

**Untersuchungen zu
photostrukturierbaren
piezo- und ferroelektrischen
Dünnschichten**

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Daniela Collin

geb. Trötschel

aus Jena

Würzburg, Mai 2014



Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: _____

2. Gutachter: _____

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: _____

2. Prüfer: _____

3. Prüfer: _____

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

Doktorurkunde ausgehändigt am

Denn die Dinge, die wir erst lernen müssen, bevor wir sie tun,
lernen wir beim Tun.

- *Aristoteles*

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	5
2.1 Piezo- und ferroelektrische Materialien.....	5
2.1.1 Piezoelektrischer Effekt.....	5
2.1.2 Piezo- und ferroelektrische Materialien.....	6
2.1.3 Anwendungen ferroelektrischer Materialien	8
2.2 Bleizirkonattitanat-Schichten.....	9
2.2.1 Sol-Gel-basierte Synthese von Bleizirkonattitanat.....	9
2.2.2 Pyrolyse von Sol-Gel-basierten Bleizirkonattitanat-Solschichten.....	11
2.2.3 Einfluss von Solsynthese und Pyrolyse auf Mikrostruktur und Phasen-Zusammensetzung.....	13
2.2.4 Einfluss des Bleigehalts auf die Bleizirkonattitanat-Dünnschicht	14
2.3 Titan(IV)- und Zirkonium(IV)basierte Edukte	15
2.3.1 Titan(IV)- und Zirkonium(IV)alkoxide	15
2.3.2 Carbonsäuren als stabilisierende Liganden im PZT-Sol.....	16
2.3.3 Ligandenaustausch und Nebenreaktionen	18
2.3.5 Stabilität und Partikelgröße	20
2.4 Radikalische Photopolymerisation	22
2.4.1 Initiation.....	22
2.4.2 Kettenpolymerisation	23
2.4.3 Sauerstoffinhibierung.....	25
2.4.4 Einfluss der Temperatur.....	26
2.4.5 Polymerisation von methacrylatfunktionalisierten Metallalkoxiden in Hybridmaterialien	27
2.5 UV-lithographische Strukturierungsprozesse und Zweiphotonenabsorption	29
2.5.1 Lithographische Strukturierungsprozesse.....	29
2.5.2 Zweiphotonenpolymerisation	32
3. Experimentelles.....	35
3.1 Verwendete Chemikalien.....	35
3.2 Synthesen	35
3.2.1 Synthese der methacrylatfunktionalisierten Bleizirkonattitanat-Sole.....	35
3.2.2 Bestimmung des Feststoffgehalts der Sole	37
3.2.4 UV-lithographische Herstellung strukturierter Bleizirkonattitanat-Solschichten	38
3.2.4 Pyrolyse der strukturierten Schichten	40
3.3 Methoden.....	41
3.3.1 FT-IR-Spektroskopie.....	41
3.3.2 Kernresonanzspektroskopie	41
3.3.3 Photo-Differentialkalorimetrie.....	41

3.3.4	Photonenkorrelationsspektroskopie	42
3.3.5	μ -Ramanspektroskopie	42
3.3.6	Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie	43
3.3.7	In-situ-Röntgendiffraktometrie mit Synchrotronstrahlung	43
3.3.8	Röntgenbeugung unter streifendem Einfall.....	45
3.3.9	Schichtdickenbestimmung	45
3.3.10	Thermogravimetrisch-differentialkalorimetrische Untersuchungen	45
3.3.11	UV-Vis-Spektroskopie	45
3.3.12	Charakterisierung der ferroelektrischen Eigenschaften.....	46
3.3.13	Lichtmikroskopie.....	46
4.	Ergebnisse und Diskussion	47
4.1	Herstellung photostrukturierter, anorganischer Dünnschichten	47
4.1.1	Bleizirkonattitanat-Solsynthese	47
4.1.1.1	Methacrylatfunktionalisierte Titan(IV)- bzw. Zirkonium(IV)alkoxide	49
4.1.1.2	Nebenproduktbildungen während der Solsynthese	52
4.1.1.3	Partikelgrößen im methacrylatfunktionalisierten Sol.....	62
4.1.2	UV-lithographische Strukturierung.....	70
4.1.2.1	Einfluss des Prebake-Schrittes auf die Solschicht	73
4.1.2.2	Einfluss einer N ₂ -Atmosphäre während der Belichtung auf die Solschicht.....	81
4.1.3	Pyrolyse der photostrukturierten Bleizirkonattitanat-Solschichten.....	87
4.1.3.1	Einfluss des Substrats auf die Phasenentwicklung	87
4.1.3.2	Einfluss der Pyrolysebedingungen auf die anorganischen, photostrukturierten Schichten.....	96
4.1.3.3	Ferroelektrische Eigenschaften.....	109
4.2	Photochemische Reaktion der methacrylatfunktionalisierten Sole.....	118
4.2.1	Zeitabhängige Untersuchung der lichtinduzierten Polymerisationsreaktion.....	118
4.2.3	Einflüsse auf die Polymerisationsreaktion der methacrylatfunktionalisierten Sole.....	129
4.2.3.1	Einfluss des Photoiniatorgehalts.....	130
4.2.3.2	Einfluss der Reaktionstemperatur.....	138
4.2.3.3	Einfluss reaktiver Monomere.....	147
4.2.3.4	Dunkelreaktion	154
4.2.3.5	Autokatalyse.....	161
4.3	In-situ-Röntgenbeugung bei thermischer Behandlung	173
5.	Zusammenfassung.....	191
6.	Summary in English	195
7.	Literatur	199
8.	Publikationen	209
	Danksagung.....	210
	Erklärung	212

Abkürzungsverzeichnis

A	Fläche
BISGMA	2,2bis-[4-(2-Hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)phenyl]propan
COO	Carboxylgruppe
CS	Carbonsäure
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (<i>engl.</i> : chemical vapor deposition)
DESY	Deutsches Elektronen Synchrotron (Hamburg)
DTA	Differenzthermoanalyse (<i>engl.</i> : differential thermal analysis)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (<i>engl.</i> : energy dispersive x-ray spectroscopy)
EGMA	Ethylenglykoldimethacrylat
Gew.-%	Gewichtsprozent
Ini	Initiator
(FT-)IR	(Fouriertransformations-)Infrarotspektroskopie
FWHM	Halbwertsbreite (<i>engl.</i> : full width half maximum)
KZ	Koordinationszahl
MA	Methacrylsäure
MIBK	4-Methyl-2-pentanon
MPG	morphotrope Phasengrenze
NMR	magnetische Kernresonanz (<i>engl.</i> : nuclear magnetic resonance)
PCS	Photonenkorrelationsspektroskopie (<i>engl.</i> : photon correlation spectroscopy)
PGMEA	Propylenglykolmonomethyletheracetat
Photo-DSC	Photo-Differentialkalorimetrie (<i>engl.</i> : photo differential scanning calorimetry)
PMMA	Polymethylmethacrylat
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung (<i>engl.</i> : physical vapor deposition)
PZT	Bleizirkonattitanat
REM	Rasterelektronenmikroskopie
rpm	Umdrehungen pro Minute (<i>engl.</i> : rounds per minute)
RT	Raumtemperatur
RTA	Pyrolyse mit hohen Aufheizraten (z. B. 100 K/s, <i>engl.</i> : rapid thermal annealing)
TEGDMA	Triethylenglykoldimethacrylat
TG	Thermogravimetrie
TPA	Zweiphotonenabsorption (<i>engl.</i> : two-photon absorption)
UV	Ultraviolett
UV-VIS	Ultraviolett-sichtbarer Bereich des elektromagnetischen Spektrums
XRD	Röntgenbeugung (<i>engl.</i> : x-ray diffraction)

Verwendete Variablen

A	Fläche
α	Absorption
c	Konzentration
C	(Reaktions-)Umsatz
CTE	thermischer Ausdehnungskoeffizient (<i>engl.:</i> coefficient of thermal expansion)
d	Schichtdicke
δ	Deformationsschwingung
$D_{i, v, n}$	intensitäts- (i), volumen- (v) oder anzahlgewichteter (n) Durchmesser
ε	molarer Extinktionskoeffizient
E_a	(Gesamt-)Aktivierungsenergie
$E_{i,p,t}$	Aktivierungsenergie der Initiations- (i), Propagations- (p), Terminationsreaktion (t)
\bar{E}_k	Koerzitivfeldstärke
I	Stromstärke
I_0	Intensität des einfallenden Lichts
H	Enthalpie
k	Reaktionskonstante
$k_{i,p,t}$	Reaktionskonstante der Initiations- (i), Propagations- (p), Terminationsreaktion (t)
m	Reaktionsordnung der Autokatalyse
M	Monomer
M^\bullet	Monomerradikal
n	Reaktionsordnung der unkatalysierten Reaktion im Autokatalyse-Modell
$\bar{P}_{rem, max}$	remanente (_{rem}) bzw. maximale (_{max}) Polarisation
Q	Wärmemenge
R	Reaktionsrate
$R_{i,p,t}$	Reaktionsrate der Initiations- (i), Propagations- (p), Terminationsreaktion (t)
R^2	Bestimmtheitsmaß
R_{allg}	allgemeine Gaskonstante
R^\bullet	Radikal (in allgemeiner Form)
ϕ	Quantenausbeute des Initiators
t	Zeit
T	Temperatur

$T_{o,k}$	kritische, obere Entmischungstemperatur
x_n	Stoffmengenanteil
ν	Valenzschwingung
w	Domänengröße

1. Einleitung

Bildgebende Ultraschallwandler werden heutzutage häufig in der Medizin [MAK05] und der zerstörungsfreien Materialprüfung [SON02] eingesetzt. Eine der größten Herausforderungen an diese als Sensoren und Aktoren wirkenden Bauteile ist eine genügend hohe Auflösung. Um diese zu steigern, wurden sogenannte Ultraschall-Arrays entwickelt. Der Begriff Array beschreibt dabei einen Gruppenwandler, der aus einer Vielzahl individueller kleiner Ultraschallaktoren bzw. -sensoren besteht [WAL00]. Durch diese Miniaturisierung können leistungsstarke Aufbauten mit erhöhter räumlicher Auflösung erhalten werden [DRI06]. Aufgrund dieses Trends hin zu miniaturisierten, aber dennoch leistungsfähigen Bauteilen, gibt es einen hohen Bedarf an Materialien und Prozessen, die diese Ultraschall-Arrays in immer kleineren lateralen Ausmaßen mit guter Funktionalität erzeugen können. Eine weitere Herausforderung besteht dabei in der anfallenden Bilddatenverarbeitung, welche heutzutage noch hinter den Möglichkeiten der Miniaturisierung zurückliegt [DRI06].

Die Herstellung der dafür erforderlichen ferroelektrischen Dünnschichten reicht von chemischen und physikalischen Gasphasen-Methoden [DEK96,REN03] bis hin zu Sol-Gel-basierten Synthesen [BRI90,SCH97]. Die Vorteile der Sol-Gel-Methoden sind die gute Mischbarkeit der Edukte und die daraus resultierende Kontrolle der Stöchiometrie des Materials sowie auch eine Unabhängigkeit von der Substratgeometrie. Die größte Herausforderung besteht in der Stabilisierung der metallorganischen Edukte. Diese sind stark hydrolyseempfindlich und müssen mit stabilisierenden Liganden funktionalisiert werden. Häufig eingesetzte Liganden sind z. B. Carbonsäuren oder β -Diketone, da sie mit den Metallen hydrolyse stabile Chelatkomplexe bilden können [HAY98,SCH05,RUB98].

Die Erzeugung strukturierter ferroelektrischer Schichten kann entweder gleichzeitig mit der Schichtherstellung erfolgen oder aber erst im Anschluss daran. Methoden für die direkte Strukturierung sind thermisches Inkjet-Drucken [BAT08], Nanoimprint-Lithographie [HAR03] oder Lift-off-Prozesse [ZHA03(b)]. Häufig werden bei den Druckprozessen die ferroelektrischen Materialien als bereits gesintertes Pulver in einem Bindermaterial vorgelegt, mit den oben genannten Methoden strukturiert und anschließend die organischen Bestandteile durch Aufheizen entfernt [DOR04,TOR07]. Die minimalen Strukturgrößen liegen im Bereich ca. 50 – 200 μm . Als Alternative zur direkten Strukturierung können fertige Dünnschichten durch Trockenätzprozesse gezielt abgetragen werden. Beispiele hierfür sind Elektronendirektschreiben [ALE99], fokussiertes Ionenstrahlen [REM08] oder reaktives Ionenätzen (*engl.*: reactive ion etching) [TAN99]. Weitere Beispiele für *top-down*-Methoden zur Herstellung ferroelektrischer Komposite sind die sogenannte *Pick-and-Place*-Methode, bei der PZT-Stäbchen in einer Matrix einzeln positioniert werden oder die

Dice-and-Fill-Methode, bei der mittels Diamantsägen eine Säulenstruktur in der PZT-Keramik herausgearbeitet wird und anschließend die Zwischenräume mit einer Polymer-Matrix aufgefüllt werden [SAF95].

Eine in der Halbleitertechnik weit verbreitete Strukturierungsmethode, die UV-Lithographie, findet bis heute kaum Anwendung bei der direkten Herstellung strukturierter, funktioneller anorganischer Schichten, wie z. B. ferroelektrischer Filme. Vielmehr werden für die Erzeugung solcher anorganischer Dünnschichtstrukturen zahlreiche Zwischenschritte, z. B. über Opferlacke und Ätzverfahren, angewendet [NAS99,ONO97,OZA02]. Dabei würde sich eine direkte Strukturierbarkeit dieser anorganischen Funktionsmaterialien besonders deshalb eignen, weil eine einfache Übertragung dieser Schlüsseltechnologie in die etablierten Prozesse der Halbleiterindustrie möglich wäre und somit z. B. auf Waferskala eine Vielzahl neuer funktioneller Bauelemente entwickelt werden könnten.

Grundvoraussetzung an das anorganische Precursor-Sol ist eine lichtinduzierte Strukturierbarkeit und eine dadurch hervorgerufene Löslichkeitsänderung. Bisher gibt es nur wenige Arbeiten zur direkten UV-lithographischen Herstellung ferroelektrischer Dünnschichten. Einige dieser Arbeiten verwenden ligandstabilisierte Metallkomplexe, die unter Lichteinwirkung zerfallen und so eine Unlöslichkeit in den belichteten Bereichen generieren [TOH99,ZHA06,SHI94,YOG95,TAK95,WEI03]. Die traditionelle UV-lithographische Strukturierung basiert dagegen in der Regel entweder auf einer, durch Zersetzung induzierten, Löslichkeit (*engl.*: positive-tone) oder einer, auf photochemischer Vernetzung basierten, verringerten Löslichkeit (*engl.*: negativ-tone). Im Rahmen dieser Arbeit sollte ein photochemisch polymerisierbares Precursor-Sol für die Herstellung strukturierter, anorganischer Dünnschichten entwickelt und eingehend untersucht werden. Dieses Materialkonzept kann den Zugang zu planaren Schichten oder auch dreidimensional strukturierten Elementen anorganischer Dünnschichten bieten, um so durch die Strukturierung des ferroelektrischen Materials für die zuvor angesprochene Verbesserung der Auflösung zu erreichen. Für die dreidimensionale Strukturierung können dabei Mehrphotonenpolymerisationsprozesse genutzt werden [HOU10].

In dieser Arbeit soll das Konzept organisch polymerisierbarer Titan- und Zirkoniumkomplexe für die Herstellung eines photochemisch strukturierbaren, anorganischen Precursor-Sols verwendet werden. Diese Komplexe wurden bisher im Zusammenhang mit der Synthese anorganisch-organischer Hybridmaterialien untersucht, um z. B. deren thermische Stabilität und die Beständigkeit in organischen Lösungsmitteln zu steigern [SCH97,SCH01(a), SCH05,TRI01]. Als polymerisierbarer Ligand wurde Methacrylsäure und als Modellmaterial für das anorganische Dünnschichtmaterial Bleizirkonattitanat (PZT) gewählt. PZT besitzt einzigartige ferroelektrische

Eigenschaften [FRÜ05,DAM98] und bietet sich deshalb besonders gut als Modellsystem für anorganische Funktionsmaterialien an, die in neuartigen Ultraschallbauteilen Anwendungen finden könnten. PZT ist bis heute das am häufigsten eingesetzte, piezoelektrische Material. Da jedoch der Bleianteil von ca. 60 % ein gesundheitliches Risiko darstellt, werden alternative Verbindungen gesucht. Allerdings reichen die piezoelektrischen Eigenschaften der bleifreien Materialien bis heute noch nicht an die Eigenschaften des PZT heran [AKS10].

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse behandeln zunächst die Synthese eines photostrukturierbaren PZT-Sols. Dabei sollten durch die Optimierung der Synthesebedingungen die Bildung unerwünschter Nebenprodukte vermieden und reproduzierbare Sole hergestellt werden. Des Weiteren sollte die Stabilität und Struktur der Solbestandteile untersucht werden. Anschließend wurde mit diesem photopolymerisierbaren Sol ein Prozess zur Herstellung der photostrukturierten PZT-Schichten erarbeitet, welcher im Wesentlichen aus zwei Schritten besteht: Zunächst erfolgte die Strukturierung des Sols durch die polymerisierbaren Titan- und Zirkoniumliganden. Nach der Entfernung der unbelichteten und somit unvernetzten Bereiche wurden im zweiten Schritt die organischen Bestandteile des Sols in einem Pyrolyseschritt entfernt und damit die Reaktion zum PZT induziert.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit lag in der ausführlichen Untersuchung der photochemischen Polymerisation des methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols mit geeigneten Charakterisierungsmethoden, um daraus ein grundlegendes Verständnis für die zugrunde liegenden Eigenschaften der Polymerisationsreaktion der polymerisierbaren Komplexe und die Einflüsse verschiedener Parameter auf die Reaktion zu erarbeiten. Hierzu wurde beispielsweise der Einfluss der Initiatorkonzentration, der Reaktionstemperatur und der Zugabe reaktiver Lösungsmittel untersucht und mit der Reaktion rein organischer Monomere verglichen. Des Weiteren lag ein Hauptaugenmerk auf dem Pyrolysevorgang, bei der das anorganisch-organische Precursor-Sol in die kristalline PZT-Phase überführt wurde. Dieser Prozess wurde mit Hilfe von *in-situ*-Röntgenbeugung verfolgt, wobei der Einfluss der organischen Vernetzung und der Pyrolysebedingungen auf die PZT-Bildung untersucht werden konnte.

2. Grundlagen

Im Folgenden werden die theoretischen Grundlagen, auf denen diese Arbeit basiert, behandelt. Zunächst werden der piezoelektrische Effekt sowie Beispiele für ferro- und piezoelektrische Materialien und deren Anwendungen vorgestellt. Es folgt eine Übersicht zur Herstellung von Bleizirkonattitanat-(PZT)-Schichten auf Basis von Sol-Gel-Synthesen und den dabei verwendeten Metallalkoxiden. Im Anschluss daran werden die Stabilisierung dieser hydrolyseempfindlichen Metallalkoxidkomplexe mit Carbonsäureliganden und die daraus resultierenden strukturellen Eigenschaften diskutiert. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Herstellung und Untersuchung eines photostrukturierbaren Sols für die Erzeugung strukturierter anorganischer Schichten. Daher wird im Weiteren auf die radikalische Polymerisation und insbesondere auf bisherige Arbeiten mit methacrylatfunktionalisierten Metallalkoxiden eingegangen. Das Kapitel schließt mit einer Übersicht zu den verwendeten Strukturierungsprozessen.

2.1 Piezo- und ferroelektrische Materialien

2.1.1 *Piezoelektrischer Effekt*

Piezoelektrizität beschreibt die Verknüpfung von mechanischen und elektrischen Eigenschaften in einem Material. Der zugrunde liegende Piezoeffekt wurde 1880 von den Brüdern Jaques und Pierre Curie nachgewiesen [HAE99]. Je nach ursächlicher Kraft unterscheidet man zwischen dem direkten und dem indirekten (inversen) Piezoeffekt. Der direkte Effekt beschreibt die Entstehung elektrischer Ladung als Reaktion auf die Verformung des Materials (Generator-Prinzip). Der indirekte Effekt dagegen wird durch die Verformung des Materials als Reaktion auf das Anlegen eines elektrischen Feldes definiert (Motor-Prinzip) [HAE99].

Auf atomarer Skala kann der Piezoeffekt dadurch beschrieben werden, dass der positive und der negative Ladungsschwerpunkt in der Elementarzelle nicht übereinander liegen, wodurch ein elektrischer Dipol in der Zelle existiert. Dieser Dipol kann entweder erst durch Verformung der Probe entstehen, dann ist das Material piezoelektrisch, oder permanent auch ohne mechanische Beanspruchung vorhanden sein, dann ist das Piezomaterial zudem auch ferroelektrisch. Benachbarte Dipole in einer ferro- bzw. piezoelektrischen Keramik richten sich bevorzugt zueinander aus. Die Polarisationsrichtungen dieser Weiss'schen Bezirke bzw. Domänen sind im unpolarisierten Zustand statistisch im Material verteilt. Die Probe zeigt makroskopisch keine Polarisation (Abb. 2.01(a)). Die Domänen können allerdings während der Polung der Probe, d. h. bei Anlegen eines externen elektrischen Feldes und unter Erwärmen bis kurz unterhalb der Curie-Temperatur, parallel zueinander ausgerichtet werden (Abb. 2.01(b)). Dadurch resultiert eine

maximale, makroskopische Polarisation der Probe. Nach Ausschalten des elektrischen Feldes bleibt die Domänenausrichtung zum Teil erhalten (Abb. 2.01(c)). Die Relaxation der Domänen erfolgt aufgrund von inneren Feldern und mechanischen Spannungen (*engl.*: stress) zwischen den einzelnen Domänen in den Kristalliten und führt dazu, dass P_r geringer ist als die maximal mögliche Polarisation P_{\max} [DAM98]. Trägt man das angelegte elektrische Feld \mathbf{E} gegen die gemessene Polarisation \mathbf{P} in der Probe auf, erhält man bei ferroelektrischen Materialien eine Hysteresekurve (Abb. 2.01 (d)).

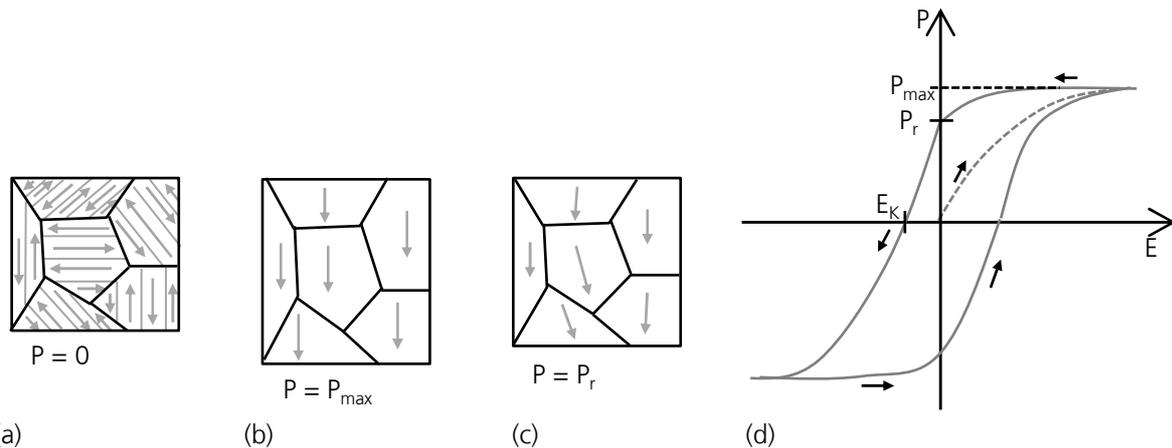


Abb. 2.01: Schematische Darstellung der statistischen Verteilung der Polarisationsrichtungen der Domänen in einem polykristallinen Material (a) und die parallele Ausrichtung der Domänen während des Polungsprozesses (b). Nach Ausschalten des elektrischen Feldes bleibt die Domänenausrichtung bestehen und eine remanente Polarisation ist messbar (c). (d) Schematischer Verlauf der Hysteresekurve eines piezo- bzw. ferroelektrischen Stoffes als Funktion der Polarisation P von der angelegten elektrischen Feldstärke E . Eingezeichnet sind darüber hinaus auch die materialspezifischen Kenngrößen P_r (remanente Polarisation) und E_k (Koerzitivfeldstärke) sowie die Neukurve (gestrichelte, graue Linie) beim ersten Anlegen des elektrischen Feldes (mit Genehmigung nach [HAE99], Copyright © 2004 John Wiley and Sons).

Aus den Schnittpunkten dieser Kurve mit den Achsen lassen sich materialcharakteristische Kenngrößen ableiten. So ist die remanente Polarisation P_r die Polarisation bei $\mathbf{E} = 0$ und die Koerzitivfeldstärke E_k die Feldstärke bei $\mathbf{P} = 0$. E_k beschreibt damit, welche elektrische Feldstärke notwendig ist, um die Domänen umzuklappen, so dass sich die makroskopische Polarisationsrichtung ändert. P_r beschreibt die Polarisation, die nach Abschalten des externen elektrischen Feldes erhalten bleibt (Remanenz).

2.1.2 Piezo- und ferroelektrische Materialien

Eine weit verbreitete ferroelektrische Materialklasse sind Verbindungen, deren Kristallstrukturen auf dem natürlichen Mineral Perowskit (CaTiO_3) mit der allgemeinen Form ABO_3 basieren [SCH97]. Die Einheitszelle der Perowskite kann durch eine pseudokubische Struktur beschrieben werden. Darin besetzen die O^{2-} -Ionen flächenzentriert die Flächenmitten. Die großen Kationen A^{2+} sitzen auf den Ecken und die kleinen Kationen B^{4+} innenzentriert im Zentrum des Kristallgitters (Abb. 2.02(a)). Beispiele für piezo- und ferroelektrische Verbindungen, die in der Perowskitstruktur kristallisieren,

sind neben $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) auch BaTiO_3 (BTO) und $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [SWA82].

Durch Verzerrung der Einheitszelle werden bei diesen Verbindungen aus der kubischen Perowskit-Grundstruktur tetragonale, rhomboedrische oder orthorhombische Kristallgitter mit piezo-, ferro- und elektrooptischen Materialeigenschaften [SCH97]. Bei PZT erfolgt die Verzerrung vor allem durch die kleinen B-Kationen Zr^{4+} und Ti^{4+} [HEI10] und nur zum Teil durch die A-Kationen [WAR96]. Im ursprünglichen kubischen Kristallgitter sitzen die B-Kationen, wie oben bereits erwähnt, im Zentrum des Sauerstoffoktaeders der Elementarzelle. Dadurch liegen die elektrischen Ladungsschwerpunkte der Anionen (O^{2-}) und Kationen (Zr^{4+} , Ti^{4+} , Pb^{2+}) übereinander und es existiert kein elektrischer Dipol. Im tetragonalen Gitter dagegen sind die B-Kationen aus der innenzentrierten Position verschoben (Abb. 2.02(b)). Dadurch fällt der negative Ladungsschwerpunkt der O^{2-} -Ionen, welcher im Oktaederzentrum liegt, nicht mehr mit dem positiven Ladungsschwerpunkt, der sich mit dem B-Kation verschoben hat, übereinander und ein elektrischer Dipol entsteht. Dieser kann sich dann an einem extern angelegten elektrischen Feld ausrichten und damit ist das Material ferroelektrisch.

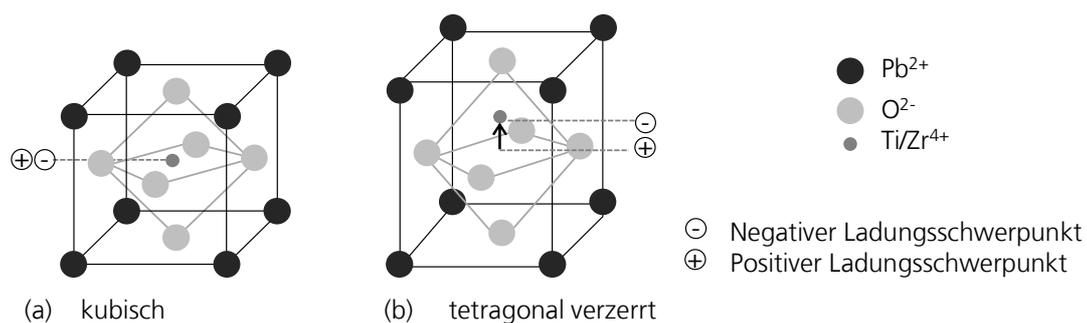


Abb. 2.02: (a) Kubische Perowskit-Struktur von PZT bei der positiver und negativer Ladungsschwerpunkt übereinander liegen. (b) In der tetragonal verzerrten Perowskit-Struktur liegen durch die Verschiebung der Ti/Zr^{4+} -Position in eine der sechs Ecken des O^{2-} -Oktaeders die Ladungsschwerpunkte nicht mehr übereinander und es kommt zur Dipolbildung in der Elementarzelle (mit Genehmigungen nach [SCH97] (Copyright © 1997 American Chemical Society) und [HEI10] (Copyright © 2010 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA)).

