt, die positiv geladenen Metallatome relativ zu den negativ geladenen Sauerstoffatomen in [001]-Richtung, d. h. entlang der in Pfeilrichtung weisende c-Achse. Das zentrale B⁴⁺-Ion wird dabei aus der Raummitte verschoben. Durch die Verschiebung von Ladungen entsteht parallel zur Verschiebungsrichtung ein permanentes Dipolmoment, das zwei mögliche, sich um 180° unterscheidende Richtungen hat. Es ist also nicht nur das Auftreten einer spontanen Polarisierung, sondern ihre Umkehrbarkeit mittels eines äußeren Feldes Kennzeichen ferroelektrischen Verhaltens [11].

Zwischen diesen Dipolen besteht eine Wechselwirkung, die sich in ferroelektrischen Kristallen in einer Parallelstellung äußert (analog den magnetischen Momenten in ferromagnetischen Stoffen). Eine großräumige Ausrichtung der Momente über den ganzen Kristall würde

allerdings zu viel Energie erfordern. Um die Energie zu minimieren, spaltet die Polarisation in einzelne *Domänen* auf, innerhalb denen sie parallel steht, während sie in angrenzenden Domänen eine andere Richtung hat. Zwischen diesen Domänen bestehen nur wenige Nanometer dünne Wände, sog. *BLOCH-Wände*, in denen die Polarisation ihre Richtung ändert [13].

Eine zweite, ebenfalls ferroelektrische Phase der Perovskite ist die rhomboedrische. Bei ihr ist eine Verzerrung entlang einer der 4 Raumdiagonalen des Kubus, also in $[111]$ -Richtung gegeben. Die Achsen sind gleich lang, stehen aber nicht mehr senkrecht aufeinander. Bei PZT ergibt sich eine Winkelabweichung um nur $0,25^\circ$ [12].

In einer polykristallinen Keramik sind die Kristallorientierungen im Gegensatz zum Einkristall statistisch verteilt. Der keramische Körper ist makroskopisch isotrop und zeigt keine



Polarisation, also auch keinen piezoelektrischen Effekt. Die

Abb. 3: Schematische Darstellung elektrischer Dipolmomente in Domänen vor und nach der Polarisierung.

piezoelektrischen Eigenschaften müssen durch "Polen" hervorgerufen werden (s. Abb. 3). Dabei wird ein elektrisches Feld (einige 10^6V/m) angelegt, und zwar meist bei erhöhter Temperatur, allerdings unterhalb T_c . Dadurch orientieren sich die Domänen in Richtung des E-Feldes und die Polarisation wird weitgehend in die Feldrichtung gedreht. Bei dieser Ausrichtung in Feldrichtung werden die einzelnen Kristalle verzerrt, was sich durch eine makroskopische Längenzunahme des Körpers bemerkbar macht. Die beim Polen aufgebaute Polarisation bleibt auch nach dem Abschalten des Feldes weitgehend erhalten, man spricht von einer remanenten Polarisation [11, 14].

4.2.2 Das Bleizirkonattitanat $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$

Dieses von Jaffe et al. [14] in den fünfziger Jahren entdeckte System, das üblicherweise als PZT abgekürzt wird, zeichnet sich durch hohe Dielektrizitätskonstanten und ausgeprägte piezoelektrische Eigenschaften aus, die in erster Linie vom Zirkon/Titan-Verhältnis abhängen. Die bevorzugten Zusammensetzungen liegen im Bereich der morphotropen Phasengrenze ($\text{Ti/Zr} \approx 1$) bzw. im tetragonalen Bereich ($\text{Ti/Zr} \approx 1,2$), wo die höchsten piezoelektrischen Effekte festgestellt wurden. Abb. 4 zeigt das Phasendiagramm des Systems $\text{PbZrO}_3/\text{PbTiO}_3$. Oberhalb der Curietemperatur ist die kubische, paraelektrische Modifikation des $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ -Mischkristalls

stabil. Kühlt man nahe der morphotropen Phasengrenze (MPB = morphotropic phase boundary) ab, so ist je nach Zr- bzw. Ti-Gehalt die rhomboedrische oder die tetragonale Modifikation stabil. Beide sind ferroelektrisch. Die MPB trennt hier die Stabilitätsfelder der beiden Strukturen, wobei sie nicht wirklich eine Grenze darstellt, sondern einen Koexistenzbereich beschreibt, dessen Breite rechts und links von ihr von Faktoren wie der chemischen Reinheit, Homogenität und den Korngrößen abhängt. Keramiken wie PZT, die mit Zusammensetzungen im Koexistenzbereich

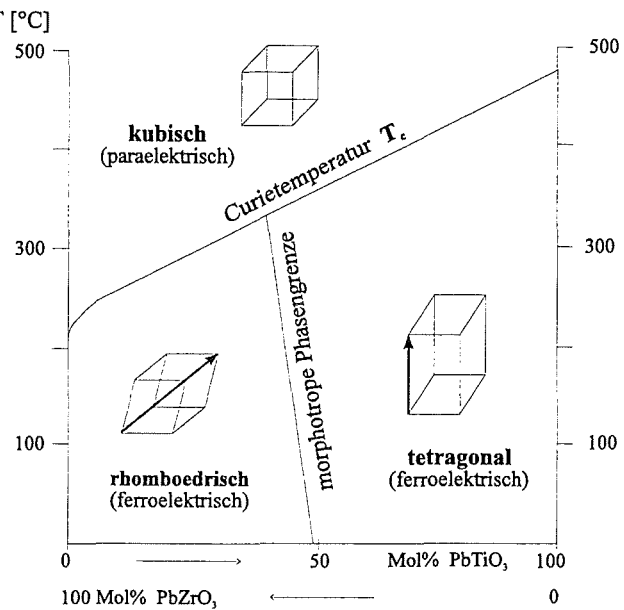


Abb. 4: Phasendiagramm von PZT (vereinfacht).

zweier Modifikationen hergestellt werden, zeigen hohe piezoelektrische Effekte. Dies ist durch die leichte Polarisierbarkeit der Dipolmomente beim Anlegen des E-Feldes zu erklären, da diese sowohl die 6 [001]-Richtungen der tetragonalen Phase als auch die 8 Richtungen parallel zur [111]-Achse der rhomboedrischen Phase einnehmen können [13, 14].

4.2.3 Piezokeramische Bauelemente

In der Technik wird sowohl der direkte piezoelektrische Effekt (bei Sensoren und Generatoren) als auch der indirekte (bei Aktoren) genutzt.

Piezokeramische Aktoren sind Energiewandler, die unter Ausnutzung des inversen Piezoeffekts elektrische in mechanische Energie umsetzen. Sie sind im Vergleich zu anderen Aktoren (Motoren, Magnete, Hydraulik, Pneumatik) sehr schnell und üben stufenlos regelbar hohe Kräfte aus und sind so zum wichtigsten Anwendungsgebiet piezoelektrischer Keramiken geworden. Typische Beispiele für Piezoaktoren sind Präzisions-Stellglieder, wie sie bei der Produktion von Halbleiter-Chips, in Autofocus-Einrichtungen von Kameras, Aufnahmeköpfen von Cassetten- und Videorecordern oder auch in Druckerköpfen von Tintenstrahldruckern eingesetzt werden. Aber auch in Schaltventilen, kleinen Vibrationsmotoren, bei der Ultraschall-Erzeugung oder in Zerstäubern finden piezokeramische Aktoren technische Anwendung [11].

Die ersten piezokeramischen Bauelemente bestanden aus einem monolithischen keramischen Block, bei dem nach dem Sintern Elektroden angebracht wurden und der dann durch Polen aktiviert wurde. Typische Formen dabei waren Quader bzw. Platten sowie runde Scheiben und

Ringe; die Abmessungen betragen mehrere Millimeter bis Zentimeter. Der Nachteil bei diesen Formen war, daß für den Betrieb als Aktoren sehr hohe Spannungen (mehrere kV pro mm Dicke) benötigt wurden. Aus diesem Grund wurden die Stapelaktoren eingeführt, bei denen eine Anzahl weniger 100 µm dünner Piezoscheiben aufeinander gestapelt werden, so daß sich die Verschiebungen bei Parallelschaltung addieren. Dabei sinkt bei n gestapelten Scheiben die erforderliche Spannung im Vergleich zu einem monolithischen Aktor gleicher Länge auf $1/n$, die Kapazität steigt um den Faktor n^2 .

Eine neue Bauform sind die Vielschicht-Aktoren, bei denen eine Folge von Piezokeramik und Elektrodenschichten zu einem monolithischen Block gesintert werden. In diesen als CMA (Ceramic Multilayer Actuators) bezeichneten Bauelementen sind, verglichen mit monolithischer Keramik, deutlich höhere Feldstärken bei geringeren Spannungen zulässig, die Gefahr eines elektrischen Durchschlags ist stark reduziert [11].

Piezokeramische Sensoren und Generatoren nutzen den direkten piezoelektrischen Effekt, d. h. das Auftreten elektrischer Ladung unter mechanischem Druck. Ihre Anwendung ist die Erfassung von Kraft bzw. Druck mit allen daraus abgeleiteten Größen wie Vibration oder Beschleunigung, der Meßbereich reicht vom empfindlichen Mikrophon über Tonabnehmer für elektrische Musikinstrumente bis zum Beschleunigungssensor für das Mehrfache der Erdbeschleunigung. Eine bekannte Anwendung von Piezo-Generatoren, die Druck als elektrische Ladung abgeben, ist die Hochspannungserzeugung z. B. in einem Feuerzeug [11].

Die kombinierte Nutzung sowohl des direkten als auch des indirekten Piezoeffekts in einem Bauelement erlauben sog. *smart materials*: ein Teil des Materials wird als Sensor eingesetzt, ein anderer als Aktor. Dabei ist der Sensorpart den gleichen Kräften ausgesetzt wie der Aktorteil und gibt somit ein Signal ab, das als Rückkopplung auf die Aktorsteuerung wirkt. Dadurch wird das Aktorverhalten verbessert; das Material ermöglicht ein intelligentes System, das sich selbst optimiert [15].

Die unterhalb der Curie-Temperatur stabile, um 180° drehbare Polarisation hat ferroelektrische Materialien in letzter Zeit auch für die Nutzung als elektronische Datenspeicher in Form sog. "non-volatile random access memories" (NV-RAM) und "dynamic random access memories" (DRAM) interessant werden lassen. Dünne, mikrostrukturierte PZT-Schichten haben eine nur in zwei Richtungen, leicht umkehrbare Polarisation, die über Jahrzehnte stabil ist und eignen sich daher hervorragend als Material für binäre Datenspeicher. Die Kombination von ferroelektrischen NV-DRAMs mit konventionellen, nicht-ferroelektrischen RAMs mit hohen Lese- und Schreibgeschwindigkeiten wurde bereits realisiert [16].

4.3 Der Sol-Gel-Prozeß

In der keramischen Technologie ist der Einfluß der Chemie in neuerer Zeit immer bedeutender geworden. Bei der Pulversynthese wird mehr und mehr mit Methoden der präparativen Chemie gearbeitet, bei der Aufbereitung zu Schlickern werden organische Additive wie Binder, Plastifizierer, oder Trocknungshilfen zugesetzt und insbesondere bei Funktionskeramiken gewinnen chemische Vollsynthesen, wie z.B. der Sol-Gel-Prozeß, immer mehr an Bedeutung.

Bei der Herstellung keramischer Mikrostrukturen sind aufgrund ihrer Dimensionen die Anforderungen an das Material bezüglich seiner Eigenschaften wie Reinheit, Homogenität und Teilchengröße sehr hoch. Da diese maßgeblich durch den Herstellungsprozeß festgelegt werden, bedarf es eines Verfahrens, das Keramiken mit den gewünschten Eigenschaften, nämlich kleinen Teilchen und hoher Homogenität liefert. Ein solches, in den letzten Jahren entwickeltes Verfahren, das hochsinterfähige Oxidkeramiken mit sehr hoher Materialhomogenität ergibt, ist der Sol-Gel-Prozeß (SGP).

4.3.1 Die Chemie des Sol-Gel-Prozesses

Als Sol-Gel-Prozeß wird ein Herstellungsverfahren für Oxidkeramiken bezeichnet, in dem aus einer Mischung flüssiger metallorganischer Verbindungen (=Sol) durch chemische Reaktionen ein Gel entsteht, das sich durch Trocknungs- und Feuerungsschritte in einen oxidischen

Der Sol-Gel-Prozeß

1. Homogene Lösung von Metall-Alkoxiden in organischen Lösungsmitteln (= *Sol*)

2. Sol $\xrightarrow{\text{Gellerung}}$ makromolekulares Netzwerk aus Metall- und Sauerstoffatomen (= *Gel*)

3. Gel $\xrightarrow{\text{Ausbrennen der organischen Bestandteile}}$ amorphes Metalloxid $\xrightarrow{\text{Sintern}}$ *Keramik*

Abb. 5: Die Verfahrensschritte des Sol-Gel-Prozesses.

Festkörper hoher Reinheit, Homogenität und Dichte überführen läßt [17](s. Abb. 5). In den 70er Jahren ursprünglich als Prozeß zur Herstellung dünner dielektrischer Schichten und keramischer Kernbrennstoffe entwickelt, ist der Sol-Gel-Prozeß heute ein Verfahren, mit dem bei niedrigen Temperaturen durch Polykondensation geeigneter Substanzen ein glasartiges Netzwerk

hergestellt wird, das nicht nur als Vorstufe für homogene Oxidkeramiken und Gläser mit besonderen Eigenschaften, sondern auch selbst als neuartige Stoffklasse für viele Anwendungen, z. B. in der Optik bzw. Optoelektronik interessant ist [18].

Der Grad und die Produkte der Gelierung lassen sich allerdings durch zwei Syntheseparameter steuern [20]. Zunächst durch die Menge des zugegebenen Wassers. Eine Wasserzugabe zu flüssigen Metallalkoholaten bewirkt, daß endständige Alkoxygruppen durch OH-Gruppen ersetzt werden, die dann zu oligo- und polymeren Molekülen kondensieren können. Quantitativ läßt sich dies durch den Hydrolysequotienten h beschreiben:

$$(Gl. III) \quad h = H_2O / z \cdot M^{z+}$$

$h = 1$ bedeutet dabei eine Hydrolyse aller Alkoxygruppen der Metalle M^{z+} ; in der Praxis ist oft $h < 1$, d. h., es wird unterstöchiometrisch geliert, um flüssige sog. *Precursorsole* zu erhalten.

Der zweite Steuerparameter ist die Zugabe von Komplexbildnern. Komplexbildner X erschweren oder verhindern die Hydrolyse, gleichzeitig begünstigen sie die Bildung kleinerer Polymereinheiten. Bei multinären Systemen werden sie oft gezielt zugegeben, um selektiv eine oder mehrere Komponenten vor einer Ausfällung oder verfrühten Hydrolyse durch eine andere Komponente zu schützen. So wird beispielsweise bei der Synthese von PZT-Precursorsole oft Acetylaceton zugesetzt, um die vorgelegten Alkoholate von Zirkon und Titan gezielt zu komplexieren, bevor die Zugabe eines Bleisalzes sie als Hydroxide ausfällen würde. Auch die Komplexbildung läßt sich durch einen charakteristischen Quotienten x beschreiben:

$$(Gl. IV) \quad x = X / z \cdot M^{z+}$$

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der Sol-Gel-Prozeß für die Klasse der Hochleistungskeramiken offensichtliche Vorteile gegenüber konventionellen Methoden bietet. Die Verwendung von flüssigen Ausgangsstoffen erlaubt eine homogene Mischung und die Möglichkeit der Manipulation auf molekularer Ebene (s. auch Kap. 4.3.3 und 4.3.4). Die Synthesen können bei Raumtemperatur oder nur wenig darüber mit geringem Aufwand durchgeführt werden und können durch Variation des Wasserzusatzes und durch geeignete Komplexbildner gesteuert werden. Die Precursormaterialien lassen sich in extremer Reinheit herstellen und die nach der Pyrolyse resultierenden Oxide sintern in der Regel aufgrund größerer Gefügehomoogenität und kleineren Partikelgrößen bei weit tieferen Temperaturen, als wenn von festen Ausgangsstoffen ausgegangen wird.

Der Sol-Gel-Prozeß wird bisher hauptsächlich angewendet, um hochreine Submikronpulver herzustellen oder um dünne Schichten oder Fasern mit speziellen Eigenschaften zu erhalten, beispielsweise ferroelektrische oder supraleitende Schichten mit hohen Stromtragungsfähigkeiten.

4.3.2 PZT-Sole

Die PZT-Sole sind flüssige metallorganische Precursoren der gewünschten piezoelektrischen PZT-Keramik mit der Zusammensetzung $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$. Um diese Stöchiometrie in der gesinterten Keramik möglichst exakt zu erreichen, werden bei der Synthese der Sole die Ausgangsverbindungen der drei Metalle entsprechend eingesetzt (s. Kap. 6.1).

Die Synthese [21, 22] geht von Alkoholaten der Komponenten Zirkon und Titan aus, die gegen eine unerwünschte vorzeitige Hydrolyse durch Maskierung mit einem Komplexbildner, hier Acetylaceton, geschützt werden müssen. Dann wird bei erhöhter Temperatur, allerdings unterhalb der Siedetemperatur, das Blei als basisches Acetat eingesetzt. Die entscheidende Reaktion, die Gelierung, wird durch die Zugabe von Ethylenglykol, einem bifunktionellen Alkohol, und Wasser erreicht. Das Lösungsmittel Ethylenglykol kann die komplexierten funktionellen Gruppen der Metallkomponenten nucleophil substituieren und so für eine lineare Vernetzung sorgen. Das anschließend zugesetzte Wasser hydrolysiert die Alkoholatgruppen, es setzt eine Vernetzung durch Polykondensationsreaktionen in Gang. Die Gelierung ist dabei noch unvollständig, da die beschriebenen Reaktionen, die zur Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerks führen, sehr langsam verlaufen. In Abb. 7 ist anhand des Beispiels eines Zr-

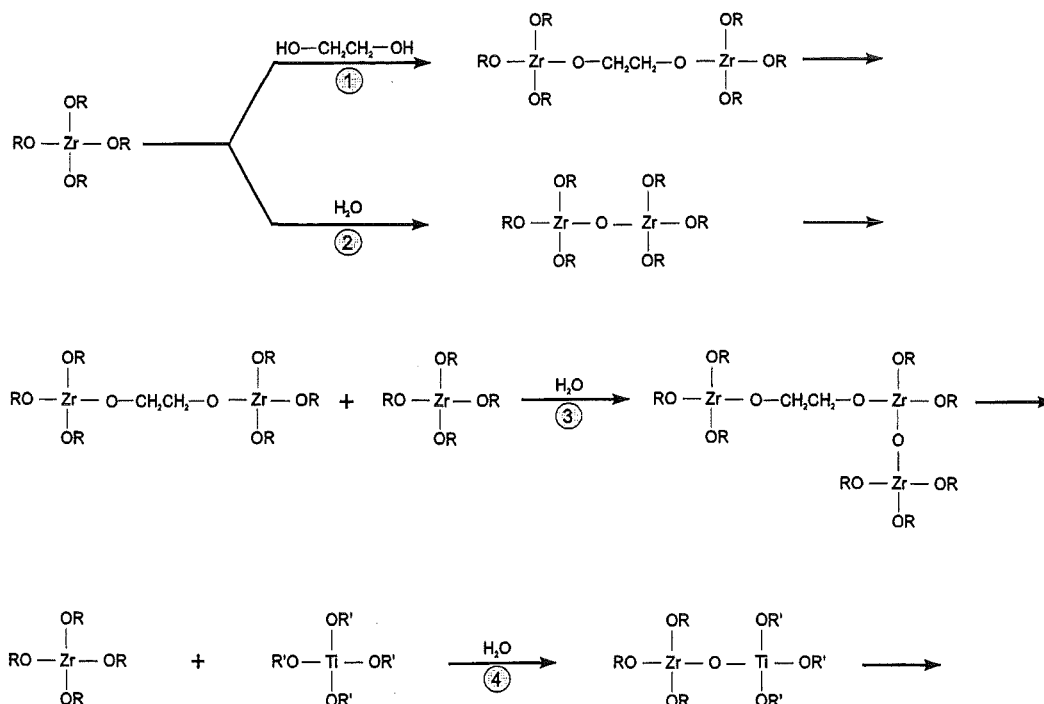


Abb. 7: Einige mögliche Reaktionen während der Gelierung, durch die ein anorganisches Netzwerk aufgebaut wird.

4.3.3 Organische Additive

Nach der Zugabe der Gelierungsreagenzien werden dem Sol am Ende der Synthese noch organische Additive zugeführt, die den Trocknungs- und Keramisierungsprozeß beeinflussen und die Oberflächen- und Gefügeeigenschaften der späteren Keramik verbessern helfen sollen.

Organische Additive sind bei der Herstellung von keramischen Formteilen jeglicher Art, besonders bei deren industrieller Fertigung seit langer Zeit gebräuchlich, weil sie viele Herstellungsprozesse erleichtern oder gar erst ermöglichen. In der Literatur [24] wird von den unterschiedlichsten organischen Zuschlagsstoffen für die unterschiedlichsten Zwecke berichtet; gemeinsam ist ihnen aber, daß sie jeweils vor dem Sintern pyrolysiert werden. So werden verschiedene Verbindungsklassen als Anti-Flockungsmittel, Suspensionsstabilisatoren, Preßhilfsmittel, Trocknungshilfen, Binder und Plastifizierer für die Herstellung von keramischen Sanitärprodukten, Geschirr, Porzellan oder technischer Keramik verwendet. Dabei gilt es bezüglich der Zuschlagsmengen von organischen Additiven ein Optimum zu finden, um einerseits die gewünschten Effekte zu erzielen, andererseits einen zu geringen Feststoffgehalt im Grünling und die daraus folgende hohe Porosität in der Keramik zu vermeiden.

Hier soll aus der Vielzahl organischer Additive nur kurz auf das Wirkungsprinzip von organischen Trocknungshilfen, Bindern und Plastifizierern eingegangen werden:

Bei der Trocknung können aufgrund des Volumenschrumpfes und auftretender Kapillarkräfte Trocknungsrisse entstehen; dem kann mit sog. Trocknungshilfsmitteln ("DCCA" = drying control chemical additives) entgegengewirkt werden. Trocknungshilfsmittel sind meist kleine Moleküle mit zwei oder mehr funktionellen Gruppen. Sie sorgen für eine bessere Vernetzung im Gel, kontrollieren so die Porengröße und beeinflussen somit den Dampfdruck des Lösungsmittels beim Trocknungsprozeß. Damit bewirken sie eine langsamere, kontrolliertere Trocknung und beugen so der Ribbildung vor. In der Literatur [25,26] werden Anwendungen von DCCA's beim ribbfreien Trocknen von mit Fremdelementen dotierten aus dem Sol hergestellten PZT-Filmen und dünnen Schichten beschrieben; die verwendeten Trocknungshilfen waren Formamid und dessen Derivate. Daher wurde bei der vorliegenden Arbeit schon früh bei der Solsynthese das problemlos lösliche Formamid zugegeben.

Gesinterte Keramikkörper zeigen durch den Sinterschrumpf oft eine rauhe, spröde Oberfläche, auf der die Granulatstruktur erkennbar ist. Zudem haben sie manchmal aufgrund des Zusam-

mensinterns der Partikel zwar eine hohe Dichte, aber die mechanische Stabilität des Gefüges ist gering, d. h. der Formkörper ist brüchig. Dem kann vorgebeugt werden, indem man dem Sol schon bei der Synthese entsprechende organische Binder und Plastifizierer zusetzt [25,26]. Binder sind hochmolekulare Polymere, wie z. B. Polyvinylalkohole (PVA), Polyethylenglykole (PEG) oder auch Cellulose, sie sorgen im Grünkörper für einen Zusammenhalt der Teilchen an den Korngrenzen und gewährleisten einen gleichmäßigen Sinterschrumpf. Plastifizierer, in der englischsprachigen Literatur als "lubricant" (Gleit- oder Schmiermittel) bezeichnet [27], ermöglichen beim Sintern gute Bewegungen von Kornbereichen gegeneinander und sorgen für ein glattes Aussehen der Oberflächen.

Zwar werden organische Additive in der Regel nur in Suspensionen keramischer Pulver bis hin zu Schlickern verwendet, prinzipiell können sie aber auch bei der Sol-Gel-Technik eingesetzt werden, wo letztendlich organische Medien vorherrschen. Voraussetzung dafür in der Synthese von PZT-Solen ist, daß die im Sol enthaltenen organischen Additive homogen mit den metallorganischen Komponenten in die Agglomerate der vernetzten Solpartikel mit eingebunden werden und nicht für eine Phasentrennung, Ausfällung, eine erhebliche Zunahme der Viskosität des Sols oder ähnliche Störungen im System sorgen. In der vorliegenden Arbeit wurden von Beginn an organische Additive in der Synthese von PZT-Solen verwendet.

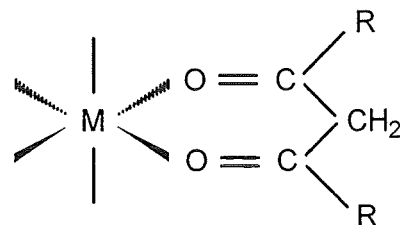
4.3.4 Hybrid- oder Composite-Materialien

Sol-Gel-Synthesen keramischer Precursoren sind durch die Verwendung flüssiger Edukte und aufgrund der Tatsache, daß die Präparation und die Gelierung von Solen bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen stattfinden, hervorragend dazu geeignet, durch Einbringen bestimmter organischer Substanzen in die Solsynthese neue interessante Werkstoffe in Form sog. Hybrid- oder Composite-Materialien herzustellen, so beispielsweise sog. Keramik-Polymer-Composites.

Keramik-Polymer-Composites, die durch gezielte Polymerisation aushärtbar sind, sind schon seit einiger Zeit bekannt. Hierbei werden Pulver aus Precursor-Gelen oder gesinterter Keramik mit organischen Monomeren und geeigneten Radikalstartern vermischt und anschließend z. B. durch Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge ausgehärtet. Beispiele hierfür sind aus Alkoholaten hergestellte SiO_2 -Gele [29], Dentalkeramik-Composites, die als Zweikomponentensystem aus einem keramischen Pulver und einer optisch aushärtenden Polymerform in pastöser Form vorliegen oder auch Composite-Massen für den Spritzguß. Dabei sind aber jeweils mehrere zusätzliche Arbeitsschritte wie die Herstellung eines Gel- oder Keramikpulvers und das Mischen mit der aushärtbaren Monomersubstanz erforderlich.

Es sollte jedoch auch möglich sein, im Unterschied zur Vorgehensweise der oben beschriebenen Methoden, gezielt bestimmte polymerisierbare Substanzen bereits in die Synthese des Sols zu integrieren, die einerseits eine bestimmte Funktion in der Synthese erfüllen, aber gleichzeitig eine schnelle Aushärtung des Sols nach der Synthese ermöglichen. Dieser Vorgang ist deutlich schneller und kontrollierter durchführbar als die durch Gelierung und Trocknung erreichbare Verfestigung des Gels und führt zu einem besser handhabbaren und bearbeitbaren Gelkörper. Damit wäre es beispielsweise möglich, elektrophoretisch aus einem PZT-Sol abgeschiedene Gel-Mikrostrukturen photochemisch auszuhärten und es ließe sich so eine leichtere Trennung des Gels vom Abformwerkzeug und eine bessere Weiterverarbeitung realisieren.

Bei der Synthese von Precursorsolen für Bleizirkonat-titanat-Keramiken werden die Komponenten Zirkon und Titan als flüssige Alkoholate vorgelegt (s. Kap. 4.3.2), dann zum Schutz gegen vorzeitige Hydrolyse maskiert, bevor das Blei als feste Verbindung, bevorzugt als Acetat oder Hydroxyacetat, zugegeben wird. Eine oft verwendete Verbindung, die durch die Koordination ihrer β -Diketogruppierung an Metallatome, wie z. B. auch Zr und Ti stabile, gegen Hydrolyse unempfindliche, sechsgliedrige Chelatkomplexe bildet (s. Abb.



R = CH₃: Acetylaceton

Abb. 9: Chelatkomplex von Acetylaceton (M: Metallatom, hier M = Zr, Ti).

9), ist das bereits erwähnte und auch in der vorliegenden Arbeit gebrauchte Acetylaceton.

Für eine beabsichtigte Inkorporierung von polymerisierbaren Substanzen in die Synthese von PZT-Solen bietet sich daher die Komplexierung von Ti und Zr an, die eine zentrale Rolle in der Synthesekonzeption spielt: bringt man unter Erhaltung des sechsgliedrigen Chelatrings ein Ersatzmolekül für Acetylaceton in die Solsynthese ein, das mit einer β -Diketo-Funktion oder einer vergleichbaren Gruppe und gleichzeitig über eine oder mehrere zur Polymerisation fähigen Doppelbindungen in den Seitenketten R (s. Abb. 9) verfügt, wäre einerseits die Komplexierung der Ti- und Zr-Atome gewährleistet, andererseits durch eine Polymerisierung und Aushärtung des Gels der Aufbau eines *Interpenetrating Networks* [29] möglich. Darunter versteht man die räumliche Verflechtung des im Verlaufe der Gelierung aufgebauten anorganischen M-O-M-Netzwerk mit einem durch radikalische Polymerisation entstandenen organischen Polymer-Netzwerk.

Durch Herstellung solcher *Interpenetrating Networks* mit geeigneten polymerisierbaren Chelatbildnern (s. Kap. 6.1.4) sollte man also mechanisch stabile PZT-Gelkörper erhalten, die das weitere Processing zu keramischen Mikrostrukturen erleichtern.

4. 4 Elektrophoretische Formgebung

Definition: Die elektrophoretische Formgebung erzeugt aus dispergierten, frei beweglichen Teilchen einen Gegenstand mit definierter geometrischer Form unter Ausnutzung der Kraftwirkung eines elektrischen Feldes auf diese Teilchen infolge deren elektrischer Ladung. Dabei ist die Masse des elektrophoretisch abgeschiedenen Materials proportional der angelegten Spannung [30].

4.4.1 Physikalisch-chemische Grundlagen der Elektrophorese

Bei der Elektrophorese wandern in einer Flüssigkeit gelöste oder suspendierte Teilchen unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes in eine bestimmte Richtung, die von ihrer Ladung bzw. Oberflächenladung abhängt. Es gilt dabei die von *COEHN* aufgestellte empirische Regel, daß "der Bestandteil mit der höheren Dielektrizitätskonstante positiv geladen ist". Für keramische Schlicker bedeutet dies, daß die dispergierten Feststoffteilchen aufgrund der hohen Dielektrizitätskonstanten von Wasser ($DK = 81$, bei Glas und Porzellan 4-7) negativ geladen sein und somit im elektrischen Feld an den Pluspol wandern sollten. Dies sollte prinzipiell auch für Suspensionen und kolloide Sole in organischen Lösungsmitteln gelten, auch wenn die Differenz der Dielektrizitätskonstanten zwischen Partikeln und flüssigem Medium weit geringer ist (die DK von Alkoholen beträgt ca. 15-20) [30].

Keramische Suspensionen, insbesondere Sole, sind lyophobe, polydisperse Kolloidsysteme. Das bedeutet, die Solpartikel sind in Teilchengröße und -form uneinheitlich und lösen sich eigentlich nicht in dem flüssigen Medium, sondern sind nur kolloidal gelöst bzw. dispergiert. Solche Systeme sind thermodynamisch stabil, reagieren aber sehr empfindlich auf äußere Einflüsse. Eine Zugabe von Elektrolyt beispielsweise würde sofort zu einer Ausfällung und somit zum Zusammenbrechen des Systems führen.

Durch das Auftreten elektrokinetischer Phänomene wie der Elektrophorese ist bewiesen, daß die Teilchen eines lyophoben Sols eine elektrische Ladung tragen. Diese Ladungen entstehen durch Dissoziation von geladenen Teilchen, z. B. Ionen in Lösung, bevorzugt aber durch selektive Adsorption von geladenen oder polaren Teilchen aus dem Dispersionsmedium an der Teilchenoberfläche.

Da diese adsorbierten Ionen oder Moleküle wiederum mit der entgegengesetzt geladenen Seite in die Flüssigkeit weisen, entsteht um das Partikel eine elektrische Doppelschicht, die in Anlehnung an reale Verhältnisse oft als diffuse Doppelschicht bezeichnet wird. Es gibt in der

Literatur einige Ansätze, die diese Verhältnisse quantitativ zu beschreiben versuchen [30,31]. Entscheidend ist jedoch, daß eine Potentialdifferenz zwischen dispergierten Partikeln und Dispersionsmedium besteht, die sich makroskopisch als Oberflächenladung der Teilchen bemerkbar macht und sie so zu Wanderungsbewegungen in einem von außen angelegten elektrischen Feld befähigt.

Zur Charakterisierung des elektrophoretischen Verhaltens dient die Teilchenwanderungsgeschwindigkeit v [m / s] bzw. die auf die elektrische Feldstärke E bezogene elektrophoretische Beweglichkeit μ [m² / V · s], die sich näherungsweise nach der *SMOLUCHOWSKY*-Gleichung berechnet [31]:

$$(Gl. V) \quad \mu = v / E = \epsilon \zeta / 4\pi\eta$$

Darin ist ϵ die Dielektrizitätskonstante des flüssigen Mediums, η die dynamische Viskosität und ζ das elektrokinetische Potential, auch Zeta-Potential genannt. Das Zeta-Potential hängt von Form, Oberflächenbeschaffenheit und Leitfähigkeit der Teilchen ab [30] und läßt sich durch folgende Gleichung beschreiben:

$$(Gl. VI) \quad \zeta = 4\pi v\eta / \epsilon E$$

Die Stabilität einer Suspension bzw. eines keramischen Sols ist dann am größten, wenn der Betrag von ζ maximal ist, das Vorzeichen des Zeta-Potentials entscheidet über die Orientierung der Partikel im elektrischen Feld.

Das Zeta-Potential ζ ist also eine geeignete Größe zur Charakterisierung von Solen und Suspensionen bei der elektrophoretischen Abformung. Verlässliche quantitative Aussagen sind damit jedoch, speziell bei komplexen Systemen wie multinären keramischen Solen, nur sehr bedingt möglich [31].

Die bei der Herstellung von Formteilen wichtigste Größe bei der elektrophoretischen Abscheidung (electrophoretic depositon = EPD), die Ausbeute bzw. Masse M an elektrophoretisch abgeschiedenem Material, läßt sich mit der *HAMAKER*-Gleichung wiedergeben [31]:

$$(Gl. VII) \quad M = \int FC\mu E dt$$

Darin ist C die Teilchenkonzentration und F ist die Fläche der Elektrode.

Will man ein kinetisches Modell entwickeln [32], um die elektrophoretische Abscheidung zu beschreiben, muß man folgende Beziehungen zugrunde legen:

$$(Gl. VIII) \quad dM / dt = Fv C \quad \text{und} \quad M = M_0 - V \cdot C \quad (Gl. IX)$$

Dabei ist V das Flüssigkeitsvolumen des Sols oder der Suspension. Daraus ergibt sich eine exponentielle Abhängigkeit der Abscheiderate von der Zeit:

$$(Gl. X) \quad M = M_0 (1 - e^{-kt}), \text{ durch Differentiation folgt: } dM / dt = M_0 \cdot k \cdot e^{-kt} \quad (Gl. XI)$$

Daraus wird ersichtlich, daß die EPD eine Methode ist, die besonders für kurze Durchführungszeiten interessant ist, da durch den exponentiellen Abfall der Abscheiderate bei langen Prozeßzeiten keine wesentliche Erhöhung der elektrophoretischen Ausbeute mehr zu erwarten ist.