PZT kann als ternäres System $\text{PbO}-\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2$ beschrieben werden. Dabei bilden PbTiO_3 (ferroelektrisch) und PbZrO_3 (antiferroelektrisch) wiederum ein binäres System, das Mischkristalle im kompletten Mischungsbereich bildet (Abb. 2.03) [FUS67]. Bei einem molaren Ti-Anteil von 0 - 5 mol-% liegt PZT in der orthorhombischen Struktur von PbZrO_3 vor. Zirkoniumreiche Verbindungen kristallisieren bei höheren Ti-Anteilen anschließend in einer rhomboedrischen Struktur, wohingegen titanreiche Zusammensetzungen in einer tetragonalen Verzerrung der ursprünglich pseudokubischen Perowskit-Struktur vorliegen (Abb. 2.03). Die piezoelektrischen Eigenschaften sind an der morphotropen Phasengrenze (MPG), d. h. bei der Zusammensetzung, bei der die tetragonale und die rhomboedrische Phase koexistieren, maximal [HEI10]. Dies wird mit der hohen Anzahl an möglichen Polarisationsrichtungen erklärt [SAF96]. In der Abbildung 2.03 ist zudem die Curie-Temperatur dargestellt. Bei Erreichen dieser Temperatur erfolgt der Phasen-

übergang von einer polaren in eine unpolare Phase [HAE99], wodurch es zum Verlust der piezoelektrischen Materialeigenschaft kommt.

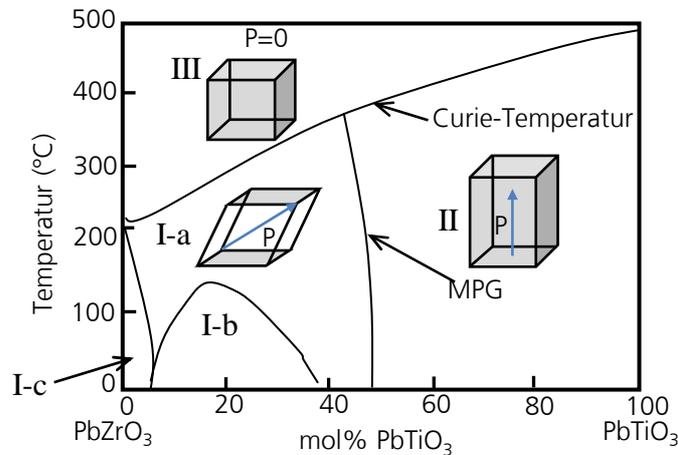


Abb. 2.03: Phasendiagramm von PZT mit den von der Zusammensetzung abhängigen Phasen: I-a und -b: rhomboedrische, ferroelektrische Hochtemperatur- bzw. Tieftemperaturphase, I-c: rhomboedrische, antiferroelektrische Phase, II: tetragonale, ferroelektrische Phase und III: inaktive kubische Phase oberhalb der Curie-Temperatur. Eingezeichnet sind jeweils noch schematisch die Einheitszellen mit der jeweiligen Polarisationsrichtung, der Verlauf der Curie-Temperatur sowie die morphotrope Phasengrenze MPG, an der I und II koexistieren (mit Genehmigung von Elsevier nach [JAF71], Copyright © 1971).

Aufgrund seiner hervorragenden ferro- und piezoelektrischen Eigenschaften [JAF71], wurde PZT als Ausgangsmaterial für die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten polymerisierbaren Precursor-Sole zur Herstellung strukturierter, anorganischer Schichten ausgewählt.

2.1.3 Anwendungen ferroelektrischer Materialien

Unter Ausnutzen des direkten Piezoeffekts finden ferroelektrische Materialien häufig Anwendung als Kraft-, Druck- oder Beschleunigungssensoren. Der indirekte Piezoeffekt dagegen wird beispielsweise bei Tonabnehmern für akustische Instrumente, Piezofeuerverzeugen und hochgenauen Stellmotoren genutzt [AKS10]. Ein weiteres Beispiel sind Ultraschallwandler, welche als Sender und Empfänger von Ultraschallwellen bei der Bildgebung in der Medizin oder der zerstörungsfreien Materialprüfung eingesetzt werden [MAK05,SON02]. Dabei wird der Ultraschallfokus durch das Gewebe bzw. das Probenmaterial hindurch bewegt [WEL06]. Dieser Rastervorgang geschieht entweder durch mechanische Bewegung eines einzelnen großen Ultraschallwandlers oder durch elektronische Steuerung eines Ultraschallwandler-Arrays. Ein Array beschreibt einen strukturierten Wandler, der aus vielen einzelnen Elementen besteht [WAL00]. Das aus diesem Array resultierende Schallbündel entsteht durch zeitverzögerte Anregung der einzelnen Elemente [WEL06]. Der Vorteil der strukturierten Wandler liegt in der verbesserten Bildqualität bzw. Ortsauflösung und der verringerten Messdauer [DRI06]. Die Anordnung der einzelnen Array-Elemente erfolgt entweder linear (1 D), flächig (2 D) oder kreisförmig (annular) [DRI06]. Da bei größeren 2 D-Arrays die Anzahl an einzelnen Elementen oft sehr groß wird, wurden sogenannte 1,5 D-Arrays entwickelt, die aus

definierten Verteilungen einzelner Elemente auf einer Fläche bestehen. Beispiele hierfür sind konzentrische Kreise, Kreuze oder statistisch verteilte Elemente auf einer Fläche [DRI06,MON05]. Martinez *et al.* [MAR03] konnten beispielsweise zeigen, dass eine Serie von dreifach konzentrischen Kreisen (1,5 D) eine vergleichbare Bildgebung ermöglicht, wie eine entsprechend vollbesetzte Fläche (2 D). Bei Radaranwendungen ist der Einsatz der sogenannten *mills cross*-Anordnung verbreitet, eine kreuzförmige Verteilung von Array-Elementen (1,5 D) auf einer quadratischen Fläche [DRI06]. Das bei der bildgebenden Ultraschalltechnik sehr häufig verwendete piezoelektrische Material ist PZT [DRI06,WEL06]. Die Array-Herstellung erfolgt dabei in der Regel durch die Strukturierung eines PZT-Blockes durch z. B. Diamantdrahtsägen [SAF95] oder Spritzgießen [ABR04] oder auch durch thermisch-physikalische Prozesse wie Laserablation [ABR04]. Typische Strukturgrößen der Arrays bzw. der einzelnen Elemente liegen in der Größenordnung von wenigen Quadratmillimetern oder im μm -Bereich [DRI06, WAL00]. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte direkte Strukturierbarkeit des piezoelektrischen Materials kann in diesem Größenbereich, durch den hier verwendeten UV-lithographischen Prozess, eine Vielzahl weiterer geometrischer Formen für die Entwicklung neuartiger Arrays ermöglichen.

2.2 Bleizirkonattitanat-Schichten

Hergestellt werden piezo- und ferroelektrische Materialien vor allem als keramische Volumenkörper, aber zunehmend auch als Dünn- und Dickschichten [HAE99]. Die Darstellungsmöglichkeiten von ferroelektrischen Dünnschichten reichen ganz allgemein von chemischen und physikalischen Gasphasenabscheidungen (CVD und PVD) bis hin zu nasschemischen Verfahren (Sol-Gel Chemie oder metallorganische Zersetzung) [SCH97,DEK96,REN03]. Zu den Vorteilen der nasschemischen Verfahren gegenüber den Gasphasenabscheidungen zählen die kostengünstigeren Reaktionsaufbauten, da hierbei gänzlich auf Hochvakuumanlagen verzichtet werden kann, und die daher einfachere Reaktionsführung sowie die homogene Verteilung der verschiedenen metallorganischen Edukte in der flüssigen Vorstufe. Auf Basis von Sol-Gel-Reaktionen wurden neben PZT-Dünnschichten [SEI04,SPO95,DEY88,BEL07,DAN91,HUN09] auch Pulver [TAN08(b)] und Fasern [GLA97,HEL03, ZHA03(a),ZHA07] hergestellt. Im Folgenden soll die Sol-Gel-basierte Synthese und die sich daran anschließende Pyrolyse zur Herstellung von PZT-Dünnschichten, wie sie im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendet wurden, vorgestellt werden.

2.2.1 Sol-Gel-basierte Synthese von Bleizirkonattitanat

Die Sol-Gel-Synthese von PZT-Dünnschichten basiert in der Regel auf einer Variation des in Abbildung 2.04 dargestellten Fließschemas. Dabei werden feuchtigkeitsempfindliche Metallalkoxide mit Hilfe stabilisierender Liganden, wie zum Beispiel Carbonsäuren oder 1,3- β -Diketonen, vor

unkontrollierten Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen geschützt [KIM98,DUT08]. Die stabilisierende Wirkung basiert auf der Ausbildung von chelatbasierten, dativen Bindungen. Diese sind stabil genug, um den nucleophilen Angriff des Wassers an das Metallzentrum zu überstehen [SCH05], wodurch die Gefahr reduziert wird, dass sich unkontrolliert schwerlösliche Metalloxverbindungen bilden [SCH05]. Die anschließende Zugabe eines Lösungsmittels, z. B. eines Diols, hat mehrere Vorteile für die Solherstellung und Weiterverarbeitung. Zum einen konnten Calzada *et al.* [CAL93] in ihren Arbeiten zeigen, dass 1,3-Propandiol über die OH-Gruppen stabile (Übergangs)Metall-Ligand-Bindungen ausbildet und so die Ti-, Zr- und Pb-Komponenten zusätzlich stabilisieren. Zum anderen beeinflusst das Diol als Lösungsmittel die Schichtherstellung positiv, da es durch seinen hohen Siedepunkt von 213 °C lange in der Schicht bleibt und somit interne Spannungen (*engl.*: stress) während der Schichtherstellung und der thermischen Behandlung verringert und die Gefahr der Rissbildung reduziert [SCH97].

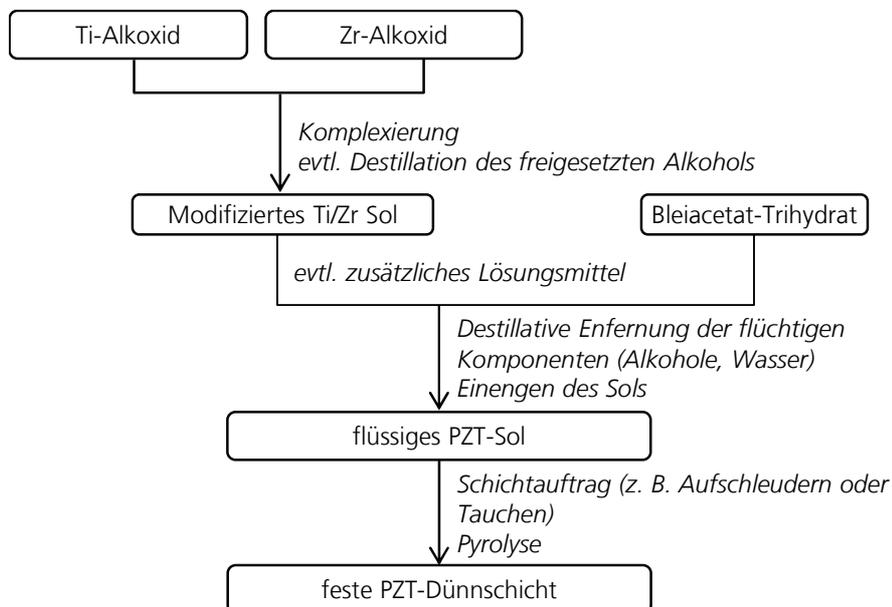


Abb. 2.04: Fließschema zur allgemeinen Synthese einer PZT-Dünnschicht nach dem Sol-Gel-Verfahren (mit Genehmigung von Elsevier nach [SPO95], Copyright © 1995). In einigen Arbeiten wird das Sol zudem durch vollständige destillative Entfernung der flüchtigen Komponenten verfestigt und eine langzeitstabile Pulvervorstufe erhalten, die vor der Schichtherstellung wieder in alkoholischen Lösungsmitteln gelöst werden kann [SPO95].

Nach der Ligandfunktionalisierung wird die Bleiverbindung zugegeben. Dabei wird vor allem entweder dehydratisiertes Bleiacetat oder das entsprechende Trihydrat verwendet. Dieses ist in verschiedenen organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Ethylenglykol [BEL07], Essigsäure [ASS93] oder Methoxyethanol [CAR99] löslich. Der Schmelzpunkt beträgt ca. 75 °C. Daher löst sich Bleiacetat-Trihydrat in der Wärme im vorgelegten propandiolhaltigen Ti/Zr-Sol und eine Einarbeitung direkt vor der destillativen Entfernung des freigesetzten Alkohols ist möglich. In verschiedenen Arbeiten wird das Bleiacetat-Trihydrat in einem Refluxionsschritt zuvor dehydratisiert [ASS93,BEL07,CAR99] und in einem späteren Schritt der Solsynthese wird die Hydrolyse des Materials durch die Zugabe

wässriger alkoholischer Lösungen induziert. Zur der nach der Destillation erhaltenen Basislösung werden anschließend Lösungsmittel und eventuelle Additive zugegeben, um beispielsweise die Viskosität des Sols an die Bedingungen der Schichtherstellung anzupassen. Beispiele für den Schichtauftrag sind Tauch-, Schleuder- und Rakelbeschichtung [SUZ04,DUT08,MER94].

2.2.2 Pyrolyse von Sol-Gel-basierten Bleizirkonattitanat-Solschichten

Die hergestellten PZT-Solschichten werden abschließend thermisch behandelt (Pyrolyse). Die Qualität der entstehenden PZT-Schicht kann in diesem Schritt vor allem durch Schrumpfung, welche während der Pyrolyse durch die Entfernung der organischen Bestandteile induziert wird, beeinträchtigt werden. Dadurch können poröse Strukturen oder auch Risse entstehen. Untersuchungen haben gezeigt, dass sich dies vermeiden lässt, indem mehrere dünne Lagen des Sols nacheinander auf dem Substrat aufgebracht werden [ZHA99(a),ZHA99(b),BEL07], da in diesen dünneren Lagen die Rissneigung geringer ausgeprägt ist. Höhere Gesamtschichtdicken werden durch Mehrfachbeschichtung erreicht [SPO95, YI88, DAN91, KIM97]. Hierbei sind allerdings Zwischenpyrolyseschritte erforderlich, um die Unlöslichkeit des bereits abgeschiedenen Materials im nächsten Beschichtungsschritt zu garantieren. Die Unlöslichkeit kann beispielsweise durch einen Pyrolyseschritt bei ca. 300 – 575 °C generiert werden [SPO95,BEL07,DAN91,KIM98]. Der Pyrolyseprozess kann nach Sayer *et al.* [YI88] in drei Schritte eingeteilt werden:

- Zunächst verdampft bis zu einer Temperatur von ca. 250 °C das Lösungsmittel aus der Schicht. Dadurch verringert sich das Volumen sehr stark und interner Stress, d. h. Zugspannung, wird in der Schicht generiert.
- Bei höheren Temperaturen beginnt neben der Zersetzung der organischen Bestandteile das im Sol enthaltene Bleiacetat zu dehydratisieren, zu schmelzen und anschließend sich zu zersetzen. Das aufgebrachte Material wird dadurch erneut flüssig und während die Schicht weiter schrumpft, kann durch die flüssigen Komponenten der interne Stress abgebaut werden. Der dabei entstehende Film besteht neben Metalloxiden aus elementarem Kohlenstoff.
- Dieser wird im nächsten Schritt oxidiert und entweicht als CO₂ aus der Schicht, während die Oxide einen amorphen Film bilden. Bei noch höheren Temperaturen entstehen die kristallinen Phasen.

Durch die Verwendung von stabilisierenden Liganden, beispielsweise Carbonsäuren, 1,3- β -Diketone, [SCH97] oder hochsiedende Lösungsmittel, wie z. B. Ethylenglykol [YI88], kann der erste Schritt zu höheren Temperaturen hin verschoben werden und in den zweiten Schritt

übergehen. Dadurch bleibt die Schicht länger hochviskos-elastisch und die Rissbildung wird drastisch verringert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Propylenglykolmonomethyletheracetat (PGMEA) und 1,3-Propandiol als Lösungsmittel verwendet. Beide Verbindungen besitzen hohe Siedepunkte und können sich daher positiv auf die Schichtbildung im Pyrolyseschritt auswirken.

Die Pyrolyse kann grundsätzlich dadurch gestartet werden, dass die Probe in einen kalten Ofen gegeben wird und das Temperaturprogramm anschließend startet oder aber indem die Probe in einen bereits aufgeheizten Ofen eingebracht wird. Dadurch wirkt sofort eine hohe Aufheizrate auf das zu pyrolysierende Material. Dieser Pyrolyseprozess, im Folgenden auch Pyrolyse ab erhöhter Temperatur genannt, führt häufig zu rissfreieren Schichten [SCH97]. Diese Pyrolysemethoden ab erhöhter Temperatur können des Weiteren in Einschritt- oder Zweischrittpyrolysen unterteilt werden [SCH97]. In den Einschrittpyrolysen werden die Sol-Gel-Schichten in dem sogenannten RTA-Verfahren (*engl.*: Rapid Thermal Annealing) bei extrem hohen Aufheizraten (> 100 K/s) pyrolysiert, wobei sowohl die Entfernung der organischen Bestandteile als auch die Kristallisation des Materials induziert werden. Durch diesen quasi-isothermen Prozess werden Reaktionen unterdrückt, die eigentlich zunächst bei niedrigeren Temperaturen ablaufen, wie z. B. vernetzende Hydrolyse- und Kondensationsschritte, die die Flexibilität des resultierenden Netzwerks verringern. Einfluss auf die Schichtqualität haben dabei sowohl die Solbestandteile als auch die Heizraten:

- Stabilisierende Liganden verringern die Reaktivität der Metallalkoxide und erhöhen die Kristallisationstemperatur. Dies führt zu dichteren Materialien, weil die Solschicht länger flexibel bleibt und nicht so schnell durch fortschreitende Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen bei hydrolyselabilen Liganden, wie z. B. Alkoholen, verfestigt wird. Da kristalline Materialien nur noch schwer zu verdichten sind, ist es von Vorteil, wenn die Verdichtung abgeschlossen ist, bevor das Material kristallisiert [SCH97].
- Durch höhere Aufheizraten wird darüber hinaus die Flexibilität des Materials länger, d. h. bis zu höheren Temperaturen, erhalten, was zu einer besseren Schichtqualität führt.

In den Zweischritt-Pyrolysen erfolgt die Entfernung der organischen Bestandteile (Vor-Pyrolyse-Schritt) getrennt von der Kristallisation (eigentlicher Pyrolyse-Schritt). Die Vorpyrolyse-Temperatur beträgt dabei üblicherweise $200 - 400$ °C [SCH97]. Auch diese Methode führt zu rissfreien Schichten [SCH97]. Es wird vermutet, dass hierbei die organischen Bestandteile vor dem Kollaps des amorphen Netzwerks entfernt werden und auf diese Weise die Rissbildung verringert wird [SCH97].

Die Verwendung von Heizplatten anstatt Öfen kann die Rissbildung ebenfalls weiter verringern, da zum einen ebenfalls sehr hohe Heizraten erreicht werden und zum anderen das Substrat während der Pyrolyse eine höhere Temperatur als die Schicht besitzt. Es hat sich dadurch bereits ausgedehnt,

sobald die eigentliche Pyrolyse beginnt, so dass es beim anschließenden Abkühlen aufgrund der geringeren Stressbildung zu weniger Rissen kommt [YI88]. Ein weiterer Vorteil von Heizplatten bzw. des RTA-Verfahrens liegt in den geringeren bzw. kürzeren Wechselwirkungen zwischen Substrat und Schicht und der dadurch geringeren thermischen Belastung des Substrats. Gerade bei temperaturempfindlichen Substraten kann dadurch der Degradation entgegengewirkt werden. Bei den polymerisierbaren PZT-Solen sollten daher sowohl wegen der thermischen Stabilität der verwendeten platinieren Silicium-Wafer als auch der geringeren Rissbildungstendenz Pyrolysen ab erhöhter Temperatur in Öfen bzw. auf Heizplatten untersucht werden.

2.2.3 Einfluss von Solsynthese und Pyrolyse auf Mikrostruktur und Phasen-Zusammensetzung

Sowohl die Bedingungen während der Schichtherstellung, wie z. B. Solviskosität und Einfach- oder Mehrfachbeschichtung, als auch die Pyrolysebedingungen haben einen wesentlichen Einfluss auf die Mikrostruktur der resultierenden PZT-Schicht und die Phasen-Zusammensetzung und wurden bereits intensiv für verschiedene PZT-Solssysteme untersucht.

Sporn *et al.* [SPO95] berichten hierzu beispielsweise von einem acetylacetonatstabilisierten PZT-Sol. Die Mikrostruktur der daraus hergestellten polykristallinen Multischichten hing in starkem Maße von der Verdünnung des PZT-Sols und der Temperatur während der Pyrolyse der einzelnen Lagen ab. So entstanden aus konzentrierteren, viskoserer Lösungen bei Pyrolysetemperaturen von 575 °C nanoporöse Schichten, während sich aus dünnflüssigeren, verdünnten Solen, die bei 700 °C pyrolysiert wurden, dichte Schichten bildeten. Im Gegensatz zu den dichteren Schichten wurde zudem in den nanoporösen Schichten neben der PZT-Phase auch Pyrochlor gebildet. Pyrochlor ist eine unerwünschte, ferroelektrisch nicht aktive Nebenphase bei der Sol-Gel-basierten PZT-Synthese. Sie entsteht als metastabile Phase nach der Entfernung der organischen Bestandteile, basiert auf der Zusammensetzung $A_2B_2O_6$ und wird erst bei ausreichend höheren Temperaturen in PZT umgewandelt [DUT08]. Außerdem berichten Sporn *et al.* [SPO95] von einem messbaren Einfluss der Schichtmorphologie auf die ferroelektrischen Eigenschaften der PZT-Dünnschichten. So wiesen die porösen Schichten im Vergleich zu den dichteren Proben eine erhöhte und stark vom angelegten Feld abhängige Koerzitivfeldstärke E_k auf, da die Orientierung der Domänen durch die Vielzahl an Poren, Korngrenzen und Nebenphasen erschwert wird.

Dana *et al.* [DAN91] beschreiben ebenfalls den signifikanten Einfluss der Pyrolysebedingungen auf die Mikrostruktur. Das hierbei verwendete PZT-Sol basierte auf Methoxyethanol als Lösungsmittel bzw. stabilisierendem Liganden. Nach dem Schichtauftrag musste durch eine Vorpyrolyse bei 300 °C die Bildung von hügelartigen Defekten (*engl.*: hillocks) vermieden werden. Sie berichten da-

rüber hinaus auch von einer Reduktion des Bleianteils in der Schicht ab 500 °C durch Verdampfungsprozesse und als Folge dessen der Bildung von inselartigen PZT-Kristalliten. Diesen Bleiverlust konnten sie durch die Reduktion der Pyrolysedauer, also durch Pyrolysen mit sehr hohen Heizraten (RTA), verringern [DAN91]. Als eine der wenigen berichten sie außerdem von einer Problematik bei der elektrischen Durchschlagfestigkeit dieser dünnen Schichten aufgrund von Porosität und den oben erwähnten Schichtdefekten.

Diese Untersuchungen zeigen, dass für jedes Solsystem, und somit auch für das in dieser Arbeit hergestellte photostrukturierbare PZT-Sol, die jeweiligen Parameter, sowohl der Solherstellung als auch der Pyrolyse, intensiv untersucht und gegeneinander abgewägt werden müssen, um rissfreie Schichten zu erhalten, die frei von Defekten bzw. Nebenphasen sind.

2.2.4 Einfluss des Bleigehalts auf die Bleizirkonattitanat-Dünnschicht

Bleioxid ist ein Zwischenprodukt während der PZT-Bildung und schmilzt bereits bei 897 °C [HOL07]. Da es zudem einen relativ hohen Dampfdruck hat, besteht die Gefahr, dass das Bleioxid während der Pyrolyse aus der Schicht verdampft. Dadurch wird die Bildung der Perowskit-Phase verhindert und die Entstehung der Pyrochlor-Phase, die auch als bleiarms System der Form $A_{2-y}BO_{7-yx}$ existieren kann, begünstigt [BEL07,DUT08]. Der gerade noch tolerierbare Verlust an Blei in der Perowskit-Phase ist abhängig vom Zirkonium/Titan-Verhältnis. Bei einem 1:1-Verhältnis beträgt die maximal tolerierbare Abweichung vom stöchiometrischen Verhältnis beispielsweise lediglich ca. 2,5 mol-% [HOL73]. Beim Sinterschritt nach der Pyrolyse, der zur anschließenden Verdichtung des Materials nötig ist, werden Temperaturen von ca. 1000 °C erreicht. Dadurch können zusätzlich signifikante Mengen Blei und Bleioxid aus dem Material entweichen, da der Dampfdruck dieser Verbindung mit zunehmender Temperatur stark ansteigt [DUT08, HAE99]. Der Bleiverlust tritt in dünnen Schichten und Fasern aufgrund der großen Oberfläche noch stärker ausgeprägt auf als in Keramiken [DUT08].

Es werden in der Literatur verschiedene Strategien diskutiert, um diesen Bleiverlust auszugleichen und so die Ausbildung der Perowskit-Phase zu begünstigen. Zum einen lässt sich der Bleioxidverlust durch extrem hohe Aufheizraten und somit der Verkürzung des Pyrolyseprozesses verringern [DAN91]. Zum anderen kann die Pyrolyse unter einer sogenannten Bleioxid-Atmosphäre erfolgen [HEL03,SPO99]. Dazu wird neben der zu pyrolysierenden Probe zusätzlich festes Bleioxid in den Ofen eingebracht. Während der Pyrolyse verdampft dieses als Opfermaterial eingebrachte Bleioxid schneller als es aus der eigentlichen Probe entweichen kann. Dabei bildet sich eine gesättigte Bleioxid-Atmosphäre. Diese wirkt dem weiteren Verdampfen von Bleioxid aus der Probe entgegen. Als weitere weit verbreitete Maßnahme zur Kompensation des Bleiverlusts wird den flüssigen Vor-

stufen die Bleikomponente, d. h. Bleiacetat(-Trihydrat), im molaren Überschuss zugegeben. Nach der Formgebung, z. B. der Schicht- oder Faserherstellung, kann dann das überschüssige Blei während der Pyrolyse aus der Probe verdampfen und so die gewünschte Stöchiometrie erhalten werden. Der typische molare Bleiüberschuss beträgt 5 - 15 mol-% [SRI00,HWA05,WAN00,ZHA99(c),SUM98(a),SUM98(b)]. Darüber hinaus wurden auch PZT-Dünnschichten mit einem sehr hohen Überschuss von 25 mol-% hergestellt [DUT08]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden PZT-Sole mit einem molaren Überschuss an Bleiacetat-Trihydrat von 10 mol-% synthetisiert und so PZT-Dünnschichten hergestellt.

2.3 Titan(IV)- und Zirkonium(IV)basierte Edukte

Im Folgenden werden die Eigenschaften der verschiedenen Liganden der titan(IV)- bzw. zirkonium(IV)basierten Komplexe der PZT-Solsynthese vorgestellt, der Einfluss auf die resultierenden Komplexstrukturen beschrieben und die eigentliche Austauschreaktion der Liganden betrachtet. Die Liganden haben dabei vor allem Einfluss auf den Oligomerisierungsgrad der Übergangsmetallkomplexe, die Reaktivität dieser Komplexe gegenüber Wasser sowie die Partikelgröße¹ im resultierenden Sol.

2.3.1 Titan(IV)- und Zirkonium(IV)alkoxide

Alkoxidliganden bilden mit Übergangsmetallkationen aufgrund von Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen Komplexverbindungen. Da sowohl bei Titan(IV)- als auch bei Zirkonium(IV)alkoxiden die Valenz der Metallzentren kleiner ist als die angestrebte, maximale Koordinationszahl $KZ = 6$, neigen diese Metallkationen in der Anwesenheit des zusätzlichen freien Elektronenpaars der Alkoholate dazu, sich Liganden zu teilen. Es kommt zur Brückenbildung, d. h. Oligomerisierung und das führt dazu, dass letztendlich doch höhere Koordinationszahlen ($KZ = 5$ oder 6) erreicht werden können. Man spricht in diesem Fall von Koordinationsexpansion [SCH05,CAM98, BAB88]. Der Nachweis dieser Oligomerisierung erfolgt IR-spektroskopisch, da sich die C-O-Banden für terminale und verbrückende Alkoxidliganden unterscheiden [CAM98].

Der Oligomerisierungsgrad der Titan- bzw. Zirkoniumkomplexe wird stark durch die Natur des Alkoxidliganden bzw. dessen sterischen Anspruch beeinflusst [BRA61]. Kleine, unverzweigte, primäre Alkoxide führen zur Ausbildung von Alkoxidbrücken und zur Oligomerisierung, während große, sterisch anspruchsvolle Liganden nicht zur Brückenbildung neigen. So liegen $Ti(OEt)_4$,

¹ Exakterweise müsste dieser Begriff Cluster- bzw. Komplexgröße heißen, denn üblicherweise impliziert der Begriff Partikel im Zusammenhang mit PZT ein bereits kristallisiertes und rein anorganisches Material mit kleinen lateralen Ausmaßen. Da jedoch der Begriff Partikelgröße bei der Größenbestimmung durch die im Rahmen dieser Arbeit genutzten Methoden (DSC) etabliert ist, soll er im Folgenden weiter verwendet werden.

$Ti(O^iPr)_4$ und $Ti(O^nBu)_4$ als Trimere in Lösung vor, während bei $Ti(O^iPr)_4$ und $Ti(O^nBu)_4$ monomere Strukturen bestätigt wurden (Abb. 2.05) [LEA89,BAB88]. Die Metallzentren dieser Oligomere sind besser vor dem nukleophilen Angriff von Wasser geschützt als die von unverbrückten monomeren Titan- bzw. Zirkoniumalkoxiden, da letztere durch die geringeren Koordinationszahlen nur unzureichend abgeschirmt sind [BRA78]. Als Folge sind monomere Verbindungen stärker feuchtigkeitsempfindlich und neigen zur Instabilität. Dabei können unkontrollierte Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen induziert werden, welche zur Entstehung von unlöslichen Metalloxo-komplexen führen können. Dadurch verändern sich Viskosität und Zusammensetzung des Sols und das Sol altert, so dass die Prozessbedingungen für die Schichtherstellung mit der Zeit angepasst werden müssen. Das hergestellte Sol wird als instabil bezeichnet.

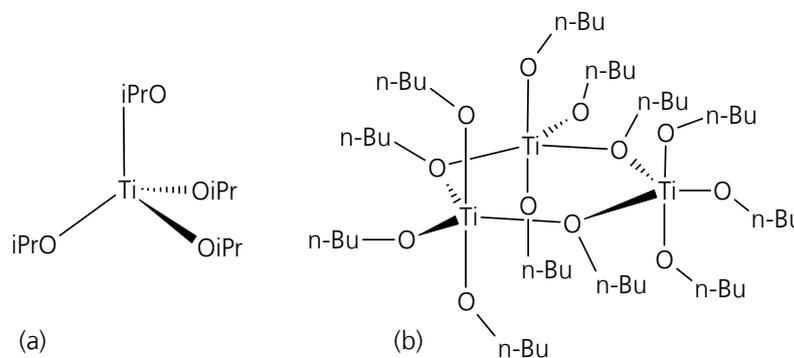


Abb. 2.05: Strukturvorschläge für monomere und oligomere Titan Komplexe in Lösung in Abhängigkeit vom Alkoxidliganden [LEA89,BAB99]. (a) Monomere Titan(IV)komplex mit sterisch anspruchsvollen Isopropoxid-Liganden und KZ = 4 und (b) trimerer Titan(IV)komplex mit primären *n*-Butoxid-Liganden und KZ = 5. Die monomeren Komplexe haben nur terminale, die oligomeren Komplexe dagegen auch verbrückende Alkoxidliganden.

Ziel bei der PZT-Solsynthese ist es daher, die Hydrolyseempfindlichkeit bereits durch die Auswahl geeigneter, stabiler Alkoxidkomplexe, zu reduzieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurden deshalb als Ti- bzw. Zr-Edukte die oligomeren und somit stabileren Komplexe $M(O^iPr)_4$ und $M(O^nBu)_4$ gewählt.

2.3.2 Carbonsäuren als stabilisierende Liganden im PZT-Sol

Darüber hinaus kann die Hydrolyseempfindlichkeit, wie zuvor in Kapitel 2.3.1 erwähnt, auch durch die Hilfe zusätzlicher, stabilisierender Liganden weiter verringert werden, wodurch ein stabileres Sol erhalten wird [BEL07]. Die Modifizierung und Stabilisierung der Alkoxidkomplexe erfolgt häufig neben der Verwendung von stickstoffhaltigen Verbindungen, Phosphonsäuren oder β -Diketonen auch durch den Einsatz von Carbonsäuren [SCH05].

Die stabilisierende Eigenschaft von Carbonsäuren gegenüber den bereits beschriebenen Alkoxidliganden liegt zum einen in der höheren Elektronegativität der Carboxylatgruppe, wodurch stabilere dative Bindungen ausgebildet werden können. Die daraus resultierenden Bindungen werden anschließend durch Kontakt mit Wasser nicht mehr hydrolysiert, sondern bleiben bestehen

[SCH05]. Zum anderen können sie durch die Carboxylatfunktion nicht nur monodentat, sondern auch bidentat an Metallzentren binden (Abb. 2.06) und so noch stabilere mehrzählige Titan- bzw. Zirkoniumkomplexe bilden.

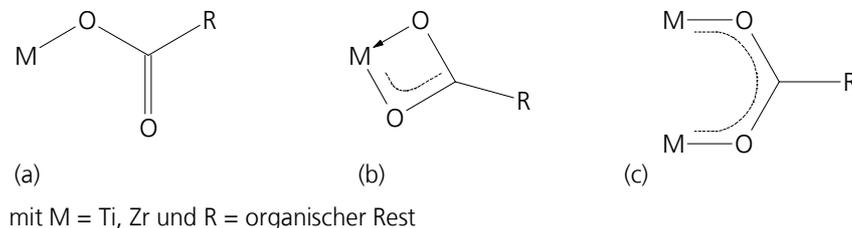


Abb. 2.06: Bindungsarten der Carbonsäureliganden an Titan- bzw. Zirkoniummetallzentren. (a) Monodentate Bindung, (b) bidentat chelatisierende Bindung und (c) bidentat verbrückende Bindung (mit Genehmigung von Elsevier nach [CAM98], Copyright © 1998).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll zudem die organische Polymerisierbarkeit des PZT-Sols über diesen stabilisierenden Liganden eingeführt werden. Aus diesem Grund wurde Methacrylsäure als stabilisierende Carbonsäure ausgewählt, da sie zudem die polymerisierbare C=C-Gruppe enthält.

Über die Verwendung von Methacrylsäure als stabilisierenden Liganden von Titan- und Zirkoniumkomplexen wurde bereits intensiv berichtet [MEN99,SCH92,SCH07]. In den dabei vorgestellten Arbeiten wurden diese Komplexe in Bezug auf die Entwicklung neuartiger anorganisch-organischer Hybridmaterialien [SCH92,SCH07] bzw. zur Herstellung von Mehrschichtsystemen aus SiO₂, SiO₂-TiO₂ und TiO₂ [MEN99] untersucht. Im Gegensatz dazu sollen die methacrylatfunktionalisierten Komplexe in der vorliegenden Arbeit die photochemische Polymerisation eines Sols zur Herstellung strukturierter, komplexer, anorganischer PZT-Schichten ermöglichen.

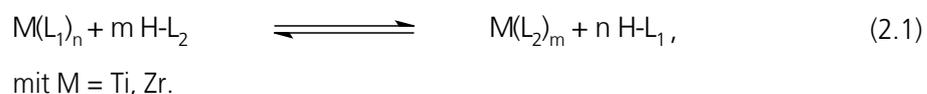
Neben dem photochemisch aktiven Liganden Methacrylsäure wurde im Rahmen dieser Arbeit in einigen PZT-Solen zusätzlich Essigsäure als stabilisierender Ligand verwendet. Essigsäure koordiniert ebenfalls besonders stabil an das metallische Zentralatom und bildet chelatstabilisierte Komplexe [SCH92,HAY98]. Arbeiten von Schubert *et al.* [SCH92,SCH05] und Sayilkan *et al.* [SAY99] zeigen, dass diese Liganden auch noch nach intensiver Hydrolyse im Komplex nachgewiesen werden können und somit länger an die Metallatome gebunden bleiben als die Alkoxidliganden. Diese modifizierten Metallalkoxide haben sehr lange Gelzeiten und fallen nicht aus der Lösung aus. Die Zugabe von Essigsäure zum methacrylatstabilisierten PZT-Sol kann die reaktiveren Komponenten weiter gegenüber der unerwünschten Hydrolyse stabilisieren. Aufgrund der niedrigeren Elektronegativität ist Zirkonium die im Vergleich zu Titan reaktivere Komponente [SAN88].

Die Kombination von Methacryl- und Essigsäureliganden zur Herstellung hydrolysestabilisierter Verbindungen ist bereits für Zirkoniumkomplexe untersucht worden [SAY95]. In ihren Arbeiten zur Herstellung neuartiger zirkoniumhaltiger Nanobausteine für die Sol-Gel-Synthese von Gläsern und

Beschichtungen berichten Saylikan *et al.* [SAY95], dass die zusätzliche Modifizierung von methacrylatfunktionalisierten Zirkoniumalkoxiden mit Essigsäure möglich ist und die Hydrolyse- neigung ebenfalls verringert wird. Sie konnten darüber hinaus zeigen, dass die so hergestellten Komplexe mittels thermischer Radikalstarter polymerisiert werden können. Eine Strukturierbarkeit dieser Materialien zeigten sie dagegen nicht. Die Stabilisierung, wie von Saylikan *et al.* [SAY95] vorgestellt, wurde daher im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf das methacrylatfunktionalisierte PZT-Sol übertragen, um so die unerwünschte Hydrolyse der, gegenüber den Titaniumkomplexen reaktiveren, Zirkoniumkomplexe zu unterdrücken. Grundsätzlich sollte dies auch einfach durch Erhöhung der Methacrylsäurekonzentration möglich sein. Bei Überschreitung eines maximalen Metall-Carbonsäure-Verhältnisses können allerdings, wie im folgenden Kapitel dargelegt werden wird, freie und ungebundene Carbonsäuremoleküle in der Reaktionslösung koexistieren. Dadurch besteht die Möglichkeit, dass im Polymerisationsschritt nicht nur die Methacrylatliganden der PZT-Cluster zur Gesamtreaktion beitragen, sondern auch freie Methacrylsäuremoleküle. Dies erschwert die Auswertung der Reaktivität der methacrylatfunktionalisierten Cluster und sollte somit vermieden werden. Die Essigsäureliganden dagegen haben den Vorteil, dass sie keine photochemisch vernetzbaren Gruppen besitzen. Zudem sind sie durch die Bleiquelle (Bleiacetat-Trihydrat) bereits im PZT-Sol vorhanden.

2.3.3 Ligandenaustausch und Nebenreaktionen

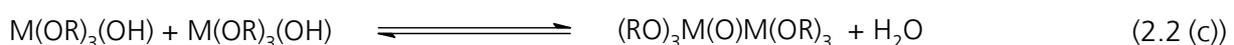
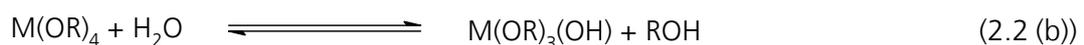
Wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, sollen bei der PZT-Solsynthese die Alkoxid- liganden gegen Methacryl- bzw. Essigsäure ausgetauscht werden, um so ein stabileres Sol zu erhalten. Grundbedingung für einen erfolgreichen Ligandenaustausch (vgl. Gleichung (2.1)) ist, dass der neue Ligand L_2 stabilere Metall-Ligand-Bindungen ausbildet als der ursprüngliche (L_1) und so das Gleichgewicht der Reaktion möglichst weit auf der rechten Seite liegt.



Dies sollte im vorliegenden Fall, d. h. der Reaktion von Methacryl-/Essigsäure (L_2) mit Titan(IV)- und Zirkonium(IV)alkoxiden ($L_1 = \text{Alkoxid}$), durch die höhere Elektronegativität der Carbonsäuren sowie der Möglichkeit zur Mehrfachkoordination (verbrückend oder chelatisierend) grundsätzlich gegeben sein [RIE02, SCHO05]. IR-spektroskopische Untersuchungen können dazu genutzt werden, die Koordination der Carbonsäure zu identifizieren und so die erfolgte Ligandenaustauschreaktion nachzuweisen [CAM98]. Denn die Lage der Banden der symmetrischen (ν_s) und antisymmetrischen (ν_a) COO-Schwingung im Bereich von 1770 und 1250 cm^{-1} ist abhängig von der Bindung der Säure zu anderen Reaktionspartnern. Freie Carboxylate zeigen eine Aufspaltung $\Delta\nu$ von

ca. 164 cm^{-1} [CAM98]. Bei monodentater Koordination liegt $\Delta\nu$ bei ca. 400 cm^{-1} und bei bidentater Koordination wird $\Delta\nu$ kleiner als 164 cm^{-1} : bei bidentat chelatisierenden Komplexen beträgt $\Delta\nu$ ca. $80 - 120\text{ cm}^{-1}$ und bei bidentat verbrückenden Komplexen entsprechend ca. $120 - 160\text{ cm}^{-1}$.

Bradley *et al.* [BRA78] konnten für den Ligandenaustausch zeigen, dass eine hundertprozentige Reaktion, also die Substitution von vier Alkoxidliganden gegen vier Carbonsäuremoleküle (CS), in keinem Fall möglich ist, was im Folgenden erläutert werden soll. Bei äquimolarer Reaktion von Carbonsäure mit Metallalkoxid wird die Säure zunächst komplett verbraucht und ein Äquivalent Alkohol freigesetzt [SCH05]. Wird das Metall/Carbonsäure-Verhältnis jedoch gesteigert, werden bei Überschreitung eines, für diese Kombination aus Metallzentrum und Carbonsäure definierten, Verhältnisses neben methacrylatfunktionalisierten Metallalkoxiden der Form $M(\text{OR})_{4-n}(\text{CS})_n$ freie Carbonsäuren nachgewiesen. Sayilkan *et al.* [SAY99] ermittelten beispielsweise das maximale CS/Metall-Verhältnis für die Reaktion von $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ mit Methacrylsäure zu 1,2:1 bzw. bei $\text{Zr}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ zu 2:1. Schubert *et al.* [SCH92] berichten allerdings von einem maximalen Verhältnis der analogen CS-Metallalkoxid-Mischungen von 1,33:1 bzw. 1,8:1. Die geringen Unterschiede können vermutlich auf unterschiedliche Schrittweiten bei der Variation des CS-Metallalkoxid-Verhältnisses zurückgeführt werden. Diese Schrittweiten wurden in beiden Arbeiten nicht exakt angegeben und sind deswegen nicht eindeutig nachvollziehbar. Eine Steigerung des Carbonsäure-Anteils erhöht in den resultierenden Komplexen zwar das Metall-CS-Verhältnis, allerdings entstehen dabei keine Komplexe der Form $M(\text{OR})_{4-n}(\text{CS})_n$ mehr. Vielmehr bilden sich Metalloxokomplexe der Form $M_a\text{O}_b(\text{OR})_c(\text{CS})_d$ [SCH04(a)]. Der Anteil an Carbonsäure, der bei der Ligandenaustauschreaktion nicht verbraucht wird, reagiert in Veresterungsnebenreaktionen (vgl. Gleichung 2.2 (a)). Durch die Reaktion mit freiem Alkohol, der durch die Ligandenaustauschreaktion generiert wird, wird in diesen Nebenreaktionen Wasser gebildet. Dieses induziert *in-situ*-Hydrolyse- und -Kondensationsreaktionen, welche zu den Oxoclustern führen (vgl. Gleichungen 2.2 (b) und (c)). Des Weiteren wird die Reaktion durch die Lewisacidität der Metallalkoxide katalysiert [SCH05]. Da die Esterbildung und somit auch die Wasserbildung jedoch relativ langsam ablaufen, erfolgen auch die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen kontrolliert und langsam [SCH05].



Ein Hinweis auf die Oxokomplexbildung während der Modifizierung mit Carbonsäuren kann durch das Auftreten bzw. das Anwachsen von M-O-M-Banden im IR-Spektrum im Bereich um 600 cm^{-1} gefunden werden. Diese Banden treten als schwach ausgeprägte Schultern auf. Bei den reinen Titanalkoxiden liegen sie bei ca. $430, 600$ bzw. 590 cm^{-1} und bei den reinen Zirkoniumalkoxiden bei

430 cm⁻¹ [HAY98]. Das für die M-O-M-Bildung notwendige Wasser kann entweder durch die oben erwähnte Nebenreaktion von Methacrylsäure mit freiem Alkohol entstehen oder durch Luftfeuchtigkeit aufgenommen werden [ZHA99(b),ZHA07, ZHA99(c)]. Die dabei langsam und kontrolliert gebildeten, mit Carbonsäuren modifizierten, Oxokomplexe sind anschließend stabil und können für die Herstellung eines stabilisierten Sols verwendet werden.

2.3.5 Stabilität und Partikelgröße

Die Stabilität der PZT-Sole wurde im Rahmen dieser Arbeit neben der Verwendung spektroskopischer Methoden auch über die Partikelgröße verfolgt. Zhang *et al.* [ZHA98,ZHA99(b), ZHA99(c)] haben in diesem Zusammenhang bereits die zeitabhängige Partikelgröße von PZT-Solen betrachtet, bei denen als Liganden Essigsäure und Alkohole/Ethylenglykol verwendet wurden. Sie untersuchten verschiedene Hydrolyseprozesse und unterschieden diese je nach Herkunft des Wassers. So wurde die Hydrolyse der metallorganischen Komplexe zum einen durch *in-situ*, d. h. aus Nebenreaktionen von freien Säuren und Alkoholen entstandenem Wasser verursacht, und zum anderen durch zusätzlich zugefügtes Wasser. Ihre Untersuchungen ergaben, dass die Partikelgröße sowohl durch Zugabe von Wasser, als auch im unhydrolysierten Fall durch *in-situ* generiertes Wasser ansteigt. Im unhydrolysierten Fall berichten sie von einer Zunahme auf ca. 10 - 13 nm nach drei Monaten [ZHA99(c)] oder 50 Tagen [ZHA98]. Dagegen steigt die Partikelgröße nach Wasserzugabe innerhalb von lediglich 150 h auf bis zu 20 nm an [ZHA99(b),ZHA99(c)]. Wird bei der Synthese bzw. der anschließenden Lagerung der Sole keine stabile Partikelgröße erreicht, so kommt es durch hydrolyse- und kondensationsbegründetes Clusterwachstum letztendlich zur Niederschlagsbildung. Das Sol ist in diesem Fall instabil. Um ein stabiles Sol zu erhalten, müssen die wasserbildenden Nebenreaktionen kontrolliert oder ganz vermieden werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden daher die Reaktionsbedingungen während der Synthese kontrolliert variiert und durch Verfolgung der Partikelgröße, die Stabilität des erhaltenen PZT-Sols untersucht (Kap. 4.1.1).

Um mit Hilfe der ermittelten Partikelgrößen eine Abschätzung zur molekularen Struktur der im PZT-Sol enthaltenen Partikel zu geben, kommen grundsätzlich drei verschiedene Strukturmodelle in Betracht, die in Kapitel 4.1.1.3 mit den erhaltenen Partikelgrößen korreliert bzw. diskutiert werden:

- I. Als kleinstmögliche Strukturen können im PZT-Sol die methacrylatmodifizierten Metallalkoxide als monosubstituierte Komplexe betrachtet werden. Diese entstehen, wenn das Metallalkoxid mit Methacrylsäure (MA) im Verhältnis 1:1 reagiert. Aufgrund der ausschließlich bidentaten Koordination von Methacrylsäure, wie aus IR-spektroskopischen Daten bekannt ist, und der bevorzugten Koordinationszahl von Titan (KZ (Ti) = 6) bzw. bei Zirkonium (KZ (Zr) ≥ 6) liegt der

entstandene Komplex $[M(OR)_3(OMA)]_n$ mindestens als Dimer bzw. als lineares Trimer vor [SCH05].

- II. Bei der Steigerung des Methacrylsäureanteils entstehen selbst bei großem Überschuss, wie oben erwähnt, nicht die entsprechenden tetrasubstituierten Komplexe $M(OMA)_4$, sondern durch *in-situ* generiertes Wasser und Esterabspaltungen Oxokomplexe der Struktur $M_aO_b(OR)_c(OMA)_d$ [SCH92]. Die dabei gebildeten (Meth)acrylsäure-substituierten Ti- bzw. Zr-Komplexe sind sich strukturell sehr ähnlich [MOR01,SCH92,MOR02]. Die Grundstrukturen der entstandenen Metalloxokomplexe sind zentrosymmetrische, über gemeinsame Ecken miteinander verbundene $(MO_6)_x$ -Oktaeder-Cluster, in denen die Metallzentren durch zweifach- (μ_2) oder dreifach- (μ_3) verbrückende Oxoliganden miteinander verbunden sind. An die Cluster sind, zur Sättigung der Koordinationssphäre und für den Ladungsausgleich, terminale und verbrückende Alkoxidliganden sowie verbrückende Methacrylsäure-Liganden koordiniert.
- III. Werden Titan- und Zirkoniumkomplexe gleichzeitig vorgelegt und anschließend mit Carbonsäuren umgesetzt, können die verwendeten Metallalkoxide bereits heterometallische Oligomere bilden [REI98]. Schubert *et al.* [SCH01(a)] konnten darüber hinaus zeigen, dass eine Mischung aus Zr- und Ti-Alkoxiden, die mit Methacrylsäure versetzt wird, zu Komplexen führt, die sowohl TiO_6 - als auch ZrO_6 -Oktaeder enthalten. Die resultierenden Strukturen bestehen dabei, je nach den Reaktionsbedingungen und dem Verhältnis von Zr:Ti, aus unterschiedlich großen stäbchenförmigen Clustern. Jeweils zwei TiO_6 -Oktaeder begrenzen die $[MO_6]_x$ -Kette und zwischen ihnen liegen zwei bis vier zentrale ZrO_8 - bzw. ZrO_7 -Einheiten. Die Entstehung dieser Cluster wird als ein sich selbst-begrenzender Prozess beschrieben, der lediglich durch die zusätzliche Bindung von zwei TiO_6 - oder ZrO_8 -Clustern an der Seite der Kette erweitert werden kann [MOR01]. Eine Verlängerung der Kette durch weitere $[ZrO_x]$ -Cluster ist nicht möglich, weil die zum Ladungsausgleich notwendigen Liganden die erforderlichen Koordinationsstellen nicht mehr besetzen können [MOR01]. Die Strukturgröße der gemischten, methacrylatstabilisierten Ti,Zr-Ketten beträgt je nach Zr/Ti-Verhältnis ca. 0,65 nm in der Breite und 1,2 – 1,6 nm in der Länge [MOR01]. Auch bei diesen Clustertypen liegen die Methacrylsäure-Einheiten an der Oberfläche und sind für weitere Reaktionen zugänglich.

2.4 Radikalische Photopolymerisation

Ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit den Untersuchungen zur lichtinduzierten Strukturierung des hergestellten PZT-Sols. Als chemische Reaktion zur Strukturierung wurde die radikalische Photopolymerisation des Methacrylatliganden gewählt, bei der durch die Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung Radikale erzeugt werden, die eine Kettenreaktion und somit eine Polymerisation induzieren [CLA06]. Besitzen die polymerisierbaren Monomere, d. h. in diesem Fall die methacrylatfunktionalisierten Cluster, mehr als eine reaktive Gruppe, so ist der Aufbau eines dreidimensionalen Netzwerks möglich [AND01]. Im Folgenden werden die mechanistischen Grundlagen der einzelnen Reaktionsschritte sowie verschiedene Einflussfaktoren auf die Polymerisationsreaktion, wie sie auch in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, vorgestellt.

2.4.1 Initiation

Bei der radikalischen Polymerisation kann das zu polymerisierende Material entweder direkt durch Lichteinstrahlung Radikale bilden. Häufiger wird jedoch ein Initiator zum Starten der Polymerisation benötigt [GRE10]. Die Initiatormoleküle werden dabei durch das einfallende Licht in einen angeregten Zustand gebracht, aus dem sie unter Bindungsspaltung und Radikalbildung reagieren und so die Polymerisation im Material initiieren. Die Radikalbildung des Initiators kann entweder unter homolytischer C-C-Bindungsspaltung erfolgen oder durch heterolytische Wasserstoffabgabe von H-Donatoren. Aromatische Carbonylverbindungen und Acylphosphinoxide reagieren in der Regel nach dem ersten Mechanismus. Benzophenon sowie aromatische Diketone mit Donorgruppen, wie Aminen oder Ethern, reagieren dagegen nach dem zweiten [AND01]. Konkurrenzreaktionen, wie z. B. Rekombination, Disproportionierung, Termination oder CO-Abspaltung, können dazu führen, dass die Initiierung der Polymerisierung nicht gelingt [ODI70,GRE10]. Aus diesem Grund muss darauf geachtet werden, dass die Gefahr dieser Nebenreaktionen gering ist. Die ersten drei Nebenreaktionen können dadurch verringert werden, dass eine geringe Initiatorkonzentration gewählt wird. Dadurch sinkt die Wahrscheinlichkeit, dass zwei Initiatorradikale aufeinander treffen. Eine CO-Abspaltung kann vermieden werden, wenn dadurch deutlich weniger stabile Radikale entstehen würden, die Triebkraft für diese Reaktion also gering ist.

Die Wahl des Initiators wird für das jeweilige Materialsystem vor allem durch sein Löslichkeitsverhalten im zu polymerisierenden Material sowie dem Emissionsspektrum der Lichtquelle bestimmt. Die Absorptionsbanden des Initiators und die Emissionsbereiche des Lichts sollten im Idealfall möglichst übereinstimmen, denn dann ist die Quantenausbeute hoch [AND01,LAF07]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der flüssige Initiator Lucirin TPO-L verwendet, da dieser im Wellen-

längenbereich des verwendeten Lichts (ca. 365 nm) absorbiert [MEN08]. Lucirin TPO-L zerfällt unter homolytischer Bindungsspaltung (Abb. 2.07), wobei sich zwei reaktive Radikale, ein Benzoyl- und ein Phosphinylradikal, bilden [GRE10].

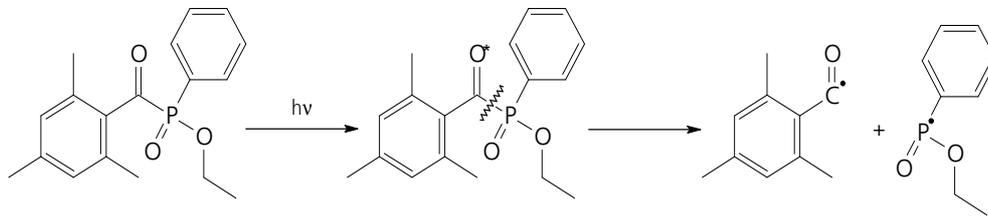


Abb. 2.07: Lichtinduzierter Zerfall des verwendeten Initiators Lucirin TPO-L durch homolytische C-C-Bindungsspaltung. Dabei bilden sich zwei reaktive Radikale: ein Benzoyl- und ein Phosphinylradikal.

Die oben genannte Nebenreaktion (CO-Abspaltung) tritt bei diesen Radikalen nicht auf. Das Phosphinylradikal besitzt keine Carbonylgruppe und im Falle des Benzoylradikal würde unter CO-Abspaltung das deutlich weniger stabile Phenylradikal entstehen [CLA06]. Zudem besitzen beide Radikale keine α -ständigen Protonen, die unter H-Abstraktion abgespalten werden können und so zu einer Deaktivierung führen können. Außerdem zeigt dieser Initiator eine gute Löslichkeit im methacrylatfunktionalisierten PZT-Sol.