Für die Geschwindigkeitskonstante k ergibt sich dann unter Berücksichtigung der erwähnten *SMOLUCHOWSKY*-Beziehung die folgende Gleichung [32]:

$$(Gl. XII) \quad k = F / V \cdot \epsilon \zeta / 4\pi\eta \cdot E = F / V \cdot \mu$$

Eine elektrophoretische Abscheidung aus einem keramischen Sol oder einer Suspension sollte also umso schneller durchführbar sein, je größer die Fläche der Elektrode und je geringer das Flüssigkeitsvolumen ist. Weiterhin ist eine hohe Ausbeute an abgeschiedenem Material zu erwarten, wenn die Teilchen sich schnell im elektrischen Feld auf die Elektrode hin bewegen, was wiederum von der Stärke des angelegten Feldes abhängt.

4.4.2 Keramische Bauteile durch elektrophoretische Abformung

Die elektrophoretische Abscheidung faßt zwei physikalische Prozesse zusammen: die Elektrophorese, die Wanderungsbewegung von suspendierten Teilchen als Folge eines äußeren elektrischen Feldes und die Abscheidung, also die Koagulation der Partikel zu einer dichten Schicht auf der Elektrodenoberfläche. Die Oberflächenhaftung erfolgt dabei durch elektrostatische Anziehungskräfte und/oder durch Adsorption.

Seit Entdeckung des Phänomens der Elektrophorese durch den Russen *F. F. REUSS* im Jahre 1807 an einer Suspension von Ton in Wasser [33] wurde eine Vielzahl von Systemen wie Metallsalze, Oxide, anorganische und organische Farben, Gummi, Gläser und dielektrische Materialien sowohl in wässrigen als auch organischen Medien untersucht. Es dauerte allerdings bis 1969, bevor die Elektrophorese erstmals als eine Methode zur Formgebung in der keramischen Technologie industriell eingesetzt wurde, indem Formteile aus Al_2O_3 durch elektrophoretische Abformung hergestellt wurden [34]. Später wurde in der Literatur über die elektrophoretische Herstellung von Porzellantiegeln und -tassen berichtet [35], es wurde auch eine großtechnische Anlage unter dem Namen "Elephant" bekannt, mit der im kontinuierlichen Betrieb Bahnen aus Ton hergestellt wurden, die von einer als Elektrode geschalteten Walze abgestreift und dann in Streifen und Formen geschnitten bzw. gestanzt wurden [36,37].

Der große Durchbruch ist elektrophoretischen Formgebungsverfahren bisher jedoch aus mehreren Gründen nicht gelungen: zum einen findet bei der Elektrophorese immer auch eine elektrolytische Zersetzung des Lösungsmittels statt, die eine störende Gasentwicklung verursacht, zum anderen lassen sich Formteile hoher Dichte bei Verfahren, in denen Druck angewendet werden kann, besser und oft auch billiger herstellen. Zudem wurde beim Arbeiten im Bereich geringer Spannungen besonders bei hohen Feststoffkonzentrationen eine Nicht-Linearität von angelegter Spannung und Abscheiderate festgestellt, die die Prozeßsteuerung erschwert und so eine gleichbleibende Qualität der Formteile nicht gewährleistet ist. Über die Herstellung keramischer Mikrostrukturen durch elektrophoretische Formgebung ist bisher keinerlei Literatur veröffentlicht. Es wurde zwar versucht, mit leitfähigen LIGA-Kunststoffformen (s. Kap. 2) als Elektroden wässrige ZrO_2 -Schlicker abzuformen und so mikrostrukturierte Zirkonoxid-Bauteile zu erhalten, diese Arbeiten wurden allerdings bereits im Vorversuchsstadium aufgegeben. Aufgrund der Gasentwicklung infolge elektrolytischer Zersetzung des Wassers war es nicht gelungen, eine befriedigende Festigkeit in der Keramik zu erhalten. Nach Zusatz von organischen Bindemitteln zum Schlicker, die die Dichte und Festigkeit der Keramik erhöhen sollten, scheiterte eine elektrophoretische Abscheidung völlig [38].

Die elektrophoretische Abscheidung von Solen ist bisher ein weitgehend unerforschtes Gebiet. Dies läßt sich vor allem dadurch erklären, daß es schwierig ist, Solpartikel mit einer Oberflächenladung zu erhalten, die stabil genug sind, durch elektrophoretische Wanderung im elektrischen Feld auch die jeweilige Elektrode ohne Veränderung zu erreichen und sich dort dann auch unter Verdichtung abzuscheiden [39]. Solche Probleme stellen sich beim Arbeiten mit Pulversuspensionen bzw. keramischen Schlickern nicht. Durch Zusatz geeigneter organischer

Additive kann man eine gewünschte Oberflächenladung an Pulverpartikeln einstellen und auch die Schlicker so konditionieren, daß sie die für eine elektrophoretische Abscheidung erforderliche Stabilität besitzen.

Es sind bisher aus der Literatur einige wenige Arbeiten bekannt, bei denen dünne Schichten elektrophoretisch aus keramischen Precursor-Solen hergestellt wurden. So z. B. eine Arbeit [39], in der Zirkondioxid-Submikronpulver in einem organischen Sol auf der Basis von $Zr(t-C_4H_9)_4$ suspendiert wurde, und mit dieser Suspension bis zu 10 μm dicke Schichten elektrophoretisch abgeschieden wurden. Nach dem Sintern waren die Schichten jedoch sehr porös, mit Rissen durchsetzt und von ungenügender mechanischer Stabilität. Eine andere Arbeitsgruppe stellte dünne Schichten im Bereich von 10 nm - 1 μm aus ZrO_2 und PZT durch elektrophoretische Abscheidungen von Solen auf Alkoholat-Basis her, deren Eigenschaften zwar vergleichsweise besser waren als durch dip-coating hergestellte Schichten, jedoch nicht frei von Rissen zu erhalten waren [40]. Eine weitere Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung dünner Aluminiumoxid-Schichten durch elektrophoretische Abscheidung von wässrigen Al_2O_3 -Solen [41].

Über eine elektrophoretische Abformung von nach dem Sol-Gel-Prozeß hergestellten, nicht-wässrigen keramischen Solen, insbesondere von multinären Systemen wie PZT, mit dem Ziel, mikrostrukturierte keramische Bauteile herzustellen, ist bisher nichts bekannt.

EXPERIMENTELLER TEIL

5. Verwendete Charakterisierungsmethoden beim Verfahren der elektrophoretischen Direktabformung von PZT-Mikrostrukturen

Bei der Herstellung mikrostrukturierter Keramikteile durch direktes elektrophoretisches Abformen aus einem PZT-Sol, deren Verfahrensablauf in Abb. 10 skizziert ist, werden die jeweils vorliegenden Anfangs-, Zwischen- und Endprodukte des Prozesses mit geeigneten Analysemethoden charakterisiert.

5.1 Übersicht

Die Charakterisierung der flüssigen PZT-Precursorsole erfolgte in der vorliegenden Arbeit durch Ermittlung der Dichte und der rheologischen Eigenschaften durch Messung der Viskosität und des Zeta-Potentials sowie durch die Aufnahme von Infrarotspektren. Die festen, elektrophoretisch in der Mikrostruktur abgeschiedenen Gele wurden dann mittels IR-Spektroskopie und Thermogravimetrie untersucht, um Aufschlüsse über die Struktur bzw. über das Verhalten des Gels beim Entwachsen und dem folgenden Sintern zu erhalten. Durch TG-IR-Kopplung wurden zusätzlich die während der Entwachsung entstehenden Zersetzungsgase identifiziert. Bei der gesinterten Keramik wurde dann die Stöchiometrie mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und die Bildung und Phasenreinheit der piezoelektrischen Perovskit-Struktur anhand der Röntgendiffraktometrie (XRD) überprüft. Zudem wurden jeweils die Festkörperdichte und mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) die Morphologie und Oberfläche der PZT-Keramik untersucht. Nicht zuletzt wurden elektromechanische und dielektrische Eigenschaften an gesinterten PZT-Vollkörpern gemessen.

Elektrophoretische Direktabformung von PZT-Mikrostrukturen aus dem Sol

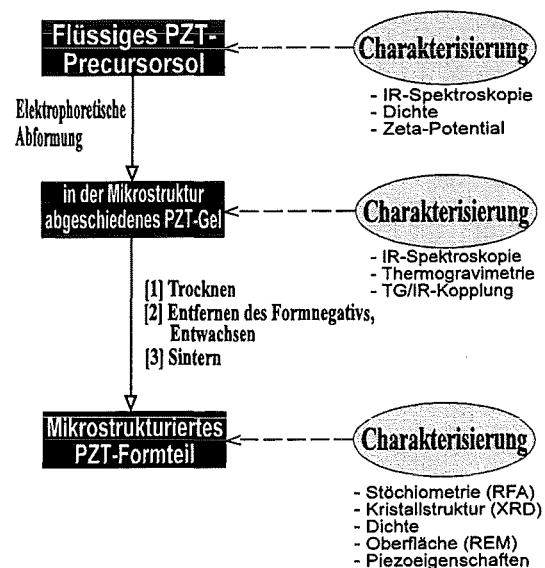


Abb. 10: Verfahrensschema der Herstellung mikrostrukturierter PZT-Formteile mit Charakterisierung der einzelnen Prozessstufen.

5.2 Angewandte Charakterisierungsmethoden

Als wichtigste spektroskopische Methode diente die **IR-Spektroskopie**. Das verwendete Meßgerät ist ein BRUKER IFS 28 FTIR-Spektrometer mit der dazugehörigen OPUS-Software zur Gerätesteuerung und Auswertung der aufgenommenen Spektren. Die flüssigen PZT-Sole wurden nach der ATR-Technik (Attenuated Total Reflection = abgeschwächte Totalreflexion) aufgenommen. Die ATR-Spektren reichen von 4000 cm^{-1} bis 700 cm^{-1} . Für die Messung der Gele wurden die Proben als getrocknetes, feines Pulver mit KBr zu einer Tablette verpreßt und mit dem entsprechenden Detektor nach der DRIFT-Methode (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) die Spektren im Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} aufgenommen.

Die **Dichten** der flüssigen Sole wurden bei konstanter Temperatur von 25°C durch gravimetrische Dichtemessung oder durch Pyknometer-Messungen ermittelt.

Die **Viskositätsmessungen** der Sole wurden mit einem HAAKE RV 20 Rotovisko vorgenommen. Darin wird bei einer konstanten Temperatur von 25°C die Viskosität von 10 ml Probenflüssigkeit in Abhängigkeit von der Scherspannung im Ringspalt zweier rotierender, koaxialer Zylinder gemessen.

Zur Messung der **Zeta-Potentiale** mußten die Sole aufgrund der hohen Viskosität als verdünnte Lösungen in Ethanol, iso- oder n-Propanol gemessen werden. Die verdünnten Lösungen wurden jeweils in die Quarzglas-Meßzelle des Meßgeräts, ein ZETAMASTER der Fa. MALVERN, eingespritzt und dann in einem Zyklus von je 10 Einzelmessungen das Zeta-Potential nach dem Prinzip der Photonenkorrelationsspektroskopie ermittelt. Dabei wird die durch die Oberflächenladung der Solpartikel verursachte Ablenkung eines in die Meßzelle einstrahlenden IR-Laserstrahls gemessen und dann unter Berücksichtigung von Dichte und Viskosität des Sols, der Temperatur und Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels das Zeta-Potential errechnet (vgl. Gl. VI, Kap 4.4).

Die **thermogravimetrischen Messungen** von Gelen wurden an einer Thermowaage STA 409 der Fa. NETZSCH durchgeführt. Es wurden dabei jeweils etwa 100 mg feingemahlene Gelpulver in einen Aluminiumoxid-Tiegel eingewogen und zusammen mit einer Referenzprobe bekannter Masse und Zusammensetzung (Al_2O_3) in einem Rohofen erhitzt. Nach einer vorgegebenen Aufheizrate wurde die Probe unter strömendem Gas (Synthetische Luft,

Durchflußrate 20 cm³/min) von Zimmertemperatur bis auf 1200°C aufgeheizt und dabei der Massenverlust (TG) und die Temperaturdifferenz zur Referenzprobe als Funktion der jeweiligen Temperatur (DTA = Differenzthermoanalyse) aufgezeichnet.

Zur Festlegung der optimalen Sintertemperatur und zur Bestimmung des Sinterschrumpfes wurden bei einigen Gelen **Dilatometermessungen** an zylinderförmigen Proben aus verpreßtem Gelpulver durchgeführt. Die Proben mit einer Länge von etwa 10 mm und einem Durchmesser von etwa 5 mm² wurden dazu in die Meßvorrichtung des LINSEIS-Dilatometers L 75 eingespannt und, analog zur Thermowaage, unter ständigem Luftstrom bis 1200°C hochgeheizt und dabei die Längenänderung der Probe als Funktion der Temperatur bestimmt.

Durch Verbinden der Thermowaage mit dem IR-Spektrometer durch eine beheizbare Transferleitung erhält man eine **TG-IR-Kopplung**. Durch diese auf 200°C beheizten Transferleitung werden während des Aufheizvorgangs aus der Probe entweichende Zersetzungsgase in eine beheizte Gaszelle im IR-Spektrometer geleitet, wo kontinuierlich IR-Spektren der Zersetzungsgase aufgenommen werden. Man erhält so über die gesamte Aufheizphase in regelmäßigen Abständen IR-Spektren der Gase, die jeweils einer bestimmten Temperatur zugeordnet werden können. Auf diese Weise liefert die TG-IR-Kopplung detaillierte Informationen über das Verhalten der Gele während der Pyrolyse der organischen Bestandteile.

Die gesinterten Keramik-Mikrostrukturen wurden durch **Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)** auf ihre Stöchiometrie überprüft. Mit Hilfe der RFA wird die Elementzusammensetzung (in Massen-%) der gesinterten PZT-Proben im Vergleich zu vorher gemessenen Standards ermittelt, wodurch die tatsächliche Probenstöchiometrie mit der gewünschten Zusammensetzung von $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ verglichen werden kann.

Das Meßprinzip dabei ist folgendes: ausgehend von einer Atomhülle, die nach dem Schalenmodell mit Elektronen in den Elektronenschalen K, L und M usw. aufgefüllt ist, werden durch das Auftreffen von Röntgenstrahlung auf die Probe innere Elektronen (K- und L-Schale) herausgeschlagen. Die entstandenen Lücken werden durch Elektronen aus höheren Schalen (L- und M-Schale) aufgefüllt. Entsprechend der Differenz $\Delta E = h \cdot c / \lambda$ dieser beiden Energieniveaus wird dabei Röntgenstrahlung einer für jedes Element charakteristischen Wellenlänge bzw. Energie frei. Die Messungen wurden an einem Gerät der Fa. SIEMENS, Modell SRS 303 AS durchgeführt.

Die Ermittlung der Kristallstruktur der gesinterten PZT-Keramik erfolgte mit Hilfe der **Röntgendiffraktometrie** oder Röntgenbeugungsanalyse (**XRD**).

Die Röntgenbeugung beruht auf der Tatsache, daß bei Erfüllung der *BRAGG* 'schen Bedingung $n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta$ auf die Probe eingestrahlte Röntgenstrahlen an den Netzebenen des jeweiligen Kristallgitters gebeugt werden.

Die Messung erfolgte in einem SIEMENS- Diffraktometer Kristalloflex D 500, wobei als Röntgenquelle eine Kupfer-Anode ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) diente. Die Betriebsspannung betrug dabei 40 kV, die Stromstärke 25 mA. Bei der Messung wird die gesinterte Keramik als dünne Pulverschicht auf einem Saphir-Träger fixiert und Beugungsreflexe der Proben in Abhängigkeit vom Beugungswinkel 2θ im Bereich von $2\theta = 20^\circ - 70^\circ$ bei einer Winkelgeschwindigkeit von $1^\circ/\text{min}$ aufgezeichnet. Die resultierenden Beugungsmuster werden mit der Hilfe eines Rechenprogramms als Diffraktogramm ausgegeben. Zur Auswertung wurde das Beugungsmuster von PZT mit der Zusammensetzung $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ aus der JCPDS-Datenbank (No. 33-0784), die in Auszügen in der Auswertesoftware enthalten ist, mit den Diffraktogrammen der gemessenen Proben verglichen. Auf diese Weise konnte die Kristallstruktur der aus den Gelen durch Entwachsen und Sintern erhaltenen Keramiken als PZT identifiziert werden.

Die **Sinterdichte** von Keramik ist allgemein eine wichtige Größe, weil sie maßgeblich für die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffteils verantwortlich ist. Zudem sind Materialeigenschaften wie die piezoelektrischen Eigenschaften sehr stark von der Dichte abhängig. Die Dichte von gesinterten Vollkörpern wurde meist geometrisch bestimmt, besonders bei PZT-Mikrostrukturen wurde die Sinterdichte jedoch indirekt durch Messung der Restporosität ermittelt. Dazu wurde ein Quecksilber-Porosimeter 400 der Fa. CARLO-ERBA benutzt.

Für Untersuchungen von Oberflächen und Gefüge der gesinterten PZT-Mikrostrukturen wurde die **Rasterelektronenmikroskopie (REM)** eingesetzt, für Voruntersuchungen ergänzt durch die **Lichtmikroskopie (LM)**.

Bei der Rasterelektronenmikroskopie werden aus einer Elektronenkanone emittierte Elektronen durch elektromagnetische Linsen zu einem feinen Strahl fokussiert, der die mit einer Goldschicht bedampfte Probe zeilenweise abrastert. Detektoren erfassen die von der Probenoberfläche abgegebenen Rückstreu- und Sekundärelektronen und übertragen die Signale auf eine Bildröhre. Auf diese Weise wird ein Bild der untersuchten Oberfläche erzeugt, das sich durch sehr hohe Auflösung und Tiefenschärfe auszeichnet.

Der Elektronenstrahl des REM kann auch dazu verwendet werden, die Verteilung der einzelnen Elemente auf der Probenoberfläche sichtbar zu machen, indem man Elektronen mit der für das zu untersuchende Element charakteristischen Energie auf die Probenoberfläche treffen läßt

(EDX = **Energiedispersive Röntgenanalyse**). Das verwendete Gerät ist ein JEOL Scanning Microscope JSM 6400, das benutzte Lichtmikroskop ein LEITZ Aristomet-Mikroskop.

Zur **Messung der Piezoeigenschaften** wie z. B. auch Zr und Ti wurden gesinterte, planparallel geschliffene PZT-Vollkörper zunächst bei einer Polungsspannung von 2 - 2,5 kV/mm 30 Minuten lang bei 100°C in Silikonöl polarisiert. Es werden dann in drei unterschiedlichen Meßverfahren jeweils verschiedene Materialkonstanten ermittelt (s. Kap. 6.4.2).

Die elektromechanischen Eigenschaften wie der Kopplungsfaktor k und die Frequenzkonstante N werden mit einem Impedanzmeßgerät HP 4194 A der Fa. HEWLETT PACKARD direkt in Resonanz ermittelt. Die Proben werden dazu zwischen die Platten eines Kondensators eingespannt, die Frequenz der Wechselspannung, die im oberen kHz- bis MHz-Bereich liegt, variiert und die Antwort des Systems mit einer Impedanzmeßbrücke registriert.

Die Kapazität und der dielektrische Verlustwinkel $\tan \delta$ werden außerhalb der Resonanzfrequenz in einem sog. LCR-Meßgerät gemessen, die Dielektrizitätskonstanten und die piezoelektrische Spannungskonstante g_{33} können daraus berechnet werden.

Die Piezoeffizienten sind ein Maß für die beim direkten und indirekten piezoelektrischen Effekt beobachtbaren Änderungen wie die Längenänderung bzw. Verformung der Probe beim Anlegen eines elektrischen Feldes. Der Piezomodul d_{33} wird in einem sog. BERLINCOURT-Meßgerät direkt bestimmt (die Indices bei d_{33} und g_{33} geben die Raumrichtungen von Aktion auf das System und der Reaktion des Systems an).

In dieser Arbeit wurden noch weitere analytische Methoden außerhalb des Prozesses der elektrophoretischen Direktabformung von PZT-Solen angewandt:

Mit der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie wurde die Molekülstruktur und die Reinheit des für die Synthese photopolymerisierbarer PZT-Sole selbst hergestellten polymerisierbaren Komplexbildners Malonsäurediallylester (s. Kap. 6.1.4 sowie Anhang) überprüft. Das verwendete Gerät ist ein 250 MHz-NMR-Meßgerät AC250 von BRUKER.

Zur Ermittlung des Absorptionsvermögens von PMMA -Mikroformen an UV- und sichtbarem Licht wurde als weitere spektroskopische Methode die **UV/VIS-Spektroskopie** angewendet (s. Kap. 6.3.3). Dazu wurde an einem PERKIN-ELMER-Gerät, Typ "Lamda 2" gemessen.

6. Das Verfahren zur elektrophoretischen Direktabformung von PZT-Mikrostrukturen aus dem Sol

Wie schon in Abb. 10 schematisch dargestellt, gliedert sich das Verfahren der Herstellung von PZT-Mikrostrukturen durch direkte elektrophoretische Abformung von Solen im Wesentlichen in drei Schritte:

- ▶ chemische Synthese und Charakterisierung der Precursorsole,
- ▶ elektrophoretische Abformung von mikrostrukturierten PZT-Gelkörpern und deren Charakterisierung; nach anschließendem Trocknen und Entfernen des Formnegativs schließlich
- ▶ das Überführen in die Keramik durch Entwachsen und Sintern, einschließlich der Charakterisierung der gesinterten Produkte.

In diesem Kapitel soll die experimentelle Durchführung der einzelnen Verfahrensschritte detailliert beschrieben und die Ergebnisse der jeweils angewandten Charakterisierungsmethode dargestellt und ausgewertet werden, damit sie später im Zusammenhang miteinander verglichen und diskutiert werden können.

6.1 Herstellung und Charakterisierung der PZT-Precursorsole

Nach eingehenden Literaturstudien (s. Kap. 4.3) und experimentellen Voruntersuchungen wurden bestimmte Anforderungen definiert, denen die PZT-Sole für die elektrophoretische Direktabformung von Mikrostrukturen genügen sollten. Entsprechend wurden für die Herstellung der PZT-Sole sinnvolle Rahmenbedingungen festgelegt und ein am Sol-Gel-Prozeß orientiertes Synthesekonzept entworfen.

6.1.1 Randbedingungen für die Solsynthese

Um die Eignung der herzustellenden PZT-Sole für die elektrophoretische Abscheidung zu gewährleisten, wurden für die Durchführung der Synthesen folgende Randbedingungen festgelegt:

- Um die angestrebte Zusammensetzung von $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ in der gesinterten Keramik zu erhalten und die stöchiometrische Kontrolle der Synthese zu erleichtern, werden sog. relative stöchiometrische Faktoren für alle eingesetzten Substanzen eingeführt, die auf den molaren Massengehalt an eingesetztem Pb normiert sind. Die Zr- und Ti-Verbindungen werden entsprechend den relativen stöchiometrischen Faktoren von 0,52 für Zr und 0,48 für Ti in die Synthese eingesetzt.
- Die Edukte der Solsynthese sollen, wie beim Sol-Gel-Prozeß allgemein üblich, stabile Alkoholate der Metalle Zr und Ti sein, die flüssig und möglichst niederviskos, also kurzkettig sein sollten. Darüber hinaus sollten sie zu vertretbaren Preisen kommerziell erhältlich sein sowie ineinander und in ihren entsprechenden Alkoholen löslich sein. Nach diesen Kriterien werden Zr-n-Propylat und Ti-n-Propylat bzw. das kurzkettigere und damit noch besser geeignete Ti-Ethylat ausgewählt.
- Von Blei existieren keine stabilen Alkoholate und keine sonstigen für den vorgesehenen Herstellungsweg geeigneten, flüssigen Pb-organischen Verbindungen. Bei Verwendung von hydrolysehemmenden Komplexbildnern für die Zr- und Ti-Alkoholate können jedoch Bleisalze wie Bleiacetat oder Bleihydroxyacetat ("basisches Acetat") eingesetzt werden. Daraus folgt für die Synthese, daß die Zr- und Ti-Alkoholate vorgelegt und zuerst maskiert werden müssen, bevor die Zugabe von Bleihydroxyacetat erfolgen kann (vgl. auch Kap. 4.3).
- Das PZT-Precursorsol soll nach seiner Synthese einphasig, flüssig und nicht zu viskos sein, es muß als festes PZT-Gel elektrophoretisch abscheidbar sein. Dazu muß es teilweise geliert sein, um bei der EPD eine Auftrennung der Sole in die Einzelkomponenten zu vermeiden.
- Das abgeschiedene Gel soll möglichst einfach von der Mikroform getrennt werden können und deshalb formstabil sein, und nach einer thermischen Behandlung eine keramische PZT-Mikrostruktur möglichst ohne Risse und mit glatten Oberflächen ergeben. Im Verlauf der vorliegenden Arbeit ergab sich jedoch, daß besonders die erforderliche Gelstabilität mit den bis dahin hergestellten PZT-Solen nicht zu realisieren war. Deshalb wurde fortan versucht, organische Substanzen in die Solsynthese zu integrieren, die einerseits eine bestimmte Funktion in der Synthesekonzeption erfüllen, andererseits polymerisierbar sind und so eine Härtung des Gelkörpers ermöglichen. Dazu wurden doppelbindungshaltige Komplexbildner für Zr und Ti verwendet (s. Kap.

4.3.3 und Kap. 6.1.2). Diese neuartigen PZT-Sole sollten aushärtbar sein, und zwar mit Hilfe geeigneter Initiatoren bevorzugt durch UV-Licht, und durch entsprechende mechanische und chemische Stabilität eine leichte Trennung vom Formwerkzeug ermöglichen.

- Alle organischen Additive, auch Komplexbildner, organische Monomere und Photoinitiatoren müssen in die Solsynthese inkorporierbar, d. h. im Sol löslich sein, und während der EPD homogen mit den Solpartikeln abgeschieden werden.

6.1.2 Synthesekonzept für die Herstellung der PZT-Precursorsole

Aus den genannten Rahmenbedingungen ergibt sich eine Herstellungsrouten, die in Abb. 11 für herkömmliche PZT-Sole als auch für die photopolymerisierbaren Sole (PPS) dargestellt ist:

Bei beiden Typen von PZT-Solen werden Zirkon-n-Propylat und Titan-n-Propylat bzw. Ti-Ethylat vorgelegt und zunächst mit Acetylaceton bzw. einem polymerisierbaren Chelatbildner komplexiert (s. Kap. 4.3.4 und 6.1.4). Anschließend wird das basische Bleiacetat zugegeben. Es wird dann durch Zugabe von Ethylenglykol und Wasser unterstöchiometrisch geliert, um den Aufbau einer anorganischen Vernetzung zu ermöglichen. Bei der Synthese der PPS kommen nun noch Comonomere hinzu, um durch eine Copolymerisation mit den Chelatbildnern eine bessere organische Vernetzung nach der UV-Bestrahlung zu erreichen. Es folgt der Zusatz von organischen Additiven und bei den PPS von Photoinitiatoren, die unter UV-Licht in Radikale zerfallen und eine Polymerisation einleiten. Anzumerken ist noch, daß die PPS-Synthese bei 40-50°C durchgeführt wird, um das Risiko einer thermisch initiierten radikalischen Polymerisation gering zu halten, während bei den "klassischen" PZT-Solen bei 90-95°C gearbeitet werden muß.

Synthese von PZT-Precursorsolen

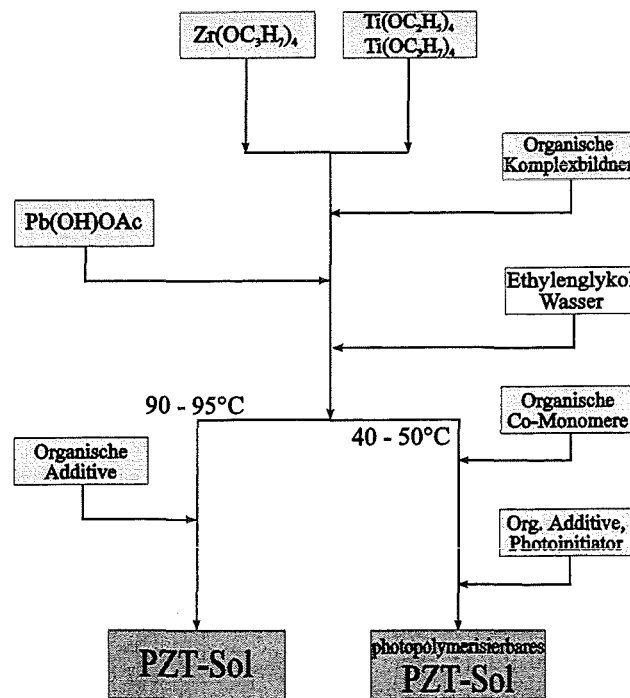


Abb. 11: Schematische Darstellung der Synthesewege für unterschiedliche Typen von PZT-Solen.

6.1.3 Synthese von "klassischen" PZT-Solen

Es soll hier beispielhaft die Synthese eines "klassischen" PZT-Soles beschrieben werden. Die Ausbeute an Precursorsol ist auf einen Gehalt von 100 g an metallischem Blei ausgelegt, alle übrigen Komponenten beziehen sich darauf und die eingesetzten Mengen bzw. Volumina sind entsprechend den relativen stöchiometrischen Faktoren berechnet. Ein Faktor von 3 bei Wasser entspricht dabei einem Hydrolysequotienten h von 0,75 (vgl. Kap. 4.3.1).

In Tabelle 1 ist der vor der Synthese aufgestellte Synthesepan zu sehen, der die zugegebenen Mengen für alle verwendeten Chemikalien angibt, der nachfolgende Textabschnitt erläutert die genaue Durchführung der Synthese:

Tabelle 1: Bezeichnung und Zugabemenge der bei der PZT-Solsynthese eingesetzten Substanzen.

Substanz	eingesetzte Menge [g bzw. ml]	molare Menge Eduktsubstanz	molare Menge an Metall	Rel. stöchio- metrischer Faktor
Pb(OH)(OAc) (= 72% Pb)	141 g (= 100 g Pb + 1,6%ÜS)	0,49011	0,353	1
Zr(n-Prop)₄ (= 27,86% Zr)	111 ml (70%ige Lsg.)	0,35844	0,09986	0,52
Ti(OEt)₄ (= 21,01% Ti)	50,5 ml (Lsg. mit 20% Ti)	0,23163	0,04866	0,48
AcAc	24,6 ml	0,2507	/	1
Ethylenglykol	335,6 ml	6,018	/	6
H₂O	54 ml	3	/	3
CHO-NH₂	18 ml	0,3538	/	~ 1
Tetraethylglykol	2 ml	/	/	/
PEG 300	8 ml	/	/	/
PEG 10.000	0,2 g	/	/	/

Anmerkung: Die relativen stöchiometrischen Faktoren bei organischen Zusätzen sind bezogen auf $\Sigma[(\text{mol Pb})+(\text{mol Zr})+(\text{mol Ti})]$

In einem doppelwandigen, thermostatisierbaren 1-Liter-Glasreaktor mit einem Deckel mit drei Schliffeingängen (Flügelrührer, Verbindung zur Stockapparatur, Abgang mit Hahn, s. Abb. 12) werden 111 ml $\text{Zr}(\text{n-OC}_3\text{H}_7)_4$ auf 90°C erwärmt, dann 50,5 ml Titanethoxid und 24,6 ml Acetylaceton zugegeben. Dann werden unter Rühren 141 g basisches Bleiacetat zugegeben, bis eine klare, braune, leicht opaleszierende viskose Lösung entstanden ist. Darauf werden 335,6 ml Ethylenglykol zugegeben, worauf die Lösung sofort geliert. Durch verstärktes Rühren wird das Reaktionsgemisch wieder verflüssigt, dann die 54 ml Hydrolysewasser zugegeben und über Nacht kräftig weitergerührt. Darauf werden 18 ml Formamid (Trocknungshilfsmittel), 8 ml Polyethylenglykol des Molekulargewichts 300 als Plastifizierer, 0,2 g Polyethylenglykol (MG=10.000) als Binder sowie 2 ml Tetraethylglykol zugegeben. Schließlich wird das Lösungsmittel unter Vakuum abdestilliert und abgekühlt. Das Sol ist dunkelbraun und viskos.

Der kritische Schritt bei der Synthese ist die Hydrolyse. Deshalb muß zumindest bis zur erfolgten Komplexierung der vorgelegten Zr- und Ti-Alkoholate durch Acetylaceton unter Inertgasatmosphäre gearbeitet werden, um eine verfrühte oder zu schnelle Hydrolyse der Zr- und Ti-Alkoholate durch Luftsauerstoff auszuschließen. Die Synthese wird daher in dem beschriebenen Glasreaktor unter Stickstoff mit Atmosphärendruck durchgeführt. Der eigentliche Hydrolyseschritt muß sehr vorsichtig vorgenommen werden. Das Wasser muß langsam und portionsweise zum Reaktionsgemisch gegeben werden; es muß jetzt nicht mehr unter N_2 gearbeitet werden. Das Ethylenglykol, das primär als Lösungsmittel fungiert, sowie die durch die Hydrolyse freigesetzten Alkohole werden schließlich abdestilliert, damit das Sol konzentriert vorliegt, aber gleichzeitig nicht zu viskos ist.



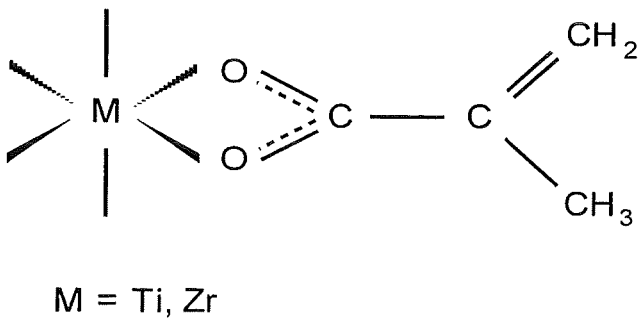
Abb. 12: Verwendeter Glasreaktor zur Herstellung der PZT-Precursorsole

6.1.4 Synthese von photopolymerisierbaren PZT-Solen

Der Ablauf der Synthesen von photopolymerisierbaren PZT-Solen ist, wie auch in Abb. 11 zu sehen ist, prinzipiell der gleiche wie bei der Herstellung der "klassischen" Sole. Die Unterschiede der beiden Herstellungswege liegen in der Verwendung verschiedener polymerisierbarer Chelatbildner (s. Abb. 14) anstatt des Acetylacetons und der Notwendigkeit des Zusatzes von UV-sensitiven Radikalstartern für die Polymerisation bei der Synthese der PPS, sog. Photoinitiatoren. Darüber hinaus ist bei manchen polymerisierbaren Komplexbildnern der Zusatz einer weiteren Monomersubstanz nötig, um durch eine Copolymerisation eine zufriedenstellende Härtung zu erreichen.

Bei der Auswahl der polymerisierbaren Komplexbildner wurde darauf geachtet, daß diese mit Zr und Ti analog den acac-Komplexen (s. Kap. 4.3.4) Chelatkomplexe bilden können, die sich

grundsätzlich durch außerordentlich große Stabilität auszeichnen. Es wurden daher Moleküle mit einer oder mehreren Doppelbindungen ausgewählt, die wie Acetylaceton β -Diketone sind oder vergleichbare funktionelle Gruppen besitzen, welche zweizählige, sechsgliedrige Chelatkomplexe zu bilden vermögen.



Die Bedeutung der Bildung dieser stabilen sechsgliedrigen Chelate für die Solsynthese wurde in Vorversuchen deutlich, in denen UV-induzierte Aushärtungen mit Methacrylsäure (MAA) und Methylmethacrylat (MMA) untersucht wurden und diese Substanzen daraufhin statt Acetylaceton in

Abb. 13: Chelatkomplex von Ti und Zr mit Methacrylsäure. PZT-Solsynthesen eingesetzt wurden. Die Ergebnisse der Polymerisation in Substanz waren zwar hervorragend, die Komplexierung der Zr- und Ti-Alkoholate in der Synthese ergab jedoch keine ausreichend stabilen Chelate. Die Erklärung dafür ist, daß die von MAA oder MMA mit Ti und Zr gebildeten Komplexe viergliedrige Chelatkomplexe sind (s. Abb. 13), die aufgrund des kleinen O-C-O-Öffnungswinkels nicht sehr stabil und deshalb stark hydrolyseempfindlich sind. Die beiden Verbindungen fanden deshalb als Komplexbildner keine Verwendung in den Solsynthesen.