2.4.2 Kettenpolymerisation

Die oben beschriebenen Starterradikale können nach ihrer Bildung die radikalische Kettenpolymerisation initiieren, indem sie mit einem Monomermolekül reagieren. Das neu entstandene Radikal reagiert anschließend mit weiteren Monomeren. Diese Kettenreaktion wird auch als Propagation bezeichnet. Schließlich wird die Kettenreaktion durch verschiedene Terminationsreaktionen gestoppt, bei denen die verschiedenen Radikale durch Reaktionen, wie H-Abstraktion oder Rekombination, deaktiviert werden. Ist die Kettenpolymerisation bereits weit fortgeschritten, kann das reaktive Radikal auch aufgrund des ausgeprägten Netzwerks eingeschlossen werden (*engl.*: radical trapping) [AND01]. Die verschiedenen Schritte während der radikalischen Polymerisation sind in Abbildung 2.08 exemplarisch für die im Rahmen dieser Arbeit verwendete polymerisierbare Methacrylatgruppe dargestellt.

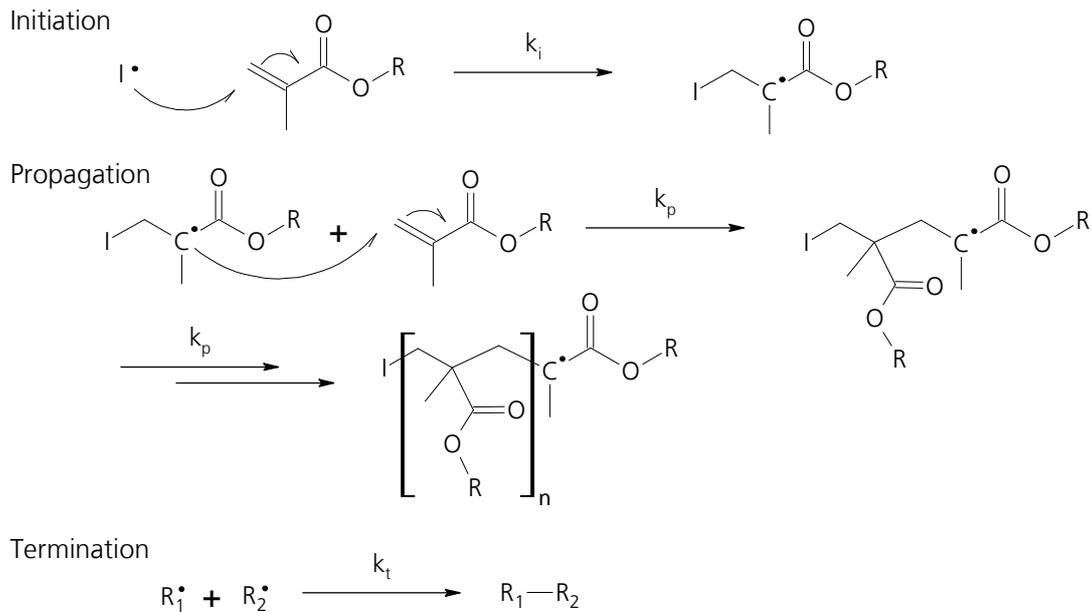


Abb. 2.08: Reaktionsschemata der Initiations-, Propagations- sowie Terminationsreaktionen bei der radikalischen Polymerisation methacrylathaltiger Monomere mit den jeweiligen Ratenkonstanten k_i , k_p und k_t . Die Termination ist dargestellt als bimolekulare Reaktion zweier Radikale R_1 und R_2 , wobei diese Initiator-, Monomer- und auch Kettenradikale darstellen können.

Die einzelnen Schritte der radikalischen Kettenpolymerisation können auch durch die entsprechenden Ratengleichungen (Gleichungen (2.3)–(2.5)) dargestellt werden [ODI70,AND01,ANS94]. Dabei beschreiben R_i , R_p und R_t die Reaktionsraten der Initiation, Propagation und Termination sowie $[M]$ bzw. $[R^\bullet]$ die Monomer- bzw. Radikalkonzentration. ϕ ist die Quantenausbeute des Initiators mit der Konzentration $[Ini]$ bei der Lichtintensität I_0 , dem molaren Extinktionskoeffizienten ε und der Schichtdicke d .

Initiation:

$$R_i = 2k_i\phi \cdot [Ini] = 2\phi \cdot I_0 \cdot [1 - e^{-\varepsilon \cdot [Ini] \cdot d}] \quad (2.3)$$

Propagation:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot [M][R^\bullet] \quad (2.4)$$

Bimolekulare Termination:

$$R_t = -\frac{d[R^\bullet]}{dt} = k_t \cdot [R^\bullet]^2 \quad (2.5)$$

Aus den Gleichungen (2.3) bis (2.5) ergibt sich in Gleichung (2.6) nach Anseth *et al.* [TRY79] die Polymerisationsrate als Funktion der Monomerabnahme zu:

$$R_p = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} \cdot [M] \cdot [\phi \cdot I_0 \cdot (1 - e^{-\varepsilon \cdot [Ini] \cdot d})]^{1/2} \quad (2.6)$$

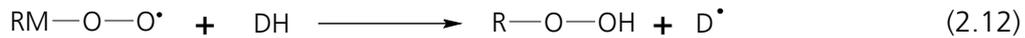
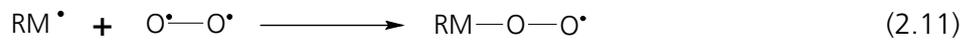
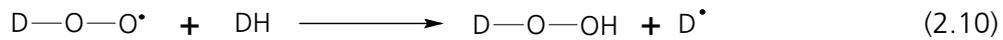
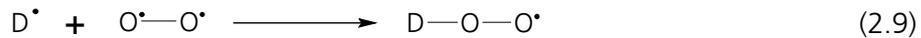
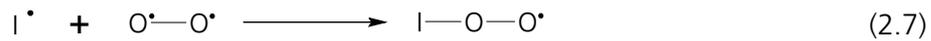
Aus den Gleichungen (2.3) – (2.6) kann der Einfluss des Initiatorgehalts $[Ini]$ auf die Reaktionsrate R_p nur unzureichend abgeleitet werden. Aus allen Gleichungen würde folgen, dass die Rate durch die Erhöhung der Initiatorkonzentration immer weiter zunimmt. Allerdings konnte für die Photopolymerisation von Dimethacrylaten gezeigt werden, dass R_p in Abhängigkeit vom Initiatorgehalt ein

Maximum durchläuft und bei weiterer Steigerung der Initiatorkonzentration sogar wieder sinkt [LEC97]. Der Grund liegt darin, dass nicht nur die Reaktionsrate allein, sondern auch die Quantenausbeute ϕ von der Initiatorkonzentration abhängig ist. ϕ beschreibt im stationären Zustand nicht nur die Effizienz, mit der der Photoinitiator dissoziiert, sondern enthält auch konkurrierende Reaktionen, die die Quantenausbeute reduzieren. Diese sind zum einen die Reaktion zwischen einem Initiatorradikal und einer noch nicht umgesetzten Doppelbindung des Moleküls M (Initiation) und zum anderen die Reaktion zwischen zwei Initiatorradikalen (Termination). Während die Initiation abhängig von $[Ini] \cdot [M]$ ist, ist die Termination proportional zu $[Ini]^2$. Daraus folgt, dass ϕ mit steigender Initiatorkonzentration sinkt und so auch R_p reduziert wird. Darüber hinaus führt auch die Steigerung der Initiatorkonzentration zur Steigerung einer Terminierung, die durch die Kombination eines Initiatorradikals und eines reaktiven Kettenendes entsteht. Diese Konkurrenzreaktionen beeinflussen die Proportionalität zwischen Polymerisationsrate und Initiatorgehalt. Typische Proportionalitätsbeziehungen sind $R_p \propto [Ini]^x$, wobei x häufig einen Wert zwischen 0,4 – 0,8 besitzt [ODI70].

Basierend auf diesen Mechanismen und Reaktionsgleichungen wurde die Polymerisationsreaktion des methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols untersucht und diskutiert (Kap. 4.2). Neben den in Gleichung (2.6) angegebenen Größen haben auch die Inhibierung durch Sauerstoff und die Reaktionstemperatur einen Einfluss auf die Polymerisation [ODI70,AND01,GUN98]. Auf diese beiden Parameter soll in den beiden folgenden Kapiteln näher eingegangen werden, da sie ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit für das methacrylatfunktionalisierte untersucht wurden.

2.4.3 Sauerstoffinhibierung

Die Sauerstoffinhibierung basiert auf der Fähigkeit des Diradikals O_2 Radikale abzufangen. Dadurch werden unreaktive Peroxyradikale gebildet, die die Dichte an reaktiven Spezies im Material reduzieren und somit die Kettenreaktion bremsen [GRE10,DEC85,AND01]. O_2 kann dabei sowohl mit Initiator- als auch Monomer- und Kettenradikalen (I^\bullet und RM^\bullet) reagieren (Gleichungen (2.7) und (2.11)). Eine Reaktivierung der stabilen Peroxyradikale erfolgt erst durch H-Abstraktion an einem Donormolekül DH. Diese ist häufig ein neues Monomermolekül (Gleichungen (2.8), (2.10) und (2.12)). Die sich dabei bildenden Donorradikale D^\bullet können im Anschluss daran jedoch erneut durch Sauerstoff-Diradikale eingefangen werden (Gleichung (2.9)).



Häufig tritt daher die Kettenreaktion im Material erst zeitverzögert zur Initiierung auf, denn zunächst muss der gesamte Sauerstoff, der in der Probe gelöst ist, durch die Peroxyradikalbildung aufgebraucht werden [DEC85]. Voraussetzung für eine erfolgreiche Polymerisation ist daher eine genügend hohe Monomer- und Initiatorkonzentration. Nach der Belichtung kann häufig ein sogenannter Post-Effekt, d. h. die nachträgliche Vernetzung des Materials, beobachtet werden [AND01]. Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn die Probe nach der Belichtung erwärmt wird, denn dann zerfallen die langlebigen Peroxyradikale unter Freisetzung reaktiver Spezies und die Polymerisation wird fortgesetzt [AND01].

Besonders bei dünnen Schichten ist der Inhibierungseffekt aufgrund der im Vergleich zu dicken Proben relativen, hohen Eindringtiefe des Sauerstoffs sehr stark ausgeprägt und führt in manchen Fällen nicht nur zu einer Verzögerung, sondern sogar zu einer deutlichen Reduktion der Polymerisation, was anhand niedriger Umsetzungsgrade deutlich wird [GRE10]. In diesem Fall führt nur die Initiation unter Schutzgasatmosphäre, z. B. unter N_2 -Atmosphäre, zu einer zufriedenstellenden Polymerisation des Materials. Aus diesem Grund wurde der Einfluss der Atmosphäre während der Belichtung und Strukturierung des methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols untersucht.

2.4.4 Einfluss der Temperatur

Die Temperaturabhängigkeit der radikalischen Photopolymerisation lässt sich häufig in zwei Bereiche einteilen [LEC97,BUR99]: Bei niedrigen Temperaturen nehmen die Reaktionsumsätze und die Reaktionsraten mit steigenden Temperaturen zu und die Reaktion kann mittels Arrhenius-Gesetz beschrieben werden [AND01]. Bei höheren Reaktionstemperaturen erreichen der Umsatz und die Rate jedoch einen Sättigungswert bzw. nehmen ab. Erklärungen für diese Beobachtungen bieten die jeweils vorherrschenden Teilreaktionen [AND01]. Im niedrigen Temperaturbereich dominiert vor allem die Propagation. Die Temperatursteigerung führt zu einer höheren Beweglichkeit der Polymerkette. Dies beeinflusst nicht nur die radikalischen Kettenenden, sondern auch die zuvor im Netzwerk eingeschlossenen reaktiven Gruppen. Die daraus resultierende Propagationssteigerung führt zu einer Zunahme der Reaktionsrate und des Umsatzes. Bei hohen

Temperaturen dagegen dominieren die Terminationsschritte, wie z. B. der Kettentransfer. Dies führt zur Abnahme der Rate und des Umsatzes. Des Weiteren können bei zu hohen Temperaturen auch konkurrierende Reaktionen, wie z. B. das Verdampfen der Monomere oder der thermisch induzierte Zerfall des Photoinitiators, begünstigt werden. Außerdem können zu hohe Temperaturen dazu führen, dass bereits vor der Belichtung ein Teil der Monomere durch thermische Polymerisation reagiert und anschließend nicht mehr für die Photopolymerisation zugänglich ist [BUR99]. Diese Einflüsse wurden ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Arbeit am methacrylatfunktionalisierten PZT-Sol untersucht (Kap. 4.2.3.2).

2.4.5 Polymerisation von methacrylatfunktionalisierten Metallalkoxiden in Hybridmaterialien

Als Basis für die Herstellung photostrukturierter, anorganischer PZT-Dünnschichten dienen die bereits mehrfach genannten methacrylatbasierten Titan- bzw. Zirkoniumalkoxide. Die Verwendung dieser polymerisierbarer Titan- und Zirkoniumalkoxide als Zusatz in organischen Polymeren zur Herstellung neuartiger anorganisch-organischer Hybridmaterialien wird bereits seit einigen Jahren intensiv untersucht. Eine Abgrenzung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Materialklasse zu den titan- und zirkoniumhaltigen Hybridmaterialien liegt dabei in Pyrolyse, welche sich dem Polymerisations- und Strukturierungsschritt anschließend und der daraus resultierenden Reaktion zu einem funktionalen, in diesem Fall ferroelektrischen, anorganischen Material. Im Folgenden sollen die bisherigen Arbeiten zur Synthese dieser zuvor genannten Hybridmaterialien, die der Entwicklung der methacrylathaltigen PZT-Sole zugrunde liegen, vorgestellt werden.

Als Ausgangspunkt für diese Hybridmaterialien dienen in vielen Fällen die in Kapitel 2.3 vorgestellten stabilisierten Komplexe, die anschließend als sogenannte Nano-Bausteine kovalent mit der meist rein organischen Polymermatrix verknüpft werden [SCH01(a)]. Die Herstellung dieser Hybridmaterialien erfolgt typischerweise in zwei Schritten [TRI00,SCH01(b),GAO02,MOR02,TRI01]: Zunächst werden die Komplexe hergestellt und isoliert. Nach der Analyse der Struktur und Funktionalität erfolgt die Mischung und Vernetzung mit organischen Monomeren. Die polymerisierbaren Metallkomplexe wirken aufgrund der hohen Anzahl an reaktiven Liganden als Quervernetzer der organischen Matrix.

Die Herstellung der Komplexe wird über verschiedene Routen verfolgt. Am weitesten verbreitet ist die Reaktion von Metallalkoxiden mit den polymerisierbaren Liganden und der *in-situ*-Bildung der reaktiven (Oxo)Cluster [GRO02,KOG04]. Es können jedoch auch zunächst die Oxocluster hergestellt werden. Die Oberflächenfunktionalisierung erfolgt dann erst im Anschluss durch einen nachträglichen Ligandenaustausch [SCH01(a)]. In beiden Fällen werden Kern-Schale-ähnliche Strukturen

erhalten, bei denen die polymerisierbaren Gruppen gut zugänglich auf der Oberfläche der Cluster sitzen und so an den Vernetzungsreaktionen teilnehmen können [SCH04(a)].

Als organische Monomere werden häufig Styryle [SCH01(a)], Methylmethacrylat [TRI00,SCH01(a),MOR02,SCH05,TRI01] oder auch (Meth)acrylsäure [MOR02,SCH05] untersucht. Die Copolymerisation der polymerisierbaren Cluster mit Methacryl- und Acrylsäure führen zu pulverartigen Feststoffen [MOR02], während Methylmethacrylat und Styryle häufig glasartige Polymere bzw. Schäume bilden [TRI00,SCH01(a)]. In einigen Fällen wurden auch Alkoxysilane als Monomere für die Polymermatrix untersucht [SCH01(b),KRU94].

Die Zugabe der Cluster beeinflusst die Polymereigenschaften der neuen Hybridpolymere deutlich. So wird beispielsweise die Löslichkeit von reinem Poly(methylmethacrylat) (PMMA) aufgehoben und das Hybridpolymer quillt lediglich beim Einlegen ins Lösungsmittel. Die Quelleigenschaft hängt dabei stark vom Cluster-Monomer-Verhältnis ab und lässt sich dadurch steuern [TRI00,TRI01]. Zudem wird die thermische Stabilität der ursprünglich rein organischen Matrix deutlich gesteigert. Bevor sich PMMA zersetzt, tritt bei ca. 330 °C eine Depolymerisationsreaktion ein. Diese kann durch den Einbau der Cluster zu höheren Temperaturen hin verschoben bzw. bei genügend hohen Anteilen komplett verhindert werden [SCH01(a),GRO02,GAO02]. Des Weiteren beeinflussen die polymerisierbaren Cluster auch die mechanischen, dielektrischen und mikrooptischen Eigenschaften der Matrix [GRO02,GAO02,KIC01]. Krug *et al.* [KRU94] zeigen hierzu Beispiele für mikrooptische Bauteile. Sie beschreiben die Herstellung von Wellenleitern, Beugungsgittern und Fresnel-Linsen aus Copolymeren bestehend aus hydrolysierten Alkoxysilanen und methacrylatfunktionalisierten Zirkoniumkomplexen.

U. Schubert [SCH04(a)] konnte mit Kleinwinkelstreuung nachweisen, dass die polymerisierbaren Cluster nach der Copolymerisation in der Matrix erhalten bleiben. Je nach Menge des im Polymer enthaltenen Anteils bilden sich anisotrope Verteilungen der Cluster im Polymer. Über die Umsetzung und die eigentliche Polymerisation dieser Cluster hingegen ist wenig bekannt. In den meisten Fällen erfolgt direkt eine Copolymerisation, wodurch die Umsetzung der reaktiven Gruppen der Cluster alleine nicht zu bestimmen ist. Darüber hinaus wird bei der Verwendung titanhaltiger Verbindungen für die UV-initiierte Polymerisation von Hybridmaterialien der photokatalytische Effekt der Ti-O-Ti-Einheiten kontrovers diskutiert [DEC10]. Dieser Effekt ist noch nicht vollständig verstanden, weshalb einige Autoren eine katalysierende Wirkung vermuten, wohingegen andere die photoinitierte Degradation des umgebenden organischen Materials durch die Titankomponenten annehmen [DEC10].

Gbureck *et al.* [GBU03] untersuchten bei der Synthese hybridpolymerer Materialien die äquimolare Reaktion von Ti- und Zr-Alkoxiden mit verschiedenen polymerisierbaren Carbonsäuren, wie z. B. Methacrylsäure, Isoleugenol oder Itacosäureanhydrid. Dabei berichten sie, dass die lichtinduzierte radikalische Polymerisation dieser Cluster in Lösung nicht beobachtet werden kann. Sie führen dies auf die hohe Absorption der Titankomponenten und damit der geringen Eindringtiefe des Lichts in die verwendeten Küvetten zurück. Nur mit Hilfe eines Redoxsystems konnten sie einen Umsetzungsgrad von ca. 40–50 % erreichen. Sie untersuchten dazu die Abnahme des Signals der polymerisierbaren C=C-Bande mittels IR-spektroskopischer Methoden.

Arbeiten zu kalorimetrischen Untersuchungen der Photopolymerisation dieser polymerisierbaren Cluster mit Hilfe von Photo-Differentialkalorimetrie (*engl.*: photo differential scanning calorimetry, Photo-DSC), welche die Polymerisation verfolgen und so z. B. den Einfluss des anorganischen Anteils der Monomere auf die Reaktivität klären, wurden dabei in der Literatur nicht gefunden. Diese Charakterisierungsmethode sollte daher erstmals im Rahmen der Untersuchung zum Vernetzungsverhalten methacrylatfunktionalisierter Titan- und Zirkoniumkomplexe für das hier hergestellte PZT-Sol verwendet werden und so zur Aufklärung des Einflusses des anorganischen Anteils zur Polymerisation beitragen.

2.5 UV-lithographische Strukturierungsprozesse und Zweiphotonenabsorption

2.5.1 Lithographische Strukturierungsprozesse

Das chemische Prinzip der verschiedenen Lithographieverfahren beruht darauf, dass lichtinduzierte Reaktionen die Lösungseigenschaften eines photosensitiven Materials verändern. So kann die Wechselwirkung mit Licht dazu führen, dass sich die belichteten Bereiche eines Films durch Lösungsmittel entfernen lassen, die Löslichkeit daher steigt (Positiv-Resist, *engl.*: positive-tone). Sinkt allerdings die Löslichkeit mit der Belichtung, lassen sich nur die unbelichteten Bereiche lösen (Negativ-Resist, *engl.*: negative-tone). Meist geht dieses Negativ-Resist-Verhalten einher mit einer photochemisch initiierten Polymerisation, bei der aus Monomeren mit reaktiven funktionellen Gruppen, z. B. mit C=C-Bindungen, ein kohlenstoffbasiertes Netzwerk gebildet wird. Die entstandenen Polymere mit großem Molekulargewicht sind in der Regel unlöslich in vielen anorganischen oder organischen Lösungsmitteln. Das Positiv-Resist-Verhalten tritt dann auf, wenn es in unlöslichen Polymeren durch die Absorption energiereicher Strahlung zu Bindungsbrüchen kommt. Ein prominentes Beispiel hierfür ist PMMA [HAL68]. Bei der Verwendung von sichtbarem bzw. ultraviolettem Licht als Strahlungsquelle spricht man von optischer bzw. UV-Lithographie. Diese Methode wird aus traditionellen Gründen auch heutzutage noch in der Halbleiterindustrie zur Herstellung integrierter Schaltungen oder Bauelemente verwendet [OKO10,ITO00].

Die Übertragung einer lithographischen Maske auf den zu belichtenden Film kann im Wesentlichen durch drei unterschiedliche Methoden erfolgen. Im sogenannten *Contact-Mode* wird die Maske an den Film angedrückt [OKO10]. Die Nachteile liegen vor allem in der Gefahr, dass durch den Kontakt die Maske beschädigt wird oder durch das Ablösen Defekte in der Schicht zurückbleiben. Dieser Effekt wirkt sich besonders bei Mehrfachbelichtungen negativ aus. Ein weiteres Belichtungssystem ist die *Projektionsbelichtung*. Hierbei wird die Maske durch ein Linsensystem auf die Schicht projiziert. Die Projektion kann 1:1 oder mit Reduktion der Maskendimension erfolgen. So können kleinere Strukturgrößen als die der vorgegebenen Maske erreicht werden. Bei der dritten Methode, der *Proximity*-Belichtung, bleibt zwischen Maske und Photoschicht ein kleiner Spalt bestehen (10 – 25 µm). Dieses Verfahren wird vor allem bei Negativ-Resisten angewendet, da diese vor der Belichtung oft noch klebrig sind. Durch den Abstand werden die Gefahr der Maskenbeschädigung und die Bildung von Defekten in der Schicht reduziert. Allerdings geht dies auf Kosten der Auflösung. Die theoretisch, maximal mögliche Auflösung CD beträgt hierbei bei einer Wellenlänge λ und einer Schichtdicke d nach Gleichung (2.13)

$$CD = \frac{3}{2} \cdot \sqrt{\lambda \cdot \left(g + \frac{d}{2}\right)}, \quad (2.13)$$

wobei g den Spaltabstand zwischen Maske und Photoschicht beschreibt [OKO10]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Aufbau der *Proximity*-Belichtung verwendet.

Als photostrukturierbare Materialien bieten sich hydrolysierte und kondensierte Alkoxysilane mit polymerisierbaren Gruppen, wie z. B. anorganisch-organische Hybridpolymere auf ORMOCER^{®2}-Basis, an. Buestrich *et al.* [BUE01] und Houbertz *et al.* [HOU03(b),HOU03(a)] berichten in ihren Arbeiten von UV-lithographisch strukturierten Bauteilen aus ORMOCER[®]en für optische Anwendungen, wie z. B. Wellenleiter oder optische Gitter. Rantala *et al.* [RAN98] verwendeten organisch modifizierte zirkonatbasierte Silane, um mit Hilfe von UV-Lithographieprozessen Zonenplatten-Bauteile herzustellen. Darüber hinaus berichteten He *et al.* [HE04] von UV-lithographisch strukturierten Fotolacken für mikromedizinische Anwendungen. Sie synthetisierten einen lösungsmittelfreien Fotolack, der ohne Entwicklerschritt prozessiert wird und an dem Fibroblast-Zellen selektiv anhaften und sich vermehren. Die lithographische Herstellung strukturierter anorganischer Materialien wie PZT erfolgt dagegen häufig über indirekte Prozesse. Dabei werden organische Fotolacke, die auf den bereits hergestellten anorganischen, metallischen oder keramischen Schichten aufgebracht werden, mittels optischer Lithographie strukturiert. Die eigentliche Strukturierung des anorganischen Materials erfolgt dann im nächsten Schritt durch Ätzprozesse [ONO97]. Nashimoto *et al.* [NAS99] berichten dazu von der lithographisch basierten Synthese strukturierter

² ORMOCER[®], eingetragene Marke der Fraunhofer Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V. in München.

PZT/PLZT-Schichten für Mikrooptiken und Wellenleiter. Hierfür wurden amorphe (lanthandotierte) PZT-Filme auf das Substrat aufgebracht, darüber ein Fotolack mit Positiv-Verhalten aufgeschleudert und die spätere Struktur in den Fotolack übertragen. Die nach der Entwicklung freigelegten Zwischenräume wurden anschließend mit einer Ätzflüssigkeit behandelt und so die Struktur auf das untenliegende PZT-Material übertragen. Nach Entfernung des Fotolacks wurden das PZT/PLZT unter Temperaturbehandlung kristallisiert [NAS99].

Eine weitere Möglichkeit zur Strukturierung anorganischer Materialien beinhaltet im ersten Schritt die lithographische Behandlung eines Fotolacks direkt auf einem Substrat. Anschließend wird die anorganische (Precursor)schicht darüber aufgebracht. Dies kann z. B. durch heterogene Präzipitation von TiO_2 oder Apatit aus einer wässrigen Reaktionslösung erfolgen [OZA02]. Nach der Abscheidung kann durch Einlegen der Probe in organische Lösungsmittel der Fotolack und die darauf abgeschiedene anorganische Schicht entfernt und so eine strukturierte anorganische Dünnschicht erhalten werden.

Über die direkte Strukturierung anorganischer oder keramischer Schichten, wie PZT, mittels UV-Lithographie gibt es noch nicht viele Veröffentlichungen. So schließt beispielsweise eine Erfindungsmeldung von Popall *et al.* [POP97], welche die Herstellung photostrukturierbarer anorganischer Netzwerke beschreibt, ganz allgemein auch komplexe Oxidsysteme mit Titan- und Zirkoniumanteilen mit ein, die nach der Thermolyse des strukturierten Materials erhalten werden können. Arbeiten, die bereits ferro- bzw. piezoelektrische Dünnschichten durch lichtinduzierte Prozesse strukturieren, nutzen vor allem die Möglichkeit, die Sole durch Absorption und Bindungsbruch zu zersetzen. Tohge *et al.* [TOH99] stabilisierten hierzu die hydrolyseempfindlichen PZT-Precursoren mit β -Diketonen. Die dadurch entstehenden Chelatkomplexe absorbieren im UV-Bereich. Bei Belichtung mit den entsprechenden Wellenlängen, werden die Chelatkomplexe gespalten, was zu einer veränderten Löslichkeit der bestrahlten Precursoren-Bereiche in sauren und alkoholischen Medien führt. Diese Strukturierungsmethode ist ebenfalls für andere oxidische Materialien, u. a. Zirkoniumoxid und Lithiumniobat, geeignet [SHI94,YOG95 TAK95]. Über die Strukturierung von PZT-Dünnschichten mittels Methacrylsäure berichten Kololuoma *et al.* [KOL04] in einem Konferenzbeitrag. Allerdings gehen sie nicht näher auf die Polymerisationsreaktion, die Auswirkungen auf die Solstruktur und den Einfluss auf die Phasenentwicklung ein. Ähnliches gilt für die Arbeiten von Mennig *et al.* [MEN99], die mit Methacrylsäure funktionalisierte, partikuläre TiO_2 -Sole herstellen. Diese werden teilweise mit einem SiO_2 -Sol gemischt und zur Herstellung von flächigen, d. h. nicht strukturierten Antireflex-Schichten, verwenden.