In Abb. 14 sind die nach ausführlichen Voruntersuchungen für die Verwendung in der Synthese ausgewählten Substanzen aufgeführt, die sowohl mit Zirkon und Titan stabile Chelatkomplexe bilden als auch nach Zusatz geeigneter Photoinitiatoren durch Bestrahlung mit UV-Licht zu harten Polymermassen aushärten (Malonsäurediallylester wurde selbst synthetisiert, das PLEX 6661-0 ist ein von der Fa. RÖHM kommerziell erhältliches Industrieprodukt).

Bei PZT-Solen mit einigen der genannten Verbindungen stellte sich heraus, daß die zur Komplexierung der von Zr und Ti notwendigen Mengen nicht ausreichten, um eine merkliche Aushärtung der abgeschiedenen Gele zu realisieren. Dies ließ sich durch eine erhöhte Zugabe an Komplexbildnern zwar wesentlich verbessern, gleichzeitig trat dann aber bei der EPD eine Trennung des PZT in die Einzelkomponenten auf. Um ohne eine Erhöhung der Komplexbildnermenge dennoch bessere Härtungseigenschaften in den Gelen zu erzielen, wurden flüssige organische Monomere (s. auch Abb.11) in die Synthese eingebracht, die mit den jeweiligen Chelatbildnern gute Copolymerisierungseigenschaften haben und sich problemlos in die Solsynthesen integrieren ließen, allerdings auch nicht in beliebig hohen Konzentrationen. Als geeignetste Verbindungen erwiesen sich dabei *Methylmethacrylat* (MMA) und *Styrol*.

Polymerisierbare Chelatbildner

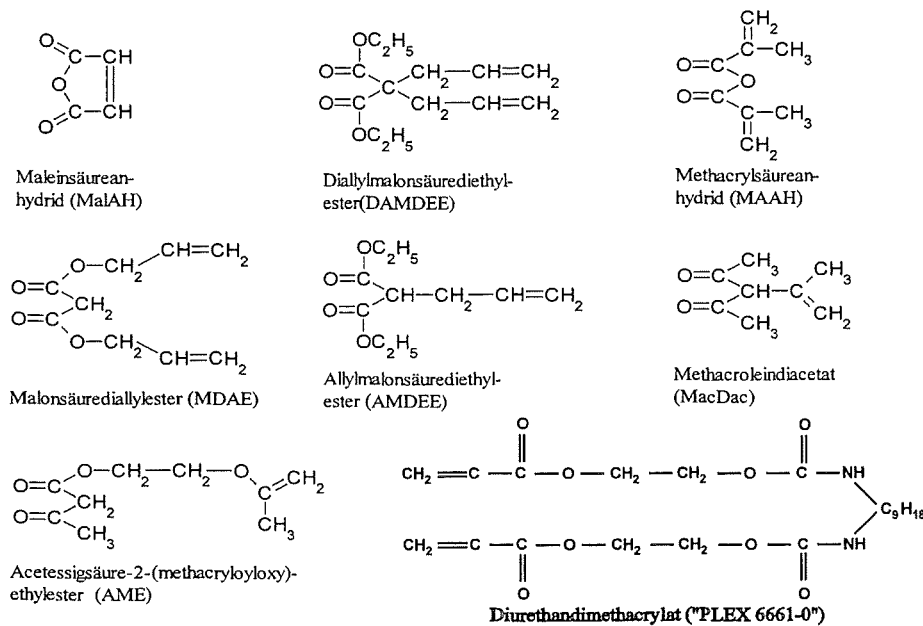


Abb. 14: Verwendete polymerisierbare Komplexbildner für die Herstellung von photopolymerisierbaren PZT-Solen.

Als Photoinitiatoren bewährten sich kommerzielle Produkte der Fa. CIBA-GEIGY. Diese sind Gemische aus verschiedenen α -Hydroxyketonen und Bisacylphosphinoxid. Sie absorbieren Blau- und UV-Licht im Wellenlängenbereich zwischen etwa 400 nm und 250 nm und zerfallen dadurch in Radikale, die dann die Polymerisation starten. Die Aushärtung des jeweiligen Gels nach der EPD erfolgte unter einer HERAEUS Fluotest Forte 406 AC-Lampe mit einem 6 W starken Strahler, der monochromatisches UV-Licht der Wellenlänge 254 nm emittiert. Der Probenabstand zum Strahler betrug jeweils etwa 3 cm, die Bestrahlungszeit 15 - 20 Minuten.

Tabelle 2 zeigt den Synthesepfad für ein photopolymerisierbares PZT-Sol mit der empirisch ermittelten Kombination von Chelatbildner und Comonomer, die unter den untersuchten Systemen die besten Eigenschaften in Bezug auf die elektrophoretische Abscheidbarkeit und die Aushärtbarkeit unter UV-Licht aufwies:

Acetessigsäure-2-(methacryloyloxy)ethylester (AME) als polymerisierbarer Komplexbildner

und

Methylmethacrylat (MMA) als Comonomer.

Tab. 2: Syntheseplan der Herstellung eines photopolymerisierbaren PZT-Sols mit AME als polymerisierbarem Komplexbildner und MMA als Co-Monomer

Substanz	eingesetzte Menge [g bzw. ml]	molare Menge Eduktsubstanz	molare Menge an Metall	Rel. stöchiometrischer Faktor
Pb(OH)(OAc) (= 72% Pb)	71 g (= 50 g Pb + ca. 2%ÜS)	0,24505	0,1765	1
Zr(n-Prop)₄ (= 27,86% Zr)	55,5 ml (70%ige Lsg.)	0,17922	0,04993	0,52
Ti(OEt)₄ (= 21,01% Ti)	25,3 ml (Lsg. mit 20% Ti)	0,115815	0,02433	0,48
AME	51,8 ml	0,25076	-	1
Ethylenglykol	111,6 ml	2,006	-	4
H₂O	36 ml	1,5	-	4
MMA	25,6 ml	0,50152	-	1
Formamid	5 ml			
Tetraethylglykol	2 ml	-	-	-
PEG 300	5 ml	-	-	-
PEG 10.000	0,5 g	-	-	-
CGI 1700® (=Photoinitiator)	~ 15 ml			

Der Syntheseverlauf ist hier auf eine Menge von 50 g an metallischem Blei berechnet und in seinem Ablauf dem unter 6.1.3 beschriebenen sehr ähnlich:

Zr-n-Propylat und Titanethylat werden in dem erwähnten Glasreaktor bei 40°C-50°C unter Stickstoff vorgelegt, dann mit AME komplexiert und anschließend wird das basische Bleiacetat zugegeben. Die niedrigere Reaktionstemperatur soll einerseits eine vorzeitige Hydrolyse verhindern helfen, denn die Chelatkomplexe des AME sind weniger stabil als die von Acetylaceton, zudem soll sie eine unbeabsichtigte Polymerisation von AME in Lösung möglichst ausschließen. Das Pb(OH)(OAc) wird sehr langsam in kleinen Portionen zum Reaktionsgemisch zugegeben. Auch die Zugabe von Ethylenglykol und Wasser muß langsam und vorsichtig erfolgen, damit die Gelierung nicht zu schnell einsetzt. Die Zugabe der organischen Additive erfolgt wie unter 5.3.3 beschrieben. Auf ein Abdestillieren des Lösungsmittels wurde in allen Synthesen verzichtet, da bei der nötigen Temperaturerhöhung die Gefahr einer unkontrollierten Polymerisation der organischen Monomere bestanden hätte. Man läßt das fertige Precursorsol abkühlen und gibt dabei noch den Photoinitiator zu.

Die photopolymerisierbaren PZT-Sole sind gelblich bis farblos und durchscheinend, relativ dünnflüssig und bei Aufbewahrung in braunen Glasflaschen unter Kühlung bei etwa 5°C meist über Monate ohne merkliche Veränderung haltbar.

6.1.5 Charakterisierung der PZT-Sole

Sämtliche PZT-Sole wurden jeweils durch Dichte- und Viskositätsmessungen, durch Messung des Zeta-Potentials und durch infrarotspektroskopische Untersuchungen charakterisiert (s. auch Abb. 10). Es soll hier jeweils ein Sol aus der Gruppe der "klassischen" PZT-Sole und ein photopolymerisierbares Sol stellvertretend für alle charakterisiert werden und diese dann miteinander verglichen werden. Zusammenfassende Darstellungen von Charakterisierungsergebnissen der in dieser Arbeit erwähnten Sole finden sich im Anhang.

Dichtemessungen:

Die ermittelten Dichten der PZT-Sole liegen bei $1,5 \text{ g/cm}^3 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$. Die photopolymerisierbaren Sole weisen aufgrund ihres etwas höheren Gehalts an organischen Inhaltsstoffen und Lösungsmitteln etwas geringere Dichten auf, zudem ist die Streuung der Meßwerte größer. Bei ihnen betragen die gemessenen Dichten $1,41 \text{ g/cm}^3 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$.

Viskositätsmessungen:

Die PZT-Sole unterschieden sich nur geringfügig in ihren äußeren Eigenschaften. Außer einer von tiefbraun bis zu gelb reichenden Färbung ist der augenscheinlichste Unterschied beim Vergleich verschiedener Sole das Fließverhalten. Meßbarer Parameter für das Fließverhalten von Flüssigkeiten ist die Viskosität. Sie beschreibt das physikalische Verhalten einer Flüssigkeit unter Einwirkung einer Scherkraft, d. h. die Fließgeschwindigkeit in Abhängigkeit von einer aufgetragenen Schubspannung. Die Viskosität ist u.a. stark von der Temperatur abhängig, weshalb Viskositätsmessungen stets bei einer bestimmten, konstanten Temperatur vorgenommen werden müssen.

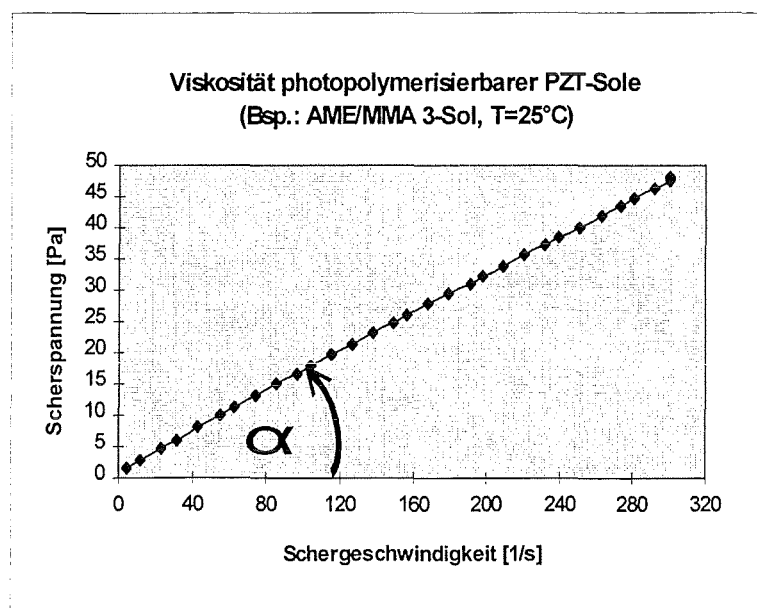


Abb. 15: Gemessene Fließkurve eines PZT-Sols.

Die Viskositätsmessungen der PZT-Sole wurden jeweils in einer auf 25°C thermostatisierten Meßzelle durchgeführt. Gemessen wurde jeweils die Schergeschwindigkeit des Sols als Funktion der Scherspannung (s. Abb. 15). Dabei ergab sich übereinstimmend, daß sich fast alle Sole in erster Näherung wie *NEWTON*'sche Flüssigkeiten verhalten, d. h., daß eine lineare Abhängigkeit der Scherspannung von der Schergeschwindigkeit vorliegt. Die Viskosität ist umso höher, je größer die Steigung ist, sie ist definiert als $\eta = \tan \alpha$. Bei dem in Abb. 15 gezeigten Beispiel des AME/MMA 3-Sols wurde eine Viskosität von $\eta=148,3$ mPa s errechnet. Bei manchen Solen ist ein leicht strukturviskoses Verhalten feststellbar. Dabei nimmt die Viskosität bei hohen Schergeschwindigkeiten ab, die Kurven wie in Abb. 15 werden bei Werten über ca. 200/s etwas flacher.

Zwischen den "klassischen" und photopolymerisierbaren PZT-Solen wurden deutlich unterschiedliche Werte für die Viskositäten festgestellt. Während die PPS im Bereich von $\eta=100-200$ mPa s liegen, ergaben sich für die nicht-polymerisierbaren Sole Viskositäten von $\eta=450-600$ mPa s. Diese differierenden Ergebnisse lassen sich durch die unterschiedlichen Lösungsmittelgehalte der beiden Typen von PZT-Solen erklären und bestätigen den äußeren Eindruck.

Zetapotentialmessungen:

Bei Vorversuchen der EPD fand eine Abscheidung von PZT immer an der als Anode geschalteten Elektrode in der Elektrophoresezelle statt. Dies bedeutet, daß die PZT-Solpartikel eine positive Oberflächenladung tragen und infolge dessen unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes zur Entladung in Richtung des Minuspols, also der Anode wandern.

Durch Messung des Zeta-Potentials der PZT-Sole sind Aussagen über Größe und Vorzeichen der Oberflächenladung sowie daraus über Richtung und Geschwindigkeit der im elektrischen Feld resultierenden Wanderungsbewegung der Partikel möglich. Die Zetapotentialmessung (s. Kap. 5.1) wird in der vorliegenden Arbeit dazu genutzt, um die Eignung eines PZT-Sols für die elektrophoretische Abscheidung festzustellen.

PZT 66 - Sol in i-Propanol

Run	KCps	Mob.	Zeta	Width
1	4143.5	0.255	39.4	18.0
2	4004.2	0.264	40.9	18.5
3	3859.6	0.263	40.7	18.5
4	4252.1	0.249	38.6	17.8
5	3799.8	0.255	39.4	18.3
6	3509.3	0.247	38.3	17.7
7	3894.5	0.249	38.5	18.7
8	3861.2	0.259	41.5	18.7
9	3814.0	0.251	38.9	18.2
10	3904.1	0.245	37.9	17.7
Average	3904.3	0.255	39.4	18.2
+/-	202.0	0.008	1.2	0.4

DAMDEE 1 - Sol in n-Propanol

Run	KCps	Mob.	Zeta	Width
1	3188.4	0.200	31.6	60.8
2	3139.1	0.194	30.7	59.9
3	3158.7	0.197	31.1	60.2
4	3122.3	0.190	30.0	59.4
5	3162.9	0.201	31.8	60.2
6	3216.2	0.199	31.5	59.4
7	3199.4	0.204	32.3	59.2
8	3159.3	0.198	31.4	59.5
9	3169.1	0.205	32.4	60.6
10	3154.7	0.200	31.7	59.2
Average	3167.0	0.199	31.5	59.8
+/-	27.9	0.005	0.7	0.6

Abb. 16: Meßprotokolle von Zetapotential-Messungen zweier PZT-Sole.

Abb. 16 zeigt exemplarisch die vom Zetapotential-Meßgerät ausgedruckten Meßprotokolle eines "klassischen" (links) und eines photopolymerisierbaren PZT-Sols (rechts). Die eigentlich interessanten Größen darin sind die elektrophoretische Mobilität [$\mu\text{m/s}$] und das Zeta-Potential [mV], deren Werte aus jeweils 10 Einzelmessungen gemittelt wird.

Die Zetapotentiale für die Sole lagen bei recht niedrigen Werten von 0-50 mV (vgl. keramische Schlicker: mehrere Hundert mV), was durch die Verwendung von Propanol, eines Dispersionsmittels mit geringer Dielektrizitätskonstanten, zu erklären ist. Auch die gemessenen Werte von etwa $0,2 \mu\text{m/s}$ für die elektrophoretische Mobilität sind klein, liegen aber in der gleichen Größenordnung wie freie Ionen bei der Elektrolyse [42]. Gemeinsam war jedoch allen für die EPD gebrauchten PZT-Solen, daß die Zeta-Potentiale ein positives Vorzeichen aufweisen.

Bei Solen mit negativem Zeta-Potential wurde bei der EPD jeweils eine Abscheidung von elementarem Blei beobachtet, es fand also eine Auftrennung der PZT-Partikel in die Einzelkomponenten statt.

IR-spektroskopische Daten:

Die IR-Spektren der photopolymerisierbaren (Beispiel hier: Sol mit AME als Komplexbildner und MAAH als Co-Monomer) und der nicht-polymerisierbaren Sole (s. Abb. 17) zeigen viele Gemeinsamkeiten, vor allem OH-Schwingungsbanden, die vom Ethylenglykol, den freigesetzten Alkoholen und dem Wasser herrühren:

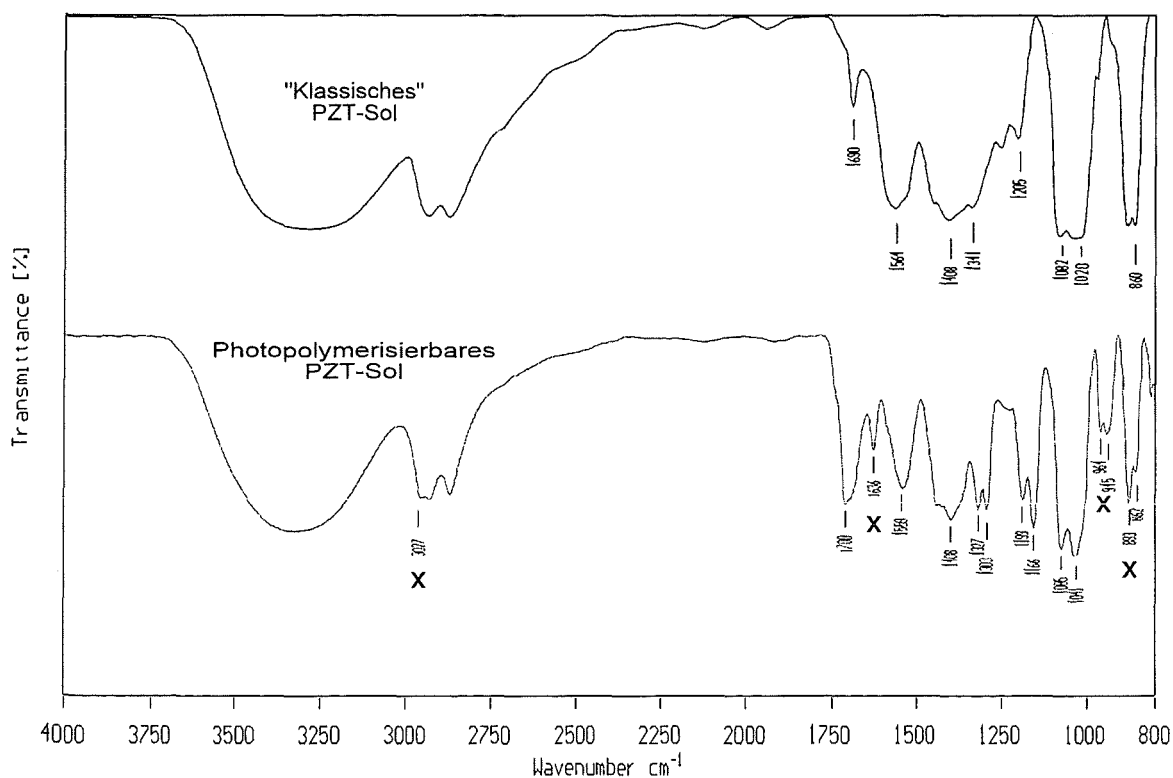


Abb. 17: Vergleich der IR-Spektren eines "klassischen" und eines photopolymerisierbaren PZT-Sols.

Der OH-„Bauch“ im Bereich von $3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ ist bei allen Spektren zu erkennen (O-H-Valenzschwingung, ν_{OH}), ebenso wie der Doppelpeak zwischen etwa 2800 und 3000 cm^{-1} , der typisch für C-H-Valenzschwingungen ist; die Peaks bei etwa 1080 cm^{-1} bzw. 1040 cm^{-1} repräsentieren die C-O-Valenzschwingungen und OH-Deformationsschwingungen von Alkoholen. Auch die Doppelbanden bei $860\text{-}880\text{ cm}^{-1}$ stammen bevorzugt vom Ethylenglykol, es sind sog. „rocking“-Bewegungen, also Deformationsschwingungen von CH_2 -Gruppen gegeneinander [43]. Die Dublettbande bei $1300\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ (beim „klassischen“ Sol teilweise verdeckt) signalisieren die OH-Deformationsschwingungen δ_{OH} , läßt sich also ebenfalls wieder hauptsächlich auf das $\text{Et}(\text{OH})_2$ und die Alkohole zurückführen.

Auch die Signale bei 1560 cm^{-1} (stark) und 1410 cm^{-1} (schwach), die durch mit zweizähligen Diketo-Komplexbildner koordinierte Metallatome zustande kommen, und die trotz teilweiser Gelierung noch deutlich ausgeprägt sind, sind beiden Arten von Solen gemeinsam. Die deutlichen Banden bei $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ stehen für die Valenzschwingungen der C=O-Doppelbindungen der Komplex-bildnermoleküle, die Signale bei $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ stammen von der für ein Diketon typische C-O-Valenzschwingung.

Das Bandendublett bei 1166 cm^{-1} und 1199 cm^{-1} steht für C-O-Valenzschwingungen, die sich Estergruppierungen zuordnen lassen. Dies läßt sich durch das Vorhandensein des polymerisierbaren Komplexbildners, Acetessigsäure-2-(methacryloyloxy)-ethylester, erklären.

Entscheidende Unterschiede zwischen den beiden Precursoren sind die auf den ersten Blick nicht sehr deutlichen Banden, die durch Schwingungen von C=C- Doppelbindungen entstehen und im unteren Spektrum in Abb. 17 mit einem „x“ gekennzeichnet sind: die Bande bei 1636 cm^{-1} , die von der Valenzschwingung einer C=C-Doppelbindung stammt, die Schulter bei 3027 cm^{-1} des linken Doppelpeaks der C-H Valenzschwingungen, die von der C-H-Valenzschwingung von doppeltgebundenen C-Atomen herrührt sowie der linke Ast des Doppelpeaks bei ungefähr 860 cm^{-1} und 880 cm^{-1} . Dieser Peak bei 883 cm^{-1} ist signifikant für die Deformationsschwingung der C=C-Doppelbindung. Die beiden schwachen Banden bei $\sim 950\text{ cm}^{-1}$ stehen für die Valenzschwingungen von olefinischen C-H-Bindungen im Fingerprint-Bereich [43].

Diese durch die polymerisierbaren C=C-Doppelbindungen verursachten Signale treten nur bei den photopolymerisierbaren PZT-Precursorsolen im flüssigen Zustand auf. Die IR-Spektren der dazugehörigen festen, ausgehärteten Gele weisen diese Banden nicht mehr auf, da die organische Polymerisierung durch die UV-Bestrahlung erfolgt ist und die Doppelbindungen infolge dessen nicht mehr existent sind.

6.2 Die elektrophoretische Abformung von PZT-Gelen

Für die praktische Durchführung der elektrophoretischen Abformung benötigt man eine Ausrüstung, die prinzipiell aus drei Geräten besteht:

- ▶ ein Gleichstrom-Netzgerät für die Stromversorgung, das hohe Spannungen liefert und bei dem man Strom-, Spannungs- und Leistungswerte genau einstellen kann
- ▶ einen exakt regelbaren Thermostaten
- ▶ eine Elektrophoresezelle mit fest installierbaren Elektroden

6.2.1 Randbedingungen für die EPD

Für eine elektrophoretische Abformung speziell von PZT-Solen sind folgende Zusammenhänge zu beachten und daraus die Randbedingungen für die geplanten Arbeiten festzulegen [45,30,31]:

- Nur ein Bruchteil der elektrischen Energie wird tatsächlich für die Elektrophorese verbraucht, da gleichzeitig mit der Elektrophorese immer auch eine elektrolytische Zersetzung des Lösungsmittels stattfindet und zudem ein wesentlicher Teil in Wärme umgewandelt wird.
- Um reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen, muß daher bei einer konstant gehaltenen Temperatur gearbeitet werden. Durch Veränderung der Temperatur würde sich die Viskosität der Sole und damit das gesamte Abscheideverhalten ändern (s. Kap. 4.4).
- Die Geschwindigkeit der Elektrophorese und die Ausbeute an abgeschiedenem Material hängt maßgeblich von der Stärke des angelegten elektrischen Feldes ab. Diese ist umso größer, je höher die angelegte Spannung und je geringer der Abstand der Elektroden ist. Eine hohe Spannung begünstigt aber gleichzeitig elektrolytische Zersetzungsreaktionen und die Wärmeentwicklung. Die Optimierung des Prozesses der EPD von Solen bedeutet daher das Finden eines Optimums hinsichtlich der Einflüsse von angelegter Spannung, Elektrodenabstand und Abscheidedauer.
- Elektrophoretische Abscheidung kann prinzipiell bei konstanter Spannung oder konstantem Strom betrieben werden, wobei die nicht konstante Größe als Funktion der Zeit abnimmt. Die Geschwindigkeit der EPD nimmt mit wachsender Schichtdicke des abgeschiedenen Materials exponentiell ab, die Abscheidung stagniert bei einer kritischen Dicke der abgeschiedenen Gelschicht. Arbeitet man unter konstantem Stromfluß, wird die Spannung zur Aufrechterhaltung der Stromstärke kontinuierlich nachgeregelt und dieser Effekt kompensiert. Es ist daher sinnvoll, die EPD unter $I=\text{const.}$ zu betreiben.

6.2.2 Durchführung der elektrophoretischen Abformung von PZT-Solen

In der vorliegenden Arbeit wurden unter Berücksichtigung der genannten Zusammenhänge für die elektrophoretische Direktabscheidung von PZT-Mikrostrukturen aus einem Sol folgende Versuchsbedingungen gewählt:

Der apparative Aufbau besteht aus einem Hochspannungsnetzgerät, das Gleichspannung bis zu 5 kV liefert, und der Elektrophoresezelle mit Elektroden, die in einem mit Wasser gefüllten Thermostatbehälter aus Edelstahl steht. Die Verbindungskabel vom Netzgerät zu den Elektroden sind über einen beweglichen Arm geleitet, über den man durch Betätigen eines Schalters die Elektroden in das Sol senken und wieder herausziehen kann (s. Abb. 18).

Für die elektrophoretische Abscheidung wird das flüssige PZT-Precursorsol in die Elektrophoresezelle eingebracht, die auf 20°C thermostatisiert ist und in der die Elektroden in einem Abstand von 2-5 cm voneinander fixiert sind. Als Anode, also als die Elektrode, an der die Abscheidung von PZT-Gel zu erwarten ist, ist ein PMMA-Blättchen geschaltet, dessen mikrostrukturierte Oberfläche mit Gold besputtert ist. Als Gegenelektrode dient ein 1 mm dickes Platinblech. Die EPD wird durch Anlegen eines elektrischen Feldes mit typischen Feldstärken von etwa 100 V/cm bis 400 V/cm und Stromdichten von etwa 2 mA/cm² bis 10 mA/cm² durchgeführt. Dabei werden die Solteilchen in eine Wanderungsbewegung in Richtung der Anode gebracht. Dort scheiden sie sich unter Verdichtung und Verfestigung ab und bilden so einen durch die Form der mikrostrukturierten Elektrode vorgegebenen Gelkörper.

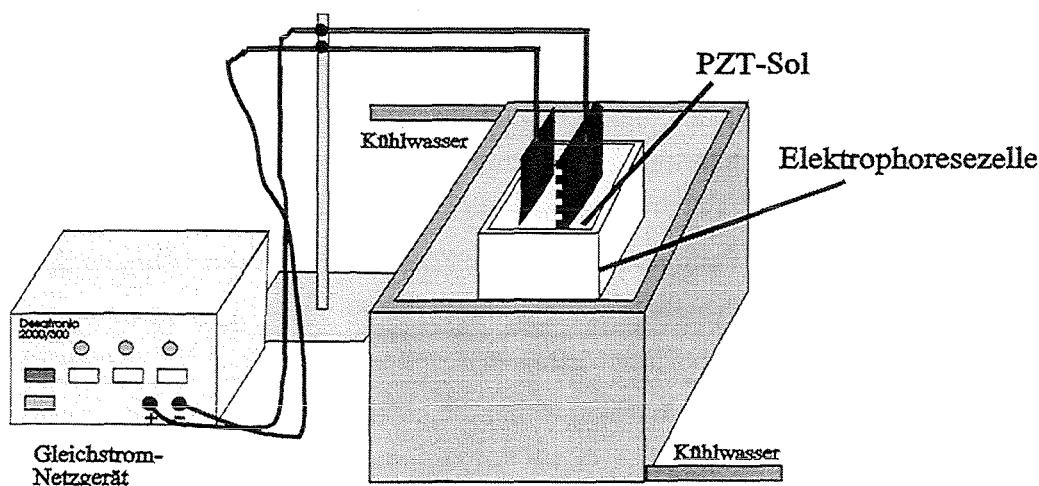


Abb. 18: Apparativer Aufbau zur Durchführung der elektrophoretischen Abformung von PZT-Sol.

Die übliche Dauer bis zur Beendigung der Abscheidung von PZT-Gel beträgt etwa 10 -20 Minuten, die am Netzgerät eingestellte, konstant gehaltene Stromstärke etwa 25-30 mA. Die

sich dabei einstellenden Spannungen liegen im Bereich von 50-60 V zu Beginn der EPD und etwa 200 V am Ende der Abscheidung.

Ein Problem bei der elektrophoretischen Abformung von mikrostrukturierten PZT-Gelkörpern stellt die ca. 30 nm dünne Sputterschicht aus Gold auf der Oberfläche der PMMA-Mikroformen dar. Diese leitfähige Schicht kann bei Anlegen einer für die EPD notwendigen Spannung leicht durch Überhitzung zerstört werden, weil an besonders dünnen Stellen wie an Ecken und Kanten der dreidimensionalen Strukturierung die elektrischen Widerstände extrem hoch sein können.

In Abb. 19 ist der zeitliche Verlauf der EPD zweier verschiedener PZT-Sole bei jeweils konstanter Stromstärke dargestellt (Sol 1: nicht-polymerisierbar, Sol 2: photopolymerisierbar). Aus dem Diagramm wird ersichtlich, daß die Masse der abgeschiedenen Gelschicht in allen Meßkurven nach etwa 20 Minuten kaum mehr zunimmt, die Abscheidungs-

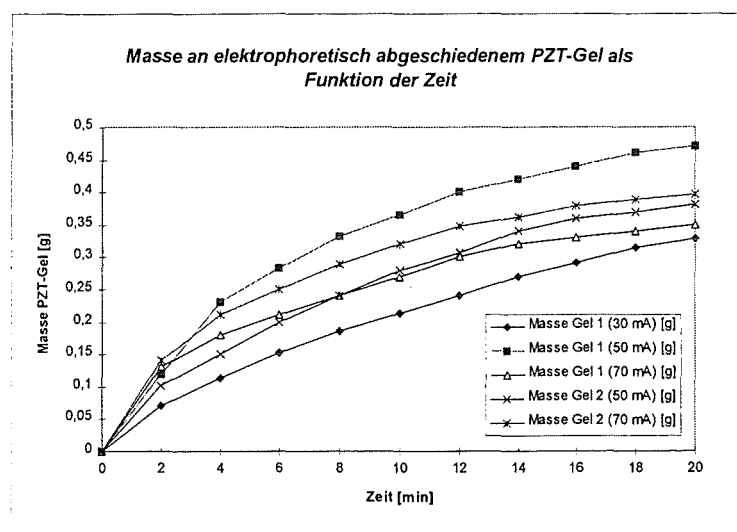


Abb. 19: Elektrophoretische Ausbeute an PZT-Gelen in Abhängigkeit von der Abscheidungsdauer (Stromstärke = const.).

geschwindigkeit geht auf Null zurück. Die Gelschicht hat eine kritische Dicke erreicht, durch die die elektrische Anziehung der Elektrode auf die Solteilchen nicht mehr wirksam ist. Eine weitere Erhöhung der angelegten Spannung hätte nur eine Zunahme der elektrolytischen Lösungsmittelzerersetzung zur Folge. Es fällt dabei auf, daß die Abnahme der Abscheidungsrate offenbar nur wenig von der Zusammensetzung des Sols abhängt.

Die elektrophoretisch abgeformten Gelkörper photopolymerisierbarer PZT-Sole werden unmittelbar nach der EPD mit der in Kap. 5.3.4 beschriebenen UV-Lampe etwa 15 - 20 Minuten bestrahlt. Durch die dadurch ausgelösten Polymerisierungsreaktionen der organischen Monomere wird im Gel ein organisches Netzwerk aufgebaut, das zusätzlich zu der durch Gelierung schon teilweise bestehenden anorganischen Vernetzung (s. Kap. 4.3.1 und 4.3.2) den mikrostrukturierten Gelkörper stabilisiert.

Die photochemisch ausgehärteten Gelkörper mit einer mit Kerzenwachs oder Kautschuk vergleichbaren Festigkeit werden anschließend getrocknet. Während des Trocknungsvorganges

werden im Gel eingeschlossene Lösungsmittelmoleküle ausgetrieben, infolge dessen nimmt die Porosität zu und es findet eine geringfügige Volumenschrumpfung des Gelkörpers statt [26]. Um dabei das Auftreten von Trocknungsrissen im Gefüge zu vermeiden oder mindestens zu minimieren, wird die Trocknung langsam über einige Tage in einem Klimaschrank vorgenommen. Dabei wird in mehreren Schritten die Temperatur von 15°C auf 80°C erhöht und die über einen Wasserverdampfer einstellbare relative Luftfeuchtigkeit von 80% auf 20% erniedrigt.

6.2.3 Charakterisierung der PZT-Gele

Die ausgehärteten und getrockneten PZT-Gelkörper wurden auf ihre Struktur und ihr thermisches Verhalten hin untersucht (s. Kap. 5.1). Um Aufschlüsse über funktionelle Gruppen im Gel zu erhalten sowie Unterschiede zwischen einem Gel und dem jeweiligen Sol aufzuzeigen, wurden IR-Spektren aufgenommen. Das Verhalten der Gele bei der thermischen Behandlung bis zur Sintertemperatur wurde durch thermogravimetrische Messungen ermittelt.

IR-Spektroskopie:

Die IR-Spektren (Beispiele s. Abb. 20, weitere IR-Spektren sind zusammenfassend im Anhang dargestellt) wurden mit feinem getrocknetem Gelpulver nach der DRIFT-Methode aufgenommen. Der Meßbereich der Spektren erstreckt sich von 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} , wodurch auch die in den Spektren der flüssigen Sole nicht sichtbaren Metall-Sauerstoff-Schwingungen erfaßt werden, die im Bereich unterhalb 800 cm^{-1} angesiedelt sind.

Vergleicht man die beiden Spektren in Abb. 20, stellt man fest, daß sie fast identisch sind. Die für C=C-Doppelbindungen charakteristischen Banden der photopolymerisierbaren PZT-Sole (s. Kap. 5.3.5) sind im unteren Spektrum nicht zu erkennen. Das bedeutet, daß die Polymerisierung der organischen Komponenten vollständig erfolgt ist, der Aufbau eines organischen Netzwerks im Gel ist vollzogen.

Beiden Spektren sind übereinstimmend die für die Schwingung eines durch Carbonylgruppen gebildeten Metall-Chelatkomplexes charakteristischen und sehr deutlichen Signale bei etwa 1560 cm^{-1} gemeinsam sowie die dazugehörigen, schwächeren Peaks bei ~1405 cm^{-1} . Im oberen Spektrum ist Acetylaceton der Komplexbildner, im unteren Methacrylsäureanhydrid. Weiterhin sind in beiden Spektren im Fingerprint-Bereich bei etwa 1230 cm^{-1} und 1080 cm^{-1} Banden zu sehen, die von für Diketone typische C-O-Valenzschwingungen herrühren. Die deutlichen Signale bei 895 cm^{-1} stammen von Deformationsschwingungen von CH_2 -Gruppen, die sich auf verbrückende oder noch freie Ethylenglykol-Moleküle zurückführen lassen, beim unteren Spektrum vielleicht auch auf schon gebildete Ketten der organischen Vernetzung im Gel.

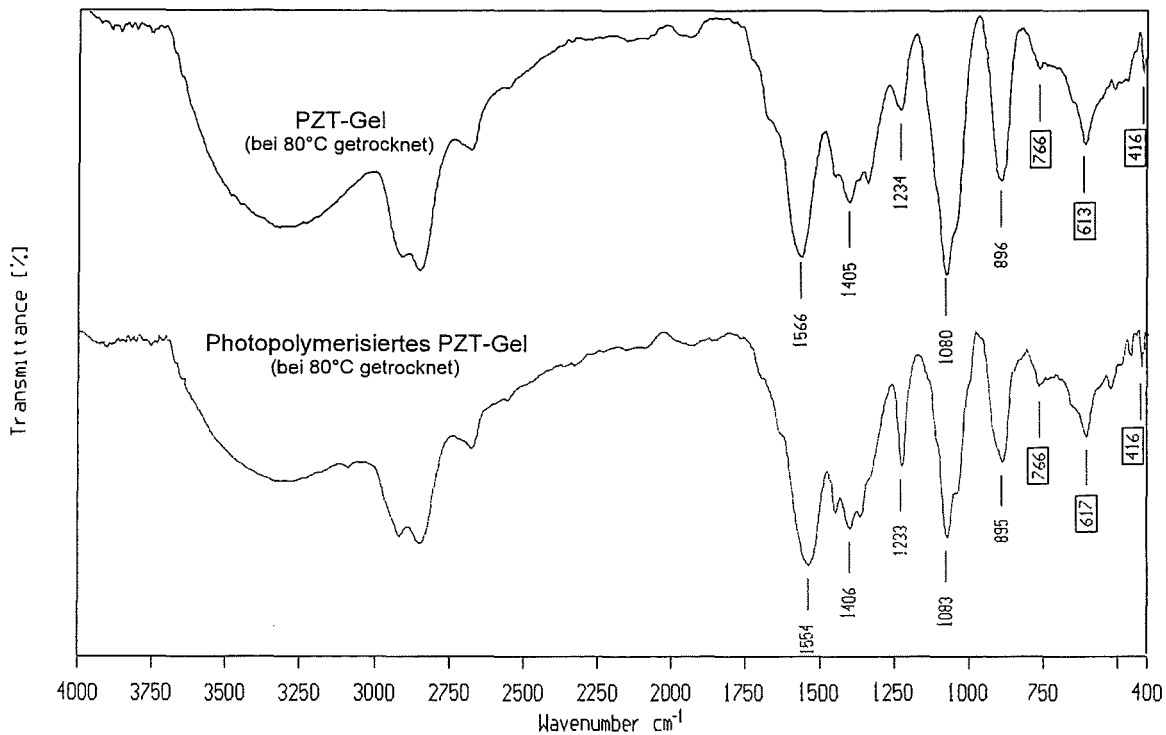


Abb. 20: IR-Spektren von abgeformten Gelkörpern eines "klassischen" (oben) und eines photopolymerisierbaren PZT-Sols (unten).

Unterhalb von 800 cm⁻¹ sind die erwähnten und mit Kästchen gekennzeichneten Schwingungen der Metall-Sauerstoffbindungen zu sehen, und zwar mit zunehmender Atommasse des Metalls bei kleineren Wellenzahlen: Ti-O bei 766 cm⁻¹, Zr-O bei ~615 cm⁻¹ und Pb-O bei 416 cm⁻¹ [46].

Durch den Vergleich der IR-Spektren von PZT-Gelkörpern, die aus photopolymerisierbaren PZT-Solen einerseits und aus nicht-polymerisierbaren Solen andererseits elektrophoretisch abgeformt wurden, läßt sich feststellen, daß keine grundsätzlichen Unterschiede bestehen. Die unterschiedlichen Eigenschaften im Solzustand sind im Gelzustand nach der Trocknung bzw. nach photochemischer Aushärtung und Trocknung nicht mehr zu erkennen. Der entscheidende Unterschied, der sich allerdings in den IR-Spektren nicht wiederfindet, ist die höhere mechanische Stabilität der PPS-Gele.

Thermische Analyse:

Bei thermogravimetrischen Messungen wird die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von einem Temperaturprogramm verfolgt. Die Differenzthermoanalyse (DTA) gibt die Temperaturdifferenz der Probe zu einer thermisch inerten, zusammen mit der Probe im Ofen erhitzten Probe an. Dabei erlaubt das Vorzeichen und bei vorheriger Kalibration die Fläche des DTA-Signals Aussagen über die umgesetzte Wärmemenge. Bei der Auswertung ist aber allein

schon das Vorzeichen des Signals von Bedeutung, das Auskunft über einen exothermen oder endothermen Reaktionsverlauf gibt [47].

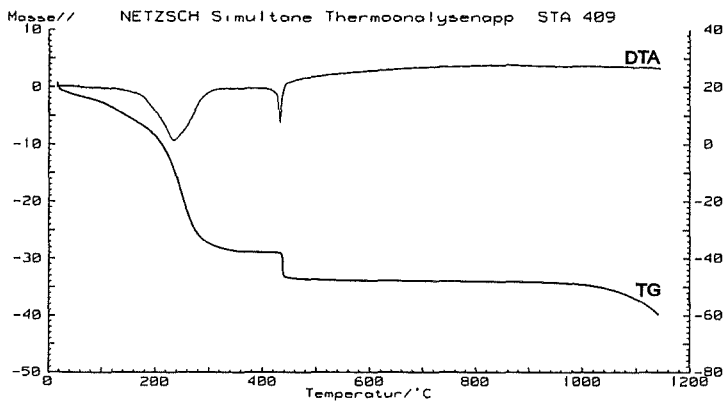


Abb. 21: TG- und DTA-Signal des AME/MAAH-Gels.

Bei thermogravimetrischen Untersuchungen der Gele der beiden PZT-Soltypen stellt man durchaus Unterschiede (s. Abb. 22) fest, die aber nur bedingt charakteristisch sind. Abb. 21 zeigt zunächst stellvertretend das Thermogramm mit DTA-Kurve eines PZT-Gels, das aus einem photopolymerisierbaren Sol mit AME als Komplexbildner und Methacrylsäureanhydrid als Comonomer abgeschieden, ausgehärtet und getrocknet wurde.

Für die Messung wurde es unter $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ strömender Luft mit einer Heizrate von $2^\circ\text{C}/\text{min}$ auf 1150°C erhitzt.

Aus dem Thermogramm wird ersichtlich, daß nach vollständigem Austreiben von gebundenen und eingelagerten Lösungsmittelmolekülen bis ca. 160°C etwa zwischen 180°C und 300°C eine stark exotherme Reaktion (DTA-Signal nach unten) abläuft, nach der ein Massenverlust von etwa 30% stattgefunden hat. Diese Reaktion ist die Pyrolyse, also der Abbrand der organischen Gel-Bestandteile. Bis ca. 440°C bleibt die Masse des Gels annähernd konstant, dann ist erneut ein sehr schneller, exothermer Massenverlust zu verzeichnen, erkennbar an dem abrupten Knick im TG-Signal und dem scharfen Peak in der DTA-Kurve. Dieser Massenverlust bei einer Temperatur, bei der die Pyrolyse der organischen Gel-Inhaltsstoffe scheinbar schon quantitativ erfolgt ist, läßt sich wohl dadurch erklären, daß die trotz teilweise vollzogener Hydrolyse verbleibenden komplexbildenden Moleküle freigesetzt und pyrolysiert werden, die bis dahin sehr stabil an die Metalle gebunden sind und bei denen daher sehr viel Energie benötigt wird, um diese Bindungen zu lösen. Wie aus XRD-Messungen bekannt ist (s. Kap. 6.4.2), beginnt ungefähr bei 450°C die Kristallisation des bis dahin amorphen Gels in der Pyrochlorstruktur. Die Freisetzung der Komplexbildner und die beginnende Kristallisation im System bedingen sich bei dieser Temperatur gegenseitig und ermöglichen die Pyrolyse der Chelatbildner.

Der langsam einsetzende Massenverlust von weiteren bis zu 5% zwischen etwa 900°C und der Endtemperatur von 1150°C , der als leichtes Abfallen der TG-Kurve in Abb. 21 zu sehen ist, läßt sich durch das Ausdampfen von Blei als PbO (Fp.: 886°C) in die Gasphase erklären. Diesem Bleiverlust im PZT wird beim Sintern dadurch begegnet, daß in einem $\text{PbZrO}_3/\text{PbTiO}_3$ -Pulverbett gesintert wird, das eine PbO -Atmosphäre im Ofen entstehen läßt, wodurch der Sinterverlust an Pb beträchtlich gesenkt werden kann.

Festzuhalten ist allerdings, daß bei der elektrophoretischen Direktabscheidung von PZT-Mikroformen vom getrockneten Gel bis nach dem Sintern zur Keramik ein Massenverlust von ca. 35-40 % auftritt. Das bedeutet, daß die Gele bei einer Dichte von ca. 30 % der theoretischen Dichte von PZT einen Gehalt von etwa 60-65 Massen-% an nicht pyrolysierbaren Feststoffen aufweisen. Daraus ergibt sich im Vergleich zu Schlickerverfahren ein weitaus größerer Massenverlust und eine höhere Schrumpfung beim Entwachsen und Sintern. Infolge dessen ist es kaum realisierbar, Sinterdichten zu erreichen, die an die theoretische Dichte des PZT heranreichen. Zudem birgt dieser hohe mit dem Massenverlust einhergehende Volumenschrumpf große Gefahren, daß Risse oder gar Brüche im Gefüge entstehen können.

Abb. 22 zeigt eine vergleichende Darstellung von TG-Kurven verschiedener getrockneter Gele aus "klassischen" (PZT 1, PZT 2) und photopolymerisierbaren PZT-Solen (Komplexbildner und ggf. Comonomer sind angegeben).

In der Abbildung wird deutlich, daß die photopolymerisierbaren PZT-Sole einen noch höheren Massengehalt an organischen Inhaltsstoffen im Vergleich zu den nicht-polymerisierbaren haben. Dies ist am Massenverlust von bis zu 45%, bei Verwendung des kommerziellen PLEX 6661-0 als Chelatbildner sogar bis zu 60% zu erkennen.

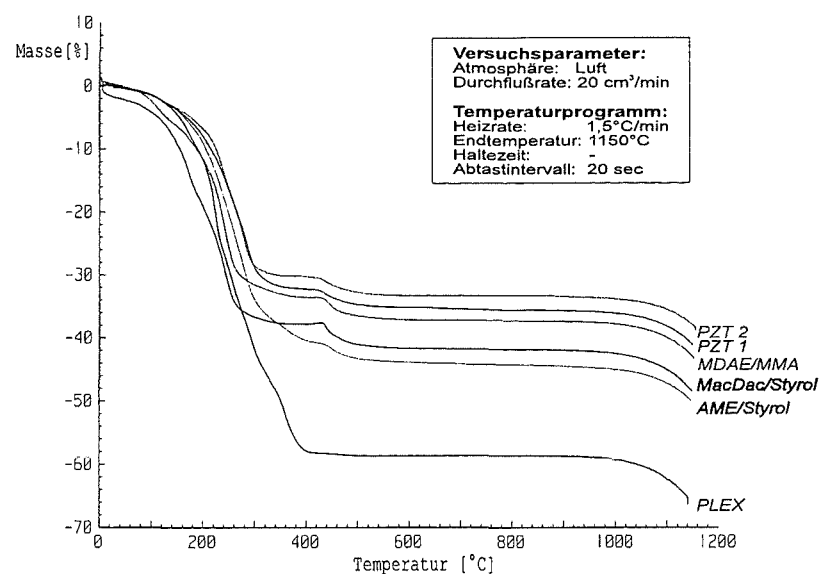


Abb. 22: TG-Kurven einiger ausgewählter PZT-Gele, aufgenommen nach den angegebenen Versuchsparametern.

Die PPS bieten also im Vergleich zu den "klassischen" PZT-Solen zwar den Vorteil einer größeren mechanischen Gelstabilität, grundsätzlich bergen sie aber aufgrund ihres höheren Organik-Anteils ein noch größeres Risiko, daß beim Trocknen und Entwachsen Risse oder Brüche im Gefüge auftreten können als dies schon bei den "klassischen" Solen der Fall ist. Daß nicht nur die Menge organischer Additive sich im Massenverlust beim Entwachsen bemerkbar macht, sondern auch die metallorganischen Edukte, sieht man an den TG-Kurven der nicht-polymerisierbaren Gele in Abb. 22. Diese unterscheiden sich nur darin, daß bei "PZT 1" Titan-n-Propylat und bei "PZT 2" Ti-Ethylat als Ausgangsstoff in der Synthese verwendet wurde. Der kleinere Ethylatrest macht sich durch geringeren Massenverlust bemerkbar.

6.2.4 Untersuchungen zur Gel-Pyrolyse

Die Struktur amorpher Gele ist weitgehend ungeklärt, insbesondere über PZT-Gele ist dazu keinerlei Literatur bekannt. Gerade die ausgehärteten Gele photopolymerisierbarer PZT-Sole, bei denen ein mehr oder weniger weit ausgebildetes anorganisches Netzwerk mit organischen Polymerketten räumlich verwoben sein sollte, stellen ein neuartiges Material dar, dessen Gelstruktur zu kennen von großem Interesse wäre. In Abb. 23 ist das Entstehen der beiden unterschiedlichen Vernetzungsarten in einem photopolymerisierbaren PZT-Sol als Funktion der Zeit und die damit einhergehende Änderung des Aggregatzustandes schematisch dargestellt.

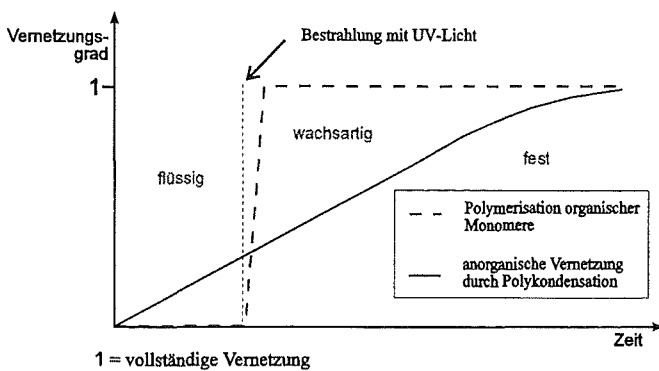


Abb. 23: Überlagerung der organischen und anorganischen Vernetzung bei photopolymerisierbaren PZT-Solen.

Daraus wird ersichtlich, daß bereits im flüssigen Zustand nach Zugabe der Gelierungsreagenzien Wasser und Ethylenglykol Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen ablaufen, die eine M-O-M-Kettenbildung in Gang setzen (s. Kap. 4.3.2). Der vollständige Aufbau des anorganischen Netzwerks durch Hydrolyse aller Alkoholatgruppen und anschließender Kondensation vollzieht sich jedoch sehr viel langsamer als die

radikalische Polymerisation der organischen Monomere im Sol. Die Bildung organischer Polymerketten dagegen erfolgt innerhalb kurzer Zeit nach Bestrahlung des Gels mit energiereichem UV-Licht, das durch Bildung von Starterradikalen Kettenreaktionen initiiert.

PZT-Sole, wie sie in dieser Arbeit für die elektrophoretische Direktabformung von Mikrostrukturen hergestellt werden, sind homogene Gemische unterschiedlicher Verbindungen und Reaktionszwischenprodukte. Deshalb kann ihre Struktur nicht mit den heute gängigen Methoden wie z. B. der NMR-Spektroskopie untersucht werden. Dies wird auch in den gezeigten IR-Spektren der PZT-Sole und -Gele deutlich, in denen nur wenige für das untersuchte Material spezifische Absorptionsbanden zu sehen sind. Es wurde daher versucht, indirekt über die Untersuchung der pyrolytischen Zersetzung und deren Produkte mit Hilfe der **TG-IR-Kopplung** Informationen über Aufbau und Struktur der Gele zu erhalten.

Bei dieser Methodenkopplung werden die während des gleichmäßigen Aufheizvorgangs in der Thermowaage aus der Probe austretenden gasförmigen Zersetzungsprodukte durch einen Trägergasstrom in eine Gaszelle im IR-Spektrometer transportiert. Dort werden kontinuierlich

IR-Spektren der Zersetzungsgase aufgenommen. Sowohl die Transferleitung als auch die Gaszelle werden dabei auf einer Temperatur von 200°C gehalten, um eine Kondensation und dadurch verursachte mögliche Meßfehler weitgehend zu verhindern. Zur Verdeutlichung des Meßprinzips ist in Abb. 24 eine Prinzipskizze der TG-IR-Kopplung dargestellt [48].

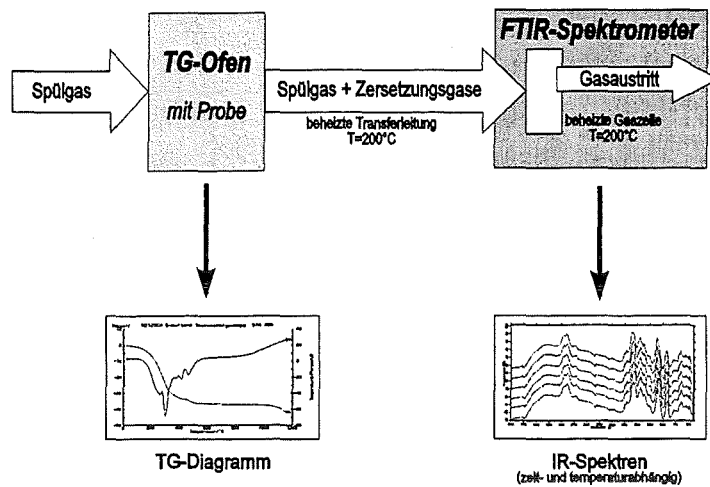


Abb. 24: Schematische Darstellung der TG-IR-Kopplung.

TG-IR-Messungen ergeben eine dreidimensional wirkende Aneinanderreihung von IR-Spektren der Zersetzungsgase, in der jedes Einzelspektrum einer bestimmten Prozeßzeit und, unter Berücksichtigung des Temperaturprogramms des TG-Ofens, einer bestimmten Temperatur zugeordnet werden kann. Das Auftreten und Verschwinden von Banden kann somit über den gesamten Temperaturbereich verfolgt werden. Eine solche Darstellung zeigt Abb. 25, wo unter den angegebenen Bedingungen ein photopolymerisierbares PZT-Gel im TG-Ofen pyrolysiert wurde und die freiwerdenden Gase bei der Zersetzung IR-spektroskopisch erfaßt wurden.

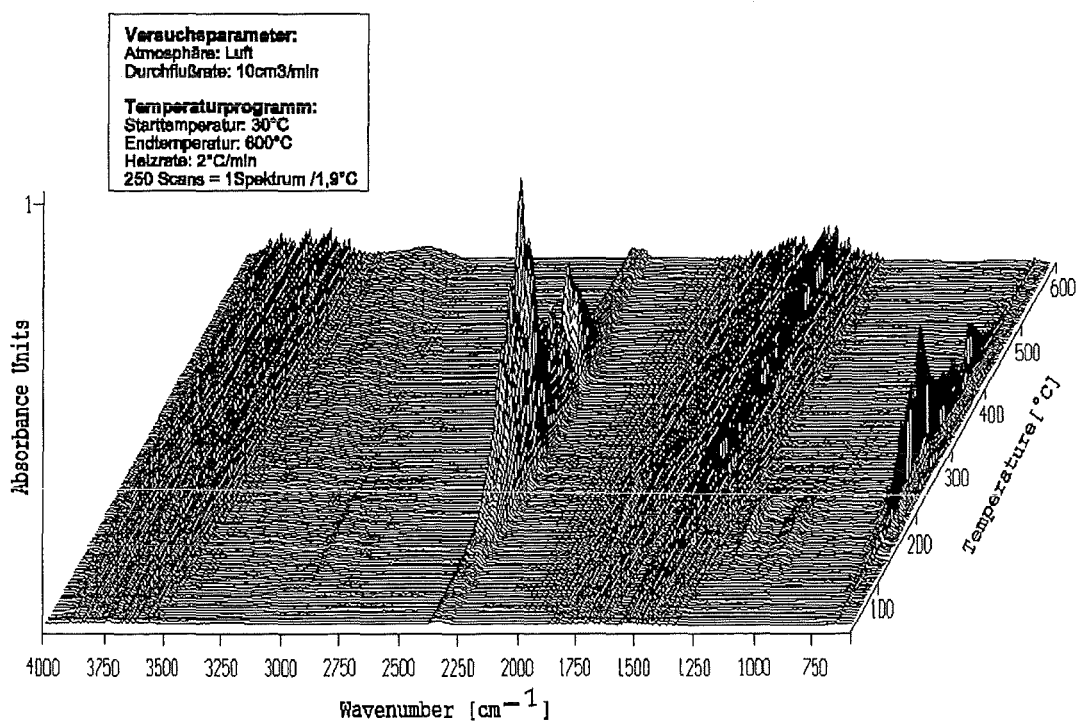


Abb. 25: IR-Spektren der gasförmigen Pyrolyseprodukte eines PZT-Gels als Funktion der Temperatur.

Die auffälligsten Signale in der Darstellung sind die IR-aktiven Schwingungen des CO_2 (antisymmetrische Streckschwingung ν_{as} bei $\sim 2350 \text{ cm}^{-1}$ und Biegeschwingung δ bei knapp 700 cm^{-1} [49]), die einen Anstieg der CO_2 -Entwicklung bis zu einem Maximum bei etwa 400°C zeigen, um dann deutlich abzufallen. Dies wird durch die TG-Kurven der PZT-Gele in Kap. 6.2.3 bestätigt, bei denen bei der gleichen Temperatur ein Ende des pyrolytischen Massenverlustes zu sehen ist. Die Absorptionsbanden des Wassers zwischen 3500 cm^{-1} und 4000 cm^{-1} (symmetrische und antisymmetrische Streckschwingung ν_s und ν_{as} bei 3657 cm^{-1} und 3756 cm^{-1}) sowie die der Biegeschwingung δ bei $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ [46, 50] zeigen eine Rotationsfeinstruktur (s. Abb. 26) und beginnen schon unterhalb von 100°C . Dies belegt, daß trotz Trocknung des ausgehärteten Gels noch etwas Wasser in den Poren des Gels eingeschlossen war. Daß diese Banden nicht wie die des CO_2 bei Temperaturen über etwa 400°C wieder abnehmen, ist durch Kondensation von Wasser auf dem N_2 -gekühlten Detektor zu erklären, die also offenbar nicht ganz unterdrückt werden konnte.

Interessant sind die zwischen ca. 160°C und 240°C bei etwa 1200 cm^{-1} auftretenden Signale, die von C-O-Valenzschwingungen stammen und typisch für Ester sind, ebenso die dazugehörigen OH-Banden im Bereich zwischen 2750 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} . Genauere Untersuchungen und ein Vergleich mit Literaturdaten [51] zeigen, daß diese Banden mit denen des Ethylenglykoldiacetats übereinstimmen. Die Entstehung dieses leicht entfernbaren Esters kann durch die Reaktion des in die Solsynthese eingesetzten $\text{Et}(\text{OH})_2$ mit den Acetat-Resten des basischen Bleiacetas erklärt werden.

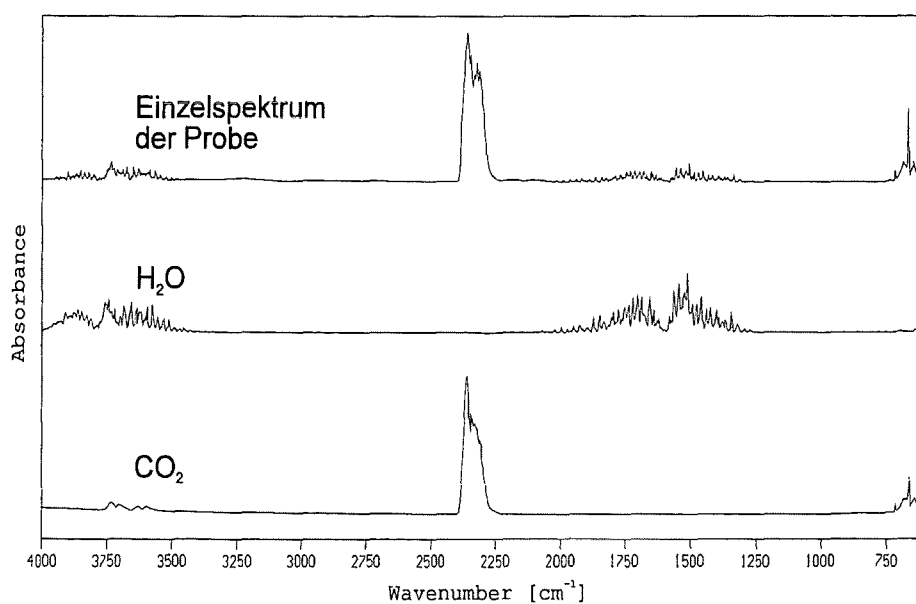
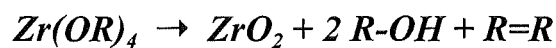


Abb. 26: Extrahiertes Probenspektrum im Vergleich mit Absorptionsspektren von Wasser und CO_2 .

Im Wesentlichen werden jedoch CO₂ und Wasser als Produkte der Gelpyrolyse freigesetzt. Dies soll in Abb. 26 verdeutlicht werden, in dem ein beim Absorptionsmaximum des CO₂ extrahiertes Einzelspektrum der Gelprobe mit den Absorptionsspektren von CO₂ und H₂O, die getrennt aufgenommen wurden, verglichen wird. Man sieht, daß das Spektrum der Probe sich in erster Näherung aus der Summe der beiden unteren Spektren von CO₂ und von Wasser ergibt.

Aus der Literatur [52] ist bekannt, daß bei der Pyrolyse von Metallalkoholaten (untersucht an unterschiedlichen Alkoholaten des Zirkoniums) das jeweilige Metalloxid entsteht, sowie der Alkohol und das entsprechende Olefin:



Dieser Abbau erfolgt sukzessive und sobald er in Gang gesetzt ist sehr schnell, sodaß bisher noch keine Zwischenprodukte isoliert werden konnten. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt nur von der Menge bzw. Konzentration des Alkoholats ab, es liegt also eine Reaktion erster Ordnung vor. Eine vollständige pyrolytische Zersetzung bei ausreichend hoher Temperatur und Gegenwart von Sauerstoff baut die entstehenden Alkohole und Olefine weiter zu Wasser und CO₂ ab.

In PZT-Gelen liegen keine freien Zr- und Ti-Alkoholatmoleküle vor, sondern ein mehr oder weniger weit ausgebildetes Netzwerk aus kondensierten Kettenmolekülen (s. auch [23] und Kap. 4.3.2). Der erwähnte Abbaumechanismus sollte jedoch auf die PZT-Gele übertragbar sein, zumal mit CO₂ und Wasser die gleichen Abbauprodukte bei der Pyrolyse nachgewiesen werden konnten wie bei der Zersetzung der freien Alkoholate. In Abb. 27 soll schematisch die pyrolytische Zersetzung des PZT-Gels am Beispiel der in der Solssynthese verwendeten Alkoholate von Zirkon und Titan sowie des Bleiacetats aufgezeigt werden, wobei die übrigen organischen Gelbestandteile nicht berücksichtigt sind.

Die Abbildung zeigt die in [52] erwähnte stufenweise Abspaltung der Alkoholatgruppen beim Zr-n-Propylat und dem Ti-Ethylat und die direkte Eliminierung zum Propen bzw. Ethen sowie deren anschließende Zersetzung zu CO₂ und Wasser. In der unteren Reaktionsfolge wird die Entstehung des durch TG-IR-Untersuchungen entdeckten Ethylenglykoldiacetats durch Veresterung des Pb-Acetats vereinfacht dargestellt. Dieser bei etwa 160°C bis 240°C anhand seiner Valenzschwingungen detektierte Ester (s. Abb. 25) wird dann bei höheren Temperaturen ebenfalls schnell zu CO₂ und Wasser pyrolysiert.

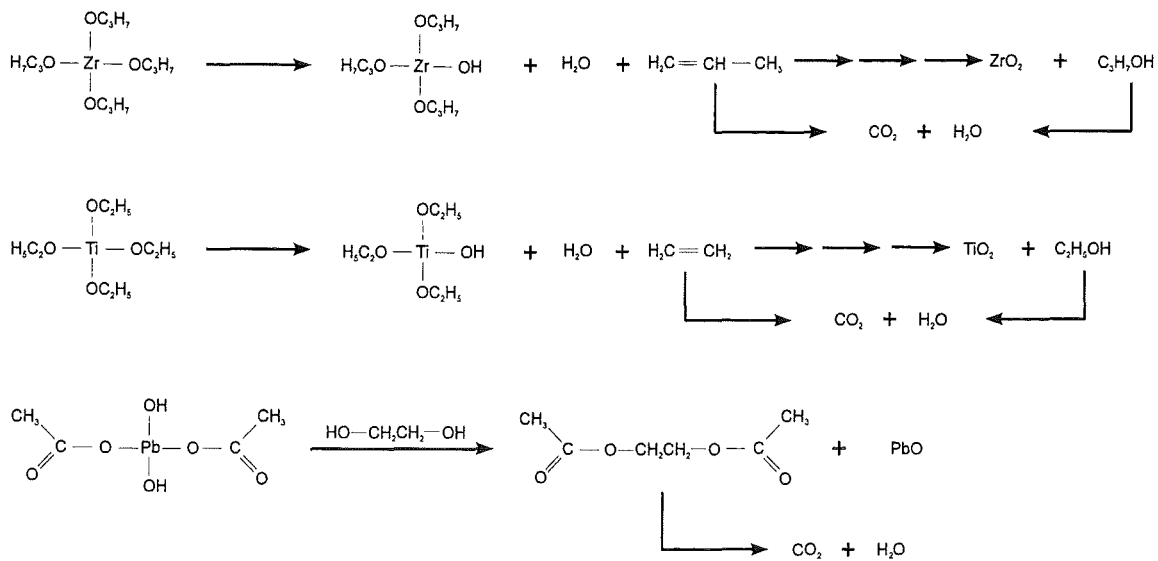


Abb. 27: Schematische Darstellung der Abbaureaktionen bei der Pyrolyse von PZT-Gel.

Durch die Untersuchung der Gelpyrolyse und ihrer Produkte mittels der TG-IR-Kopplung konnten Rückschlüsse auf den Abbaumechanismus bei der Zersetzung der PZT-Gele gezogen werden und der in [52] vorgeschlagene Pyrolysemechanismus bestätigt werden. Auch die Kinetik des pyrolytischen Abbaus der organischen Gelbestandteile konnte nachvollzogen werden. Es konnten jedoch keine Zersetzungsprodukte oder sonstige Effekte gefunden werden, die eindeutige Schlüsse auf strukturelle Eigenschaften der Gele zulassen würden.

Um verlässliche Aussagen über eine Struktur im Gel machen zu können, müßten Untersuchungen mit speziellen Methoden vorgenommen werden, die sich erst in den letzten Jahren entwickelt haben und für die Strukturaufklärung in Systemen wie dem PZT-Gel geeigneter sind, beispielsweise die Festkörper- bzw. Metallkern-NMR-Spektroskopie oder die Kleinwinkel-Röntgenbeugung.

Besonders geeignet wäre die Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS= small angle X-ray scattering), die strukturelle Informationen über Nahordnungen im Nanometer-Bereich von flüssigen wie festen, amorphen wie kristallinen Systemen liefert [53] und so nicht nur für die Aufklärung der Prozessschritte des Sol-Gel-Prozesses wertvolle Erkenntnisse bringen kann, sondern auch für die Untersuchung des flüssigen PZT-Precursorsols und auch des Gels interessant sein könnte.

6.3 Entfernung des Formnegativs

Nach der elektrophoretischen Abformung von PZT-Solen, deren Trocknung und ggf. vorheriger UV-Aushärtung im Falle der photopolymerisierbaren Sole muß das mikrostrukturierte Abformwerkzeug entfernt werden, bevor der Gelkörper entwachst und gesintert werden kann. Dazu bieten sich prinzipiell drei Möglichkeiten an:

- ▶ mechanische Entformung, z. B. Heraushebeln der Form aus dem Gelkörper oder Abschleifen von der unstrukturierten Seite der Form her
- ▶ pyrolytische Entfernung der Form im Zuge einer Copyrolyse beim Ausbrennen der organischen Gelbestandteile
- ▶ chemisches Herauslösen mit einem Lösungsmittel, das selektiv nur die PMMA-Form, nicht aber den Gelkörper auflöst.

6.3.1 Mechanische Entformung

In der vorliegenden Arbeit wurden für die elektrophoretische Abformung von PZT-Solen auf einer Seite mikrostrukturierte PMMA-Formen verwendet. PMMA ist ein harter, spröder Polymerkunststoff, dessen mechanische Festigkeit sehr viel größer ist als die der abgeformten Gelkörper, selbst als die der ausgehärteten Gelkörper der photopolymerisierbaren Sole. Zudem ist die Haftung der Gele auf den Mikroformen, auch bedingt durch Verzahnung des Gels in der Strukturierung, sehr stark. Eine mechanische Entformung durch Heraushebeln oder gleichmäßiges Abheben der Form war deshalb nicht möglich.

Auch ein Abschleifen der Form war nicht möglich, da durch die Reibungshitze die PMMA-Oberfläche aufquoll und stumpf wurde und so nach kurzer Zeit das Schleifen unmöglich wurde.

6.3.2 Entformung durch Copyrolyse mit dem Gel

Eine gleichzeitige thermische Zersetzung der PMMA-Mikroform und der organischen Gelbestandteile schien eine elegante Lösung des Entformungsproblems zu sein. Die Pyrolyse der organischen Anteile im PZT-Gel findet im Temperaturbereich zwischen etwa 200°C und 450°C statt (s. Kap. 5.4.3, Abb. 22), die Zersetzung des PMMA beginnt bei ca. 260°C und ist bei etwa 340°C abgeschlossen. Das PMMA ist innerhalb dieses kurzen Temperaturintervalls dann fast vollständig verbrannt (s. Abb. 28).

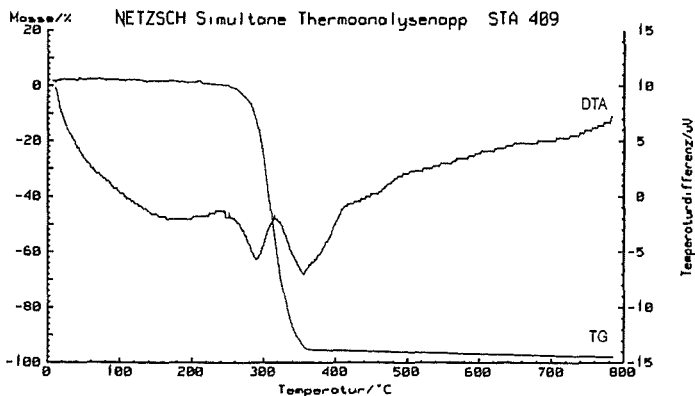


Abb. 28: Thermogramm der Pyrolyse einer PMMA-Mikroform.

TG-IR-Untersuchungen der Pyrolyse von PMMA bei Luft-Durchfluß von $10 \text{ cm}^3/\text{min}$ durch die Meßzelle bestätigen den engen Temperaturbereich, in dem die Verbrennung des Polymers stattfindet (s. Abb. 29). Darüber hinaus kann mit der TG-IR-Kopplung gezeigt werden, daß dabei als Produkte hauptsächlich das Methylmethacrylat, CO_2 und geringfügig Wasser entstehen. Bei einer Pyrolyse in reiner N_2 -Atmosphäre wird das PMMA vollständig zum Monomer abgebaut.