Auf diese Themen, d. h. die Polymerisationsreaktion, die resultierende Solstruktur und die Auswirkung auf die Phasenentwicklung, soll dagegen im Rahmen der vorliegenden Arbeit intensiv ein-

gegangen werden. Dazu wurde zunächst die Strukturierbarkeit der methacrylatfunktionalisierten PZT-Sole zur Herstellung strukturierter Sol-Schichten (2D) sowie die nachfolgende thermische Behandlung untersucht. Anschließend wurden die zugrunde liegenden Polymerisationsreaktionen betrachtet und der Einfluss von Initiatorkonzentration, Reaktionstemperatur, Dunkelreaktion und Zugabe reaktiver Lösungsmittel auf die Polymerisation diskutiert. Abschließend wurde der Effekt der Polymerisation auf die Pyrolyse und die PZT-Bildung untersucht.

2.5.2 Zweiphotonenpolymerisation

Neben der Polymerisation durch die Absorption eines Photons, wie es bei der UV-lithographischen Strukturierung erfolgt, können Vernetzungs- bzw. Zersetzungsreaktionen auch durch die simultane Absorption mehrerer Photonen induziert werden. Um daher beispielsweise bei der Zweiphotonenabsorption (*engl.*: two photon absorption, TPA) zwei Photonen gleichzeitig zu absorbieren, muss die Photonendichte genügend hoch sein. Diese Voraussetzung wird durch fokussierte, ultrakurze Laserpulse erfüllt [HOU05(b)]. Nur im Fokus des Laserstrahls wird dabei eine kritische Konzentration an aktivierten Initiatormolekülen, der sogenannte Schwellenwert, erreicht. Die Absorption von zwei Photonen erfolgt, wie eine bimolekulare Reaktion, nicht linear, sondern hängt in zweiter Ordnung von der Intensität des Lasers ab [HOU05(b),LAF07]. Durch die beiden genannten Einflüsse, dem Schwellenwert der Initiatorkonzentration und der Nichtlinearität der Absorptionsrate, können mit Hilfe der Zweiphotonenreaktionen Auflösungen erreicht werden, die unterhalb des Beugungslimits der Lichtquelle liegen [HOU05(b)]. Auf diese Weise konnten bereits photonische Kristallstrukturen, Modelle oder mechanische Bauteile mit Strukturgrößen bis zu 100 nm hergestellt werden [SER03,HOU07]. Abbildung 2.09 verdeutlicht die unterschiedlichen Polymerisationsarten von Zweiphotonenpolymerisation und UV-Lithographie. Das Material und der Initiator müssen transparent für die Fundamentalwellenlänge des Lasers sein, damit es außerhalb des Laserfokus' nicht durch konkurrierende Einphotonenprozesse zur Polymerisation kommt. Der Streuquerschnitt des Initiators im Bereich der halben Wellenlänge muss dabei möglichst groß sein, damit der Schwellenwert im Fokus des Laserstrahls erreicht wird. Durch Objektive mit hoher numerischer Apertur wird ebenfalls erreicht, dass eine hohe Photonendichte generiert wird [LAF07]. Eine hohe numerische Apertur beschreibt die Fähigkeit eines Objektivs einen Lichtstrahl auf einen möglichst kleinen Punkt zu fokussieren. Dadurch ist in diesem Punkt die Intensität (Photonendichte) besonders hoch und kann Polymerisationsreaktionen auslösen.

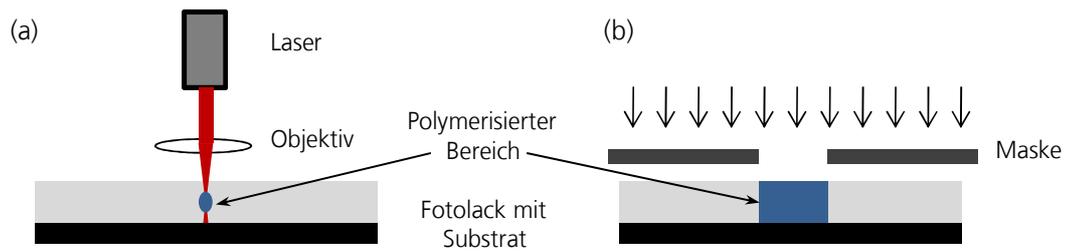


Abb. 2.09: Vergleich zwischen den erzeugten Strukturen bei Belichtung eines Fotolacks mit Negativ-Resist-Verhalten mit Hilfe von (a) Zwei-Photonenpolymerisation und (b) UV-Lithographie. Während bei der Maskenbelichtung das Material über die gesamte Schichtdicke der bestrahlten Fläche polymerisiert, wird bei der Zweiphotonenpolymerisation nur im Laserfokus eine Vernetzungsreaktion ausgelöst.

Durch die Verwendung eines Mikroskops anstelle eines einfachen Objektivs ist es möglich, die Probe exakt zu positionieren und den Strukturierungsvorgang zu verfolgen [LAF07]. Die dreidimensionale Vernetzung erfolgt bei der TPA, z. B. durch einen in x- und y-Richtung positionierbaren Probenstisch und die Bewegung des Laserfokus' in z-Richtung [HOU05(b)]. Nach der Polymerisation können je nachdem, ob das verwendete photosensitive Material Positiv- oder Negativ-Resist-Verhalten zeigt, die belichteten oder unbelichteten Bereiche durch geeignete Lösungsmittel entfernt und die Zielstruktur erhalten werden.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte für die hier untersuchten methacrylatfunktionalisierten PZT-Sole die grundlegende dreidimensionale Strukturierbarkeit mittels TPA und als Folge dessen die Erzeugung dreidimensionaler Strukturen gezeigt werden, wobei der Fokus vor allem auf die grundsätzliche Strukturierbarkeit dieser Materialien und nicht auf die resultierenden Strukturgrößen gelegt wurde.

3. Experimentelles

3.1 Verwendete Chemikalien

Die im Rahmen der Arbeit verwendeten Chemikalien sind mit Angabe von Hersteller und Reinheit in Tabelle 3.01 aufgeführt. Sie wurden ohne weitere Aufarbeitung, Trocknung oder Reinigung verwendet. Das verwendete Wasser war entionisiert.

Tab. 3.01: Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien mit Angaben zu Hersteller und Reinheitsgrad.

Chemikalie	Hersteller	Reinheitsgrad
Blei(II)acetat-Trihydrat	Merck	≥ 99,5 %
Ethylenglykoldimethacrylat (EGMA)	Sigma-Aldrich	98 %
Essigsäure	Sigma-Aldrich	99,8 %
Ethanol, mit 1 % Methylethylketon vergällt	Jäcklechemie	99 %
Lucirin TPO-L	Ehemals CIBA-Geigy, jetzt Teil der BASF	k. A.
Methacrylsäure (MA)	Sigma-Aldrich	99 %
4-Methyl-2-pentanon (MIBK)	Fluka	≥ 98,0 %
1,3-Propandiol	Sigma-Aldrich	≥ 99,6 %
<i>i</i> -Propanol	Merck	≤ 100 %
Propylenglykolmonomethyletheracetat (PGMEA)	Sigma-Aldrich	99 %
Titan(IV)- <i>n</i> -butoxid	Sigma-Aldrich	≥ 97,0 %
Titan(IV)- <i>n</i> -propoxid	Sigma-Aldrich	98 %
Zirkonium(IV)- <i>n</i> -butoxid	Sigma-Aldrich	80 Gew.-% in <i>n</i> -Butanol
Zirkonium(IV)- <i>n</i> -propoxid	Sigma-Aldrich	70 Gew.-% in <i>n</i> -Propanol

3.2 Synthesen

3.2.1 Synthese der methacrylatfunktionalisierten Bleizirkonattitanat-Sole

Die Ausgangsmaterialien für die Herstellung der PZT-Sole waren Titan(IV)alkoxid, Zirkonium(IV)alkoxid und Blei(II)acetat-Trihydrat. Als Alkoxidliganden wurden *n*-Butanol und *n*-Propanol gewählt. Die verwendeten Lösungsmittel waren 1,3-Propandiol und Propylenglykolmonomethyletheracetat (PGMEA). Als Chelat- bzw. stabilisierende Liganden wurden Methacrylsäure und Essigsäure verwendet.

Abbildung 3.01 zeigt ein allgemeines Syntheschema des direkt photochemisch polymerisierbaren PZT-Sols. Die Synthese beginnt mit dem Mischen und Lösen der einzelnen PZT-Komponenten sowie der Zugabe der polymerisierbaren Liganden. Anschließend werden leichtflüchtige Komponenten

destillativ entfernt und hochsiedene Lösungsmittel zugegeben. Um die Stabilität des Sols und die Einflüsse der einzelnen Reaktionsbedingungen zu untersuchen, wurden die Bedingungen bei der Destillation und die Alkoxidreste variiert. Dabei wurden für die einzelnen Synthesen immer die gleichen Alkoxidligande für die Zirkonium- bzw. Titankomplexe gewählt. Auf die Dehydratation des Bleiacetat-Trihydrats wurde verzichtet. Die Gründe dafür sind zum einen, dass das Bleiacetat-Trihydrat zu den bereits mit den Liganden stabilisierten Metallkomplexen gegeben wird, wodurch die Gefahr der unkontrollierten Kondensation der Ti- bzw. Zr-Komplexe bereits minimiert wird. Zum anderen kann das Kristallwasser, das dann in nur geringem Maße und zudem definiert zugefügt wird, Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen kontrolliert induzieren und somit zur Ausbildung eines homogenen Sols führen.

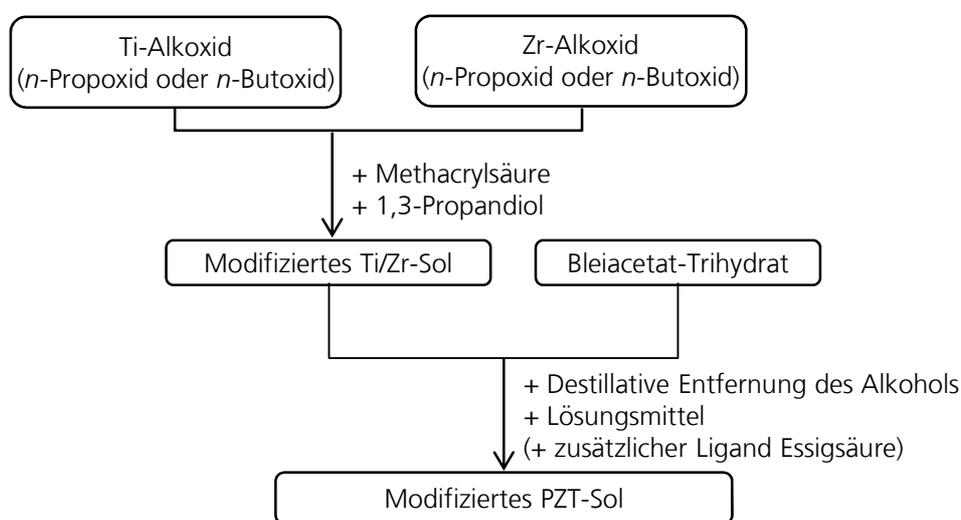


Abb. 3.01: Syntheseroute zur Herstellung des methacrylatfunktionalisierten, photochemisch polymerisierbaren PZT-Sols.

In einer typischen Reaktion wurden 2,67 g (7,83 mmol, 2,37 ml) Titan(IV)-*n*-butoxid und 4,24 g (8,83 mmol) Zirkonium(IV)-*n*-butoxid (80 Gew.-% in *n*-Butanol) in einem 50 ml Rundkolben vorgelegt. Zu dieser Mischung wurden unter Rühren innerhalb von 5 min 2,58 g (30 mmol, 2,55 ml) Methacrylsäure getropft. Die Mischung erwärmte sich dabei leicht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 4,75 ml 1,3-Propandiol zugetropft und erneut 10 min gerührt. Zum Ti/Zr-Gemisch wurden 6,95 ml (18,3 mmol) Blei(II)acetat-Trihydrat gegeben und die Mischung auf 60 °C erhitzt, um die Bleikomponente in der Mischung zu lösen. Anschließend wurden *n*-Butanol sowie alle anderen flüchtigen Komponenten destillativ unter reduziertem Druck (21 – 61 mbar) bei 55 bis 65 °C Ölbadtemperatur entfernt. Es wurde ein gelbliches, viskoses Sol erhalten. Das eingestellte molare Verhältnis der PZT-Komponenten Pb : Zr : Ti betrug 1,1 : 0,53 : 0,47, die Ausbeute 14,3 g. Das so erhaltene Sol wurde mit 1,3-Propandiol und PGMEA weiter verdünnt, um einen Feststoffgehalt von z. B. 25 % einzustellen und so die Prozessierbarkeit des Sols, d.h. den Schichtauftrag mittels Aufschleudern, zu gewährleisten. Die Viskosität des *n*-Butanol-basierten PZT-

Sols mit 25 Gew.-% Feststoffgehalt betrug 93,6 mPas.

Bei der Synthese der PZT-Sole wurde im Anschluss an die Verdünnung mit 1,3-Propandiol und PGMEA Essigsäure als zusätzlicher Ligand zugegeben. Hierzu wurden 0,1 ml Essigsäure pro 0,92 g PZT im Sol gelöst. Dies entspricht einem molaren Verhältnis von Essigsäure zu Ti/Zr von ca. 2:3.

Das Sol wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Tabelle 3.02 zeigt die Zuordnung der Protonensignale für *n*-butanol- bzw. *n*-propanol-basierte PZT-Sole, die entweder bei Normaldruck oder unter reduziertem Druck destilliert wurden. Die Spektren wurden vor der Zugabe von PGMEA und zusätzlichem 1,3-Propandiol aufgenommen.

Tab. 3.02: $^1\text{H-NMR}$ Signale der *n*-butanol- bzw. *n*-Propanol-basierten PZT-Sole, die unter Normaldruck (3. Spalte) bzw. unter reduziertem Druck (4. Spalte) destilliert wurden. Multiplizität: s (Singulett), t (Triplet), m (Multiplett).

Molekül	Zugehörige Protonen	δ (ppm) Normaldruck	δ (ppm) reduzierter Druck
MA	$\text{HHC}=\text{C}(\text{Me})-$ (cis)	6,11 (s)	6,03 (s)
MA	$\text{HHC}=\text{C}(\text{Me})-$ (trans)	5,58 (s)	5,49 (s)
MA	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$	1,94 (s)	1,89 (s)
1,3-Propandiol	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	3,78 (m)	3,83 (m)
1,3-Propandiol	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	1,78 (m)	1,80 (m)
Essigsäure	$\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$	2,07(s)	1,97 (s)
<i>n</i>-Butanol	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	3,64 (t)	3,64 (t)
<i>n</i>-Butanol	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1,55 (m)	1,56 (m)
<i>n</i>-Butanol	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1,38 (m)	1,37 (m)
<i>n</i>-Butanol	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	0,93 (t)	0,93 (t)
<i>n</i>-Propanol	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	3,55 (t)	3,55 (t)
<i>n</i>-Propanol	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1,55 (t)	1,55 (t)
<i>n</i>-Propanol	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	0,91 (m)	0,91 (m)

3.2.2 Bestimmung des Feststoffgehalts der Sole

Die Bestimmung des Feststoffgehalts erfolgte durch Pyrolyse einer zuvor eingewogenen Menge PZT-Sol. Dabei wurde das Sol in 12 h an Luft auf 600 °C erhitzt und somit die organischen Bestandteile entfernt. Die Spitzentemperatur wurde eine Stunde lang gehalten, bevor die Probe im Ofen langsam auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Die Berechnung des Feststoffgehaltes ergab sich anschließend aus dem Verhältnis der Masse des gebildeten Feststoffes und der eingewogenen Solmasse. Das resultierende gelbe Pulver wurde zudem mittels Röntgenbeugung charakterisiert und als PZT identifiziert. Als weitere Kontrolle wurde der Feststoffgehalt darüber hinaus auch aus den

NMR-spektroskopischen Daten mit Hilfe der Integrale der Protonensignale ermittelt. Dabei ergab sich eine sehr gute Übereinstimmung zum experimentell bestimmten Wert mit einer Abweichung von weniger als 1 %.

3.2.4 UV-lithographische Herstellung strukturierter Bleizirkonattitanat-Solschichten

Zur Schichtherstellung und Strukturierung der synthetisierten PZT-Sole mittels UV-Lithographie wurde das Sol mit 2 Gew.-% Lucirin TPO-L als flüssigem UV-Initiator versetzt. Die Mischung wurde mehrere Tage, mindestens aber über Nacht, gerührt, um eine homogene Verteilung des Initiators zu gewährleisten. Der so hergestellte Ansatz wurde über einen 0,2 µm-Spritzenfilter filtriert und anschließend mindestens über Nacht stehen gelassen, um Luftblasen aus dem Einarbeitungsprozess, die sich beim Aufschleudern störend auf die Schichtqualität auswirken, entweichen zu lassen.

Die während des UV-Lithographieprozesses erfolgten Schritte sind in Abbildung 3.02 dargestellt.

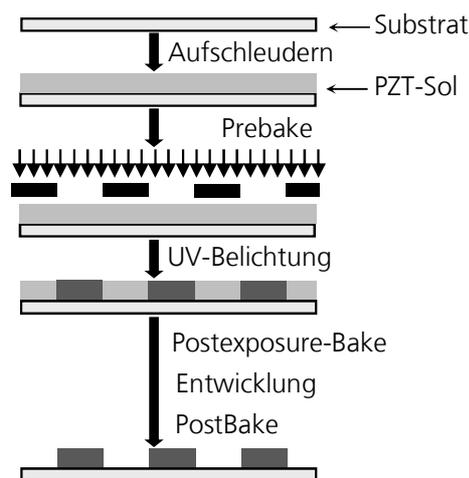


Abb. 3.02: Schematische Darstellung des direkten UV-lithographischen Strukturierungsprozesses des methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols.

Nach dem Aufschleudern der Schicht auf das Substrat wurde die Probe in einem ersten Temperaturschritt („Prebake“-Schritt) erwärmt. Dabei wurde die nach dem Aufschleudern trüb gewordene Schicht wieder klar. Anschließend wurde die Schicht an Luft oder in einer N₂-Atmosphäre belichtet. Im Anschluss daran erfolgte in einigen Fällen ein weiterer Schritt, der sogenannte „Post-exposure-Bake“ bei 60 – 80 °C. Nach der Entwicklung der unbelichteten Bereich in ein Lösungsmittelbad wurde die Probe zunächst bei Raumtemperatur und anschließend bei einem letzten Temperaturschritt, dem „Postbake“, bei 110 °C für 2 min getrocknet und so das restliche Lösungsmittel aus der Schicht entfernt.

Als Substrat wurden p-Si(100)-Wafer mit natürlichem Oxid, platinierter n-Si(100)-Wafer mit Titanhaftvermittlerschicht und thermischem Oxid oder Cr,Ni-Stahlbleche verwendet (Tab. 3.03). Als natürliches Oxid wird dabei die Oxidation der Silicium-Waferoberfläche durch die Handhabung der Substrate an Luft bezeichnet. Das thermische Oxid dagegen wird durch Aufheizen der Wafer auf mehrere hundert Grad Celsius mit definierter Schichtdicke hergestellt. Die Probenoberflächen aller Substrate wurden vor der Beschichtung mit Aceton gespült und mit Druckluft abgeblasen. Anschließend wurden die Substrate in einem Plasmaverascher (Europlasma, Model CD300 PC) durch eine Plasmabehandlung in O₂-Atmosphäre bei 600 ° für zwei Minuten bei einer Leistung von 600 W von organischen Verunreinigungen befreit.

Tab. 3.03: Übersicht über die verwendeten Substrate.

Substrat	Materialdaten	Hersteller
Si(100)-Wafer	p-dotiert Durchmesser 100 mm, Dicke $525 \pm 25 \mu\text{m}$, poliert spezifischer Widerstand: 1 – 5 Ωcm	Simat
Pt/Ti/SiO₂/Si(100)-Wafer	n-dotiert mit thermischer Oxidschicht (100 nm), Titan-Haftvermittlerschicht (20 nm) und Platinmetallisierung (100 nm) spezifischer Widerstand: 1 – 10 Ωcm	Simat
Stahl-Substrat	Stahl X5 CrNi 18 9 (Dicke 100 μm) Werkstoffnummer 1.4301	Recordmetall

Bei der Herstellung der Schichten wurden die jeweiligen Schleuderparameter, wie Schleudergeschwindigkeit, gewählte Beschleunigung bis zur maximalen Schleudergeschwindigkeit und Schleuderdauer, variiert, um deren Einfluss auf die Schichtqualität zu ermitteln. Ebenso wurde der Einfluss der Bedingungen während des Prebake-Schritts, wie z. B. Heizdauer oder Heiztemperatur, untersucht. Im Anschluss wurden die Proben im Maskaligner (MA6, Süss) für eine vorher festgelegte Zeitdauer belichtet. Das dabei verwendete UV-Licht wird durch eine Quecksilber-Dampflampe erzeugt. Die Leistung der Lampe wurde dabei mit Hilfe eines optischen Sensors so geregelt, dass sie im Detektionsmaximum des Sensors (Süss MicroTec AG, Wellenlängenbereich 320 – 500 nm, Detektionsmaximum: 405 nm) 20 mW/cm² beträgt. Aus der gewählten Belichtungsdauer ergibt sich zusammen mit der Leistungsdichte die in der Probe für die Initiierung der Polymerisation eingebrachte Energiedosis. Um die belichteten Bereiche der Schicht zu entwickeln, d. h. die unbelichteten Bereiche zu entfernen, wurde die Probe in einem Entwicklerbad aus 4-Methyl-2-pentanon (MIBK), *i*-Propanol und Ethanol im Verhältnis 2:1:2 entwickelt. Eventuelle Schichtreste wurden danach mit reinem MIBK abgespült und die Probe anschließend an Luft getrocknet. Neben der Belichtungsdauer wurden auch die Einflüsse von Pre- und Postbakeschritten,

d. h. Temperatureinsparungen vor und nach dem Belichten, auf die Schichtqualität und Strukturierbarkeit untersucht. Um höhere Schichtdicken zu erhalten, wurden mehrere Schichten übereinander aufgetragen. Zwischen dem Auftrag der einzelnen Schichten erfolgte nach dem Aufschleudern und dem Prebake-Schritt, der Belichtungs-, Entwicklungs- und Trockenschritt.

3.2.4 Pyrolyse der strukturierten Schichten

Die getrockneten PZT-Sol-Schichten wurden nach der Strukturierung in einem Muffelofen (Heraeus Hanau) an Luft pyrolysiert, um die organischen Bestandteile zu entfernen und die Kristallisation der PZT-Schicht zu induzieren. Dazu wurden die Start- sowie die Spitzentemperaturen, die Aufheizrate und die Haltedauer bei Spitzentemperatur variiert, um den Einfluss sowohl auf die kristallinen Phasen als auch auf die Schichtqualität zu untersuchen. Die Proben wurden dabei immer an der gleichen Stelle im Ofen positioniert, um so eine vergleichbare Wärmeverteilung zu garantieren. Anschließend wurden die Schichten mittels Röntgenpulverdiffraktometrie im streifenden Einfall untersucht und die Phasen-Zusammensetzung bestimmt (Siemens D505). Die Morphologie sowie die Schichtdicken wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop Supra 25 der Firma Zeiss untersucht.

In einigen Versuchen wurden die strukturierten PZT-Solschichten nicht in einem Muffelofen, sondern auf einer induktiven Heizplatte (Typ CK111, Schott-Geräte) mit einer maximalen Oberflächentemperatur von 550 °C pyrolysiert. Dazu wurde das beschichtete Substrat auf die bereits mindestens zehn Minuten lang vorgeheizte Heizplatte gelegt, nach der Pyrolysezeit wieder entfernt und auf einer Metallplatte abgekühlt.

3.3 Methoden

3.3.1 FT-IR-Spektroskopie

Für FT-IR-spektroskopische Untersuchungen wurde das Sol direkt und unverdünnt verwendet. Die Messung erfolgte in Transmission, wobei das Sol zwischen NaCl-Platten in den Strahlengang eingebracht wurde. Die FT-IR-Spektren wurden im Bereich von $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ und mit einer spektralen Auflösung von 4 cm^{-1} an einem FT-IR-Gerät der Firma Nicolet, Typ Magna IR 760, aufgenommen.

3.3.2 Kernresonanzspektroskopie

Die Kernresonanzspektren (*engl.*: nuclear magnetic resonance, NMR) der PZT-Sole wurden an einem Bruker-Spektroskop 400 Ultrashield™-Gerät aufgenommen. Die Messfrequenz der ^1H -NMR-Messungen betrug 400 MHz und die Temperatur ca. $23 \text{ }^\circ\text{C}$. Die verschiedenen PZT-Sole wurden zuvor in CDCl_3 gelöst und anschließend mit Tetramethoxysilan (TMS) als internem Standard gemessen. Die chemischen Verschiebungen von TMS bzw. der Restprotonen des CDCl_3 betragen dabei 0,00 bzw. 7,26 ppm.

3.3.3 Photo-Differentialkalorimetrie

Die lichtinduzierte Wärmeentwicklung der methacrylatfunktionalisierten PZT-Sole wurde an einem DSC 204 F1 Phoenix-Gerät der Firma Netzsch gemessen. Bei dieser Methode, der Photo-Differentialkalorimetrie (*engl.*: photo differential scanning calorimetry, Photo-DSC) wird eine exakt abgewogene Masse einer lichtsensitiven Probe durch eine Lampe (Omicure Series 2000, 320 - 500 nm, $0,5 \text{ W/cm}^2$) mit UV-Licht bestrahlt und der bei der lichtinduzierten Reaktion auftretende Wärmefluss gegen eine Referenzprobe, einen leeren Aluminium-Tiegel, gemessen. Durch die exakte Angabe der Masse können dann Enthalpiewerte in Abhängigkeit von der Masse bestimmt und so die lichtinduzierten Reaktionen verfolgt werden. Für die Messungen wurde das polymerisierbare Sol mit einem definierten Gehalt an UV-Initiator versetzt. Dieser Gehalt wurde variiert und so der Einfluss auf die lichtinduzierte Reaktion des Sols untersucht. Die verschiedenen Initiatorkonzentrationen betragen 0,5, 1,0, 2,0 und 5,0 Gew.-% bezogen auf das PZT-Sol.

Darüber hinaus wurde der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die lichtinduzierte Reaktion mit Photo-DSC-Messungen untersucht. Hierfür wurden die PZT-Sole mit 2,0 Gew.-% Lucirin TPO-L versetzt und anschließend bei 20, 30, 40, 60 und $80 \text{ }^\circ\text{C}$ belichtet.

In weiteren Experimenten wurde ein methacrylatfunktionalisiertes, *n*-Butanol-basiertes PZT-Sol, das auf einen Feststoffgehalt von 40 Gew.-% eingestellt wurde, mit dem polymerisierbaren Monomer

Ethylenglykoldimethacrylat (EGMA) gemischt. Dazu wurde eine Konzentrationsreihe mit vier verschiedenen Konzentrationen hergestellt (0, 33, 66 und 100 mol-% bezogen auf die Ti/Zr-Stoffmenge). Der Einfluss dieser zusätzlichen, jedoch nicht chemisch gebundenen, sondern nur physikalisch mit dem Sol gemischten polymerisierbaren Einheiten auf die Polymerisierbarkeit wurde ebenfalls mittels Photo-DSC-Messungen bestimmt.

3.3.4 Photonenkorrelationsspektroskopie

Die Bestimmung der Partikelgrößen wurde an einem Gerät Zetasizer Nano ZS der Firma Malvern durchgeführt. Hierzu wurden 0,25 ml des PZT-Sols in 5 ml *i*-Butanol verdünnt und mit einem externen Laser (320 – 500 nm, 0,5 W/cm²) bestrahlt. Dabei wurde die unter einem Winkel von 173 ° gestreute Strahlung mittels Photomultiplier detektiert. Die Messmethode basiert auf der durch die Brown'sche Molekularbewegung verursachten Streuung des eingestrahlt Lichts. Aus der zeitabhängigen Änderung der Intensität der unter diesem Winkel gestreuten Laserstrahlung kann die Geschwindigkeit, mit der sich die Partikel bewegen und damit die Partikelgröße ermittelt werden. Dabei muss die Probe verdünnt vorliegen, da bei zu hoher Konzentration die Gefahr der Mehrfachstreuung steigt, wodurch das Messsignal verfälscht wird. Da die Sol-Partikel vor der thermischen Behandlung noch nicht dem späteren PZT-Material entsprechen, sondern auf Metalloxo-Komplexen basieren, wurden zur Messung der Partikelgrößen näherungsweise die Brechzahl der entsprechenden TiO₂- bzw. ZrO₂-Materialien verwendet.

3.3.5 μ -Ramanspektroskopie

μ -Raman-Spektren wurden zur Charakterisierung der hergestellten PZT-Sole und zur semiquantitativen Verfolgung des C=C-Umsatzes aufgenommen. Die Messungen erfolgten an einem konfokalen μ -Raman-Gerät der Firma Witec (alpha 300) mit einem optischen Gitter (Gitterkonstante $g = 1/600$ nm, spektrale Auflösung 4 cm⁻¹) im Bereich von 0 – 4000 cm⁻¹. Die Lichtquelle war ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser (Wellenlänge 532 nm). Für die Messungen wurde die Laserleistung reduziert, um lichtinduzierte Reaktionen des Materials durch Wechselwirkung mit dem Laser zu vermeiden. Dazu wurde die Intensität des Peaks bei ca. 960 - 980 cm⁻¹ eines p-Si(100)-Wafers um ca. ein Drittel auf eine Zählrate von ca. 30 CCD counts herunter geregelt. Für diese Reduktion wurde ein 100x-Luftobjektiv und eine Integrationszeit von 0,05 s verwendet. Die Integrationszeiten der Einzelmessungen betragen 0,5 s bei 10 Akkumulationen. Die semiquantitative Verfolgung der lichtinduzierten C=C-Polymerisation erfolgte an PZT-Solen, die zwischen zwei Glasplättchen eingefüllt und vor der μ -Raman-Messung unterschiedlich lange am Maskaligner belichtet worden waren. Um Einflüsse der Probenbeleuchtung am μ -Raman-Gerät auf die C=C-Umsetzung ausschließen zu können, erfolgte die Positionierung der Probe und die

Einstellung des Fokus zunächst an einer zufällig gewählten Stelle. Die eigentliche Messung erfolgte nach Ausschalten der Probenbeleuchtung an einer Position, die zuvor außerhalb des Lichtkegels der Probenbeleuchtung lag. Für diese Messungen wurde ein 100x-Öl-Immersions-Objektiv mit einer numerischen Apertur von 1,25 und einem Arbeitsabstand von 0,23 mm verwendet.

Durch die Kombination des μ -Raman-Spektrometers mit einem Mikroskop können spektrale Informationen mit einer Ortsauflösung verknüpft werden. Zur Untersuchung des Einflusses einer N_2 -Atmosphäre während der Belichtung wurden Linienscans an den nach der Belichtung entwickelten Solschichten durchgeführt. Dazu wurde ein 100x-Luftobjektiv mit einer numerischen Apertur von 0,9 und einem Arbeitsabstand von 0,23 mm verwendet. Diese Linienscans verliefen lateral von den belichteten Bereichen in die von der Maske abgedeckten Bereiche. Dazu wurde eine Serie von μ -Raman-Spektren über eine Distanz von 100 μ m aufgenommen. Der Abstand zwischen den Einzelmessungen betrug 2 μ m bei einer Integrationszeit von 0,5 s.

3.3.6 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die Rasterelektronenmikroskop-(REM)-Aufnahmen und energiedispersiven Röntgenspektren (EDX) wurden an einem Gerät Supra 25 der Firma Zeiss durchgeführt. Hierzu wurden die Proben zuvor mit einer dünnen Gold- oder Platinschicht besputtert, um Aufladungen durch den Elektronenstrahl zu vermeiden. Das Sputtern erfolgte 15 s lang bei einem Argondruck von weniger als 0,05 mbar und einem Ionenstrom von ca. 30 mA. Die Untersuchungen erfolgten anschließend bei einer Beschleunigungsspannung von 3 keV.

3.3.7 In-situ-Röntgendiffraktometrie mit Synchrotronstrahlung

Für die Untersuchungen des Pyrolyseprozesses der strukturierten PZT-Solschichten wurde die Phasenentwicklung *in-situ* mit Hilfe röntgendiffraktometrischer Methoden beobachtet. Um den Pyrolyseschritt der PZT-Schichten sichtbar zu machen und *in-situ* verfolgen zu können, sind verschiedene Anforderungen an den Messaufbau gestellt. Zum einen muss experimentell eine Kombination aus Ofen und Röntgendiffraktometer realisiert werden und zum anderen müssen die jeweiligen Beugungsdiagramme schnell aufgenommen werden können, damit der Prozess der Pyrolyse zeitabhängig verfolgt werden kann. Schnelle Messungen können durch energiedispersive Detektion polychromatischer Röntgenstrahlung erreicht werden. In diesem Fall wird bei jedem beliebigen Winkel die Bragg-Gleichung für alle im Kristallgitter enthaltenen Netzebenenscharen erfüllt. Dies bietet den Vorteil, dass während einer Messung die Winkel nicht verändert werden und kein Detektor den Bereich der gestreuten Strahlung abfahren muss. Vielmehr treffen alle Reflexionskegel, die bei der Bestrahlung unter einem festen Winkel zwischen Strahlungsquelle und Probe entstehen, unter dem gleichen Winkel im Detektor auf und werden energiedispersiv

detektiert. Dadurch ist auch ein statischer Aufbau möglich, bei dem ein Ofen im Strahlengang aufgebaut und die Messung in Transmission durchgeführt werden kann.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden energiedispersive Röntgenbeugungsexperimente am Messplatz F3 des Speicherrings DORIS III des Deutschen Elektronen Synchrotrons (DESY) in Hamburg durchgeführt. Der Germanium-Detektor hat eine Auflösung von 1 %. Der Winkel zwischen Strahlengang und Detektor konnte zwischen 0 und 30 ° (2θ) variiert und somit der beobachtete Energiebereich eingestellt werden. Für die *in-situ* Hochtemperatur-XRD-Messungen wurde im Strahlengang ein Ofen aufgebaut. Das Heizelement dieses Ofens bestand aus dotiertem Bariumtitanat, einem Kaltleiter, der sich durch das sprunghafte Ansteigen seines Widerstands bei einer definierten Spitztemperatur sehr gut als selbstregelndes Heizelement eignet. Die Isolation erfolgte durch eine ca. 10 cm dicke Hülle aus Schamott. In diesen Ofen wurde die Probe so positioniert, dass die PZT-Precursorschicht jeweils auf der Detektorseite lag und die Röntgenbeugung in Transmission gemessen wurde (Abb. 3.03). Anschließend wurde die Probe mit einem zuvor definierten Temperaturprogramm behandelt und die Phasenentwicklung mit *in-situ* aufgenommenen XRD-Messungen mit einer zeitlichen Auflösung von zwei oder fünf Minuten verfolgt. Der Temperaturbereich pro Messung betrug 10 bzw. 25 °C bei einer Heizrate von 5 K/min.

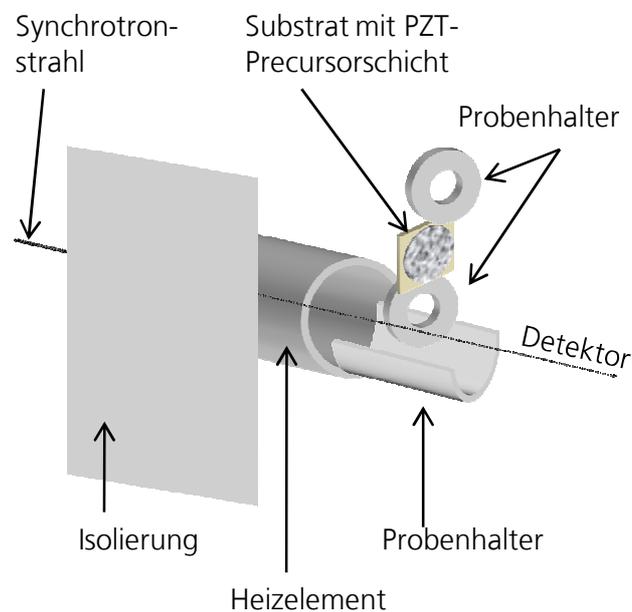


Abb. 3.03: Messaufbau zur *in-situ*-Röntgenbeugung während der thermischen Behandlung am Messplatz F3 des Speicherrings DORIS III am DESY (Hamburg), mit einem am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung entwickelten Ofen.

3.3.8 Röntgenbeugung unter streifendem Einfall

Neben Röntgenbeugung mittels weißer Synchrotronstrahlung an ausgewählten PZT-Solschichten wurden auch Messungen mit monochromatischer Röntgenstrahlung durchgeführt. Dabei wurden die zuvor pyrolysierten PZT-Schichten unter streifendem Einfall an einem Diffraktometer der Firma Siemens (D505) gemessen. Durch den geringen Einstrahlwinkel ist die Eindringtiefe des Röntgenstrahls niedrig und die Wechselwirkung mit dem Substrat minimal, während gleichzeitig das bestrahlte Probenvolumen gegenüber dem θ - 2θ -Aufbau erhöht ist. Der Einfallswinkel betrug $0,5^\circ$ und der Goniometervorschub, also die Schrittweite, $0,02^\circ$.

3.3.9 Schichtdickenbestimmung

Die Schichtdicke der belichteten und entwickelten Solschichten wurde an einem Alpha-Step 200 der Firma KLA/TENCOR ermittelt. Bei der dabei zugrunde liegenden Messmethode tastet eine dünne Nadel die Oberfläche der Probe ab und wird durch Zu- oder Abnahme der Schichtdicke aus ihrer ursprünglichen Lage vertikal nach oben oder unten ausgelenkt. Auf diese Weise können Schichtdicken oder Oberflächenrauigkeiten von planaren Beschichtungen mit einer vertikalen Auflösung von 5 nm und einer horizontalen Auflösung von 40 nm gemessen werden.

3.3.10 Thermogravimetrisch-differentialkalorimetrische Untersuchungen

Thermisch induzierte Prozesse können durch die Kombination von thermoanalytischen Verfahren, wie Thermogravimetrie (TG) und Differenzthermoanalyse (DTA), verfolgt werden. Dabei wird während einer Temperaturbehandlung zum einen der Massenverlust und zum anderen der Temperaturunterschied zwischen der Probe und einer Referenz detektiert. Aus der Kombination lassen sich Rückschlüsse auf die zugrundeliegenden physikalischen und chemischen Prozesse, wie z. B. Verdampfen, Zersetzen oder Kristallisieren, ziehen. Die bei der Zersetzung entstehenden Produkte können anschließend über verschiedene Messmethoden, wie z. B. FT-IR- oder Massenspektroskopie, analysiert werden. Für die Messung wurde ein Gerät STA449C Jupiter der Firma Netzsch verwendet. Die Analyse der Zersetzungsprodukte erfolgte mit einem FT-IR-Gerät TENSOR 27 der Firma Bruker. Die Probe wurde dazu mit einer Heizrate von 10 K/min auf 750°C unter synthetischer Luft geheizt und 30 min bei dieser Spitzentemperatur gehalten. Die Probenmenge betrug jeweils ca. 30 mg.

3.3.11 UV-Vis-Spektroskopie

Die Absorption α der methacrylatfunktionalisierten PZT-Sole im ultravioletten und sichtbaren Bereich des Lichts wurde an einem UV-3100-Gerät der Firma SHIMAZU gemessen. Dazu wurden

UV-VIS-Spektren der PZT-Sole mit Ethanol als Lösungsmittel in einer 10 mm dicken Quarzglasküvette (Suprasil, Hellma) in einem spektralen Bereich von $190 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen.

3.3.12 Charakterisierung der ferroelektrischen Eigenschaften

Für die Ermittlung der ferroelektrischen Kenndaten, d. h. der Koerzitivfeldstärke E_k und der maximalen bzw. remanenten Polarisierungen P_{\max} bzw. P_{rem} wurde zunächst eine Deckelektrode auf die strukturierten PZT-Schichten aufgebracht. Dafür wurde ein leitfähiges Silber-Expoxyharz aufgetragen. Die Aushärtung erfolgte im Ofen bei 80 °C für 1 h. Die ferroelektrischen Kenndaten wurden durch das Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes an die Elektroden, also das leitfähige Substrat und die aufgebrachte Deckelektrode bei einer Messfrequenz von 1 Hz quasistatisch ermittelt. Die Polarisation der Probe kann über Gleichung (3.1) aus dem Strom, der an den Kontakten gemessen wird, ermittelt werden:

$$P = \frac{\int_0^t I dt}{A} \quad (3.1)$$

Dazu muss die Stromstärke über die Zeit integriert und durch die Elektrodenfläche dividiert werden. Die Bestimmung der Elektrodenfläche erfolgte durch Messung des Radius'. Durch die nicht ideal runde Fläche der Deckelektrode ist die Größe stark fehlerbehaftet. Der abgeschätzte Fehler beträgt ca. 30 % und wird auf die begrenzte Ablesbarkeit des Messschiebers sowie die nicht ideal runde Form der Elektrode zurückgeführt. Die Messungenauigkeit wirkt sich nach Gleichung (3.1) direkt auf Fehler der berechneten Polarisation aus und beträgt nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ebenfalls ca. 30 %. Die Darstellung der Polarisation und des elektrischen Feldes, welches sich aus der angelegten Spannung und der Schichtdicke der PZT-Schicht ergibt, erfolgte über ein Oszilloskop. Dabei stellte die x-Achse das elektrische Feld und die y-Achse die Polarisation der Probe dar. Die Messdaten wurden dann auf einen Rechner übertragen und nach Skalierung mit messaufbaubedingten Verstärkungsfaktoren erhalten.

3.3.13 Lichtmikroskopie

Die lichtmikroskopischen Untersuchungen der strukturierten PZT-Schichten wurden an einem INM20 Mikroskop der Firma LEICA im Auflichtmodus durchgeführt. Die Aufnahmen wurden mit einer SIS Colorview I Kamera-Set angefertigt.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Herstellung photostrukturierter, anorganischer Dünnschichten

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse zur Herstellung von photostrukturierten, anorganischen Dünnschichten vorgestellt und diskutiert. Zunächst erfolgten die Untersuchungen zur Solsynthese (Kap. 4.1.1). Das Ziel war dabei zum einen die Bindungsverhältnisse in den methacrylatfunktionalisierten Komplexen aufzuklären und zum anderen die Einflussparameter auf die Nebenproduktbildung zu charakterisieren. Des Weiteren sollten durch Partikelgrößenbestimmung sowohl die Stabilität des methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols untersucht als auch Rückschlüsse auf die molekulare Struktur der Cluster³ im Sol gezogen werden. Ausgehend von dem dabei entwickelten PZT-Sol, wurden im anschließenden Schritt die UV-lithographische Strukturierung dünner Solschichten sowie die direkte Herstellung dreidimensionaler Strukturen untersucht (Kap. 4.1.2). Danach sollten die Einflüsse der Pyrolysebedingung, der Substrate sowie der Feststoffgehalte auf die Schichtherstellung geklärt werden, um durch die anschließende Optimierung möglichst geschlossene und rissfreie Schichten zu erhalten (Kap. 4.1.3). Abschließend wurden die ferroelektrischen Eigenschaften der strukturierten, pyrolysierten PZT-Schichten untersucht.

4.1.1 Bleizirkonattitanat-Solsynthese

Als Beispielmateriale für die Untersuchung von polymerisierbarer Titan(IV)- und Zirkonium(IV)alkoxiden als Solbestandteile anorganischer Dünnschichten wurde Bleizirkonattitanat (PZT) ausgewählt. Dieses Material bietet sich an, weil bei der PZT-Sol-Gel-Synthese die hydrolyseempfindlichen Titan(IV)- bzw. Zirkonium(IV)alkoxide durch Liganden stabilisiert werden können [SCH97]. Typische Liganden sind hierfür neben Alkoholen [WIL94,SCH97,DEY88, KIM98,LEE00] und 1,3-Diketonen [SCH97,LOS08,SPO95,WAN00] auch Carbonsäuren [KAN72, SCH97,ZHA99(b)]. Da es sich bei Methacrylsäure ebenfalls um eine Carbonsäure handelt, konnte das Konzept methacrylatfunktionalisierter Titan(IV)- bzw. Zirkonium(IV)alkoxide [GAO02,MEN99,SCH01(a),TRIO1] auf PZT-Solsynthesen übertragen werden, indem die oben genannten, häufig verwendeten Liganden durch Methacrylsäure ersetzt wurden. So konnte im Rahmen dieser Arbeit die stabilisierende Wirkung von Carbonsäuren mit der Polymerisationsfähigkeit der Methacrylateinheit kombiniert werden.

³ Der Begriff Cluster beschreibt hierbei, dass die Struktur aus metallorganischen Komplexen besteht. Das mit diesem Begriff beschriebene Material bildet damit das Gegenteil zu den in Fußnote 1 erwähnten Partikeln, welche im Zusammenhang mit PZT häufig bereits pyrolysierte, d. h. kristalline und rein anorganische Materialien beschreiben. Lediglich im direkten Zusammenhang mit der Partikelgrößenbestimmung wird im Folgenden der Begriff Cluster durch Partikel ersetzt und so die für diese Methode gebräuchliche Nomenklatur verwendet.

Über die Herstellung von PZT-Solen, die mit Methacrylsäure stabilisiert wurden, wurde bereits in einigen Veröffentlichungen berichtet. So beschrieben beispielsweise Zhang *et al.* [ZHA03(a),ZHA07] die Herstellung von PZT-Fasern aus einem solchen Sol. Der Schwerpunkt dieser Arbeiten lag dabei jedoch nicht in der photochemischen Vernetzung der resultierenden PZT-Sole, sondern in der oben beschriebenen Stabilisierung der hydrolyseempfindlichen Komplexe durch die Methacrylsäureliganden. Darüber hinaus wurde die Stabilisierung bei diesen Arbeiten nicht mit zusätzlichen Essigsäureliganden unterstützt und die Verdünnung erfolgte in der Regel mit anderen Lösungsmittelkombinationen. Zudem wurden andere Metallalkoxide als Ausgangsstoffe verwendet als in der vorliegenden Arbeit.

In der in Kapitel 2.5 vorgestellten Arbeit von Kololuoma *et al.* [KOL04] wurde die Synthese eines methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols zur Herstellung strukturierbarer, lanthandotierter PZT-Schichten berichtet. Das dabei erhaltene Sol unterscheidet sich durch die Dotierung, das verwendete Lösungsmittel 2-Isopropoxyethanol, die Titan- und Zirkoniumalkoxide und die Reihenfolge der Zugabe der einzelnen Komponenten vom methacrylatfunktionalisierten Sol, das im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellt wurde. So lösten sie zunächst Blei- und Lanthanacetat-Trihydrat in Methacrylsäure, bevor sie die Mischung dehydratisierten. Die Titan- und Zirkoniumalkoxide besaßen unterschiedliche Alkoxidliganden, weshalb in einem weiteren Schritt diese gegen einen gemeinsamen Liganden, das Lösungsmittel 2-Isopropoxyethanol, ausgetauscht wurden. Nach der destillativen Entfernung der freigesetzten Alkohole erfolgte die Zugabe der methacrylathaltigen Mischung der Blei- bzw. Lanthanacetate zur Ti/Zr-Mischung. Das molare Ti/Zr-Methacrylsäure-Verhältnis betrug dabei 1:4 und liegt damit deutlich über dem maximalen Verhältnis ab dem freie Methacrylsäure in der Reaktionsmischung vorliegen kann [SCH92,SAY99]. Kololuoma *et al.* [KOL04] gingen in ihrem Bericht nicht näher auf die zugrundeliegenden Strukturen in ihrem Sol ein, allerdings kann aufgrund des hohen Anteils an Methacrylsäure davon ausgegangen werden, dass noch freie Methacrylsäure bzw. Methacrylsäureester in der Reaktionsmischung vorliegen.

Da für das methacrylatfunktionalisierte PZT-Sol im Rahmen dieser Arbeit die methacrylatfunktionalisierten Titan- und Zirkoniumkomplexe eine wesentliche Rolle spielen, wurden diese im Gegensatz zu Kololuoma *et al.* [KOL04] direkt hergestellt und auch charakterisiert. Durch das dabei verwendete Ti/Zr-Methacrylsäure-Verhältnis von 1:1,8 sollte vermieden werden, dass freie Methacrylsäureliganden im Sol vorliegen und diese die Polymerisationsreaktion beeinflussen können. Des Weiteren wurde auf die Dehydratisierung der Bleiquelle verzichtet, da, wie oben schon diskutiert, die Metallkomplexe durch die Reaktion mit Methacrylsäure bereits stabilisiert vorliegen. Daher wurden die freigesetzten Alkohole erst nach Zugabe des Bleiacetats destillativ entfernt. Die Verdünnung erfolgte mit 1,3-Propandiol und PGMEA. Dieses Gemisch wurde verwendet, weil

1,3-Propanediol die Komplexe durch die zwei Hydroxygruppen weiter stabilisieren kann [MER94] und PGMEA sich aufgrund des geringen Dampfdrucks sehr gut als Lösungsmittel für Sole eignen, die mittels Aufschleuderns auf ein Substrat aufgebracht werden. Die zusätzliche Stabilisierung des Sols durch die Zugabe von Essigsäure wurde bereits ausführlich diskutiert. Aus diesen Gründen sollte sich das so hergestellte methacrylatfunktionalisierte PZT-Sol gut dazu eignen, sturkturierte und pyrolysierte PZT-Schichten herzustellen und die Polymerisationsreaktion der methacrylatfunktionalisierten Ti- und Zr-Komplexe im PZT-Sol zu untersuchen.

Die Herstellung des Sols erfolgte dabei analog zu der in Kapitel 3.2.1 angegebenen Synthesvorschrift. Im Folgenden wird die Bezeichnung methacrylatfunktionalisiertes PZT-Sol für *n*-Butanol-basierte Sole verwendet, die unter reduziertem Druck destilliert wurden und einen Feststoffgehalt von 25 Gew.-% besitzen. Für die Unterscheidung von Solen, die auf unterschiedlichen Titan(IV)- bzw. Zirkonium(IV)alkoxiden basieren, werden die Bezeichnungen *n*-Butanol-basiertes bzw. *n*-Propanol-basiertes PZT-Sol verwendet.

4.1.1.1 Methacrylatfunktionalisierte Titan(IV)- bzw. Zirkonium(IV)alkoxide

Die Reaktionsmischungen der Titan(IV)- bzw. der Zirkonium(IV)alkoxide mit Methacrylsäure wurden spektroskopisch charakterisiert. Dabei sollte untersucht werden, wie sich die Modifizierung mit Methacrylsäure auf die Oligomerisierung der einzelnen Metallalkoxide auswirkt und wie der polymerisierbare Ligand gebunden ist. Die sich daraus ergebenden strukturellen Bausteine werden in Kapitel 4.1.1.3 im Zusammenhang mit den Partikelgrößen des methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols diskutiert.

Für die spektroskopische Charakterisierung der methacrylatfunktionalisierten Komplexe im PZT-Sol wurden zunächst Untersuchungen mit den reinen *n*-Butanol- sowie *n*-Propanol-basierten Titan(IV)- bzw. Zirkonium(IV)alkoxiden durchgeführt. Dazu wurden, analog zu dem Verhältnis im methacrylatfunktionalisierten PZT-Sol, Mischungen aus den jeweiligen Alkoxiden und Methacrylsäure im molaren Verhältnis von 1:1,8 (Metall:Carbonsäure) hergestellt, um so vergleichbare Bedingungen wie im PZT-Sol herzustellen. Der exotherme Ligandenaustausch erfolgte dabei bei Raumtemperatur direkt nach der Mischung in Analogie zu den in der Literatur beschriebenen Funktionalisierungen von Titan- und Zirkoniumalkoxiden [MOR01,SAY95,SCH04(a),SAY99]. Zur strukturellen Charakterisierung können im IR-Spektrum insbesondere

- die C-O-Banden der Alkoxidreste,
- die COO-Banden der Methacrylsäure sowie
- die Metall-Sauerstoff-Metall-Banden (M-O-M-Banden) aus Kondensationsreaktionen

herangezogen werden, um Hinweise auf die Koordination der Alkoxid- bzw. Carbonsäureliganden und die Oligomerisierung durch mehrkernige Strukturen zu erhalten. Die Zuordnung der verschiedenen IR-Schwingungsbanden erfolgte in Anlehnung an Camail *et al.* [CAM98]. In Tabelle 4.01 sind die relevanten IR-Banden der Kombinationen aus $M(O^nPr)_4$ bzw. $M(O^nBu)_4$ ($M = Ti$ oder Zr) und Methacrylsäure (MA) aufgeführt.

Tab. 4.01: Schwingungsbanden (in cm^{-1}) der reinen Metallalkoxide bzw. der mit Methacrylsäure (MA) funktionalisierten Metallalkoxide. (w = schwache Ausprägung der Bande bzw. Auftreten als Schulter)

Probe	ν (Ti-O)	ν (C-O)	ν_a (COO)	ν_s (COO)	Probe	ν (Zr-O)	ν (C-O)	ν_a (COO)	ν_s (COO)
Ti(OⁿPr)₄	430	994	-	-	Zr(OⁿPr)₄	430	1016	-	-
	590w	1076					1055		
							1081w		
Ti(OⁿBu)₄	430	994	-	-	Zr(OⁿOBu)₄	-	1045	-	-
	599 w	1038	-				1073		
		1097					1110		
Ti(OⁿPr)₄ + MA	430	1008	1575	1423	Zr(OⁿPr)₄ + MA	597	1010	1546	1428
	615	1052	1541			617	1052	1577	
	652	1075				657	1097		
Ti(OⁿBu)₄ + MA	440	1007	1512	1423	Zr(OⁿBu)₄ + MA	423	1008	1524	1427
	613w	1038	1551			626	1044	1555	
		1095				666	1072		

Sowohl bei den reinen als auch bei den mit Methacrylsäure modifizierten Metallalkoxiden wurden in jedem Fall mehrere Signale für die C-O-Bande der Alkoxidliganden im Bereich zwischen 994 und 1097 cm^{-1} (Titan(IV)komplexe) sowie zwischen 1008 und 1097 cm^{-1} (Zirkonium(IV)komplexe) nachgewiesen. Dies bedeutet, dass sowohl terminale als auch verbrückende Alkoxidliganden vorliegen. Dadurch wird der oligomere Charakter der reinen Metallalkoxide und auch der Verbindungen in den Mischungen bestätigt. Der Ligandenaustausch mit Methacrylsäure erfolgt somit unter Erhalt der verbrückenden Alkoxidliganden (Kap. 2.3).

Die Schwingungsbanden der Carboxylgruppe (COO-Bande) der Methacrylsäure geben einen Hinweis auf die Koordination der Carbonsäureliganden an das Zentralatom [CAM98]. Da mit einem Überschuss an Carbonsäure gearbeitet wurde, konnte das Verschwinden der Schwingungsbande der freien Säure (bei ca. 1700 cm^{-1}) nicht als Nachweis der erfolgten Ligandenaustauschreaktion herangezogen werden. Die aufgenommenen IR-Spektren der entsprechenden Metallalkoxid-Methacrylsäure-Mischungen zeigen jedoch in jedem Fall drei neue Banden, die den asymmetrischen bzw. symmetrischen COO-Schwingungen gebundener Carbonsäuren zugeordnet werden können (Tab. 4.02). Die beiden dazugehörigen Aufspaltungen liegen im Bereich bidentater Koordinationen

(vgl. Kap. 2.3.4). Zusätzlich zeigt der Betrag der Aufspaltungen, dass jeweils chelatisierende und verbrückende Liganden vorliegen. Sie sind somit ein Nachweis für die erfolgreiche Ligandenaustauschreaktion in den Reaktionsmischungen [CAM98].

Tab. 4.02: Bindungstypen der Methacrylsäure in den verschiedenen Mischungen (Pr = *n*-propylbasiert, Bu = *n*-butylbasiert), ermittelt aus $\Delta\nu$ der COO-Schwingung.