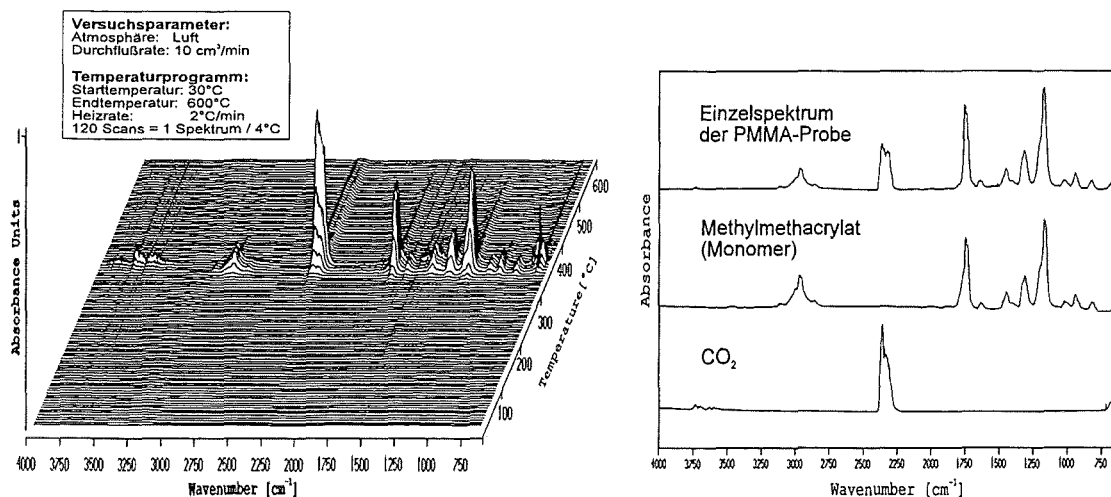


Abb. 29: TG-IR-Spektren der PMMA-Pyrolyse an Luft (links), daneben PMMA-Spur mit IR-Spektren von Methylmethacrylat und CO_2 zum Vergleich.

In der Überlappung der Temperaturbereiche, in denen die Pyrolyse des PMMA und auch die Entwachsung des PZT-Gels stattfindet, sowie der Tatsache, daß beides stark exotherme Prozesse sind, liegt aber das Problem für eine Copyrolyse.

Die PZT-Gele sind beim Verlust von bis zu 35 Massen% an organischen Substanzen und die dabei freiwerdende Energie enormen mechanischen Spannungen ausgesetzt, da sie stark schrumpfen. Wenn bei einer Copyrolyse zusätzlich noch die PMMA-Mikroform, deren Masse in der Größenordnung des PZT-Gelkörpers liegt, einer ebenfalls exothermen Verbrennung unterzogen wird, ist die insgesamt freigesetzte Energie ausreichend, um den in seiner Bildung befindlichen Oxidkörper in seinem Gefüge zu zerstören.

Bei mehreren Versuchen einer Entwachsung des Gels mit einer gleichzeitigen pyrolytischen Entformung von der PMMA-Negativform resultierten mikrostrukturierte amorphe Oxidkörper, deren Gefüge jeweils gebrochen war (s. Abb. 30). Die Mikrostrukturierung war dabei auf den Bruchstücken jeweils sehr gut abgeformt, nur war das PZT-Formteil in mehrere Teile zerbrochen.

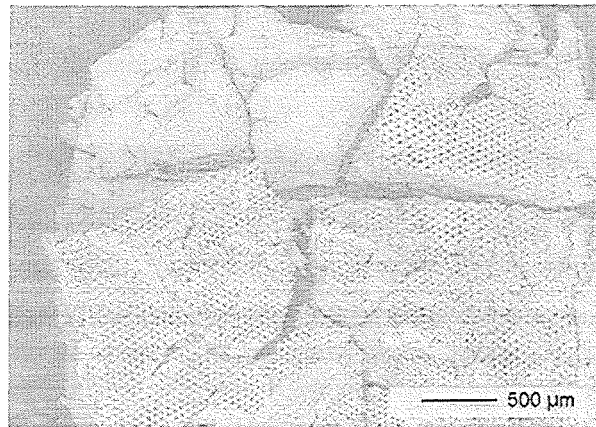


Abb. 30: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer gebrochenen PZT-Mikrostruktur.

6.3.3 Photoablation von PMMA

Aus der Literatur [54-56] ist bekannt, daß PMMA, und deshalb auch die durch das LIGA-Verfahren hergestellten PMMA-Mikroformen UV-Licht unterhalb von etwa 250 nm voll absorbieren (s. auch Abb. 30) und deshalb durch Laserlicht ausreichender Energie und geeigneter Wellenlänge photolytisch abgetragen werden können. Es wurde daher im Rahmen dieser Arbeit versucht, das Problem der Entformung der abgeformten Gelkörper vom PMMA-Werkzeug durch Photoablation des PMMA mit kaltem UV-Licht zu lösen. Dazu wurden sog. Excimerlampen [56] und Excimer-Laser benutzt, die beide monochromatisches UV-Licht einer bestimmten Wellenlänge in hoher Intensität liefern, sich allerdings in ihrer Leistung erheblich unterscheiden.

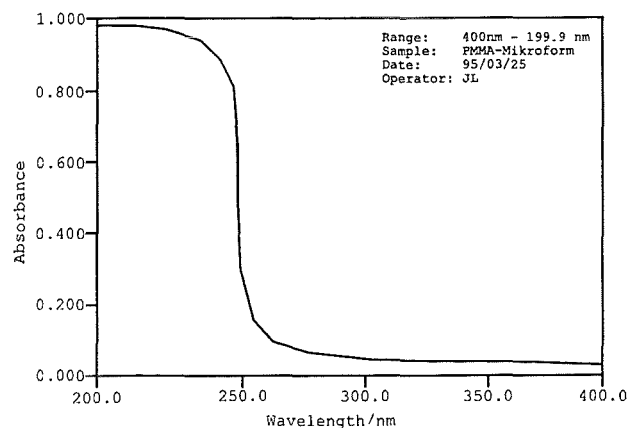


Abb. 30: UV-Spektrum einer PMMA-Mikroform.

Die Funktionsweise der Excimerlaser und auch prinzipiell der Excimer-Lampen ist folgende: in einem Gasgemisch aus einem Edelgas und einem Halogen werden die Atome durch Entladungen dazu angeregt ("excited"), sich zu zweiatomigen Molekülen (Dimeren) zu vereinigen. Das Kunstwort "Excimer" ergibt sich also aus "excited dimers", angeregte Dimere [57]. Diese angeregten Dimere sind allerdings extrem instabil und zerfallen wieder in die Ausgangsprodukte, wobei sie die Energiedifferenz zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand in Form von Licht einer charakteristischen Wellenlänge abstrahlen. Je nach Füllgasgemisch läßt

sich dabei eine bestimmte Dimerspezies erzeugen, die unter Aussendung von monochromatischem, kohärentem und hochenergetischem Licht einer charakteristischen Wellenlänge zerfällt.

Eine PMMA-Ablation mit von der Fa. HERAEUS NOBLELIGHT hergestellten Excimer-Lampen mit KrCl*-Strahlern der Wellenlänge $\lambda=222$ nm konnte zwar durchgeführt werden, es traten jedoch thermische Effekte (d. h. Erhitzung des PMMA und dadurch verursachtes, lokales thermisches Quellen und Schmelzen) auf und die Abtragraten lagen in der Größenordnung von einem Millimeter in drei Wochen. Bei einer Dicke der PMMA-Mikroformen von ca. 2 mm kommt die Entformung durch Excimer-Lampen damit nicht in Frage.

Die Excimer-Laser bieten die Möglichkeit, Polymeroberflächen mit weitaus mehr Energie zu bestrahlen, wobei diese punktuell abgerastert oder durch Aufweitung des Laserstrahls flächig abgetragen werden können. Es sollten deshalb erheblich größere Ablationsraten zu erwarten sein als bei den Excimer-Lampen und aufgrund der weit kürzeren Bestrahlungszeiten sollten keine thermischen Effekte auf den bestrahlten PMMA-Oberflächen auftreten. Zudem sollte die selektive Oberflächenbestrahlung von PMMA eine weitere Möglichkeit aufzeigen, Mikrostrukturierung auf Polymeroberflächen zu erzeugen, wie dies vom Direktschreiben von Strukturen mit Excimer-Lasern auf Metalloberflächen her bekannt ist [58]. Dieser Aspekt soll aber in der vorliegenden Arbeit nicht behandelt werden.

Die Experimente zur PMMA-Ablation mit Excimer-Lasern wurden an der École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) im Laboratoire d'Optique Appliquée (LOA) durchgeführt. Es wurden dabei jeweils PMMA-Mikroformen, die in einem Abstand von 20 cm von der Austrittsöffnung des Laserstrahls fixiert waren, auf ihrer unstrukturierten Rückseite durch eine Lochmaske bestrahlt, die Teile des Laserlichts absorbiert und nur an definierten Stellen den Durchgang auf die Oberfläche des PMMA erlaubt. Es wurde mit zwei pulsaren Excimer-Lasern unterschiedlicher Wellenlängen und Leistung gearbeitet, einem KrF*-Laser, der UV-Licht der Wellenlänge $\lambda=248$ nm erzeugt und einem ArF*-Laser mit $\lambda=193$ nm, also noch energiereicherer Strahlung. Konstante Größen waren jeweils die Wellenlänge und die Pulsenergie, variiert wurde die Pulszahl, d. h. letztendlich die Bestrahlungsdauer pro Experiment.

Bei den Ablationsexperimenten mit dem 193 nm-Laser der Fa. LAMBDA PHYSICS, Typ LPX 200 wurde mit $10 \text{ Hz} \triangleq 10 \text{ Pulse/s}$ bei einer mittleren Energie von 400 mJ/Puls gearbeitet. Es wurden nun verschiedene Stellen auf der PMMA-Oberfläche durch eine Kontaktmaske mit Pulszahlen zwischen 50 und 10.000 bestrahlt, jeweils die Profiltiefe der ablatierten Bereiche vermessen und daraus die Abtragtiefe pro Puls errechnet (s. Abb. 31).

Zum Ausmessen der Profiltiefen wurde ein Profilometer der Fa. TENCOR INSTRUMENTS benutzt, bei dem eine spitz zulaufende Nadel mit einem Spitzendurchmesser von $1,5 \mu\text{m}$ mit einer Geschwindigkeit von $0,2 \text{ mm/s}$ rechnergesteuert über die zu untersuchende Oberfläche wandert. Man kann an diesem Gerät die Wanderung der Spitze über eine Videokamera verfolgen und erhält als Meßergebnis die von der Nadel gemessene relative Höhenänderung in Abhängigkeit vom zurückgelegten Weg.

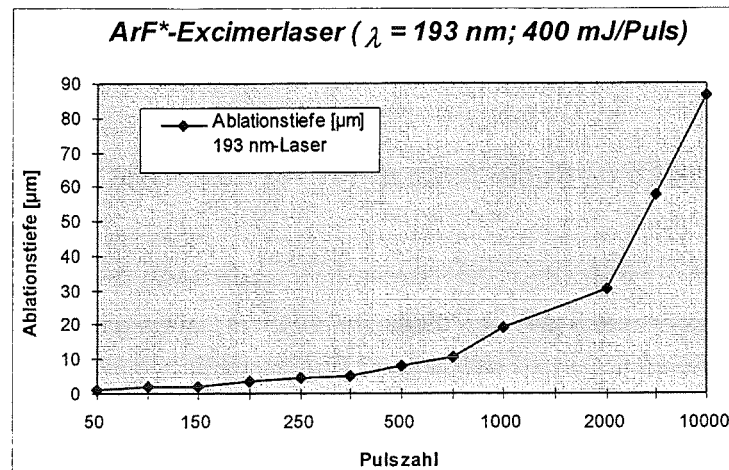


Abb. 31: Ablationstiefen in der PMMA-Oberfläche nach ArF*-Laser-Bestrahlung mit unterschiedlichen Pulszahlen.

Als Ablationsrate ergab sich ein mittlerer Wert von etwa $0,015 \mu\text{m/Puls}$, was bei der gewählten Pulsfrequenz von 10 Hz eine Abtragrate an PMMA von $0,15 \mu\text{m/s}$ bzw. $540 \mu\text{m}$ in der Stunde entspricht. Dabei wurden weder in den ablatierten Bereichen noch an dem PMMA-Blättchen insgesamt Anzeichen thermischer Effekte festgestellt; die Ablationskanten waren jeweils exakt.

Die Ablationsexperimente mit dem 248 nm -Laser wurden unter gleichen Bedingungen und bei gleichem Versuchsaufbau durchgeführt. Die Unterschiede in den Experimenten lagen in den begrenzten Möglichkeiten des Gerätes begründet. Der benutzte LUMONICS EXCIMER 500-Laser, der mit einem Gasgemisch von Krypton und Fluor arbeitet, verfügte nicht über eine externe Rechnersteuerung und erlaubte nur eine Pulsfrequenz von 2 Hz , wobei die Pulsdauer bei 14 ns lag und die Pulsenergie von 120 mJ/Puls nicht über die gesamte Versuchsdauer konstant war. Es wurden nur 7 Bestrahlungsexperimente mit Pulszahlen zwischen 50 und 2000 Pulsen durchgeführt, die Profiltiefen gemessen und dann die Ablationsraten errechnet.

Die Ablationsraten liegen im Vergleich zum ArF*-Laser aufgrund der geringeren Pulsenergie bei wesentlich kleineren Werten und sind wegen der Schwankungen der Pulsenergie gestreut. Pro Puls errechnet sich im Mittel eine Abtragrate von knapp $0,004 \mu\text{m}$. Das entspricht bei einer Pulsfrequenz von 2 Hz einer Abtragung von $28,8 \mu\text{m}$ pro Stunde.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Photoablation der PMMA-Mikroformen eine elegante Methode ist, die Entformung ohne Beeinträchtigung des abgeformten Gelkörpers durchzuführen. Um die etwa 2 mm dicke Mikroform vollständig oder zumindest bis zum Strukturfuß in einer vertretbar kurzen Zeit zu entfernen, ist allerdings ein sehr leistungsstarker Excimerlaser mindestens mit der Leistung des genannten ArF*-Lasers notwendig, die genannten

Excimer-Lampen reichen dabei nicht aus. Die Laserablation würde allerdings einen enormen apparativen Aufwand und zudem hohe Kosten verursachen.

6.3.4 Entformung durch selektives Lösen des PMMA

Ein chemisches Ablösen der PMMA-Mikroform sollte selektiv nur das PMMA lösen, das abgeformte PZT-Gel nicht an- oder gar auflösen. Auch sollte der Lösungsvorgang schnell vonstatten gehen, bevor das Lösungsmittel in das poröse Gel hineindiffundieren kann und es quillt oder aufweicht, so daß ein weiteres Handling dadurch unmöglich wird oder die Mikrostrukturierung zerstört wird. Darüberhinaus sollte das Ablösen bei niedrigen Temperaturen, möglichst bei Raumtemperatur durchführbar sein, da viele Lösungsmittel bei höheren Temperaturen nicht nur ein aggressiveres Lösungsverhalten zeigen, sondern teilweise andere, unerwünschte Eigenschaften aufweisen.

Unter diesen Aspekten wurde das Ablösen der PMMA-Mikrostruktur von der abgeformten PZT-Gelstruktur mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln untersucht, in denen PMMA sich grundsätzlich löst. In Tabelle 3 sind einige Lösungsmittel sowie das jeweilige Lösungsverhalten von PMMA und des PZT-Gels bei Raumtemperatur zusammengefaßt:

Tab. 3: Lösungsverhalten von PMMA bzw. abgeformten und ausgehärtetem PZT-Gel in verschiedenen organischen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur.

Lösungsmittel	PMMA	PZT-Gel (getrocknet und ausgehärtet)
Aceton	quillt auf, vollständiges Auflösen dauert aber mehrere Stunden	Gel löst sich nicht
Ethylacetat	quillt etwas auf und klebt, wird aber nur angelöst	wird nicht erkennbar an- oder gar aufgelöst
Dichlormethan	in 15 min vollständig gelöst	kein An- oder gar Auflösen festzustellen
Chloroform	in 20 min gelöst	optisch kein Lösungsprozeß festzustellen
Tetrachlorkohlenstoff	wird angelöst, aber auch nach 1h noch nicht aufgelöst	überstehendes CCl ₄ trübt sich, aber kein Auflösen des Gels

Aus der Tabelle wird ersichtlich, daß das Hauptaugenmerk bei den Lösungsversuchen den halogenierten Kohlenwasserstoffen galt, für die sich trotz ihrer Umweltbedenklichkeit die besten Lösungseigenschaften für PMMA ergaben. Bei ihnen wurde grundsätzlich ein gutes Lösungs-

vermögen für PMMA festgestellt, wobei sich mit Dichlormethan die besten Ergebnisse ergaben. Je nach Oberfläche der untersuchten PMMA-Proben waren diese innerhalb von maximal 20 Minuten vollständig gelöst. Im Gegensatz dazu wird bei parallel untersuchtem ausgehärtetem PZT-Gel in der gleichen Zeit an der Oberfläche ein nur leichtes Verblässen beobachtet. Gele "klassischer" PZT-Sole wurden dagegen von CH_2Cl_2 in relativ kurzer Zeit an der Oberfläche angelöst und dann das Gefüge durch hineindiffundierende Lösungsmittelmoleküle aufgeweicht.

Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde eine einfache Apparatur zur Entformung von abgeformten mikrostrukturierten Gelkörpern konstruiert. Die Vorrichtung besteht aus einem etwa zur Hälfte mit CH_2Cl_2 gefüllten Becherglas, worin ein Drahtkorbchen eingelassen werden kann, in welches ein zu entformender PZT-Gelkörper mit PMMA-Werkzeug eingebracht wird. Das Lösungsmittel wird mit einem Magnetrührer gerührt, damit das sich in Schlieren lösende PMMA sofort von der Oberfläche abtransportiert wird. Um zu vermeiden, daß die mikrostrukturierte Oberfläche des Gelkörpers nach vollständigem Ablösen des PMMA zerstört werden könnte, wurde der Entformungsvorgang jeweils beim Erreichen des PMMA-Strukturfußes abgebrochen, wenn also die Geloberfläche gerade noch mit PMMA bedeckt ist. Das wenige in den Strukturvertiefungen des Gelkörpers verbleibende PMMA wurde dann während des Entwachsungsvorgangs pyrolytisch entfernt.

Diese Kombination aus selektivem Ablösen der Mikroform und anschließender Pyrolyse des PMMA-Strukturfußes gleichzeitig mit der Entwachsung des Gels zeigte sich in einer Vielzahl von Untersuchungen als beste der erwähnten Entformungsmethoden. Auf diese Weise konnte die Entformung von ausgehärteten Gelkörpern photopolymerisierbarer PZT-Sole vom PMMA-Werkzeug ohne großen apparativen Aufwand, schnell und annähernd ohne Beeinträchtigung der Gelkörper durchgeführt werden.

6.4 Entwachsen und Sintern

Fast alle keramischen sog. Grünkörper, nicht nur die nach der Sol-Gel-Methode hergestellten, enthalten organische Substanzen (Binder, DCCA's, organische Preßhilfsmittel u.a.) im Gefüge. Beim schon mehrfach erwähnten Entwachungsvorgang fester Precursorgele oder keramischer Grünlinge generell werden die organischen Bestandteile im festen Körper durch Pyrolyse aus dem System ausgetrieben. Zurück bleibt ein poröser, meist noch amorpher Festkörper, der durch weitere Temperaturbehandlung kristallisiert und durch Sintern zur Keramik verdichtet wird.

Beim Sintern, das bei Mehrkomponentensystemen wie dem PZT unterhalb des Schmelzpunktes der am niedrigsten schmelzenden Komponente, und zwar üblicherweise bei etwa einem Wert von $2/3 T_m$ stattfindet, verdichtet sich ein kristalliner Festkörper unter Volumenschrumpfung. PZT wird dabei, je nach den gewünschten Eigenschaften und dem Verwendungszweck, meist bei etwa 1200°C gesintert [z. B. 59]. Die Verdichtung erfolgt durch den Abbau von Porenvolumen und freien Kornoberflächen unter gleichzeitigem Aufbau von größeren Körnern und damit einhergehenden Kornwachstum. Die thermodynamische Triebkraft für den Sinterprozeß ist die Verringerung der Oberflächen- und Grenzflächenenergien, die zu einer Erniedrigung der freien Enthalpie \mathcal{G} des Sinterkörpers führt [60]. Zu den grenzflächenenergetischen Triebkräften können, besonders bei Mehrstoffsystemen mit Verbindungs- oder Mischkristallbildung, chemische Beiträge hinzukommen, die den Verdichtungsprozeß noch weiter begünstigen und beschleunigen können.

Der Ablauf des Sinterprozesses kann vereinfacht in drei Stadien unterteilt werden:

- Zu Beginn müssen Teilchen über Poren hinweg in Kontakt kommen, dazu laufen Umordnungprozesse der Teilchen (Platzwechselfvorgänge) im Festkörper ab.
- Dann geschieht über den gesamten Festkörper eine Schrumpfung des Porenraumes unter gleichzeitigem Kornwachstum.
- In der Endphase findet eine Koaleszens und darauf folgende Elimination isolierter Poren statt, das Kornwachstum erfährt dadurch noch eine Beschleunigung.

Wichtige Voraussetzung für dieses sog. Festphasensintern ist, daß Material durch Korngrenzen- oder Volumendiffusion aus Korngrenzenbereichen zu benachbarten Poren transportiert wird, da sich nur so eine Schrumpfung des gesamten Körpers einstellen kann [60].

6.4.1 Festlegung der Entwachsungs- und Sinterparameter

Zur Festlegung der Entwachsungs- und Sinterparameter ist es notwendig, die Veränderungen der Probe wie Massenverlust, Volumenabnahme und damit verbundene Dimensionsänderungen sowie Phasenübergänge bis zur Sintertemperatur zu kennen.

Durch die thermische Analyse lassen sich Massenabnahmen (TG-Signal) als Funktion der Temperatur feststellen, auch Phasenübergänge kann man durch die Interpretation von TG- und DTA-Kurven erkennen. Auch die durch das DTA-Signal angezeigte Wärmetönung während des Aufheizens liefert wichtige Informationen für die Temperaturregelung des Sinterprozesses.

Aus den Thermogrammen der PZT-Gele (s. Kap. 5.4.3) wird ersichtlich, daß das Ausbrennen der organischen Substanzen im Gel schon bei 160°C-180°C beginnt, sehr zügig verläuft und bei Temperaturen zwischen 400°C und 440°C beendet ist. Nach einem Massenverlust von 35-40% bis zu dieser Temperatur bleibt die Masse bis etwa 900°C konstant. Bei weiterer Temperaturerhöhung verursacht das Ausdampfen von gasförmigem PbO bis 1200°C weitere Verluste von etwa 5 Massen-%.

Informationen über die Änderung der äußeren Dimensionen eines Probenkörpers ergeben sich aber erst durch die Dilatometrie (s. Kap 5.2), anhand derer vor allem der Beginn und das Ende des Sinterprozesses sichtbar wird.

In Abb. 32 ist die lineare Längenänderung einer PZT-Gelprobe in % und die Ableitung dl/dT dieser Kurve als Funktion der Temperatur bis 1200°C aufgetragen. Man erkennt, daß der Massenverlust der eingespannten Probe beim Entwachsen mit einem linearen Schrumpfung von etwa 30% verbunden ist. Bei etwa 860°C beginnt der eigentliche Sinterprozeß, in dessen Verlauf bis knapp über 1000°C durch Porenabbau und Verdichtungsprozesse ein nochmaliger Schrumpfung der Probe um etwa 12 % stattfindet. Bis zur Endtemperatur ist infolge eines weiteren Kornwachstums und durch Porenannihilation noch eine Schrumpfung um etwa 2% zu verzeichnen.

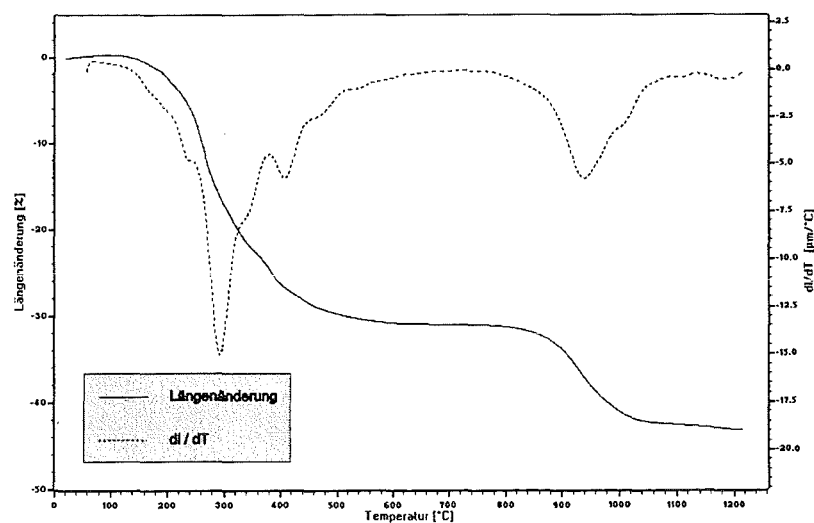


Abb. 32: Dilatometerkurven eines PZT-Gels.

In der Praxis ist das Herausfinden eines optimalen Temperaturprogramms, d. h. eine Kombination aus Aufheizraten und optimalen Haltezeiten bei der richtigen Temperatur, um eine gleichmäßige Gefügeverdichtung und eine maximale Sinterdichte zu erreichen, meist das Ergebnis überwiegend empirischer Studien, bei dem die richtige Interpretation von Meßwerten oft weniger entscheidend ist als ein empirisch erlangtes "Gespür" für das Stoffsystem und die Beschaffenheit der Proben.

Es ist beispielsweise von Vorteil, einen mit großem Massenverlust der Proben behafteten Entwachsungsprozeß langsam durchzuführen, damit die exothermen Verbrennungsreaktionen im Grünkörper kontrolliert und gleichmäßig ablaufen und das Zerstörungsrisiko für den Formkörper so möglichst gering gehalten wird. Dadurch werden die auftretenden thermischen Spannungen im Sinterkörper etwas gemildert. Die optimale Sintertemperatur ist dabei meist die niedrigste Temperatur, bei der sich eine maximale Verdichtung erreichen läßt. Bei einem System wie dem in dieser Arbeit vorliegenden PZT würden hohe Temperaturen eine Destabilisierung des Festkörpers durch Verlust an Blei bedeuten (s. Kap. 5.4.3). Dem wird dadurch Abhilfe geschaffen, daß die Proben vor der thermischen Behandlung auf eine lockere Schüttung von feinem Al_2O_3 -Pulver gelegt werden, um beim Schrumpfen geringstmöglichen Gleitwiderstand zu bieten, zusätzlich wird durch ein $\text{PbZrO}_3/\text{PbTiO}_3$ -Pulverbett oberhalb etwa 900°C eine PbO -Gasatmosphäre im Ofenraum erzeugt, um ein Ausdampfen von PbO zu unterdrücken.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Entwachsungs- und Sinterprozeß in einem Arbeitsvorgang durchgeführt und nach folgendem für PZT-Mikroformen optimierten Temperaturprogramm gearbeitet:

Temperaturprogramm für Entwachsen und Sintern:			
20°C	->	550°C	Aufheizrate: 0,1°C/min
bei 550°C	->		Haltezeit: 30 min
550°C	->	1150°C	Aufheizrate: 2°C/min
bei 1150°C	->		Haltezeit: 120 min
dann System mit 5°C/min auf 20°C abkühlen lassen			

Das Ausdehnen der sehr langsamen Aufheizphase bis 550°C hat den Grund, daß bei dieser Temperatur nicht nur die Pyrolyse der organischen Gelbestandteile abgeschlossen ist, sondern auch die Kristallisation des amorphen Oxids bereits erfolgt ist.

Auch die Frage der Gasatmosphäre im Ofen beim Entwachsen und Sintern ist von großer Wichtigkeit. Die Entwachsung wurde bei einer leichten Raumlufzufuhr von $10 \text{ cm}^3/\text{min}$ durchgeführt. Ab 550°C wurde der Luftstrom abgestellt, um einen Austrag der oberhalb $\sim 900^\circ\text{C}$ herrschenden PbO -Atmosphäre aus dem Ofen zu vermeiden.

6.4.2 Charakterisierung gesinterter PZT-Keramik

Die in der vorliegenden Arbeit als Abformwerkzeuge eingesetzten PMMA-Mikroformen sind trotz Fertigung in großer Stückzahl recht teuer, außerdem wird bei jeder Herstellung einer Mikrostruktur eine Form durch die notwendige Entformung verbraucht. Daher standen diese Formen nur in geringen Stückzahlen für Abformungen zur Verfügung.

Zu Meßzwecken für Materialeigenschaften, die von der Form und Geometrie unabhängig sind, wurden deshalb zum einen nach dem Sintern zerbrochene PZT-Mikrostrukturen verwendet, zum anderen eigens dafür zylindrische Pellets aus PZT-Gel hergestellt. Diese Pellets wurden dann entwacht und gesintert und zur geometrischen Dichtebestimmung, zur Stöchiometriebestimmung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse und zur Kristallstrukturbestimmung mithilfe der Röntgenbeugung herangezogen.

Die Sinterdichte der unter gleichen Bedingungen abgeformten, getrockneten, entwachten und gesinterten PZT-Mikrostrukturen wurde durch Bestimmung der Restporosität mittels der Quecksilberporosimetrie ermittelt und mit den Meßwerten der PZT-Pellets verglichen. Darüber hinaus wurden die Mikrostrukturen auch durch REM-Untersuchungen charakterisiert.

Im Folgenden werden die Charakterisierungsergebnisse einiger gesinterter PZT-Pellets dargestellt, weitere Ergebnisse finden sich im Anhang.

Bestimmung der Sinterdichte von PZT-Probenkörpern:

Zur Ermittlung der Sinterdichten wurde jeweils aus einem PZT-Sol elektrophoretisch ein Gel abgeschieden, das ggf. nach Aushärtung und Trocknung zu Pulver zermörsert und dann mit 10 bar Preßdruck zu zylindrischen Pellets von 18 mm Durchmesser verpreßt wurde. Diese Pellets wurden dann zur Ermittlung der Gründichte exakt ausgewogen und vermessen, dann nach der unter Kap. 6.4.1 beschriebenen Methode entwacht, gesintert und anschließend erneut gewogen und vermessen, um die Sinterdichte festzustellen. Bei der Angabe der Dichte sind beide Werte jeweils auf die theoretische Dichte von $8,01 \text{ g/cm}^3$ [60] des $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ bezogen.

In Tabelle 4 sind die Werte für die Dichte der Gel-Pellets und die Dichten der Pellets nach dem Sintern bei der angegebenen Temperatur aufgeführt. Zusätzlich ist jeweils der prozentuale Massenverlust und der Volumenschumpf angegeben, der sich durch Entwachsen und Sintern der Pellets ergab. Die Probenbezeichnung für die photopolymerisierenden PZT-Sole setzt sich aus den Namen der verwendeten Komplexbildner und Comonomere zusammen, die nicht-

polymerisierbaren Sole "PZT 1", "PZT 2" und "PZT 3" unterscheiden sich folgendermaßen: in "PZT 1" wird Ti-n-Propylat als Edukt verwendet, in "PZT 2" stattdessen Ti-Ethylat; "PZT 3" enthält eine Menge an zugesetztem Ethylenglykol, das einem relativen stöchiometrischen Faktor von 4 entspricht (s. Kap. 6.1.3), anstatt 6 wie bei den beiden vorhergehenden Solen.

Tab. 4: Grün- und Sinterdichten sowie beim Entwachsen und Sintern eintretender Massenverlust und Volumenschrumpfung von Gel-Pellets ausgewählter Sole.

Sol	Sinter-temperatur [°C]	Gründichte [% d. th. D.]	Sinterdichte [% d. th. D.]	Massenverlust [%]	Volumen-schrumpfung [%]
PZT 1	1150	30,9	71,8	32,4	70,9
PZT 2	1175	29,7	73,4	36,1	74,1
PZT 3	1150	31,1	71,6	33,9	71,2
PZT 3	1200	29,8	75,6	34,4	72,4
MDAE/MMA	1150	27,8	75,8	38,3	75,8
DAMDEE/MMA	1150	28,4	75,6	38,9	76,9
MacDac/Styrol	1150	27,5	75,5	38,6	78,3
MAAH/MMA	1150	28,3	76,8	39,3	77,9
AME/MMA 1	1150	27,3	75,8	45,8	76,7
AME/MMA 2	1150	27,8	77,8	45,7	77,8
AME/MMA 3	1150	27,3	81,3	46,3	78,7
AME/Styrol	1150	27,2	81,3	54,6	81,1

Aus den Werten in Tabelle 4, die in Abb. 34 anschaulich dargestellt sind, wird deutlich, daß die erreichten Sinterdichten weit entfernt sind von Dichten > 90 % d. th. D., wie sie beispielsweise mit Schlickerverfahren zu erreichen sind. Bei Abformverfahren mit keramischen Schlickern werden diese meist mit Druck auf 60-70 % Gründichte verpreßt, wogegen bei der hier vorliegenden, drucklosen elektrophoretischen Abformung von Solen die Zunahme von etwa 30% Gründichte auf durchschnittlich 75 % Dichte nach dem Sintern sehr beachtlich ist. Der dabei auftretende Volumenschrumpfung von bis zu 80% (entspricht einem linearen Sinterschrumpfung von etwa 50%) ist enorm und verdeutlicht die Spannungen, denen der Sinterkörper ausgesetzt ist. Die erreichten niedrigen Sinterdichten sind, angesichts des wieder im Vergleich zu Schlickern außerordentlich hohen Schrumpfes aufgrund des hohen Anteils an organischen Molekülen und Gruppen in den Eduktsubstanzen sowie den zusätzlichen organischen Additiven im Sol, nicht überraschend, lassen aber keine sehr guten Materialeigenschaften der Piezokeramik erwarten.

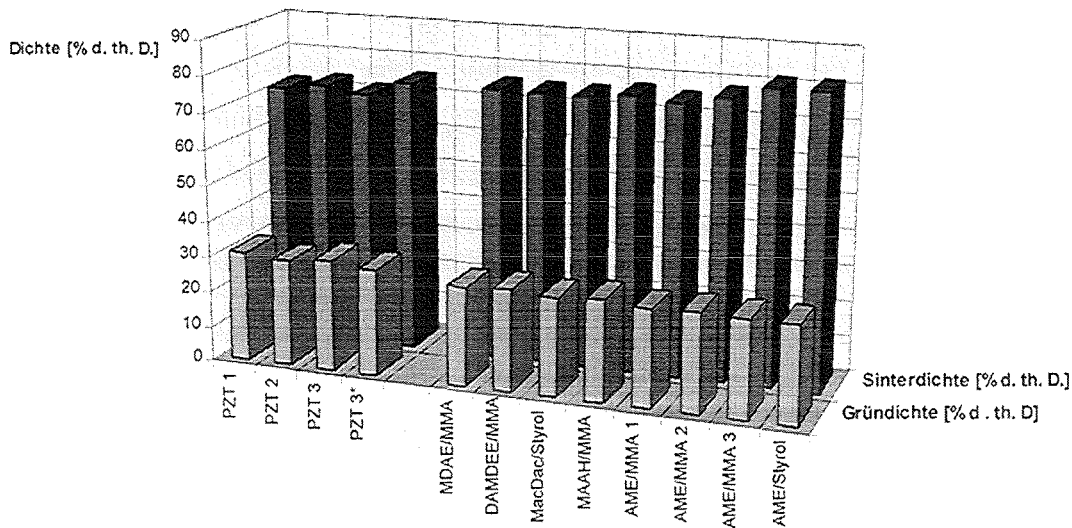


Abb. 34: Grün- und Sinterdichten von keramischen Formteilen aus "klassischen" (links) und photopolymerisierbaren PZT-Solen (rechts). [Anm.: "PZT 3*" kennzeichnet die bei 1200°C gesinterte Probe].