Probe	$\Delta\nu$ [cm⁻¹]	Bindungstyp
Ti + MA (Pr)	152	bidentat verbrückend
	118	bidentat chelatisierend
Ti + MA (Bu)	128	bidentat verbrückend
	89	bidentat chelatisierend
Zr + MA (Pr)	149	bidentat verbrückend
	118	bidentat chelatisierend
Zr + MA (Bu)	128	bidentat verbrückend
	97	bidentat chelatisierend

Neben der Oligomerisierung aufgrund der verbrückenden Liganden führen in Metallalkoxiden auch die Bildung von M-O-M-Bindungen zur Ausbildung von mehrkernigen Strukturen (vgl. Kap. 2.3): in den aufgenommenen IR-Spektren der Metallalkoxid-Methacrylsäure-Mischungen treten Banden bei ca. 615 und 652 cm⁻¹ für die titanhaltigen Mischungen bzw. bei ca. 600, 620 und 660 cm⁻¹ für die zirkoniumhaltigen Mischungen auf. Diese können den entsprechenden M-O-M-Bindungen zugeordnet werden und entstehen aufgrund von Hydrolyse und Kondensation. Sie treten in den methacrylatfunktionalisierten Metallalkoxid-Mischungen später auf als in den reinen Metallalkoxiden, da die Metallzentren durch die bidentaten Liganden stabilisiert werden [HAY98]. Bei den Metallalkoxid-Methacrylsäure-Mischungen, die nicht mehr weiterverarbeitet und bei Raumtemperatur gelagert wurden, konnte eine fortschreitende Hydrolyse- und Kondensationsneigung festgestellt werden. Dabei stieg die Intensität der Ti-O-Ti- bzw. Zr-O-Zr-Banden im Bereich von 800 – 400 cm⁻¹ (Abb. 4.01) bereits nach 2 h leicht an. Nach 24 h sind die Banden deutlich ausgeprägt (Abb. 4.01).

In den ¹H-NMR-Spektren dieser Mischungen können nach wenigen Stunden Spuren von Esternebenprodukten durch Protonensignale im Bereich von 4,1 – 4,3 ppm nachgewiesen werden. Die chemische Verschiebung lässt sich dabei den α -ständigen Protonen der Alkoholatgruppe des Esters zuordnen. Bei Titan(IV)-*n*-butoxid fällt nach 24 h darüber hinaus ein gelblicher Niederschlag aus, der auch ein Hinweis auf fortschreitende Hydrolyse und Kondensation ist und auf Titan(IV)-oxomethacrylate zurückzuführen ist. Diese nach mehreren Stunden einsetzende Bildung schwerlöslicher Metalloxoverbindungen wird in der Literatur bei einer Vielzahl an Kombinationen aus

Carbonsäuren und Titan(IV)alkoxiden beobachtet und auf das aus der Veresterungsreaktion *in-situ* generierte Wasser zurückgeführt [SCH05]. Diese Niederschlagsbildung ist unerwünscht, denn sie verändert die Stöchiometrie des PZT-Sols, indem dieses an der ausgefallenen Komponente verarmt.

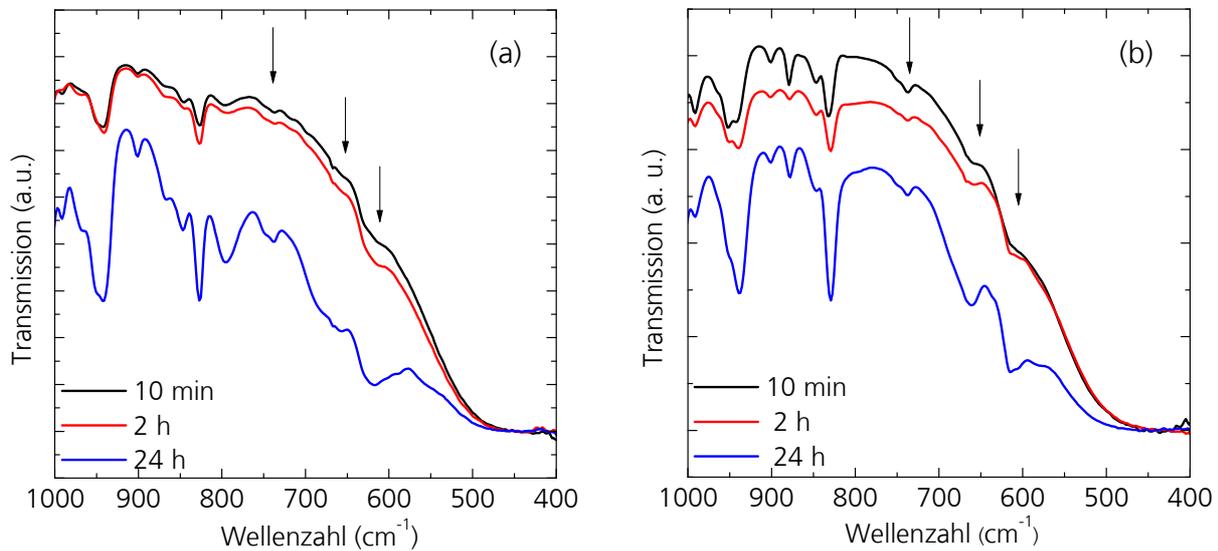


Abb. 4.01: FT-IR Spektren der Metallalkoxid-Methacrylsäure-Mischungen nach unterschiedlichen Standzeiten: (a) $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Pr})_4$ mit Methacrylsäure und (b) $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Pr})_4$ in *n*-PrOH mit Methacrylsäure. Die Spektren wurden 10 min, 2 h und 24 h nach Methacrylsäurezugabe aufgenommen. Eine Zunahme der Intensität der M-O-M-Banden (Pfeile) mit der Standzeit ist zu erkennen.

Die durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen zeigen daher, dass die Mischung nach erfolgter Ligandenaustauschreaktion durch die Entfernung des freigesetzten Alkohols weiterverarbeitet werden muss, um eine fortschreitende Oligomerisierung durch Veresterungsnebenreaktionen und somit eine Alterung des Sols zu vermeiden.

4.1.1.2 Nebenproduktbildungen während der Solsynthese

Da eine erfolgreiche Ligandenaustauschreaktion für die Einführung des polymerisierbaren Liganden in das Sol besonders wichtig ist, muss das Gleichgewicht dieser Reaktion auf der Seite der methacrylatmodifizierten Produkte liegen. Durch die destillative Entfernung der freigesetzten, leichtflüchtigen Alkohole *n*-Propanol bzw. *n*-Butanol wird es in Richtung der methacrylathaltigen Produkte verschoben. Eine mögliche Nebenreaktion während des Ligandenaustauschs ist die im vorherigen Kapitel beschriebene, unerwünschte Veresterung von freier Säure mit freiem Alkohol. Daher wurde untersucht, wie sich die Bedingungen während des Destillationsschrittes auf die Esterbildung auswirken und bei welchen Reaktionsbedingungen möglichst wenige bis gar keine Nebenprodukte entstehen.

Der Nachweis der gebildeten Ester kann über ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen geführt werden. Am deutlichsten lässt sich die Esterbildung dabei an den Protonen $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{R}'$ der Alkoholateneinheit verfolgen. Hierbei steigt die chemische Verschiebung der Protonen gegenüber den

entsprechenden freien Alkoholen von ca. 3,6 ppm auf 4,0 – 4,3 ppm. Die restlichen Protonensignale der Carboxyl- bzw. der Alkoholateinheit liegen bei ähnlichen Verschiebungen wie die der entsprechenden Edukte, so dass sie sich überlagern und so nicht für den Nachweis herangezogen werden können. Insgesamt können pro Sol bis zu sieben verschiedene Ester gebildet werden: Es liegen zwei Säuren, Methacrylsäure und Essigsäure (aus dem Bleiacetat-Trihydrat) sowie zwei Alkohole vor. Dabei handelt es sich zum einen je nach Edukt um *n*-Propanol oder *n*-Butanol. Zum anderen kann das Lösungsmittel 1,3-Propandiol durch die beiden Alkoholgruppen zwei unterschiedliche Ester (Mono- und Diester) bilden. Abbildung 4.02 gibt einen Überblick über die möglichen Ester im Sol.

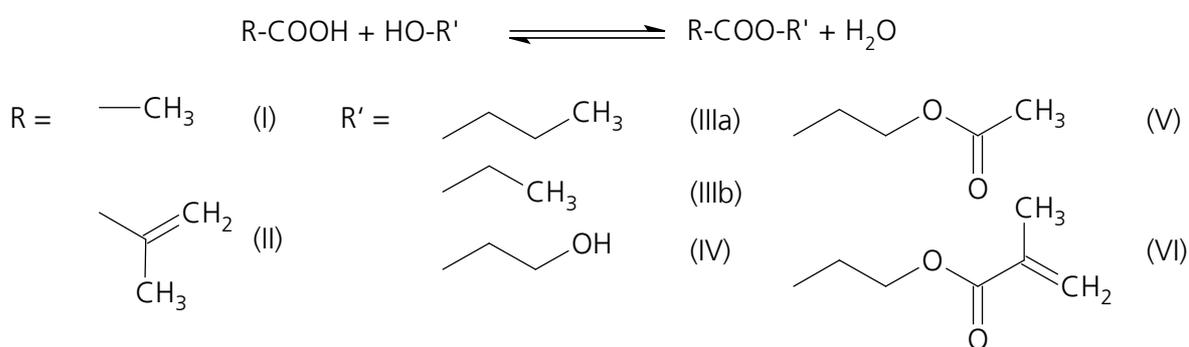


Abb. 4.02: Mögliche Reaktionspartner der Veresterungsreaktion. Die beteiligten Säuren sind Essigsäure (I) und Methacrylsäure (II) und die entsprechenden Alkohole *n*-Butanol (IIIa) oder *n*-Propanol (IIIb) sowie das Lösungsmittel 1,3 Propandiol (IV), welches zudem bereits an der anderen Hydroxygruppe mit Essigsäure (V) oder Methacrylsäure (VI) verestert vorliegen kann.

Zunächst wurde untersucht, welchen Einfluss ein Refluxionsschritt auf die Esterbildung hat. Ein solcher Schritt wird häufig bei der ethylenglykol- bzw. methoxyethanolbasierten PZT-Solsynthese verwendet, aber auch in einigen Fällen bei der Stabilisierung des Sols mit Essigsäure [SCH97,ZHA99(b),BEL07]. Für die Untersuchung wurde die Reaktionsmischung des PZT-Sols nach der Methacrylsäure- bzw. nach der Propandiolzugabe drei Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Dabei kommt es in jedem Fall zu einer ausgeprägten Esterbildung. Dies konnte durch die entsprechenden Protonensignale der $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-$ Gruppe im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum im Bereich von 4,0 – 4,3 ppm bewiesen werden. Es entstehen sowohl Acetate als auch Methacrylate, welche durch zusätzliche Signale der Methylgruppe der Essigsäureeinheit bzw. der Methylenprotonen der Methacrylateinheit nachweisbar sind. Die quantitative Bestimmung der jeweiligen Esternebenprodukte ist nur für einen Methacrylatester durchführbar. Hierbei unterscheiden sich die Signale der $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-$ Gruppe signifikant von den Protonensignalen der freien bzw. koordinierten Methacrylsäure. Aus dem Vergleich der Integrale ergibt sich ein 1:1-Verhältnis zwischen den freien bzw. koordinierten und den veresterten Methacrylatgruppen. Für die anderen Esternebenprodukte überlagern sich die Protonensignale und die Integrale sind nicht getrennt voneinander zu bestimmen, weshalb keine quantitative Bestimmung möglich ist.

Um zu untersuchen, ob das Lösungsmittel 1,3-Propandiol als potentieller Reaktionspartner für die Esterbildung verantwortlich ist, wurde in einem Versuch dieses Lösungsmittel nicht eingesetzt. Falls die Carbonsäuren vor allem mit 1,3-Propandiol zu Estern reagieren, sollten die ^1H -Signale der entstandenen Ester dadurch abnehmen. Da dennoch bei gleicher Reaktionsführung die entsprechenden Protonensignale von methacrylat- und acetatbasierten Estern beobachtet werden, lässt sich folgern, dass die Esterbildung nicht nur durch 1,3-Propandiol erfolgt, sondern vor allem durch die anderen in der Synthese eingesetzten Alkohole. Es wurde daher im Folgenden untersucht, welchen Einfluss die Destillationsbedingungen auf die Reaktion dieser Alkohole zu den Esternebenprodukten haben. Die destillative Entfernung leicht flüchtiger Bestandteile wurde bei der Synthese sowohl bei Normaldruck als auch unter vermindertem Druck durchgeführt. Abbildung 4.03 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von *n*-propanol- und *n*-Butanol-basierten PZT-Solen nach der Destillation bei Normaldruck bzw. unter vermindertem Druck.

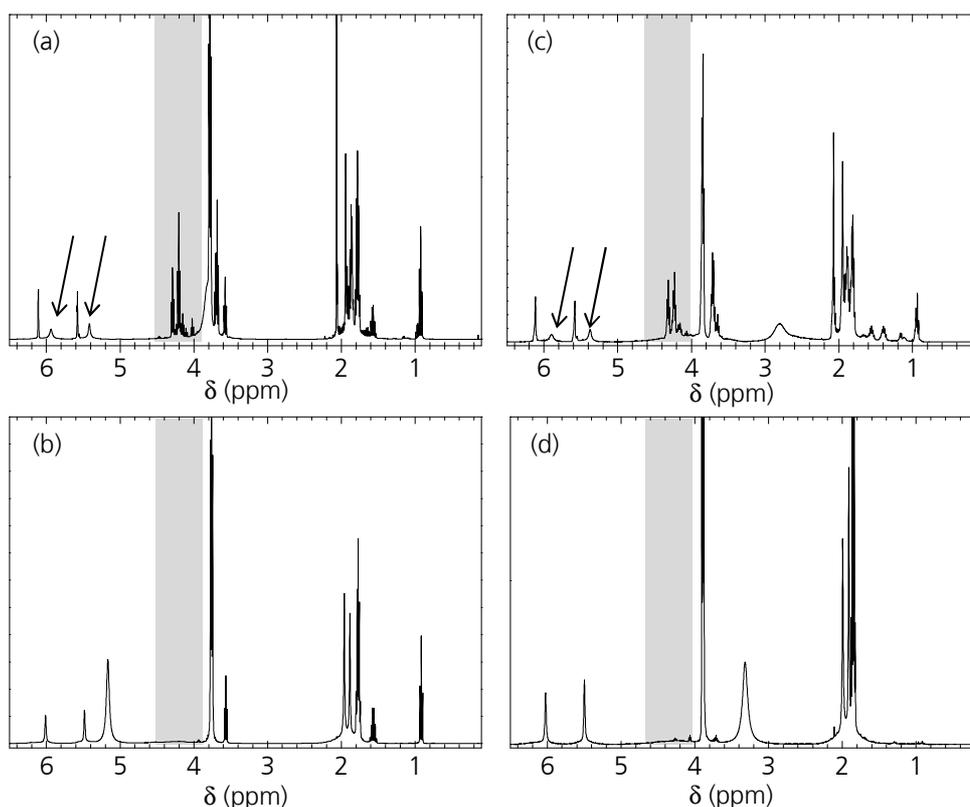


Abb. 4.03: ^1H -NMR-Spektren der destillierten PZT-Sole. (a) Unter Normaldruck destilliertes *n*-Propanol-basiertes PZT-Sol, (b) unter reduziertem Druck destilliertes *n*-Propanol-basiertes PZT-Sol sowie die *n*-Butanol-basierten PZT-Sole, die (c) unter Normaldruck und (d) unter reduziertem Druck destilliert wurden. Die Regionen der Esterprotonen $\text{R}-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2-\text{R}$ sind grau hinterlegt. Zusätzlich sind bei den unter Normaldruck destillierten PZT-Solen zwei Signale für die Methacrylatprotonen $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{R}$ bei 5,5 - 6,5 ppm zu erkennen (Pfeile).

Die Zuordnung der ^1H -Signale ist in Tabelle 3.03 in Kapitel 3.1.1 aufgeführt. Anhand der in Abbildung 4.03 gezeigten ^1H -NMR-Spektren ist eine deutliche Reduzierung der Signalintensitäten der Estergruppen beim Übergang von Normaldruck- zu Vakuumdestillation zu sehen (grau

hinterlegt). Die molare Zusammensetzung des jeweiligen Sols und die verbleibende Menge an Alkohol werden durch die Integrale der jeweiligen Signale ermittelt (Tab. 4.03) und sind in Abbildung 4.04 graphisch dargestellt. Dabei beträgt die Genauigkeit bei der Bestimmung der Integrale in $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ca. 1 % [FAL12]. Im Falle einer Überlagerung mit Nachbarsignalen wurden die berechneten Integrale nicht für die quantitative Bestimmung weiterverwendet. Das ursprüngliche Verhältnis wurde aus den Einwaagen berechnet, bei der zufällige Fehler beim Abwiegen von ca. 0,5 mg auftreten können. Für die Herstellung des methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols ergibt sich somit ein maximaler relativer Fehler bei der Einwaage von ca. 6 % pro Komponente. Die Bestimmung der molaren Verhältnisse besitzt durch lineare Fehlerfortpflanzung daher einen relativen Fehler von maximal 12 %.

Tab. 4.03: Molare Verhältnisse der Solbestandteile vor und nach der Destillation unter Normaldruck (p_n) bzw. reduziertem Druck (p_r). (*) entspricht der Summe der durch die Esterbildung verursachten Mischung an Signalen. (-) Aufgrund von Überlagerungen ist keine Aussage möglich.

Bestandteile	<i>n</i> -Butanol-basiertes Sol			<i>n</i> -Propanol-basiertes Sol		
	vorher	nachher (p_n)	nachher (p_r)	Vorher	nachher (p_n)	nachher (p_r)
MA	1	1*	1	1	1	1
Alkohol	2,6	0,27*	0,05	2,9	0,6	0,3
Essigsäure	1,2	1,1*	1	1,2	0,83	1,3
Propandiol	2,1	-	2	2,1	-	2,1

Abbildung 4.04 verdeutlicht die Veränderungen in den Solzusammensetzungen aus Tabelle 4.03 nach Normaldruck- bzw. Vakuumdestillation. Dabei kann, wie oben bereits erwähnt, lediglich bei Methacrylsäure eindeutig unterschieden werden, ob und in welchem Ausmaß die Verbindung frei („frei“) oder als Esternebenprodukt („Ester“) vorliegt. Es ist zu erkennen, dass sich die Methacrylatsignale im Falle der Normaldruckdestillation aus freier bzw. koordinierter Methacrylsäure und als Ester gebundener Methacrylsäure zusammensetzen. Dabei liegen in den *n*-Butanol-basierten PZT-Solen ca. 50 mol-% und in den *n*-Propanol-basierten Solen ca. 60 mol-% der ursprünglichen Methacrylsäuremenge als Ester vor.

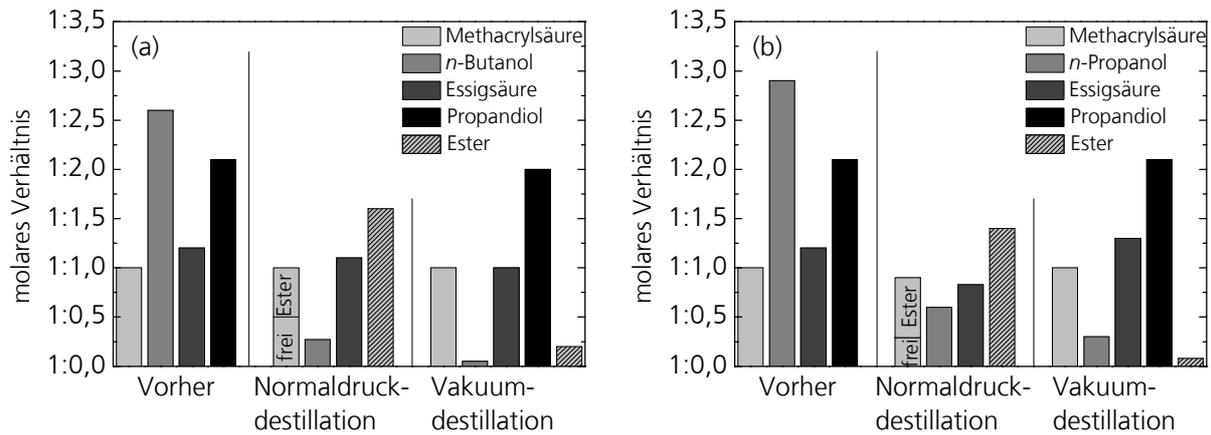


Abb. 4.04: Änderungen der Solzusammensetzung durch die unterschiedlichen Destillationsbedingungen. Molare Verhältnisse (a) *n*-Butanol-basierter und (b) *n*-Propanol-basierter PZT-Sole, bezogen auf Methacrylsäure. Bei der Normaldruckdestillation konnte aufgrund von Überlagerungen keine Integralbestimmung für Propandiol bestimmt werden.

Darüber hinaus werden Esterverbindungen nur nach Normaldruckdestillationen signifikant nachgewiesen. Der molare Anteil der gebildeten Ester aus den Protonensignalen um 4,1 ppm in Bezug auf Methacrylsäure (100 %) beträgt in den unter Normaldruck destillierten *n*-butanol- bzw. *n*-Propanol-basierten Solen jeweils ca. 140 %. Das bedeutet, dass nicht nur methacrylathaltige Ester entstanden sind, sondern auch Acetate. In den Solen, die unter reduziertem Druck hergestellt wurden, konnten Ester allenfalls in Spuren nachgewiesen werden (Integralverhältnis von Methacrylsäure zu Ester: 1:0,2).

Der Alkoholanteil sinkt sowohl bei der Normaldruck- als auch bei der Vakuumdestillation deutlich. Abbildung 4.05 zeigt den prozentualen Anteil, der nach der Destillation noch im Sol zurück bleibt.

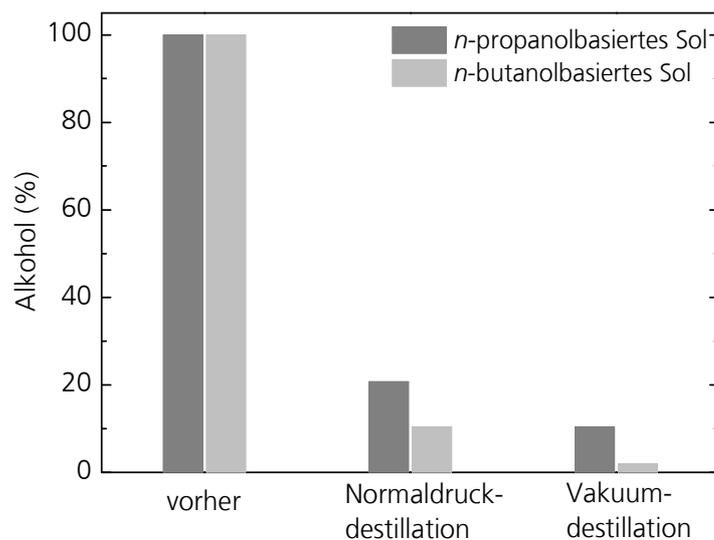


Abb. 4.05: Prozentualer Anteil an Alkohol, der nach der Destillation im *n*-Butanol-basierten PZT-Sol (hellgrau) bzw. *n*-Propanol-basierten PZT-Sol (dunkelgrau) zurück geblieben ist. Es ist eine deutliche Abnahme an Alkohol zu erkennen. Der Restanteil *n*-Butanol ist jeweils geringer als *n*-Propanol.

Bei den *n*-Propanol-basierten Solen beträgt dieser nach der Vakuum- bzw. Normaldruckdestillation ca. 10 bzw. 20 % der ursprünglichen Stoffmenge an *n*-Propanol. Bei den entsprechenden *n*-Butanol-basierten Solen bleiben nur 2 bzw. 10 % der ursprünglichen Stoffmenge an *n*-Butanol zurück. Das bedeutet, dass in jedem Fall mehr *n*-Butanol als *n*-Propanol bei der Destillation entfernt wurde. Dies ist überraschend, da der Siedepunkt von Letzterem fast 20 °C niedriger liegt und auch der Dampfdruck von *n*-Propanol höher ist als von *n*-Butanol. Eine mögliche Ursache hierfür könnte die bevorzugte Ligandenaustauschreaktion von Methacrylsäure gegen *n*-Butanol im Vergleich zu *n*-Propanol sein. *n*-Butanol besitzt eine Methylengruppe mehr, wodurch der +I-Effekt etwas größer ist und somit eine leicht erhöhte Elektronendichte am elektronegativeren Sauerstoffatom existiert. Dadurch steigt die negative Partialladung am Sauerstoff und als Folge dessen die positive Partialladung am Titan- bzw. Zirkoniumatom, wodurch das Zentralatom eine stärkere Lewis-Säure ist. Der Angriff eines Nucleophils, z. B. des Methacrylsäureliganden, erfolgt bevorzugt an möglichst elektronenarmen Lewis-Säuren. Für die Ligandenaustauschreaktion bedeutet dies, dass der Angriff der Methacrylsäure an *n*-Butanol-basierten Komplexen bevorzugter erfolgt, als an *n*-Propanol-basierten Komplexen. Der Einfluss der sterischen Hinderung eines Nucleophilangriffs am Zentralatom durch den etwas größeren *n*-Butanolrest scheint nur gering zu sein. Dies hätte schließlich eine Bevorzugung der Ligandenaustauschreaktion *n*-Propanol-basierter Komplexe zur Folge. Da in beiden Solen das Lösungsmittel 1,3-Propandiol als potentieller Reaktionspartner für die Veresterung vorhanden ist, wird erneut deutlich, dass dessen Einfluss auf die Veresterungsreaktion nur gering ist. Durch eine Verlängerung der Destillation unter vermindertem Druck von ca. drei auf fünf Stunden lässt sich die Menge an Alkohol, die maximal entfernt werden kann, auf ca. 99 % steigern.

Die Vakuumdestillation zeigt eine deutliche Reduzierung der Esternebenproduktbildung im Sol. Dies kann verschiedene Ursachen haben. Zum einen können die entstandenen Ester im Vakuum destillativ entfernt worden sein und zum anderen kann die höhere Temperatur bei den Normaldruckdestillationen die Veresterungsreaktion beschleunigt haben. Das bedeutet, dass im ersten Fall die Veresterungsreaktionen schnell ablaufen und die Ester vor der Destillation gebildet werden. Im zweiten Fall ist die Veresterungsreaktion langsamer und geschieht, katalysiert durch die Temperatur bei der Destillation, zeitgleich. Hinweise auf die tatsächliche Ursache können die Siedepunkte der möglichen Ester sowie die Zusammensetzung des Destillats und ein Vergleich der ¹H-NMR-Integrale des Sols liefern, was im Folgenden diskutiert wird.

Die Siedepunkte der Ester, die aus der Reaktion von Methacryl- bzw. Essigsäure und dem Alkohol (*n*-Butanol oder *n*-Propanol) sowie 1,3-Propandiol entstehen können, sind in Tabelle 4.04 angegeben.

Tab. 4.04: Potentielle Reaktionspartner bei der Veresterungsnebenreaktion sowie deren Siedepunkte (Quelle: MSDS) (n.b. = nicht bekannt) Da der Siedepunkt in homologen Reihen mit der Molmasse steigt, wird für 3-Acetylpropyl-1-methacrylat ein Siedepunkt zwischen 213 °C (3-Hydroxypropyl-1-methacrylat) und 278 °C (Propyl-1,3-dimethacrylat) erwartet.

Ester	Molmasse (g/mol)	Siedepunkt (°C)
<i>n</i>-Butylacetat	116,16	124 – 126
<i>n</i>-Butylmethacrylat	142,20	162 – 164
<i>n</i>-Propylacetat	102,13	102
<i>n</i>-Propylmethacrylat	128,17	141
3-Hydroxypropyl-1-acetat	118,13	206-209
Propyl-1,3-diacetat	160,17	207 (748 Torr)
3-Hydroxypropyl-1-methacrylat	144,17	213
3-Acetylpropyl-1-methacrylat	186,21	n.b.
Propyl-1,3-dimethacrylat	212,24	278

Die Siedepunkte von *n*-Propanol bzw. *n*-Butanol betragen 97 bzw. 116 °C. Aus dem Vergleich geht hervor, dass allenfalls die entsprechenden Alkylacetate, also Propylacetat bzw. Butylacetat, bei der Destillation entfernt werden können, da nur sie Siedepunkte besitzen, die lediglich wenige Grad Celsius über denen der reinen Alkohole liegen.