Das Zustandekommen der geringen Sinterdichten läßt sich durch den Abbrand der organischen Inhaltsstoffe im Gel während der Entwachsung erklären. Es entstehen dabei Poren im Gefüge, die so groß sind, daß sie durch Diffusionsprozesse der Körner beim Sintern nicht mehr alle überbrückt und geschlossen werden können. Der Abstand der Körner ist zu groß.

Weiterhin geht aus den in der Tabelle aufgelisteten Werten hervor, daß mit Gelen, die aus photopolymerisierbaren PZT-Solen elektrophoretisch abgeschieden wurden, bei gleichen Prozeßbedingungen höhere Sinterdichten zu erzielen sind. Die aus den photopolymerisierbaren PZT-Solen resultierenden geringfügig höheren Sinterdichten sind allerdings auch, wie schon bei den thermogravimetrischen Untersuchungen festgestellt wurde (s. auch Kap. 6.2.3), aufgrund des höheren mittleren Anteils an organischen Inhaltsstoffen mit einem teilweise wesentlich größerem Massenverlust und Volumenschrumpf beim Entwachsen und Sintern verbunden. Entsprechend ist auch die Gefahr des Auftretens von Rissen im Gefüge größer.

Die bei gesinterten PZT-Mikrostrukturen durch Messung der Restporosität ermittelten Dichten bestätigen sowohl die in der Tabelle aufgeführten Werte, als auch den Dichteunterschied zwischen den PPS und den "klassischen" Solen. Bei PZT-Mikrostrukturen, die aus "klassischen" Solen abgeformt wurden, ergaben sich Restporositäten von 25-30 %, bei Mikrostrukturen aus photopolymerisierbaren Solen wurden 20-25 % Porosität gemessen. Da die Streuung der Meßwerte allerdings recht groß war, werden sie hier nicht explizit angegeben.

Stöchiometriebestimmung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse:

Als Modellsubstanz werden in dieser Arbeit, wie schon vielfach erwähnt, PZT-Sole hergestellt und damit elektrolytisch Mikrostrukturen abgeformt, die nach dem Sintern piezokeramische Formteile der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ ergeben sollen. Die Synthese der Precursorsole ist zwar auf die entsprechenden molaren Verhältnisse ausgelegt, auch die Prozeßparameter für das Sintern sind so gewählt, daß ein möglicher Verlust an Blei durch Ausdampfen von PbO durch Sintern auf einem $\text{PbZrO}_3/\text{PbTiO}_3$ -Pulverbett weitgehend vermieden bzw. kompensiert wird. Letztendlich ist aber eine Überprüfung der in der gesinterten Keramik vorliegenden Stöchiometrie notwendig.

Eine geeignete Untersuchungsmethode für eine quantitative Elementanalyse ist die Röntgenfluoreszenzanalyse. Mit ihr ist die Ermittlung der elementaren Zusammensetzung eines Festkörpers möglich, wenn die Probe ausreichend homogen vorliegt. Nach Messung einer entsprechenden Eichprobe kann die quantitative Elementzusammensetzung einer Probe gemessen werden.

In Tabelle 5 sind die Meßwerte der RFA von gesinterten Proben aus den schon in Tabelle 4 aufgeführten Solen dargestellt.

Tabelle 5: Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse für Sinterpellets verschiedener PZT-Sole.

Sol-Bezeichnung	Pb [Massen-%]	Zr [Massen-%]	Ti [Massen-%]
$\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$	63,63	14,57	7,06
PZT 1	61,79	14,57	7,60
PZT 2	62,43	14,41	7,38
PZT 3	60,93	14,72	7,94
MDAE/MMA	61,52	15,28	7,18
DAMDEE/MMA	60,46	14,63	6,86
MacDac/Styrol	61,47	15,42	7,62
MAAH/MMA	60,77	15,19	7,17
AME/MMA 1	60,81	16,19	7,62
AME/MMA 2	62,42	15,89	7,25
AME/MMA 3	61,26	15,55	7,36
AME/Styrol	60,21	15,64	7,31

Schaut man sich die durch RFA-Analysen ermittelte Elementzusammensetzung (in Massen-%) von gesinterten Proben an, so stellt man fest, daß trotz Sinterns im $\text{PbZrO}_3/\text{PbTiO}_3$ -Pulverbett in allen bisher gemessenen Proben die Blei-Anteile schwanken und zudem etwas unter dem angestrebten Sollwert liegen. Auch das Zr:Ti-Verhältnis entspricht nicht exakt dem Sollwert,

deshalb verschiebt sich die Stöchiometrie des PZT jeweils minimal, d. h. die Summenformel ist nicht mehr exakt $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$.

Aus dem Phasendiagramm geht allerdings hervor, daß im System Pb-Zr-Ti-O die Ausbildung der piezoelektrischen Perovskit-Struktur nicht exakt auf die Zusammensetzung $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ beschränkt ist. Die bei der Zusammensetzung $\text{PbZrO}_3/\text{PbTiO}_3=0.54/0.46$ liegende morphotrope Phasengrenze (s. auch Kap. 4.2.2) ist nicht sehr eng definiert. Das bedeutet, daß das System auch bei Zusammensetzungen, die nicht exakt dieser entsprechen, in einer Perovskit-Struktur kristallisiert [61]. Mögliche, durch Verlust an Blei beim Sintern verursachte Fehlstellen im Pb-Gitter oder auch eventuelle Verunreinigungen müssen nicht unbedingt die Umwandlung in eine andere Phase zur Folge haben, sie können im Gegenteil das Gitter unter Umständen sogar stabilisieren.

Kristallstrukturermittlung mittels Röntgendiffraktometrie:

Zur Feststellung der Kristallstruktur wurden die gesinterten PZT-Pellets fein zermörsert und dann pulverdiffraktometrisch untersucht.

Darüberhinaus wurde bei verschiedenen Temperaturen behandeltes PZT-Gelpulver jeweils geröntgt, um die Kristallisation bzw. den Übergang vom amorphen Gel über die zuerst gebildete

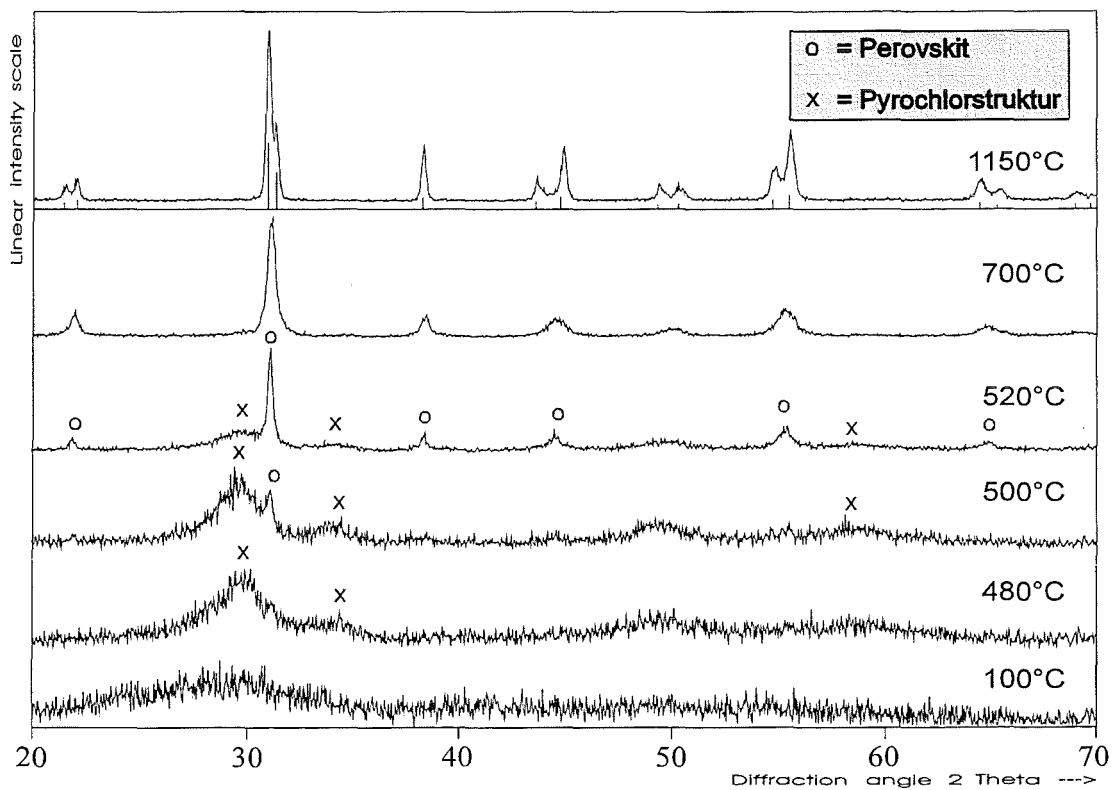


Abb. 35: Kristallisation von elektrophoretisch abgeschiedenem PZT-Gel in Abhängigkeit von der Temperatur.

Pyrochlorstruktur zur piezoelektrischen Perovskitphase als Funktion der Temperatur verfolgen zu können (s. Abb. 35).

Oberhalb etwa 400°C bildet sich als erste entstehende kristalline Phase im System Pb-Zr-Ti-O die Verbindung $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$ in der Pyrochlorstruktur aus [62-64]. Die unscharfen, breiten Reflexe im Diffraktogramm weisen dabei auf unvollständige Kristallisation bzw. sehr kleine Kristallite hin [64]. Schon unterhalb von 500°C beginnt dann unter Reaktion mit PbO und ZrO_2 eine Phasenumwandlung, die Pyrochlor- wird sehr schnell von der Perovskitstruktur verdrängt. Bei 700°C liegt das PZT nur noch in der reinen Perovskitstruktur vor, die Phasenumwandlung ist vollständig erfolgt. Bei der Sinter Temperatur von 1150°C sind die Peaks scharf und jeweils aufgespalten. Diese Aufspaltung bedeutet, daß die gesinterte PZT-Keramik in der tetragonalen Perovskit-Phase vorliegt.

PZT-Schichten, wie sie in der Dünnschichttechnologie hergestellt werden, zeigen diese Aufspaltung nicht. Sie werden nur bei Temperaturen von etwa 700°C thermisch behandelt, dabei ergeben sich Reflexmuster wie das in Abb. 35 bei 700°C dargestellte. Das PZT liegt dort in der kubischen Perovskitphase vor [62].

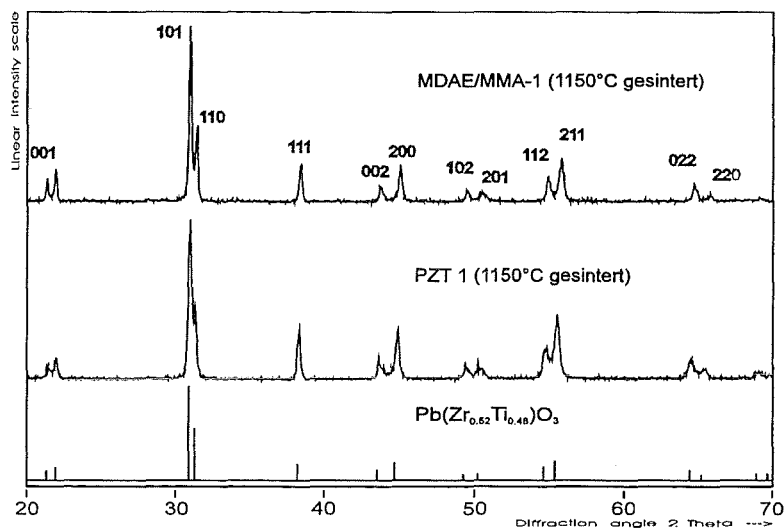


Abb. 36: Pulverdiffraktogramme zweier aus unterschiedlichen Solen abgeformter PZT-Sinterkörper. Unten: Reflexmuster des tetragonalen Perovskit-Gitters des $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$.

In Abb. 36 werden die Diffraktogramme von gesinterten PZT-Pulver aus einem photopolymerisierbaren (oben) und einem "klassischen" Sol (Mitte) miteinander und mit dem Beugungsmuster des tetragonalen Perovskitgitters des $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ (No. 33-0784 in der JCPDS-Kartei, unten) verglichen. Zusätzlich sind die in dem oberen Diffraktogramm auftretenden Reflexe mit den MILLER'schen Indizes gekennzeichnet.

Aus der Abbildung wird ersichtlich, daß die aus den unterschiedlichen Sol-Typen abgeformten und gesinterten PZT-Pulvern eine identische Kristallstruktur haben, nämlich die eines tetragonalen Perovskitgitters mit C_{4v} -Symmetrie.

Bestimmung der elektromechanischen und piezoelektrischen Kenngrößen:

Die zylindrischen Sinterproben aus elektrophoretisch abgeschiedenem PZT wurden zunächst planparallel geschliffen und dann mit einem Ag-Leitlack kontaktiert. Anschließend wurden sie bei 100°C in Silikonöl bei Polarisationsspannungen von 2 bzw. 2,5 kV/mm polarisiert.

In einem Impedanzmeßgerät HP 4194A der Fa. HEWLETT PACKARD wurden zunächst durch Messung des Blindwiderstandes und des Phasenwinkels der Resonanzerscheinungen über einen bestimmten Frequenzbereich die Kapazität C und die Induktivität L gemessen. Das Meßprinzip beruht dabei darauf, daß ein polarisiertes piezoelektrisches Bauteil beim Anlegen einer Wechselspannung schwingt. Dabei überlagern sich Resonanzen (Grund- und Oberschwingungen) je nach Materialeigenschaften und der Stärke und Frequenz des Feldes in charakteristischer Weise. Im Gegensatz dazu verhält sich ungepoltes piezoelektrisches Material wie ein reiner Kondensator und zeigt keine mechanischen Schwingungen im elektrischen Feld.

Aus den in den beschriebenen Resonanzmessungen senkrecht zur Elektrodenfläche ermittelten Größen können die Kopplungsfaktoren k_t und die Frequenzkonstanten N_t berechnet werden. Der Kopplungsfaktor ist ein Maß für das Verhältnis von eingebrachter zu gewandelter Energie und stellt somit als eine Art Wirkungsgrad eine wichtige Größe in Bezug auf die Verwendung des Materials als Sensor bzw. Aktor dar.

Die Ermittlung des Piezomoduls d_{33} erfolgt in einem sog. BERLINCOURT-Meter, in dem die zu messende Probe zusammen mit einer Referenzprobe elektromagnetisch angeregt wird. Der Piezomodul ist die wichtigste Kenngröße, um die Eignung einer Piezokeramik als Material für Translatoren und Aktoren zu beurteilen. Er beschreibt den indirekten piezoelektrischen Effekt und gibt an, in welchem Maß sich das Material infolge eines angelegten elektrischen Feldes in 3-Richtung ausdehnt:

$$d_{33} = C \cdot U / F \quad (\text{Gl. XIII})$$

Dabei ist C die Kapazität der Probe, U die in der Probe erzeugte Wechselspannung und F die resultierende mechanische Kraft. Bei jeder Messung muß das System mit einer Referenzprobe mit bekanntem Piezomodul kalibriert werden.

Schließlich wurden in einem LCR-Meßgerät die Kapazität sowie der dielektrische Verlustfaktor $\tan \delta$ gemessen. Man hat somit eine Kontrolle des Wertes für C , darüber hinaus lassen sich aus

den Meßwerten die Dielektrizitätskonstante ϵ und die piezoelektrische Spannungskonstante g_{33} errechnen. Diese Spannungskonstante g_{33} , oft auch Spannungskoeffizient genannt, ist sozusagen das "Gegenstück" zu d_{33} . Sie ist ein Maß für die Stärke des durch Aufbringen einer mechanischen Kraft im Festkörper erzeugten elektrischen Feldes und beschreibt somit den direkten piezoelektrischen Effekt. Der Winkel δ ist definiert als die Abweichung des Phasenwinkels φ zwischen Wechselspannung und -strom von $-\pi/2$, der für einen idealen Kondensator charakteristisch ist. Der dielektrische Verlustfaktor $\tan \delta$ beschreibt also die materialbedingte Phasenverschiebung.

In Tabelle 6 sind die ermittelten Werte für die erwähnten Größen im Vergleich dargestellt. Zum Vergleich werden die entsprechenden Werte eines piezoelektrischen Bauteils eines kommerziellen Herstellers angegeben [65], die als Referenzprobe diente, sowie Literaturangaben [14, 67]:

Tabelle 6: Elektromechanische Meßdaten von Sinterkörpern aus elektrophoretisch abgeformtem PZT [66].

Probe	Dichte ρ [g/cm ³]	Dielektrizitätskonstante ϵ [-]	Kopplungsfaktor k_t [-]	Frequenzkonstante N_t [Hz·m]	Piezomodul d_{33} [10 ⁻¹² C/N]	Piezoelektr. Spannungskonstante g_{33} [10 ⁻³ Vm/N]	Dielektrischer Verlustwinkel $\tan \delta$ [10 ⁻³]
PZT 1*	6,04	229	-	-	26	12,8	14,9
PZT 2/1	5,89	226	0,36	900	24	12	9,1
PZT 2/2	5,89	283	0,49	1120	24	9,6	9,5
PZT 2/3	5,89	230	0,43	780	30	12,8	9,4
PZT 3	6,06	177	-	-	20	12,8	5,7
AME/ MMA 1	6,45	351	0,45	1300	106	34,1	9,7
AME/ MMA 2	6,12	210	0,44	1250	85	45,7	7,8
MacDac/ Styrol*	6,04	114	0,42	1270	14	13,9	7,4
Lit. [67]	-	201	-	-	82	45,9	-
Lit. [14]	8,01	1180	0,67	-	223	34,5	-
Referenz	7,95	3400	0,75	2000	593	19,7	25

Im Vergleich zur Referenzprobe, einem hochdichten Bauteil aus PZT, zu dem keine näheren Informationen vorliegen, zeigen die in Tabelle 6 aufgeführten Meßergebnisse der elektrophoretisch hergestellten PZT-Teile teilweise deutlich geringere piezoelektrische Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich der Piezomoduli. Dagegen sind die g_{33} - und k_t -Werte durchaus mit der Referenzprobe und mit den aus der Literatur [14] entnommenen Materialkonstanten von $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$, vergleichbar. Vergleicht man die Materialeigenschaften der elektrophoretisch abgeformten PZT-Sinterkörpern mit porösen PZT-Körpern, die gezielt für Composite-Bauteile für Anwendungen wie druckempfindliche Sensoren hergestellt wurden [67], so liegen die Werte für beide poröse Materialien in der gleichen Größenordnung.

Die Meßergebnisse in Tabelle 6 lassen sich darauf zurückführen, daß die aufgeführten Größen u. a. eine Funktion der Materialdichte sind. Dies ist besonders gut an der Probe AME/MMA 1 zu sehen, die unter den aufgeführten Proben die höchste Dichte und die höchste Dielektrizitätskonstante besitzt, und bei fast allen anderen tabellierten Materialeigenschaften jeweils die besten Werte erzielt. Es wurde in diesem Kapitel schon erläutert, weshalb nach dem Verfahren der elektrophoretischen Direktabformung von PZT-Formteilen aus dem Sol die erzielten Sinterdichten mit 70-80% des theoretischen Dichtewertes nicht sehr hoch liegen, wodurch die in Tabelle 6 aufgelisteten Werte verständlich werden.

Die Meßwerte der für die Verwendung als piezokeramische Bauteile wichtigsten Größen d_{33} und k_t sind durchaus akzeptabel, zumal sie auch bei PZT-Formteilen, die nach anderen Abformverfahren hergestellt wurden, nicht prinzipiell höher liegen [66].

Weitere Einflußgrößen auf die gemessenen Materialeigenschaften sind die Homogenität der Probe sowie die bei der Polarisierung verwendete Spannung. Die mit * gekennzeichneten Proben wurden bei 2 kV/mm gepolt, bei den übrigen wurden 2,5 kV/mm als Polarisierungsspannung angewendet.

Es ist bei den relativ hohen Restporositäten der gesinterten PZT-Pellets auch vorstellbar, daß beim Polen bei 100°C das Silikonöl in den Festkörper eindringt und so die Meßwerte verschlechtert. Zudem waren bei manchen Proben nach dem Planschleifen kleine Risse senkrecht zur Oberfläche aufgetreten, die das Eindringen des Öls erleichterten.

6.4.3 Mikrowellensintern von PZT-Mikrostrukturen

Keramiken wie PZT, die in ihren kleinsten Einheiten elektrische Dipoleigenschaften aufweisen, sind in der Lage, elektromagnetische Wellen zu absorbieren. Ist die Schwingfrequenz der Wellen hoch genug, z. B. bei Mikrowellen, und sind die Dipole aufgrund ihrer festen Position

in einem Kristallgitter nicht in der Lage, der schnellen Oszillation des elektrischen Feldes zu folgen, so wird die absorbierte Energie in Wärme umgewandelt [68,69].

Die Mechanismen der Wechselwirkung von elektromagnetischen Wellen mit dielektrischen Stoffen sind noch nicht umfassend verstanden, da auch Faktoren wie die elektrische Leitfähigkeit eine Rolle spielen. Der Verlust von elektromagnetischer Energie als Wärme Q ist jedoch proportional der Dielektrizitätskonstanten ϵ und dem dielektrischen Verlustfaktor $\tan \delta$ [69]:

$$(Gl. XIV) \quad Q \sim \epsilon \cdot \tan \delta$$

Dielektrische Materialien können so durch Einwirkung von Mikrowellen erhitzt werden. Dies findet auch beim Entwachsen und Sintern von Keramiken Anwendung.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Experimente in einer Gyrotronanlage am Institut für Technische Physik des Forschungszentrums Karlsruhe durchgeführt, um elektrophoretisch abgeformte, mikrostrukturierte PZT-Gelkörper unter Einwirkung von Mikrowellen zu entwachsen und zu sintern. Diese Versuche sollten eine Alternative zum konventionellen Entwachsen und Sintern von keramischen Grünkörpern aufzeigen, wie sie bei verschiedenen Funktionskeramiken bereits erfolgreich erprobt wurde. Außerdem sollte untersucht werden, ob die nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestellten und durch EPD abgeformten Gele durch das Schrumpfen während des Entwachsens und Sinterns in einer Mikrowellenanlage in geringerem Maße reißen und zerbrechen als in einem konventionellen Ofen.

Die Mikrowellenanlage russischer Bauart verfügt über ein 30 MHz-Gyrotron mit 10 kW Leistung, 60 kW elektrischer Gesamtleistung und einem Innenvolumen von 100 dm³. Das System erzeugt elektromagnetische Wellen mit Wellenlängen im Millimeter-Bereich, es erlaubt Heizraten von mehreren 10² °C in der Minute bis zu einer Maximaltemperatur von etwa 1900°C bei einem Kühlwasserdurchsatz von bis zu 11 m³/h mit einem Druck bis zu 3,5 bar.

Dieses Gyrotron bietet beim Entwachsen und Sintern von Keramik gegenüber konventionellen Öfen, aber auch im Vergleich zu Magnetrons, also Mikrowellen-Öfen mit geringeren Leistungen und Arbeitsfrequenzen von 1 - 2,5 GHz, prinzipiell folgende Vorteile:

- ▶ es sind um 1 bis 2 Größenordnungen kürzere Prozeßzeiten möglich, da mit sehr viel höheren Heizraten gearbeitet werden kann als in konventionellen Öfen

- ▶ weitaus größerer Wirkungsgrad der dielektrischen Heizung, da nicht das ganze Volumen eines Ofens geheizt werden muß, sondern die Heizenergie auf bis zu 1 cm² genau auf die Probe fokussiert werden kann
- ▶ hohe Feldhomogenität der Millimeterwellen

Das Sintern mit dieser Gyrotron-Anlage wurde schon bei mehreren keramischen Systemen erfolgreich durchgeführt, so wurde beispielsweise Al₂O₃-Keramik auf 99,8% d. th. D. bei Heizraten von 300°C/min, einer Sintertemperatur von 1450°C und einer Haltezeit von 10 min gesintert. Auch Preßkörper aus Lanthan-dotierter PZT-Keramik wurden bei Heizraten von 30°C/min, einer Sintertemperatur von 950°C einer Haltezeit von 5 min auf 98 % d. th. D. gesintert. Auch andere Systeme wie Si₃N₄-Keramik wurden in dieser Anlage behandelt.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuchen wurde jeweils eine mit einem photopolymerisierbaren PZT-Sol abgeformte Sechseckwabenstruktur, die unter UV-Licht ausgehärtet, getrocknet und mit Dichlormethan bis zum Strukturfuß entformt war, in einem Schritt entwacht und gesintert. Es wurden dafür sehr viel höhere Heizraten gewählt, als dies beim konventionellen Sintern der Fall war, die aber, gemessen an den Möglichkeiten des Gyrotrons, recht niedrig sind. Die Sintertemperatur betrug nur 1100°C, da einerseits Keramiken in Mikrowellen-Öfen meist bei niedrigeren Temperaturen sintern als beim Sintern in konventionellen Öfen, und andererseits, um im Falle eines Überschwingens der Leistungsregelung die Probe nicht durch zu hohe Temperaturen zu zerstören.

Es wurde jeweils auf dem Boden eines Al₂O₃-Tiegels ein dickes PbZrO₃/PbTiO₃-Pulverbett ausgestreut und der Gelkörper mit der unstrukturierten Gelseite nach unten darauf gelegt. Die Probe wurde dann, als Wärmeisolation und zum Schutz gegen das Ausdampfen von PbO, mit Keramikwolle bedeckt. Zwischen Gelkörper und Pulverbett wurde vorsichtig ein Thermoelement geklemmt, um von außen eine Kontrolle über die direkt an der Probe herrschende Temperatur zu haben. Schließlich wurde der Tiegel mit einer Keramikplatte abgedeckt und um den Tiegel herum wurden aus Gründen der Wärmeisolation quaderförmige Blöcke aus Al₂O₃ gruppiert.

Nach Vorheizen der Kathode wurde folgendes Temperaturprogramm gefahren:

Temperaturprogramm für Entwachsen und Sintern:

RT	->	550°C	Aufheizrate:	5°C/min
bei 550°C	->		Haltezeit:	10 min
550°C	->	1100°C	Aufheizrate:	15°C/min
bei 1100°C	->		Haltezeit:	10 min
dann System abkühlen lassen				

Es konnten nur drei Experimente durchgeführt werden, von denen aufgrund der noch nicht optimierten Leistungsregelung, nur eines erfolgreich beendet werden konnte. Daraus ergab sich, daß die Ergebnisse des Mikrowellen-Sinterns der elektroforetisch hergestellten Gelkörper mit den Ergebnissen im konventionellen Sinterofen weitgehend übereinstimmen, es konnten nur wenige Unterschiede festgestellt werden:

- Die Dichte der gesinterten PZT-Keramik liegt bei etwa 75% d. th. D.
- Die Röntgenfluoreszenzanalyse ergibt Elementverteilung von 61,57 Massen-% Pb, 15,56 Massen-% Zr und 7,46 Massen-% Ti (vgl. Tabelle 5). Also auch beim Mikrowellensintern resultiert ein geringer Mangel von ca. 2 Massen-% an Pb in der Keramik, entsprechend liegen die Zr- und Ti-Gehalte relativ geringfügig zu hoch.
- Röntgendiffraktometrische Untersuchungen zeigen, daß das gesinterte PZT in der tetragonalen Perovskitstruktur vorliegt.
- Der mit dem Entwachsen und Sintern einhergehende Volumenschumpf findet beim Mikrowellensintern ebenso statt wie beim konventionellen Sintern, gleiches gilt für das Auftreten von dadurch verursachten Rissen im Keramikgefüge. Dadurch wird deutlich, daß die Rißbildung offenbar unabhängig von der Art und der Geschwindigkeit des Heizens ist, sondern nur vom Gehalt an organischen Inhaltsstoffen im Gel und dem bei deren Pyrolyse stattfindenden Schrumpf abhängt.
- Durch die sehr viel höheren Heizraten beim Mikrowellensintern wachsen die Körner offenbar sehr viel schneller zusammen und bilden größere Körner als bei langsamerem Heizen im konventionellen Ofen. Nach dem Sintern liegen die gebildeten Körner in der Größenordnung von 10 μm und sind damit fast so groß wie die Strukturelemente der Mikrostrukturierung. Als Folge davon werden bei den abgeformten Mikrostrukturen die Konturen unexakt (s. REM-Aufnahmen in Kap. 6.5.2)

Die Ergebnisse machen deutlich, daß die elektroforetisch abgeformten Mikrostrukturen aus PZT-Gel im Gyrotron ankoppeln, d.h. Millimeterwellen absorbieren und daher in einer Mikrowellenanlage entwacht und gesintert werden können. Die Materialeigenschaften des gesinterten PZT wie Stöchiometrie und Kristallstruktur unterscheiden sich nicht bzw. nur wenig von konventionell behandelte Keramik. Vorteile bringt das Mikrowellensintern durch wesentlich verkürzte Prozeßzeiten, ein Nachteil scheint jedoch angesichts der vorliegenden Ergebnisse, daß durch schnelleres Kornwachstum aufgrund der schnelleren Heizraten größere Körner entstehen, die sich nicht optimal verdichten und die Abbildungstreue abgeformter Mikrostrukturen verschlechtern.

6.5.2 Gesinterte PZT-Mikrostrukturen

In diesem Abschnitt sollen gesinterte Mikrostrukturen aus PZT-Keramik dargestellt werden, die mit den erwähnten PMMA-Werkzeugen elektrophoretisch aus Solen abgeschieden wurden. Den Dimensionen der Mikrostrukturierung entsprechend, werden im Folgenden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von gesinterten PZT-Mikrostrukturen, die aus verschiedenen Solen abgeformt wurden, dargestellt und miteinander verglichen. Die Abbildungen spiegeln dabei die Chronologie der Entwicklung des Verfahrens der elektrophoretischen Direktabformung von Mikrostrukturen aus Solen wider.

Aus "klassischen" PZT-Solen abgeformte Mikrostrukturen:

In Abb. 39 und Abb. 40 sind gesinterte PZT-Wabenstrukturen zu sehen, die aus nicht-polymerisierbaren Solen abgeformt wurden. Die in Abb. 39 gezeigte Wabenstruktur wurde aus "PZT 1"-Sol abgeformt, in dessen Synthese keinerlei organische Additive verwendet wurden (s. Kap. 4.3). Die Entwachsung erfolgte mit einer Aufheizrate von 1°C/min recht langsam, anschließend wurde die Probe bei 1100°C mit einer Haltezeit von 30 min gesintert, um den Bleiverlust beim Sintern möglichst gering zu halten. Die Mikrostruktur des Werkzeugs ist exakt abgeformt, das Gefüge ist in Teilbereichen hochdicht, jedoch ist die Keramikoberfläche auch in kleinsten Bereichen von Rissen durchzogen, der Sinterkörper ist vielfach gebrochen.

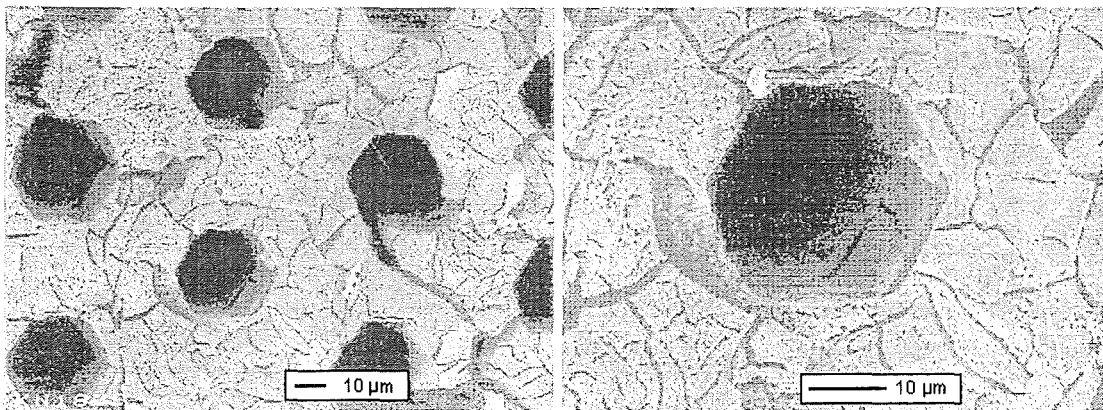


Abb. 39: Gesinterte PZT-Wabenstruktur, aus einem Sol ohne organische Additive abgeformt.

In der Synthese des PZT-Sols, aus der die in Abb. 40 gezeigte Mikrostruktur abgeformt wurde, wurden organische Additive verwendet, nämlich Formamid als Trocknungshilfsmittel, Polyethylenglykol 10.000 als Binder und PEG 300 als Plastifizierer. Das Sintern wurde nach einer schnellen Aufheizphase von 7,5 °C/min bei 1200°C und 150 Minuten Haltezeit

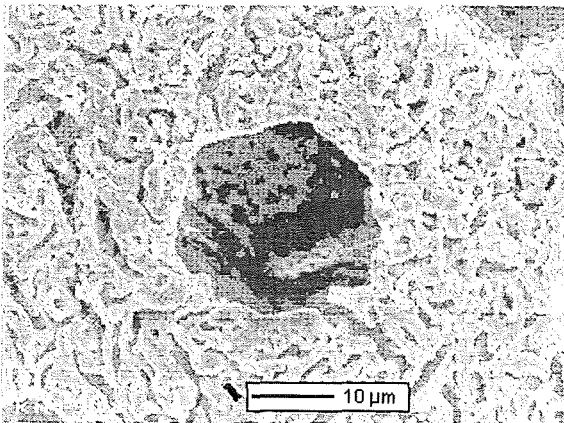


Abb. 40: Bei 1200°C gesinterte Wabenstruktur.

durchgeführt. Der positive Einfluß der Additive auf die Oberflächeneigenschaften der Keramik ist deutlich sichtbar: die Struktur Oberfläche ist ebener, homogener und ohne größere Risse, jedoch erscheint das Gefüge insgesamt locker und porös und damit die Dichte geringer. Man erkennt im Gegensatz zur Probe in Abb. 39 einzelne, länglich geformte Körner, die aufgrund ihrer Größe von einigen μm keine sehr gute Abbildungsexaktheit der sechseckigen Stempel

des Werkzeugs zulassen. Die großen Körner lassen sich auf ein schnelles Wachstum aufgrund der hohen Aufheizgeschwindigkeit zurückführen, die Porosität zudem auf einen relativ hohen Verlust an PbO , d. h. die Sinter Temperatur war zu hoch gewählt. Der Sinterkörper ist ebenfalls gebrochen, allerdings in weniger und dafür größere Bruchstücke als bei der "PZT 1"-Wabenstruktur. Dies bedeutet eine erhebliche Verbesserung.

Nach einer Optimierung des Additiv-Zusatzes zu den PZT-Solen, des Trocknungsprozesses und besonders des Entwachsens und Sinterns, konnte die Reißbildungstendenz an der Oberfläche der Mikrostrukturen stark reduziert werden, auch die gewachsenen Körner erscheinen kleiner und dichter gepackt (s. Abb. 41). Die Heizgeschwindigkeit wurde mit $0,5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ bis zur Entwachsungstemperatur sehr gering gehalten, die Sinter Temperatur betrug je nach Dicke der Proben 1150°C bei einer Haltezeit von 120 bis 150 Minuten. Das Zerbrechen der Sinterkörper infolge des Entfernens der PMMA-Form durch Copolyolyse mit den getrockneten PZT-Gelkörpern konnte dagegen nicht verhindert werden. Zwar konnte ein Zerbrechen nur in einige wenige Bruchstücke erreicht werden, nach wie vor wurden aber keine nach dem Sintern unversehrten Mikroformteile erhalten.

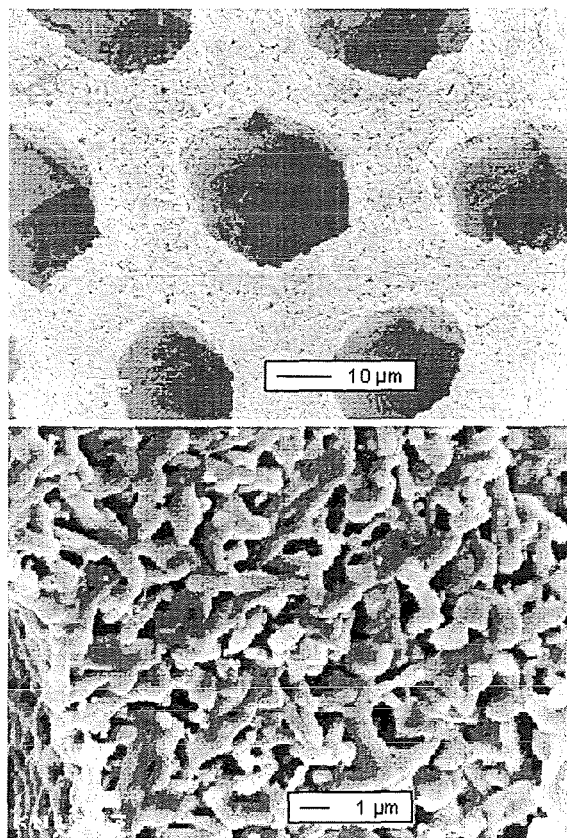


Abb. 41: "PZT 2"-Mikrostruktur, bei 1150°C gesintert.

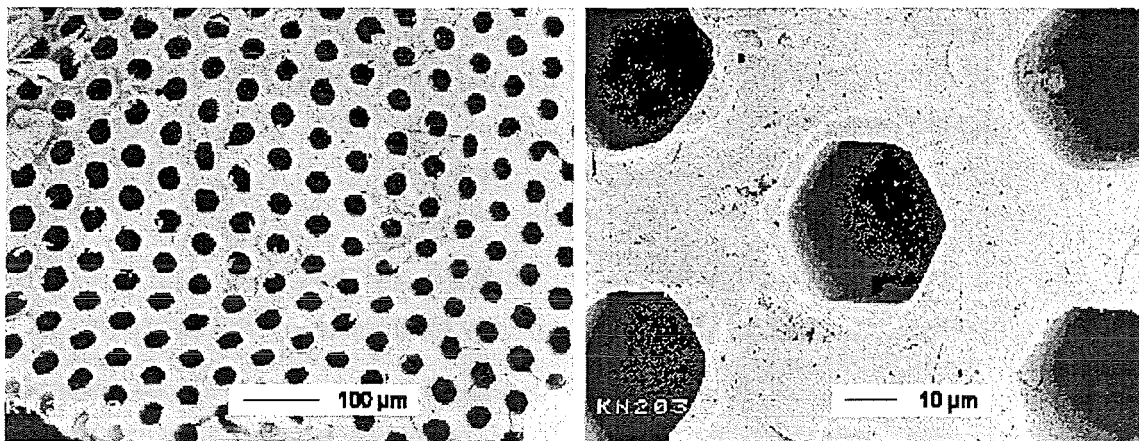


Abb. 42: "PZT 3"-Wabenstruktur, bei 1150°C/120min gesintert.

In Abb. 42 ist ein größerer Bereich (links) von gesinterten Wabenstrukturen und eine einzelne Wabe als Detailausschnitt (rechts) einer aus "PZT 3"-Sol abgeformten Mikrostruktur zu sehen. In dem Sol wurden mit Anteilen von je 5 Gew.-% an Formamid als Trocknungshilfe und PEG 300 als Plastifizierer sowie 2 Gew.-% PEG 10.000 als Binder sehr hohe Mengen an organischen Additiven in der Solsynthese verwendet. Dies äußert sich in der glatten und homogenen Beschaffenheit der Oberfläche, es sind kaum offene Poren zu erkennen. Das Formteil ist leicht gewellt und in weiten Bereichen ohne Risse erhalten, die einzelnen Waben sind zum großen Teil exakt abgeformt, manche sind durch die Krümmung des Gefüges etwas verzerrt. Das Keramikteil insgesamt ist jedoch wieder in mehrere Teile zerbrochen.

Mikrostrukturen aus photopolymerisierbaren PZT-Solen:

Die Herstellung photopolymerisierbarer PZT-Sole ermöglichte durch die beträchtlich höhere Festigkeit und mechanische Stabilität der Gelkörper nach der photoinduzierten Aushärtung eine Entformung vom PMMA-Werkzeug durch selektives Ablösen (s. Kap. 6.3.4). Die ausgehärteten und chemisch entformten Gelkörper zerbrachen während des Entwachsens bei Aufheizgeschwindigkeiten von 0,1°C/min und Sintern bei 1150°C nur selten, meist wurden unzerstörte Mikrostrukturen erhalten (s. Beispiele in Abb. 43).

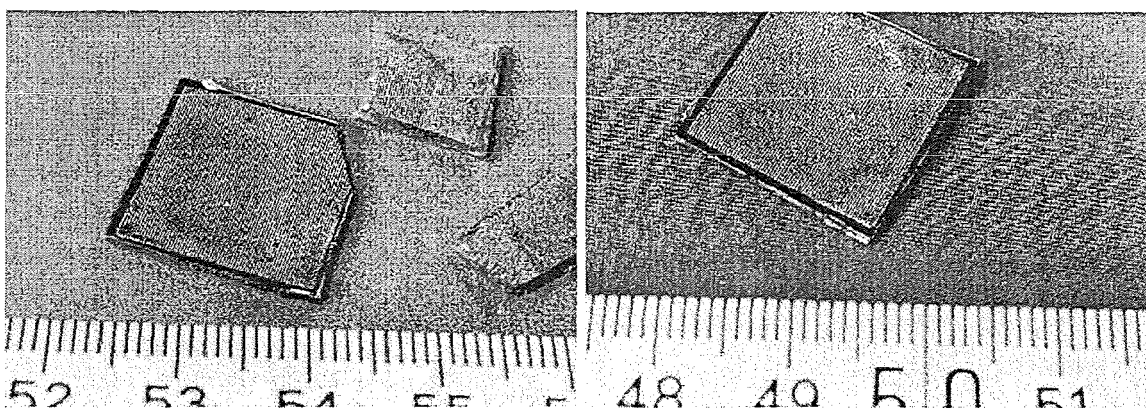


Abb. 43: Gesinterte, aus photopolymerisierbaren Solen abgeformte PZT-Mikrostrukturen.

Aufgrund der geringen Dichte und hohen Porosität und auch Inhomogenitäten im Gefüge besaßen die gesinterten Keramikteile jedoch oft Sollbruchstellen, sodaß sie bei ungeschicktem Handling brachen. Die Bruchrate bei der Prozeßführung war aber um ein Vielfaches geringer als bei Mikrostrukturen, die aus nicht-polymerisierbaren Solen abgeformt wurden.

In Abb. 44 sind Detailausschnitte von gesinterten Wabenstrukturen zu sehen, die aus AME/MMA 3-Sol abgeformt wurden. Die Abformtreue der Strukturen des Werkzeuges ist sehr gut, es sind keine sichtbaren Körner und kaum offene Poren an der Keramikoberfläche zu erkennen. Die Ablagerungen an der Oberfläche sind dadurch zu erklären, daß das im Sol enthaltene Methylmethacrylat während der EPD die PMMA-Mikroform an der Oberfläche auflöst. Die so entstehenden Vertiefungen im PMMA werden bei der Solabformung abgebildet.

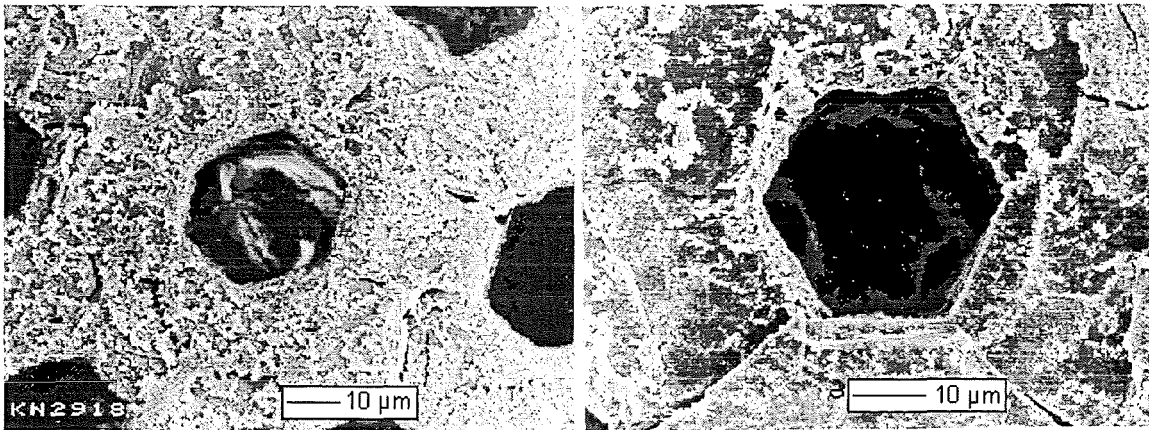


Abb. 44: Gesinterte PZT-Wabenstruktur, aus AME/MMA 3-Sol abgeformt.

Wie im rechten Bild von Abb. 44 zu erkennen ist, beträgt die Schlüsselweite der einzelnen Wabe ca. 27 μm . Im Vergleich zum Durchmesser des Sechseckstempels im Werkzeug von 50 μm ist also die Struktur durch Entwachsen und Sintern um fast die Hälfte auf 54 % der ursprünglichen Abmessungen geschrumpft, die Fläche des abgebildeten Sechsecks auf etwa ein Viertel. Der lineare Schrumpfung während des Entwachsens und Sinterns beträgt also knapp 50%.

Mit einigen photopolymerisierbaren Solen wurden auch die in 6.5.1 angesprochenen Negativ-Formen von Sensor-Arrays und Profildüsen abgeformt. Diese Profildüsen, die für Spritzguß-Anwendungen natürlich aus anderem Material hergestellt werden, ergaben dabei in Bezug auf die gesinterten Mikrostrukturen bessere Ergebnisse als die Wabenstrukturen, da die inneren Dimensionen der Werkzeuge mit Abmessungen von etwa 250 μm größer und die Strukturhöhen geringer waren.

Abb. 45 zeigt eine solche aus AME/MMA 1-Sol abgeformte Mikrostruktur, die in ihrer Form an ein dreiblättriges Kleeblatt erinnert:

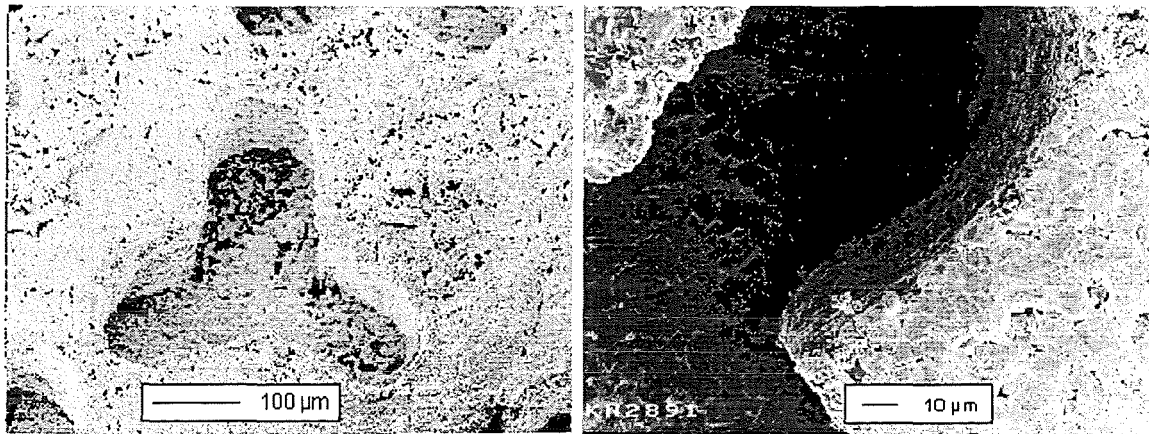


Abb. 45: Keramische Profildüse aus elektrophoretisch abgeformtem und gesintertem PZT.

Die Abformungen von Formnegativen des Ultraschall-Sensorarrays ergaben keine sehr befriedigenden Ergebnisse. Dabei ist zu beachten, daß das keramische Positiv nicht wie die bisher gezeigten Strukturen eine Lochstruktur ist, sondern eine erhabene Struktur aus sich selbst tragenden Säulen darstellt. Zudem beträgt die Strukturhöhe im Werkzeug 550 µm und die Breite 100 µm. Dieses Aspektverhältnis von 5,5 stellt offenbar die Grenze des Machbaren bei der Abformung von Mikrostrukturen aus den in dieser Arbeit hergestellten Solen dar.

Bei den in Abb. 46 dargestellten Arraystrukturen sind die viereckigen Säulen in ihren Konturen nicht sehr exakt abgeformt, viele erscheinen porös und schief, manche sind umgeknickt, einzelne Säulen sind sogar innen hohl oder abgebrochen.

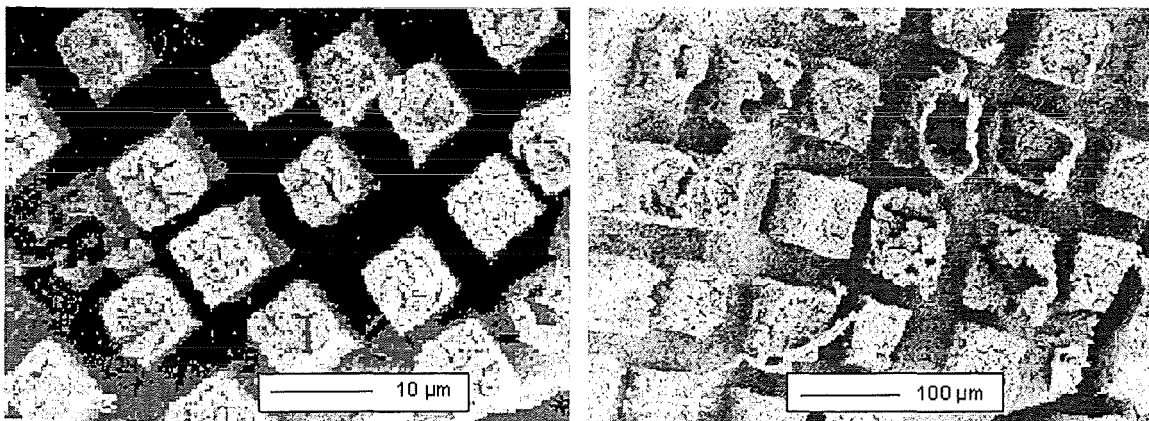


Abb. 46: Gesinterte Ultraschall-Sensorarraystruktur, aus PZT-Sol elektrophoretisch abgeformt.

Die bei dem erfolgreich durchgeführten Experiment zum Entwachsen und Sintern von PZT-Gelkörpern in der Gyrotron-Mikrowellenanlage (s. Kap. 6.4.3.) erhaltene gesinterte Mikrostruktur, die aus AME/MMA 2-Sol elektrophoretisch abgeformt worden war, war leider, wohl aufgrund des im Vergleich zur thermischen Behandlung im konventionellen Ofen schnellen Aufheizens, gebrochen. Die abgeformte Mikrostrukturierung war jedoch auf den Bruchstücken recht exakt abgebildet, obwohl auch hier, wie bei dem Beispiel in Abb. 40, durch das schnelle Aufheizen Körner von einigen Mikrometern Größe gewachsen waren (s. Abb. 47).

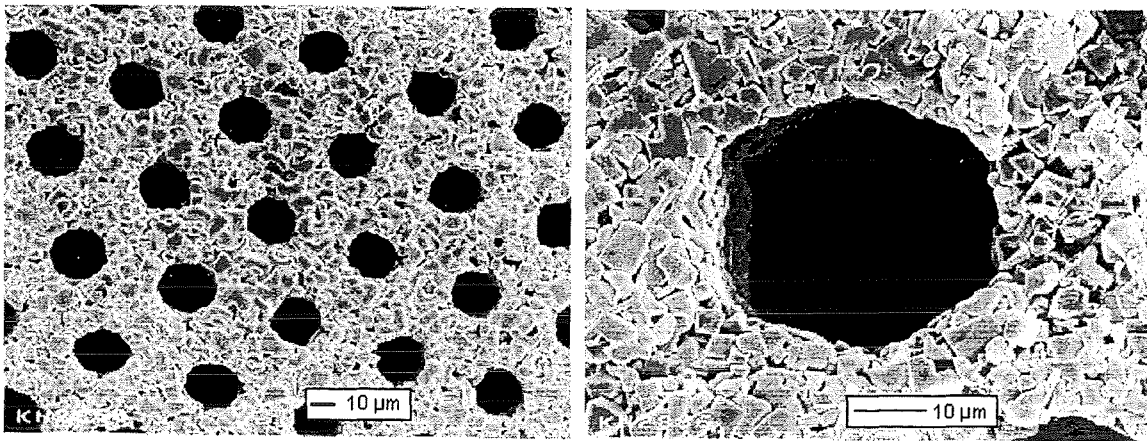


Abb. 47: Mikrowellengesinterte PZT-Wabenstrukturen.

Die Ergebnisse dieses Experiments machen jedoch deutlich, daß das Entwachsen und Sintern von elektrophoretisch abgeformten PZT-Mikrostrukturen mit Mikrowellen durchaus eine Alternative zum entsprechenden Processing im konventionellen Ofen darstellt.

Völlig unabhängig von der Art und dem Mechanismus der Beheizung treten aber offenbar im Gelmaterial die gleichen Effekte bei einer thermischen Behandlung auf. Durch den Verlust der 35-40 Massen-% beim Abbrand der organischen Gelinhaltsstoffe während des Entwachsungsprozesses entstehen große Lücken und Poren im oxidischen Festkörper, die grundsätzlich nur sehr schwer in ein dichtes Gefüge überführt werden können. Am ehesten gelingt dies durch ein sehr langsames Aufheizen während der Entwachsung und auch während des Sinterns, damit die Teilchen Anziehungskräfte auf ihre nächsten Nachbarn ausüben können, die Porenabstände überwinden und so einen mechanisch stabilen Festkörper bilden können.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß man sowohl mit klassischen, nicht-polymerisierbaren PZT-Solen, als auch mit den in dieser Arbeit entwickelten photopolymerisierbaren Solen durch elektrophoretische Direktabformung mikrostrukturierte Gelkörper abformen kann, aus denen durch Entwachsen und Sintern keramische Mikrostrukturen erhalten werden.

Dabei lassen sich in Bezug auf die Abformbarkeit der Sole und auch auf die Eigenschaften der Keramik keine grundsätzlichen Unterschiede zwischen den beiden erwähnten Soltypen erkennen. Aufgrund der durch Aushärtung der photopolymerisierbaren PZT-Sole erreichbaren höheren Festigkeit im Gelzustand wird jedoch eine leichtere Entformung der abgeformten Gelkörper dieser Sole von der PMMA-Mikroform ermöglicht. Dadurch wird das während der Pyrolyse der organischen Gelinhaltsstoffe mögliche Auftreten von Rissen, die zum Bruch des keramischen Gefüges führen können, erheblich reduziert und die Ausbeute an keramischen Mikrostrukturen gegenüber den "klassischen" Solen somit beträchtlich erhöht.

**ZUSAMMENFASSUNG
UND
AUSBLICK**

7. Zusammenfassung der Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit wurde, ausgehend von dafür synthetisierten keramischen Precursor-solen des Bleizirkonattitanats (PZT), ein Verfahren konzipiert und im Labormaßstab einschließlich umfassender Charakterisierung von Ausgangs-, Zwischen- und Endprodukten realisiert, in dem direkt aus diesen Solen mithilfe der Elektrophorese dreidimensional strukturierte keramische Formteile hergestellt werden können. Die inneren Dimensionen dieser Strukturierungen liegen dabei im Mikrometerbereich. Bei diesem Verfahren werden aus den flüssigen Precursor-solen mittels als Elektroden geschalteter Mikroformen mikrostrukturierte Formkörper aus keramischen Gelen abgeformt, aus denen durch Ausbrennen der organischen Anteile und anschließendes Sintern piezokeramische Mikrostrukturen der Zusammensetzung $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ resultieren [70]. Diese Zusammensetzung zeigt, entsprechend der Lage auf der morphotropen Phasengrenze (s. Kap. 4.2.2), besonders gute Piezoeigenschaften. Dieses drucklose Formgebungsverfahren verzichtet auf die Verwendung von keramischen Pulvern und erspart somit aufwendige Arbeitsschritte, die zur Herstellung, Konditionierung und Formgebung von Pulvern nötig sind.

Für die Herstellung der PZT-Sole wurde eine nach dem Prinzip des Sol-Gel-Prozesses verlaufende Synthese mit metallorganischen Verbindungen als Ausgangsstoffen durchgeführt und dahingehend modifiziert und optimiert, daß nach einer nicht vollständigen Gelierung flüssige Precursoren erhalten werden, die sich unter Einfluß eines elektrischen Feldes homogen und unter Verdichtung als PZT-Gel an der Elektrode abscheiden. Als formgebende Elektroden wurden nach dem LIGA-Verfahren hergestellte PMMA-Mikrowerkzeuge verwendet, die durch eine aufgesputterte Goldschicht elektrisch leitfähig gemacht wurden. Nach der elektrophoretischen Abformung wurden die Gelkörper getrocknet und dann die PMMA-Form selektiv abgelöst.

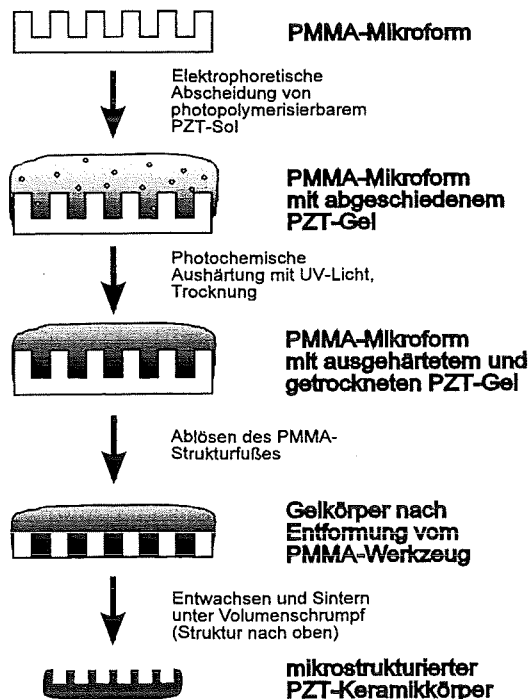


Abb. 48: Schematischer Verfahrensablauf der Herstellung keramischer Mikrostrukturen durch elektrophoretische Direktabformung aus Solen.

Durch anschließende Pyrolyse der organischen Gelinhaltsstoffe und Dichtsintern wurden PZT-Keramikteile mit einer mikrostrukturierten Oberfläche erhalten. Der geschilderte Verfahrensablauf ist vereinfacht in Abb. 48 dargestellt.

Weiterhin wurden im Zuge der Entwicklung dieses Verfahrens durch gezielte Integration polymerisierbarer organischer Moleküle in die Synthese der Sole neuartige PZT-Precursorsole hergestellt, die sowohl elektrophoretisch abscheidbar als auch photopolymerisierbar sind und so zu einem festen Formkörper ausgehärtet werden können [71]. Diese Sole werden in der Weise in das Verfahren eingebracht, daß sie zuerst durch elektrophoretische Abformung zu halbfesten, mikrostrukturierten Gelkörpern abgeformt und dann durch Bestrahlung mit UV-Licht in kurzer Zeit zu festen Formkörpern ausgehärtet werden. Die ausgehärteten Gele weisen ein durch Hydrolyse- und anschließende Kondensationsreaktionen entstandenes anorganisches Netzwerk auf, das mit organischen Polymerketten räumlich vernetzt ist, die durch die photoinduzierte radikalische Polymerisation der organischen Monomere im Sol entstanden sind.

Diese ausgehärteten Gelkörper lassen eine einfache und schnelle Entformung vom Abformwerkzeug durch selektives Lösen des PMMA zu und erleichtern so das weitere Processing zur Keramik.

Es wurde in dieser Arbeit sowohl mit photopolymerisierbaren als auch nicht-polymerisierbaren PZT-Solen anhand mehrerer verwendeter Formtypen gezeigt, daß es mithilfe des Verfahrens der elektrophoretischen Direktabformung aus dem Sol möglich ist, keramische Formteile mit dreidimensionaler Mikrostruktur bis zu einem Aspektverhältnis von etwa 5 herzustellen. Die Keramik kristallisierte nach langsamem Entwachsen und etwa zweistündigem Sintern bei 1150°C in der tetragonalen Perovskit-Phase und zeigte piezoelektrische Eigenschaften. Während der thermischen Behandlung verloren die Grünkörper aus getrocknetem Gel 35 - 40% ihrer Masse und schrumpften auf etwa 30 % ihres Ausgangsvolumens. Die Dichte der gesinterten Keramik lag bei etwa 80% der theoretischen Dichte des $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$.

Aufgrund des großen Volumenschrumpfes und der damit verbundenen mechanischen Spannungen im Festkörper während des Entwachsungs- und Sinterprozesses war es jedoch schwierig, mit diesem Verfahren unversehrte keramische Formteile ohne Gefügerisse oder gar Bruch zu erhalten. Eine Erhöhung der in der vorliegenden Arbeit erreichten Sinterdichten dürfte deshalb nur schwer zu erreichen sein.

8. Ausblick

Die vorliegende Arbeit stellt eine grundlegende Untersuchung dar, in der die Anwendbarkeit der Elektrophorese als direkte Abformmethode für keramische Formteile aus Solen behandelt wurde. Mit Precursorsolen von Bleizirkonattitanat, einer piezoelektrischen Keramik, als Modellsubstanz wurde ein ternäres und damit sehr komplexes Stoffsystem gewählt, und zwar nicht nur bezüglich der Herstellung der Precursorsole, sondern auch in Bezug auf die elektrophoretische Abformbarkeit.

Die Herstellung der keramischen Precursorsole geht von homogen mischbaren, flüssigen metallorganischen Verbindungen aus. In der Synthese werden weitere organische Substanzen verwendet, um die Eigenschaften der herzustellenden Keramik günstig zu beeinflussen oder die Prozeßführung zu erleichtern.

Sämtliche organische Substanzen im Sol oder auch im festen Grünling müssen jedoch auf dem Weg zum keramischen Festkörper durch Pyrolyse entfernt werden, und dabei erfährt der Grünling zwangsläufig eine Schrumpfung des Gefüges. Zwar ist diese Volumenschrumpfung kalkulierbar und bietet prinzipiell die Möglichkeit, durch den Zusatz geeigneter organischer Inhaltsstoffe in der richtigen Dosierung und durch eine optimale Prozeßführung die Keramik auf die gewünschten Eigenschaften und Dimensionen "maßzuschneiden". Nicht oder nur schlecht berechenbar sind jedoch die auftretenden inneren und äußeren mechanischen Spannungen, denen jeder Körper bei einer Schrumpfung ausgesetzt ist. Diese Spannungen können Risse oder sogar einen Bruch des entstehenden keramischen Gefüges verursachen.

Bei dem im Vergleich zu keramischen Schlickern sehr hohen Anteil an organischen Inhaltsstoffen entstehen bei deren Abbrand große Porenräume im Festkörper. Dieses große Porenvolumen macht es sehr schwer, den Festkörper durch Sintervorgänge genügend zu verdichten, um die gewünschten mechanischen und elektromechanischen Eigenschaften in der Keramik zu erzielen. Deshalb ist das entwickelte Verfahren nur bedingt geeignet, um massive, hochdichte keramische Formteile herzustellen.

Sehr gut geeignet ist das in dieser Arbeit entwickelte Verfahren jedoch zur Herstellung von mikrostrukturierten Piezokeramik-Teilen, bei denen eine hohe Dichte nicht unbedingt erforderlich oder sogar gewünscht ist. Dies gilt z. B. für die Herstellung von Composite-Bauteilen.

Beim Design von Composites geht es darum, die gewünschten Eigenschaften eines Funktionsteils durch Kombination der Werkstoffeigenschaften zweier geeigneter Materialien zu realisieren, indem man diese so verbindet, daß im Composite-Bauteil die Eigenschaften beider Materialien in optimalem Maße vereint werden [72].

Bei einem elektromechanischen Transducer beispielsweise sind ein hoher Piezokoeffizient, geringe Dichte und mechanische Flexibilität erforderlich. Reine Piezokeramik ist hart und spröde, duktile Polymere besitzen dagegen keine piezoelektrischen Eigenschaften. Ein Composite-Bauteil, das die gewünschten Eigenschaften beider Materialien kombiniert, ist den Einzelkomponenten weit überlegen [72].

Die in dieser Arbeit elektrophoretisch hergestellten Formkörper aus PZT-Keramik könnten sich gut zur Herstellung von Composites eignen, eine Infiltration der porösen keramischen Körper mit geeigneten Polymeren bietet sich geradezu an. Diese Art der Herstellung von Composite-Bauteilen, beispielsweise druckempfindlichen Piezosensoren oder Bauteilen für Anwendungen in der Unterwasser-Akkustik wie Hydrophone, erscheint einfacher und vorteilhafter als die gezielte Herstellung keramischer Preßkörper mit hoher Porosität oder das Mischmahlen und Verpressen von feinem, kalziniertem Keramikpulver mit Polymergranulat [67]. Zudem ist eine Fertigung in großen Stückzahlen durch ein scale-up des Verfahrens der elektrophoretischen Direktabformung piezoelektrischer Mikroformen denkbar.

Damit weist das hier entwickelte Synthese- und Abformverfahren ein hohes Potential für die Herstellung spezieller funktionskeramischer Teile auf.

Anhang

I. Verzeichnis der im Text verwendeten Abkürzungen

AME	Acetessigsäure-[2-(methacryloyloxy)ethylester]
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (Attenuated Total Reflectance), Meßtechnik zur Aufnahme von IR-Spektren von Flüssigkeiten
DAMDEE	Diallylmalonsäurediethylester
DK	Dielektrizitätskonstante
DRIFT	Diffuse Reflexion (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy), Meßtechnik zur Aufnahme von IR-Spektren von Pulvern
DTA	Differenzthermoanalyse
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse
EPD	Elektrophoretische Abscheidung (Electrophoretic Deposition)
EN	Elektronegativität
FT-IR	Fourier-Transform Infrarotspektroskopie
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LM	Lichtmikroskop(ie)
MAAH	Methacrylsäureanhydrid
MacDac	Metharoleindiacetat
MDAE	Malonsäurediallylester
MMA	Methylmethacrylat
NMR	Kernresonanz-Spektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance)
PPS	Photopolymerisierbare Sole
PZT	Bleizirkonattitanat
REM	Rasterelektronenmikroskop(ie)
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
SAXS	Kleinwinkel-Röntgenstreuung (Small Angle X-ray Scattering)
SGP	Sol-Gel-Prozeß
TG bzw. TGA	Thermogravimetrie bzw. thermogravimetrische Analyse
TG-IR	Kopplung von Thermowaage und Infrarotspektrometer
UV/VIS	Absorptionsspektroskopie mit ultraviolettem und sichtbarem Licht
XRD	Röntgenbeugungsanalyse (X-ray Diffraction)

II. Symbolverzeichnis

C	Konzentration [mol/l]
C	Kapazität [F]
d_{33}	Piezomodul [10^{-12} C/N]
δ	Biegeschwingung
ϵ	Dielektrizitätskonstante [-]
η	dynamische Viskosität [mPa·s]
E	elektrische Feldstärke [V/m]
F	Fläche [m ² bzw. cm ²]
F	mechanische Kraft [N]
\mathcal{G}	GIBBS'sche Freie Enthalpie [kJ/mol]
g_{33}	piezoelektrische Spannungskonstante [10^{-3} Vm/N]
h	Hydrolysequotient [-]
k	Geschwindigkeitskonstante
k_t	piezoelektrischer Kopplungsfaktor [-]
λ	Wellenlänge [cm ⁻¹]
M	Masse [g]
μ	elektrophoretische Beweglichkeit [m ² /V·s]
N_t	Frequenzkonstante [Hz·m]
v	Teilchenwanderungsgeschwindigkeit [m/s]
v_s, v_{as}	symmetrische / antisymmetrische Streck- oder Valenzschwingung
φ	Phasenwinkel [°]
Q	Wärmemenge [J]
ρ	Dichte [g/cm ³]
S	Längenänderung
T	mechanische Spannung [Pa]
T	Temperatur [°C]
T_c	CURIE-Temperatur [°C]
t	Zeit [min bzw. s]
$\tan \delta$	dielektrischer Verlustwinkel [10^{-3}]
V	Volumen [l bzw. cm ³]
z	Ordnungszahl
ζ	elektrokinetisches oder Zeta-Potential [mV]

III. Identifizierung des Malonsäurediallylesters

$^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren des selbst synthetisierten Malonsäurediallylesters:

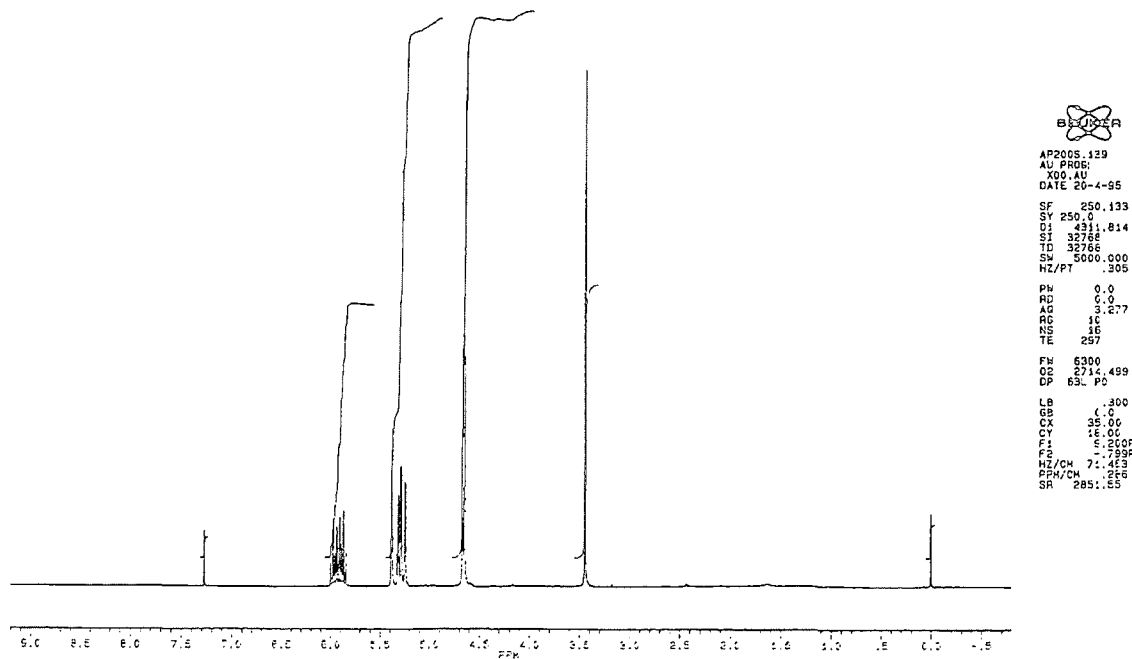


Abb. III-1: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des rohen Malonsäurediallylesters.

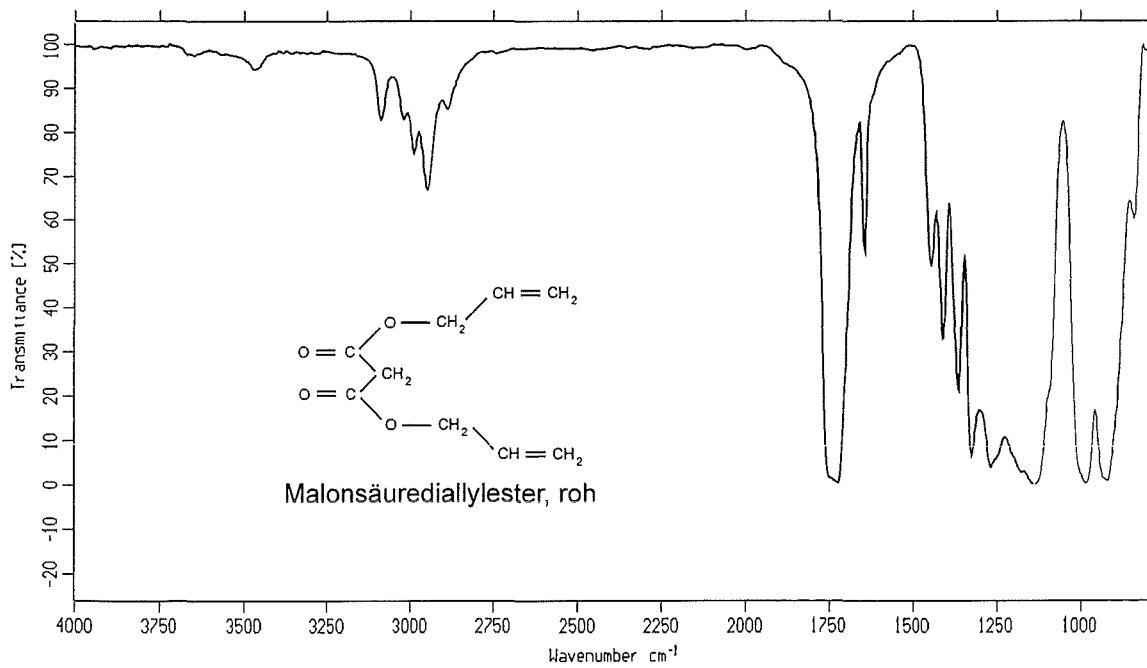


Abb. III-2: IR-Spektrum des Malonsäurediallylesters (ATR-Technik).

IV. Zeta-Potentiale der PZT-Sole

a) Meßwerte für Zeta-Potential und elektrophoretischer Mobilität für die synthetisierten "klassischen" PZT-Sole:

Sol	PZT 1-o	PZT 1	PZT 2	PZT 3
Zeta-Potential [mV]	44,2	39,4	4,3	2,3
Elektrophoretische Mobilität [$\mu\text{m/s}$]	0,286	0,255	0,140	0,074

b) Gemessene Zeta-Potentiale und elektrophoretische Mobilitäten für die photopolymerisierbaren PZT-Sole:

Sol	Zeta-Potential [mV]	Elektrophoretische Mobilität [$\mu\text{m/s}$]
MDAE/MMA	31,6	0,195
DAMDEE	31,5	0,199
MacDac/Styrol 1	32,3	0,204
MacDac/Styrol 2	27,3	0,172
PLEX	25,1	0,155
MAAH/MMA 1	26,3	0,147
MAAH/MMA 2	25,3	0,160
MAAH/MMA 3	8,10	0,051
MAAH/MMA 4	16,8	0,122
AME/MMA 1	11,4	0,170
AME/MMA 2	20,0	0,138
AME/MMA 3	26,7	0,169

V. IR-Spektren der PZT-Sole und der dazugehörigen Gele

a) IR-Spektren der in dieser Arbeit behandelten "klassischen" PZT-Sole und der entsprechenden, durch EPD abgeformten Gele (s. nächste Seite):

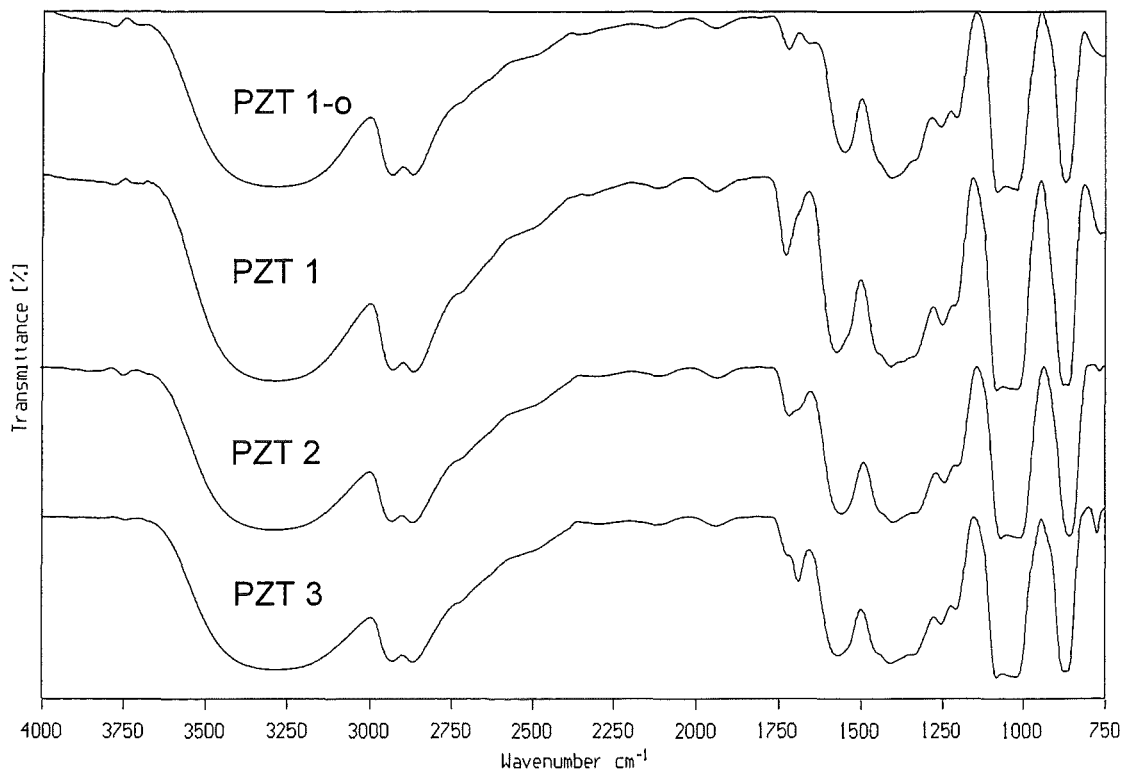


Abb. V-1: IR-Spektren der "klassischen" PZT-Sole.

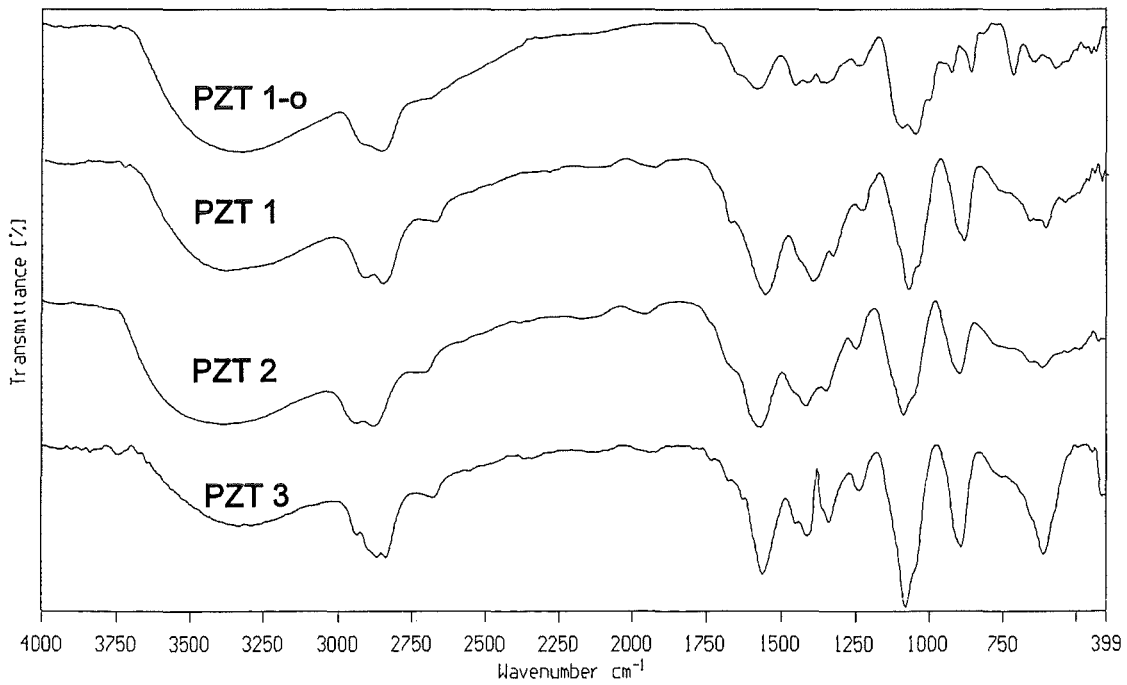


Abb. V-2: IR-Spektren der bei 100°C getrockneten Gele der "klassischen" PZT-Sole.

b) IR-Spektren der hergestellten photopolymerisierbaren PZT-Sole, die elektrophoretisch abformbar sind und nachfolgend die entsprechenden Spektren der daraus abgeformten Gele:

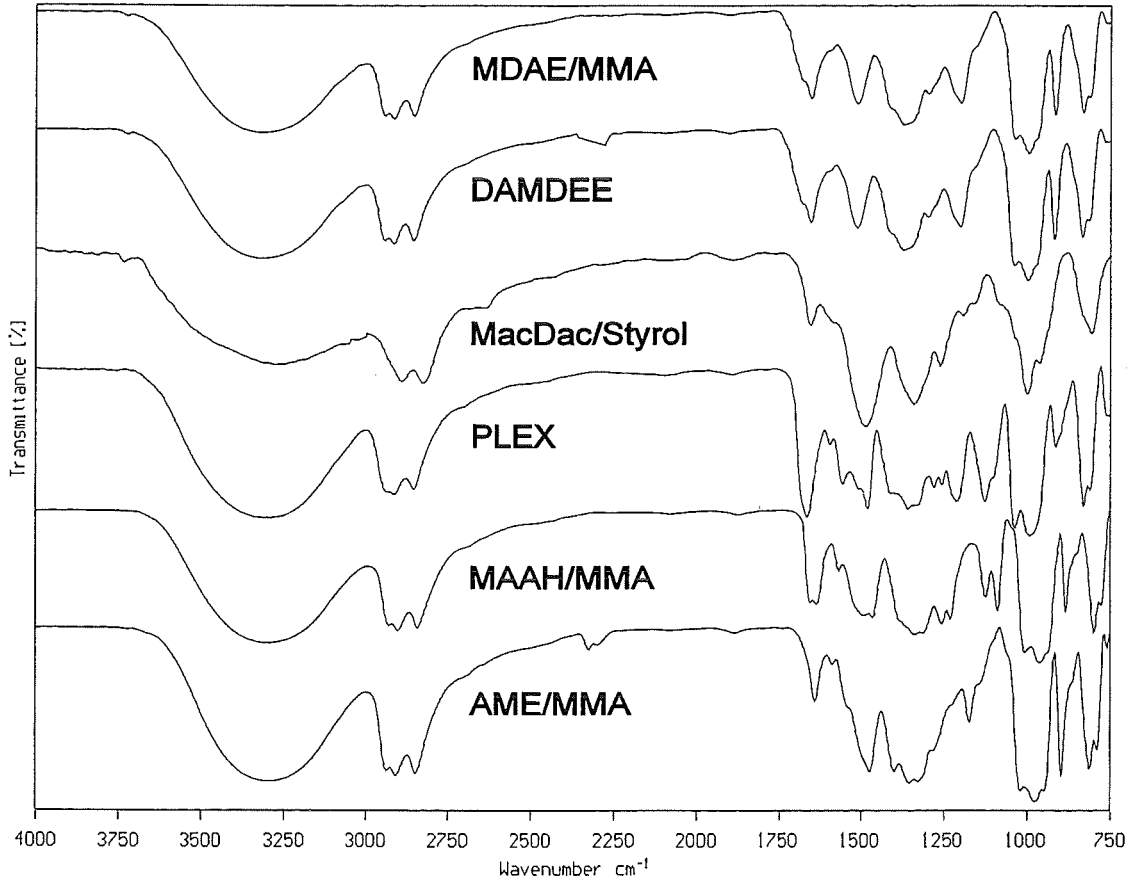


Abb. V-3: IR-Spektren der photopolymerisierbaren PZT-Sole.

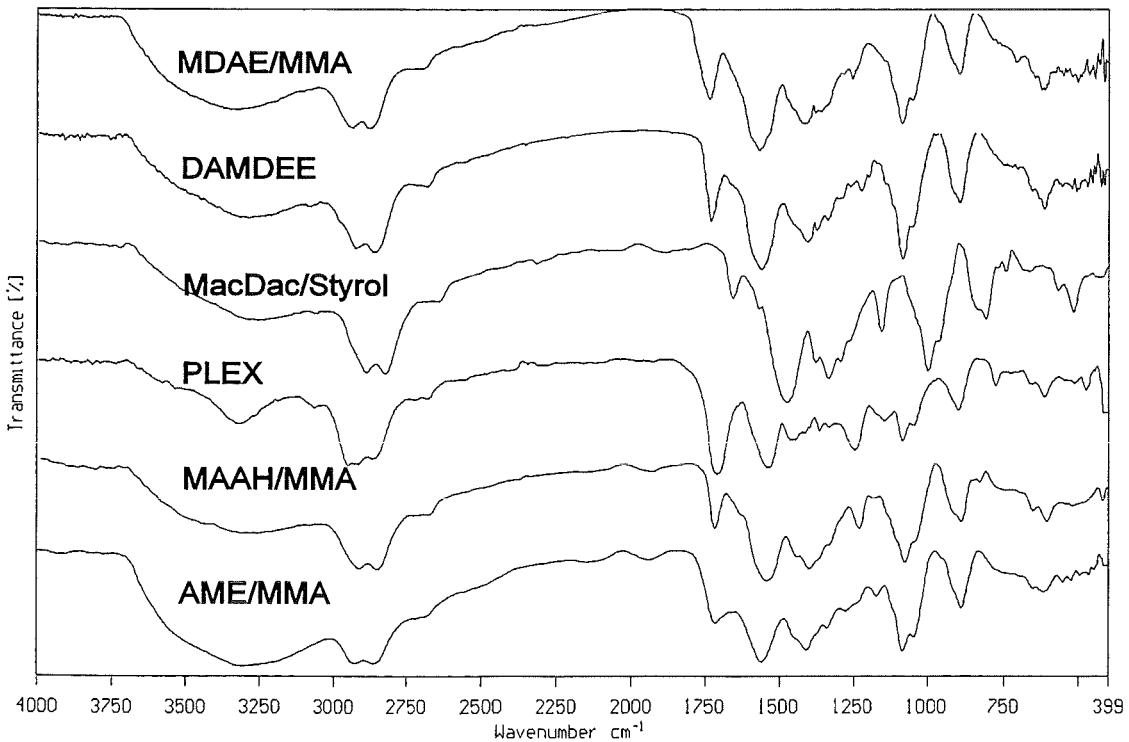


Abb. V-4: IR-Spektren der bei 100°C getrockneten Gele photopolymerisierbarer PZT-Sole.

VI. Diffraktogramme der aus PZT-Solen hergestellten Keramiken

a) Diffraktogramme von aus "klassischen" PZT-Solen durch elektrophoretische Abformung hergestellten Keramiken:

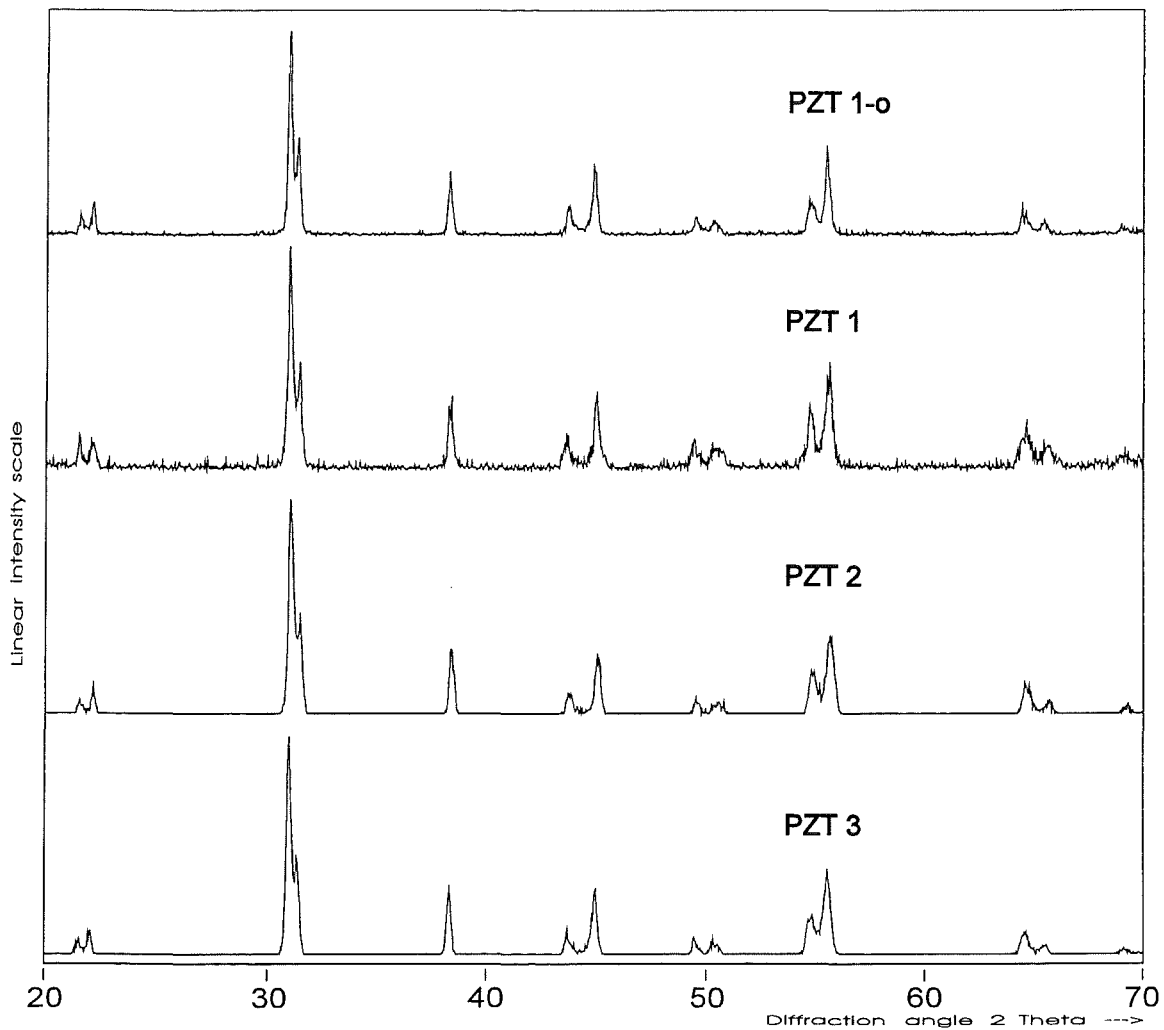


Abb. VI-1: Röntgendiffraktogramme von PZT-Keramiken, die aus nicht-polymerisierbaren PZT-Solen abgeformt wurden. [Anm.: "PZT 1-o" steht für das PZT-Sol ohne organische Additive.]

b) Diffraktogramme von PZT-Keramiken, die durch elektrophoretische Abformung von photopolymerisierbaren Solen hergestellt wurden. Die Probenbezeichnungen stehen für die Kombinationen aus polymerisierbarem Chelatbildner und ggf. zugesetztem Comonomer:

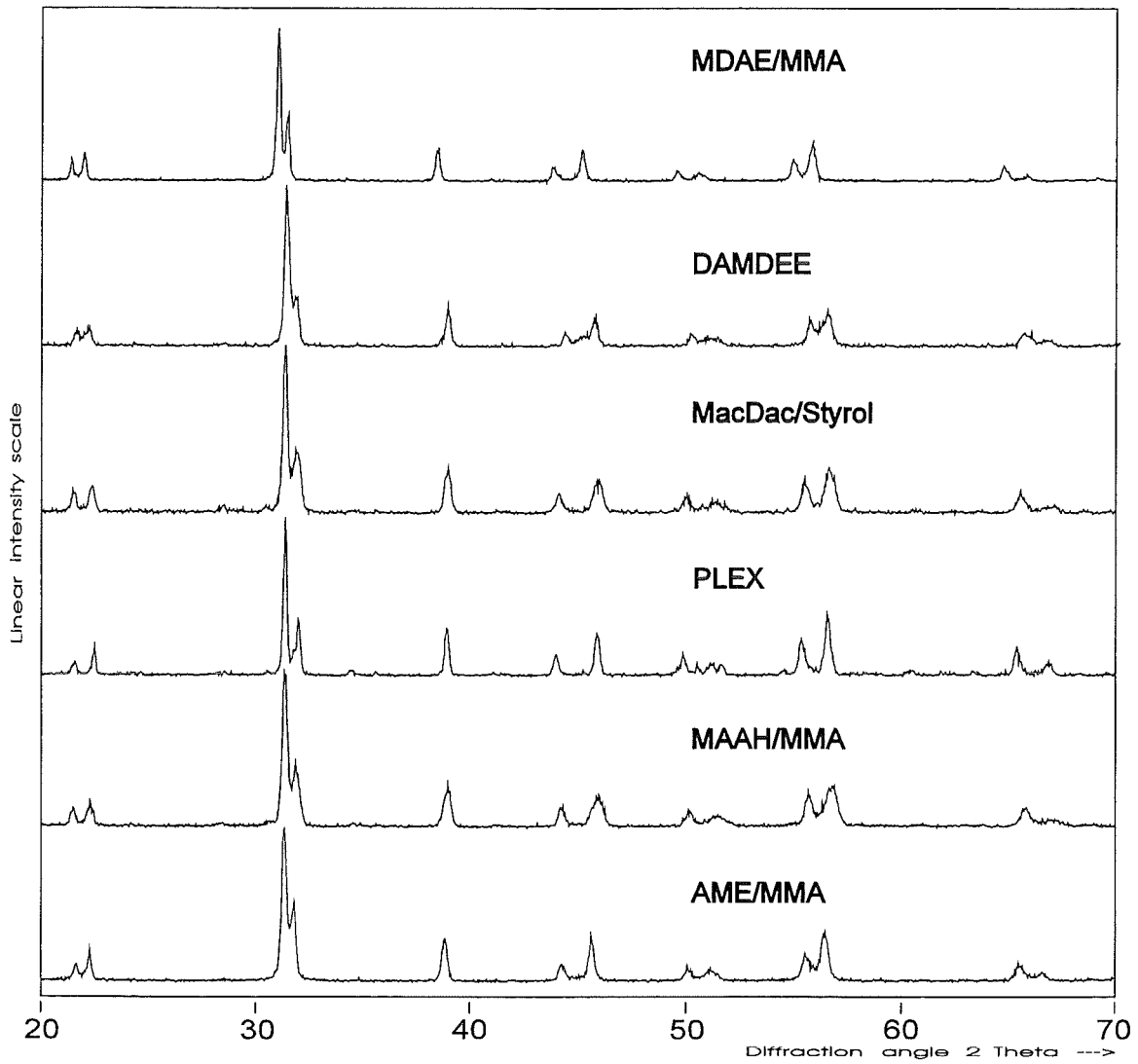


Abb. VI-2: Röntgendiffraktogramme von PZT-Keramiken aus photopolymerisierbaren Solen.

Literaturverzeichnis

- [1] W. Ehrfeld, "Mikrotechnik - Fortschritt auch für Chemische Technik und Biotechnologie", Achema '94, Jahrbuch (1994)
- [2] V. F. Janas, A. Safari, J. Am. Ceram. Soc. **78** (1995), No. 11, 2945-2955
- [3] W. Menz, P. Bley, Mikrosystemtechnik für Ingenieure, VCH-Verlagsgesellschaft Weinheim, (1993)
- [4] H.-J. Ritzhaupt-Kleissl, W. Bauer, E. Günther, J. Laubersheimer, J. Haußelt, "Keramische Werkstoffe in der Mikrotechnik", HARMST '95, Karlsruhe, 3.-5. Juli 1995
- [5] F. Nöker, E. Beyer, Keramische Zeitschrift **44** (1992), Nr. 10, 677-681
- [6] U. Bast, D. Cramer, A. Wolff in "Ceramics Today - Tomorrow's Ceramics" Vol. 66C by P. Vincenzini (Ed.), Elsevier Science Publ., Amsterdam (1991)
- [7] R. Knitter, E. Günther, U. Maciejewski, C. Odemer, cfi/Ber. DKG **71** (1994), Nr. 9, 549-553
- [8] H. Grafen (Hrsg.), VDI-Lexikon Werkstofftechnik, VDI-Verlag (1991)
- [9] R. A. Terpstra, P. P. A. C. Pex, A. H. De Vries (Ed.), "Ceramic Processing", Chapman & Hall, London (1995)
- [10] D. Richter, "Einführung in die Ferroelektrizität", in "Elektrokeramische Materialien - Grundlagen und Anwendungen", Vorlesungsmanuskripte des 26. IFF-Ferienkurses im Forschungszentrum Jülich, 6.-17. März 1995
- [11] U. Dibbern, "Piezoelektrische Keramiken - Eigenschaften und Anwendungen" in "Elektrokeramische Materialien - Grundlagen und Anwendungen", Vorlesungsmanuskripte des 26. IFF-Ferienkurses im Forschungszentrum Jülich, 6.-17. März 1995
- [12] K. Stärk, Piezokeramische Werkstoffe, Handbuch der Keramik, Verlag Schmid GmbH, Freiburg, S. 1 ff. (1971)

- [13] M. Hammer, M. J. Hoffmann, "Pb(Zr, Ti)O₃-Keramiken", Lehrgang Nr. 19700/51.130 der Technischen Akademie Esslingen (1995)
- [14] B. Jaffe, W. R. Cook, H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, London, New York (1971)
- [15] K. Uchino, Ceramic Actuators: Principles and Applications, MRS Bulletin **18**, No. 4, 42-48, (1993)
- [16] R. Cuppens, P. K. Larsen, G. Spierings, Microelectronic Engineering, **19**, 245, (1992)
- [17] H. Reuter, Adv. Mat. **3**, No. 5, 258-259 (1991)
- [18] D. Levy, L. Esquivias, Adv. Mat. **7**, No. 2, 120-129 (1995)
- [19] C. J. Brinker, G. W. Scherer, "The Physics and Chemistry of Sol-Gel-Processing", Academic Press, San Diego, London (1990)
- [20] J. Livage in "Chemical Processing of Ceramics" by B. I. Lee, E. J. A. Pope (Ed.), Marcel Dekker Inc., New York, 3-23 (1994)
- [21] M. A. Aegerter, M. Jafellicci, D. F. Souza, E. D. Zanotto (Ed.), "Sol-Gel Science and Technology", World Scientific Publications, New York (1989)
- [22] K. D. Budd, S. K. Dey, D. A. Payne, Br. Ceram. Proc. **36**, 107 (1985)
- [23] S. S. Sengupta, L. Ma, D. L. Adler, D. A. Payne, J. Mat. Res. Vol. 10, No. 6, 1345-48 (1995)
- [24] R. Bast, Br. Ceram. Trans. **92**, No. 5, 217-218 (1993)
- [25] Tseung-Yuen Tseng et al., J. Mat. Sci. **28**, 6691-6698 (1993)
- [26] George W. Scherer, "Theory of Drying Gels" in *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, Wiley Publ., 295 ff. (1993)
- [27] W. J. Walker Jr., J. S. Reed, Ceram. Eng. Sci. Proc. **14** [11-12], 58-79 (1993)
- [28] G. R. Lee, J. A. Crayston, Adv. Mat. **5**, No. 6, 434-442 (1993)

- [29] Bruce M. Novak, *Adv. Mat.* **5**, No. 6, 422-433 (1993)
- [30] J. Hennicke, H. W. Hennicke, "Formgebung in der Keramik", in *Handbuch der Keramik*, Verlag Schmid GmbH, Freiburg (1981), Beilage zur *Keram. Zeitschr.* **42**, Nr. 8 (1990)
- [31] S. N. Heavens in "Advanced Ceramic Processing and Technology" by J. G. P. Binner (Ed.), Noyes Publ., 255-283 (1990)
- [32] Z. Zhang, Y. Huang, Z. Zhiang, *J. Am. Ceram. Soc.* **77**, No. 7, 1946-49 (1994)
- [33] F. F. Reuss, *Mem. Soc. Imp. Natur. Moscow* **2**, 327-337 (1809)
- [34] J. M. Andrews et al., *Proc. Br. Ceram. Soc.* **12**, 211-229 (1969)
- [35] F. S. Entelis, M. E. Sheinina, *Steklo i Keramika* Nr. 11, 19-21 (1979)
- [36] M. S. Chronberg, F. Händle, *Interceram.* **27**, 33-34, (1978)
- [37] F. Händle, *Keram. Zeitschr.* **32**, 185ff. (1980)
- [38] E. Beyer, *Interner Bericht der Fa. MicroParts* (1991)
- [39] L. Guglielmi, A. Licciulli, S. Mazzarelli, *Ceramica Acta* Nr. 2/3, 19-25 (1994)
- [40] H. Hirashima, Y. Obu, T. Nagai, H. Imai, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 346 (1994)
- [41] W. J. Dalzell in C. J. Brinker, G. W. Scherer, "Sol-Gel-Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press, San Diego, London, p. 828 (1990)
- [42] K.-H. Näser, *Physikalische Chemie*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1980)
- [43] M. Hesse, H. Meier, B. Zeh, "Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie", Thieme Verlag Stuttgart (1979)
- [44] Shu Li, R. A. Condrate, R. M. Spriggs, *J. Can. Ceram. Soc.* **57**, No. 4, 61-65 (1988)
- [45] R. Westermeier, "Elektrophorese-Praktikum", VCH-Verlagsges. Weinheim, 65ff. (1990)

- [46] "The Infrared Handbook of Inorganic Compounds", Sadler Research Laboratories, Philadelphia (1984)
- [47] H. Naumer, W. Heller (Hrsg.), "Untersuchungsmethoden in der Chemie - Einführung in die moderne Analytik", Thieme Verlag, Stuttgart (1986)
- [48] R. Schönherr, Kontrolle, Nr. 9, 18-19 (1995)
- [49] W. J. Moore, D. O. Hummel, Physikalische Chemie, de Gruyter Verlag, Berlin, New York, 914-915 (1983)
- [50] J. E. Huheey, Inorganic Chemistry, de Gruyter Verlag, Berlin, New York, 1019 (1988)
- [51] "The Infrared Handbook of Organic Compounds", Sadler Research Laboratories, Philadelphia (1976)
- [52] K.S. Madziasni, Mat. Res. Soc. Symp. Vol. 32, Elsevier Science Publ., 175-186 (1984)
- [53] A. Dager, A. Lecomte, H. Vesteghem, R. Guinebretiere, D. Fargeot, J. Appl. Cryst. **24**, 765-770 (1991)
- [54] R. Srinivasan, B. Braren, R. W. Dreyfus, J. Appl. Physics **61**, 372 ff. (1987)
- [55] R. Srinivasan, B. Braren in "Lasers and Polymer Science and Technology: Applications III" by J.-P. Fouassier and J. Rabek (Ed.), CRC Press Inc., Boca Raton, Fl. (1989)
- [56] J.-Y. Zang, H. Esrom, U. Kogelschatz, G. Emig, J. Adhesion Sci. Technol. **8**, No. 10, 311-317 (1994)
- [57] B. Stevens, E. Hutton, Nature, **186**, 1045 (1960)
- [58] P. Hoffmann, B. Lecohier, S. Goldoni, H. Van den Bergh, Appl. Surf. Sci., **43**, 54-60 (1989)
- [59] M. E. Dawes, A. J. Moulson, in R. W. Davidge (Ed.) "Novel Ceramic Fabrication Processes and Applications", Brit. Ceram. Proc. No. 38, 111-119 (1986)

- [60] P. Greil in H. Schaumburg (Hrsg.) "Keramik", 62f., Teubner Verlag, Stuttgart (1994)
- [61] K. Kakegawa et al., Solid State Comm., **24**, 769 (1977)
- [62] K. Higuchi, K. Miyazawa, T. Sakuma, J. Mat. Sci. **29**, 436-441 (1994)
- [63] M. L. Calzada, S. J. Milne, J. Mat. Sci. Lett. **12**, 1221-1223 (1993)
- [64] W. Zhu, Z. Q. Liu, M. S. Tse, H. S. Tan, J. Mat. Sci.: Mat. in Electronics **6**, 369-374 (1995)
- [65] Piezoelectric Ceramics Data Book for Designers, Morgan Matroc Ltd., Thornhill, Southampton, England (1990)
- [66] A. Weddigen, persönliche Mitteilung (1996)
- [67] R. Y. Ting, Ferroelectrics, Vol. 65, 11-20 (1985)
- [68] D. E. Clark, D. C. Folz, R. L. Schulz, Z. Fahti, A. D. Cozzi, MRS Bulletin, No. 11, 41-46 (1993)
- [69] J. Jacob, L. H. L. Chia, F. Y. C. Boey, J. Mat. Sci. **30**, 5321-5327 (1995)
- [70] J. Laubersheimer, H.-J. Ritzhaupt-Kleissl, Deutsches Patent Nr. DE 44 25 978 (1995)
- [71] J. Laubersheimer, S. Rübél, H.-J. Ritzhaupt-Kleissl, G. Emig, "Verfahren zur Herstellung keramischer Mikrostrukturen", Werkstoffwoche '96, Stuttgart, 28.-31. Mai 1996
- [72] R. E. Newnham, D. P. Skinner, L. E. Cross, Mat. Res. Bull. **13**, No. 5, 525-536, Pergamon Press Inc. (1978)

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von September 1993 bis Juli 1996 am Institut für Materialforschung III, Abteilung KER des Forschungszentrums Karlsruhe.

An erster Stelle danke ich Herrn Prof. Dr. G. Emig für die Betreuung dieser Arbeit. Sein Vertrauen ermöglichte das Zustandekommen dieser Arbeit überhaupt erst und erlaubte mir größtmögliche Freiheit bei der Durchführung der Arbeit. Gleichzeitig wußte ich mich trotz der großen Distanz Karlsruhe - Erlangen seiner Unterstützung immer sicher.

Herrn Prof. Dr. H. Kisch danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Herrn Prof. Dr. Haußelt als Institutsleiter des IMF III und Herrn Dr. Ritzhaupt-Kleissl als Abteilungsleiter und mein direkter Betreuer und Ansprechpartner möchte ich dafür danken, daß ich im Institut arbeiten konnte. Herrn Dr. Ritzhaupt-Kleissl danke ich darüber hinaus für die Themenstellung und die Initiative für diese Arbeit.

Allen Kollegen und Mitarbeitern in der Abteilung möchte ich dafür danken, daß diese Arbeit mit einem großen Maße an Spaß und Wohlbefinden entstehen konnte.

Ich danke meiner Diplomandin Frau S. Rübel für ihr über ihre Diplomarbeit hinausgehendes Engagement.

Herrn B. Dörzapf danke ich für die Hilfe bei technischen Problemen und die Aufnahme der Fotografien in dieser Arbeit, Herrn W. Laub danke ich für die Durchführung der REM-Untersuchungen.

Herrn Prof. R. Salathé und besonders Herrn Dr. P. Hoffmann des Laboratoire d'Optique Appliquée (LOA) der École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Schweiz, möchte ich für ihre Gastfreundschaft danken und für die Möglichkeit, Versuche zur Photoablation mit Excimer-Lasern in ihrem Institut durchführen zu können.

Herrn Dr. G. Link von Institut für Technische Physik des Forschungszentrums Karlsruhe möchte ich für die Durchführung der Experimente zum Mikrowellensintern der PZT-Mikrostrukturen im Gyrotron danken.

Ich danke Frau Dr. Chr. Adelhelm, Institut für Materialforschung I des Forschungszentrums Karlsruhe, für die Durchführung der Röntgenfluoreszenzmessungen. Herrn Dr. A. Weddigen danke ich für die Messungen der piezoelektrischen und elektromechanischen Eigenschaften.

Herrn Dr. Ritzhaupt-Kleissl, Frau Dr. R. Knitter und Frau S. Rübel möchte ich danken für kritische Durchsicht des Manuskripts.