Eine destillative Entfernung der zuvor entstandenen Ester unter Vakuum hätte zur Folge, dass durch die Entfernung von Methacrylsäure und Essigsäure die Verhältnisse Methacrylsäure:1,3-Propandiol bzw. Essigsäure:1,3-Propandiol abnehmen. 1,3-Propandiol eignet sich dabei gut als Bezugsquelle, da es aufgrund des hohen Siedepunkts (213 °C) während der Destillation nicht entfernt wird. Aus Abbildung 4.04 geht hervor, dass das Verhältnis Methacrylsäure:1,3-Propandiol konstant bleibt. Bei Essigsäure können die Integrale wegen der oben erwähnten Signalüberlagerung und dem dadurch erhöhten Untergrund nur einen Hinweis darauf geben, ob gebildete Acetate destillativ entfernt wurden. Allerdings konnte keine deutliche Abnahme der Intensität des Essigsäuresignales nachgewiesen werden.

Die Destillate, die bei der Vakuumdestillation der *n*-Propanol-basierten PZT-Sole erhalten werden, enthalten lediglich Propylacetat in Spuren. Die zahlreichen Esterspezies, die bei Normaldruckdestillation im ¹H-NMR-Spektrum des Sols nachgewiesen werden, sind im Destillat der Vakuumdestillation nicht enthalten. Sowohl die Siedepunkte als auch die Destillatzusammensetzung und die NMR-Signale deuten darauf hin, dass bei den Bedingungen der Vakuumdestillation keine Ester entstehen. Daher kann ausgeschlossen werden, dass zunächst eine Veresterung eintritt und die dabei gebildeten Produkte anschließend bei der Vakuumdestillation entfernt werden. Stattdessen verschieben die erhöhten Temperaturen bei der Normaldruckdestillation das Gleichgewicht der Esterbildung in Richtung der Ester, während das Gleichgewicht

bei den niedrigeren Temperaturen der Vakuumdestillation auf der Seite der Edukte, also der Alkohole, bleibt. Dadurch steigt auch der Anteil an destillativ entfernbarem Alkohol. Abbildung 4.06 zeigt diese Reaktionen schematisch.

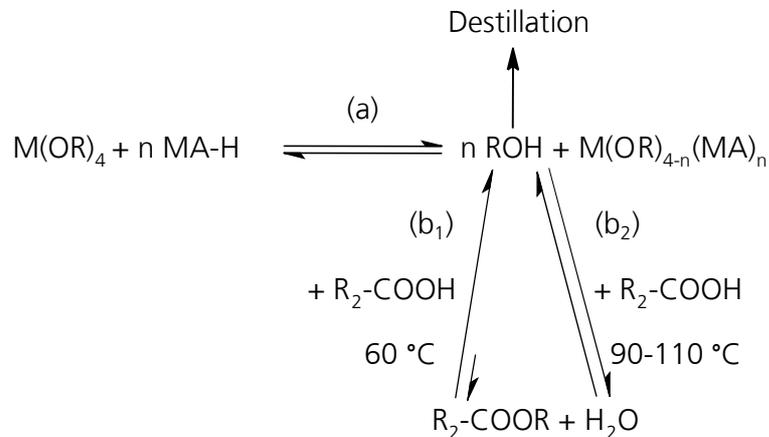


Abb. 4.06: Gegenüberstellungen der Reaktionen, die im PZT-Sol während der Synthese und der Destillation ablaufen und Einflussparameter für ihre Kontrolle. (a) Ligandenaustauschreaktion. (b) Veresterungsreaktion unter (b₁) reduziertem Druck bzw. (b₂) Normaldruck. R = *n*-Butyl bzw. *n*-Propyl, R₂ = Methacrylat- oder Acetatrest.

Eine Folge der Esterbildung kann die unerwünschte, wasserinduzierte Hydrolyse und Kondensation des Sols sein. Diese führt, wie oben erwähnt, zu Metalloxobindungen, welche ¹H-NMR-spektroskopisch nicht zugänglich sind, aber in IR-Spektren nachgewiesen werden können. Daher wurden als Ergänzung IR-spektroskopische Untersuchungen, analog zu den Metallalkoxid-Methacrylsäure-Mischungen (siehe Kap. 4.1.1.1) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.07 dargestellt. Dabei konnten die charakteristischen Banden für die C=C-Schwingung des polymerisierbaren Liganden sowie die in Kapitel 4.1.1.1 diskutierten Banden, die das Sol bezüglich der Ligandenbindungen charakterisieren, nachgewiesen werden. Die Aufspaltung der symmetrischen und antisymmetrischen COO-Bande ist in den Solen nicht mehr deutlich zu erkennen. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, dass das System verschiedene Metallzentren und darüber hinaus auch zwei verschiedene Carbonsäuren, Methacrylsäure und Essigsäure, enthält. Die symmetrische COO-Bande liegt bei *n*-Propanol-basierten Solen bei ca. 1540 cm⁻¹ und bei den *n*-Butanol-basierten Solen bei ca. 1546 cm⁻¹. Die antisymmetrische COO-Bande tritt in beiden Fällen bei 1419 cm⁻¹ auf. Die Aufspaltung $\Delta\nu$ entspricht mit Werten von 122 cm⁻¹ bzw. 126 cm⁻¹ demzufolge bidentat verbrückenden Carboxylaten. Die antisymmetrische COO-Bande besitzt eine Feinaufspaltung, die auf die Existenz verschiedener carboxylatbasierter Spezies hindeutet.

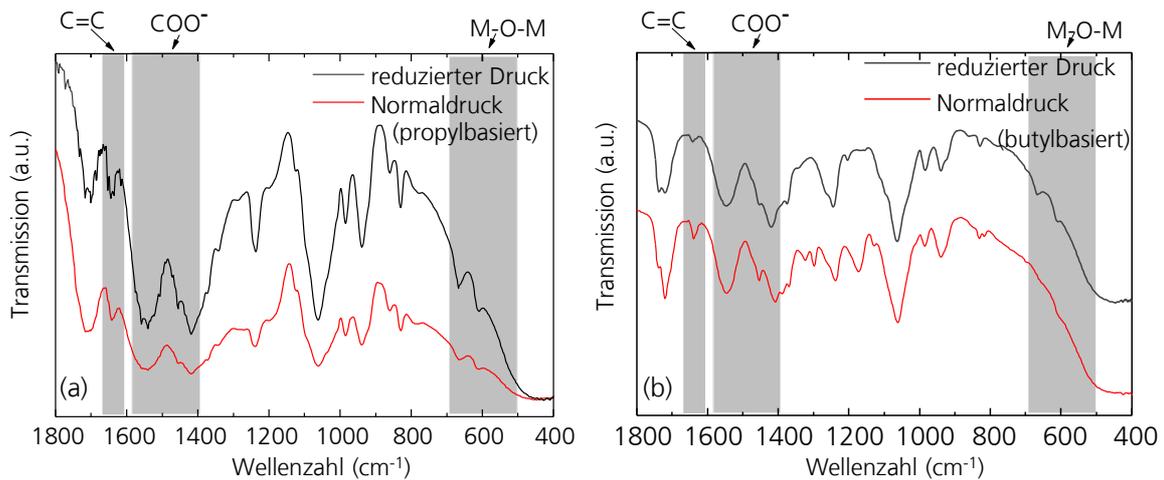


Abb. 4.07: FT-IR-Spektren der PZT-Sole. (a) *n*-Propanol-basiert und (b) *n*-Butanol-basiert, jeweils unter Normal- und unter reduziertem Druck. Die entsprechenden Bereiche der Carboxylgruppen und der M-O-M-Bindungen sind hervorgehoben (grau). Die bidentaten Bindungsverhältnisse der Carboxyleinheiten sind ebenso wie die M-O-M-Banden deutlich zu erkennen.

Des Weiteren sind in den IR-Spektren ausgeprägte Banden im Bereich von 400 – 700 cm^{-1} zu beobachten, die auf Ti-O-Ti- bzw. Zr-O-Zr-Bindungen zurückzuführen sind. Sowohl bei den PZT-Solen, die unter Normaldruck destilliert wurden, als auch bei denen, die unter reduziertem Druck destilliert wurden, sind diese Metalloxo-Banden zu sehen. Dies kann zum einen durch das Kristallwasser des Bleiacetats induziert werden. Zum anderen kann die Oxo-Komplexbildung auch durch eine weitere, für die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen typische Reaktion, die Alkoholyse (Abspaltung eines Alkohols) erfolgen. Diese Reaktion kann jedoch nicht eindeutig nachgewiesen werden, da einerseits das Produkt der Oxo-Komplex sowohl bei der Alkoholyse als auch der Kondensation identisch ist und andererseits das Kondensationsprodukt, der Alkohol, bereits in der Reaktionslösung vorliegt.

Die Pyrolyse von methacrylatfunktionalisierten PZT-Solschichten, die nicht zusätzlich mit Essigsäure modifiziert wurden, führte nicht zur Ausbildung der PZT-Perowskitphase, sondern zur Bildung einer titanreichen Perowskit- sowie einer ZrO_2 -reichen Phase (s. Kap. 2.3.3). Das bedeutet, dass es durch die unterschiedlichen Reaktivitäten der im Sol vorhandenen Komponenten zu unterschiedlichen Pyrolyse- und Kristallisationsvorgängen gekommen ist. Als Ursache wird die größere Hydrolyse-neigung des Zirkoniums im Gegensatz zu Titan gesehen [SAN88], aus der eine Phasenseparation folgt. Die zirkoniumhaltigen Spezies hydrolysieren und kondensieren unter den vorhandenen Bedingungen schneller. Dies führt zur heterogenen Verteilung der Titan(IV)- und Zirkonium(IV)-Kationen in der Solschicht. Aus diesem Grund sollte die hydrolyseempfindlichere Komponente durch die weitere Zugabe von stabilisierenden, jedoch nicht polymerisierbaren, Carbonsäure-Liganden zusätzlich stabilisiert werden. Da aus den Arbeiten von Saylikan *et al.* [SAY95] bekannt ist, dass stabile gemischte methacrylat- sowie essigsäurehaltige Zirkoniumkomplexe existieren und da

Essigsäure aufgrund des Bleiacetat-Trihydrats bereits im methacrylatfunktionalisierten PZT-Sol vorhanden ist, wurde diese Carbonsäure zur weiteren Stabilisierung des Sols verwendet.

Saylikan *et al.* [SAY95] untersuchten die verringerte Hydrolyseneigung methacrylatfunktionalisierter Zirkoniumalkoxide sowie den Einfluss zusätzlicher Carbonsäuren, wie z. B. Essigsäure. Durch die Zugabe von Essigsäure konnten sie zeigen, dass die Hydrolyseneigung von Komplexen mit einem Methacrylat- und einem Acetatliganden analog zu dimethacrylatfunktionalisierten Komplexen verringert wird. Als mögliche Gründe geben sie sterische und induktive Effekte an, ohne dies weiter zu vertiefen. Wahrscheinlich basiert die stabilisierende Wirkung dabei vor allem auf der zusätzlichen Bereitstellung weiterer Carbonsäuren und der Möglichkeit zwei verschiedene Carbonsäuren in einem Komplex zu kombinieren, da sowohl die Molekülstruktur als auch -größe von Methacrylsäure und Essigsäure vergleichbar sind. Sie wiesen im IR-Spektrum der gemischten Komplexe weitere Banden der symmetrischen und asymmetrischen COO-Schwingung und damit die Bindungen von sowohl Methacryl- als auch Essigsäure nach.

Durch diese Stabilisierung mit Essigsäure konnte bei dem methacrylatfunktionalisierten PZT-Sol die zuvor beobachtete Phasenseparation von titanreicher Perowskit- sowie ZrO₂-reicher Phase vermieden werden. Die IR-Spektren wiesen jedoch keine neuen Banden für die zusätzlichen COO-Schwingungen auf. Dies liegt jedoch wahrscheinlich vor allem an der geringen Menge an zugegebener Essigsäure. Das molare Verhältnis von Methacryl- zu nachträglich zugegebener Essigsäure, welches die Phasenseparation bei den pyrolysierten PZT-Schichten verhinderte, betrug ca. 1:0,3. Die Menge an zugefügter Essigsäure entsprach daher lediglich 0,27 ml Essigsäure pro 10 g methacrylatfunktionalisiertem PZT-Sol. Aus diesem Grund kann erwartet werden, dass die neu gebildeten Banden der Essigsäure durch die breiten Banden der Methacrylsäure überlagert werden. Um dennoch zu untersuchen, ob der zusätzliche Ligand an die Titan- bzw. Zirkoniumkomplexe bindet, wurde geprüft, ob sich durch die Essigsäurezugabe mehr Alkohol aus dem Sol entfernen lässt. Ein entsprechendes Destillat konnte allerdings nicht beobachtet werden. Auch dies wird mit der geringen Menge an zugegebener Essigsäure und als Folge dessen der geringen Menge an freigesetztem Alkohol erklärt. Eine weitere Abnahme des Integrals der entsprechenden Alkoholprotonen im Sol war ¹H-NMR-spektroskopisch nach der Destillation ebenfalls nicht nachweisbar, da die Auflösungsgrenze von 2 % erreicht war. Daher konnte die Koordination von Essigsäure an das Zirkoniumzentralatom im Rahmen dieser Arbeit nicht vollständig geklärt werden, obwohl der positive Einfluss auf die Stabilität der Metallkomplexe im methacrylatfunktionalisierten PZT-Sol deutlich zu beobachten war.

4.1.1.3 Partikelgrößen im methacrylatfunktionalisierten Sol

Eine konstante Partikelgröße in einem Sol ist wichtig für die reproduzierbare Synthese von Dünnschichten und für beständige Prozessbedingungen [ZHA99(c)]. Die im Sol vorliegenden freien Alkohole und Säuren können, wie schon beschrieben, bei der Lagerung unter Esterbildung Wasser freisetzen. Dieses führt zur weiteren Hydrolyse des Sols und initiiert Kondensationsreaktionen, die in der Folge zu einer ansteigenden Partikelgröße führen können. Abbildung 4.08 zeigt schematisch die Verknüpfung mehrerer Cluster im Sol während der Alterung aufgrund von Kondensationsreaktionen.

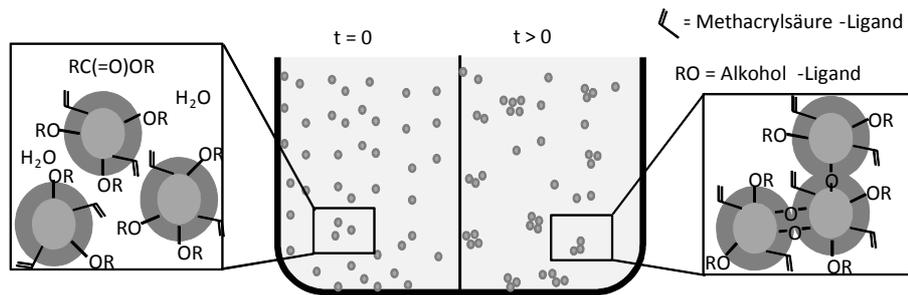


Abb. 4.08: Möglicher Alterungsmechanismus im Sol durch Veresterung und Oxobrückenbildung.

Eine Partikelgrößenbestimmung ist mit Hilfe der Photonenkorrelationspektroskopie (PCS) möglich. Dabei wird aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung der Partikeldurchmesser D bestimmt, welcher anschließend intensitäts- (D_i), anzahl- (D_n) oder volumengewichtet (D_v) angegeben werden kann.

Mit dieser Untersuchung sollte geprüft werden, ob das hergestellte PZT-Sol stabil ist und sich reproduzierbar herstellen lässt. PCS-Messungen wurden exemplarisch an zwei methacrylatfunktionalisierten Solen über einen Zeitraum von 50 Tagen durchgeführt. Hierzu wurden jeweils fünf Messungen des Sols aufgenommen und aus den daraus erhaltenen Partikeldurchmessern der Mittelwert bestimmt sowie die Standardabweichung vom Mittelwert berechnet. Beide Sole sind identische, *n*-Butanol-basierte PZT-Sole, die unter vermindertem Druck destilliert wurden und die sich gut für die Schichtherstellung eignen. Sie wurden mit PGMEA, 1,3-Propandiol und Essigsäure verdünnt und so auf einen Feststoffgehalt von ca. 25 % eingestellt. Die Messreihe beginnt nach Zugabe der Essigsäure. Falls die dadurch induzierte Ligandenaustauschreaktion mit dem restlichen Alkohol nur langsam erfolgt, bleibt die Säure zunächst frei in Lösung und kann damit zur Hydrolyse und Kondensation durch Esterbildung führen. Abbildung 4.09 zeigt den zeitabhängigen D_{50} -Wert in Anzahl- und Volumengewichtung von PZT-a bzw. PZT-b. Als Definition des D_{50} -Werts gilt, dass 50 % aller Partikel kleiner sind als die dem D_{50} -Wert entsprechende Partikelgröße.

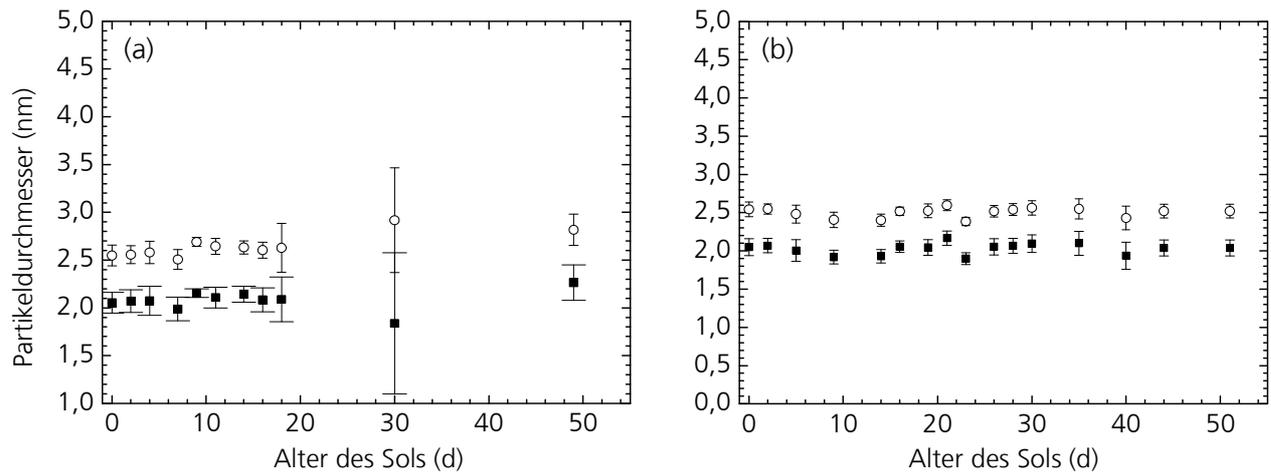


Abb. 4.09: Zeitabhängige D_{50} -Partikeldurchmesser der PZT-Sole in Abhängigkeit des Alters der Sole nach Essigsäurezugabe. (a) PZT-a und (b) PZT-b mit Anzahlgewichtung $D_{n,50}$ (■) und Volumengewichtung $D_{v,50}$ (○) ermittelt mit Hilfe von PCS-Messungen. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichungen vom Mittelwert dar, welcher aus der fünffachen Wiederholung der Messung und den daraus erhaltenen Messwerten berechnet wurde.

Zur vollständigen Charakterisierung der Partikelgröße ist darüber hinaus auch die kumulative Partikelgrößenverteilung in Abbildung 4.10 dargestellt. Aus ihr wird die Qualität des $D_{n,50}$ - bzw. $D_{v,50}$ -Wertes und dessen Eignung als Vergleichsgröße für die beiden Sole ersichtlich. Eine ideal monomodale Verteilung zeigt in einer kumulativen Darstellung eine extrem starke Steigung sowie kleine Fehlerbereiche, wohingegen eine schwache Steigung bzw. eine Stufe im Anstieg anzeigt, dass sich die Partikelgröße über den dargestellten Bereich stark ändert und die Dispersion daher multimodal ist. Vor allem bei den volumengewichteten Darstellungen kann darüber hinaus eine als groß ermittelte Partikelgröße durch die Existenz einzelner großer Partikel (z. B. auch Kontamination) verursacht werden, obwohl die eigentliche Partikelgröße viel geringer ist. Dies äußert sich in der Steigung und auch in den Fehlerbereichen der Messung und verfälscht das eigentliche Ergebnis. Daraus wird ersichtlich, dass in einem solchen Fall der D_{50} -Wert alleine die Partikelgröße in der Dispersion nicht ausreichend wiedergibt. Der Vergleich der kumulierten D_v und D_n -Werte in Abbildung 4.10 zeigt, dass der $D_{n,50}$ - und der $D_{v,50}$ -Wert das Verhalten des Sols gut wiedergibt, da die Steigung sehr hoch ist und keine Stufen in der Partikelgrößenverteilung zu erkennen sind. Bei der Betrachtung der zeitlichen $D_{n,50}$ - und der $D_{v,50}$ -Werte der beiden untersuchten Sole wird deutlich, dass sich die Partikelgröße im Rahmen der untersuchten Zeitspanne und im Rahmen des Fehlerbereichs nicht ändert.

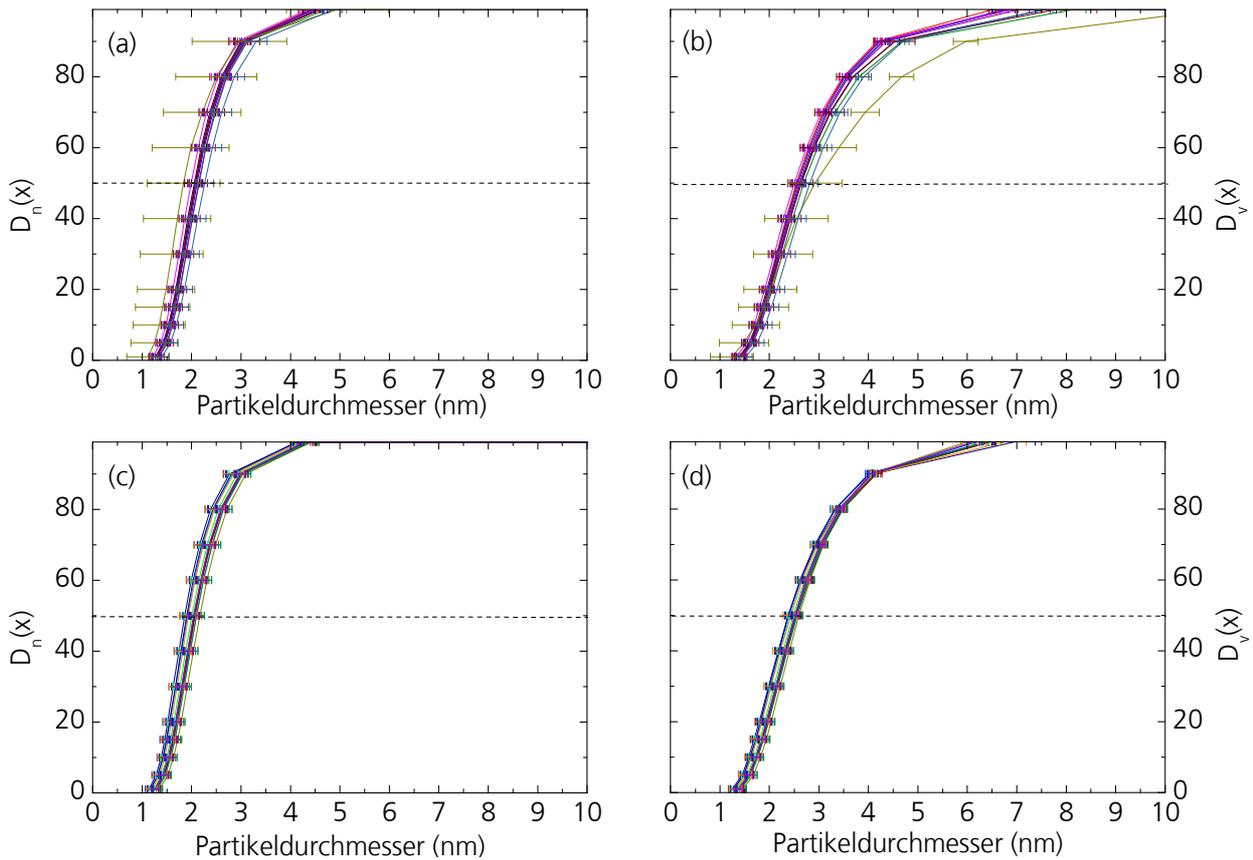


Abb. 4.10: Kumulierte Partikelverteilung der untersuchten PZT-Sole. (a) D_n und (b) D_v von PZT-a sowie (c) D_n und (d) D_v von PZT-b. Die entsprechenden D_{50} -Werte sind markiert (---). Dargestellt sind jeweils alle Messkurven der jeweiligen Zeitreihe.

Über den untersuchten Zeitraum von 50 Tagen ist die Partikelgröße stabil und beträgt 2 nm (anzahlgewichtet) bzw. 2,5 nm (volumengewichtet). Lediglich bei der PCS-Messung des PZT-Sols-a nach 30 Tagen zeigt sich ein großer Fehlerbereich. Das kann ein Hinweis auf eine beginnende Niederschlagsbildung im Material sein. Allerdings besitzt das Sol nach weiteren 20 Tagen die gleiche Partikelgröße bzw. den gleichen Fehlerbereich wie vor den 30 Tagen. Daraus lässt sich schließen, dass bei dieser Messung größere Partikel, wie z. B. Kontaminationen, das Messergebnis verfälscht haben können. Zudem ist bei dem PZT-Sol-b nach 30 Tagen keine Abweichung erkennbar. Neben der zeitlichen Stabilität der einzelnen Sole ist auch die Partikelgröße in den beiden unabhängig voneinander hergestellten PZT-Solen identisch. Dies lässt den Schluss zu, dass das Sol im gewählten Zeitrahmen stabil und darüber hinaus reproduzierbar herstellbar ist. Das zuvor erwähnte hydrolyse- und kondensationsverursachte Clusterwachstum in einem nichtstabilen Sol kann damit bei den hier hergestellten Solen ausgeschlossen werden. Zhang *et al.* [ZHA98, ZHA99(b), ZHA99(c)] haben in ihren Arbeiten ebenfalls die zeitabhängige Partikelgröße von PZT-Solen studiert (vgl. Kapitel 2.3.5). Dabei untersuchten sie die essigsäurefunktionalisierten PZT-Sole vor und nach der Zugabe von Wasser. Sie berichten jedoch von einem ausgeprägteren Clusterwachstum in ihrem PZT-Sol auch im unhydrolysierten Fall. Die Analyse erfolgte ebenfalls mit PCS, allerdings wird die Art der Gewichtung nicht angegeben. Aus diesem Grund ist ein Vergleich

mit den hier vorgestellten PZT-Solen mit deren Daten schwierig. Allerdings liegen die Partikeldurchmesser der hier hergestellten methacrylatfunktionalisierten PZT-Sole unabhängig von der Art der Gewichtung stets unterhalb von 5 – 6 nm (intensitätsgewichtet) und sind somit kleiner als die Cluster in den von Zhang *et al.* [ZHA98] beschriebenen Solen. Dies deutet darauf hin, dass das im Rahmen dieser Arbeit hergestellte PZT-Sol stabiler ist und aufgrund der unterschiedlichen Edukte kleinere Partikelgrößen aufweist. Die Unterschiede zur Synthese der methacrylatfunktionalisierten PZT-Sole liegen in der Verwendung von Essigsäure als stabilisierendem Liganden, und dem Einsatz anderer Metallalkoxide und Methanol als Lösungsmittel. Zwar können diese unterschiedlichen Edukte bereits andere Metallkomplexe bilden, allerdings wird der Hauptunterschied darin gesehen, dass die leicht flüchtigen Bestandteile, wie z. B. die freigesetzten Alkohole, nicht durch Destillation entfernt wurden. Dadurch stehen bei den von Zhang *et al.* [ZHA99(c)] durchgeführten Untersuchungen mehr Reaktionspartner für die wasserproduzierende Veresterungsreaktion zur Verfügung als bei den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten methacrylatfunktionalisierten PZT-Solen. Dadurch sind die Gefahr der Hydrolyse und Kondensation und die Bildung größerer Cluster erhöht.

Mit Hilfe der aus den PCS-Messungen ermittelten Partikelgrößen und den strukturellen Ergebnissen aus den spektroskopischen Untersuchungen der PZT-Sole (Kap. 4.1.1.1) soll im Folgenden eine Abschätzung zur molekularen Struktur der PZT-Cluster gegeben werden. Aus den spektroskopischen Untersuchungen konnte der oligomere Charakter der Komplexe sowie die bidentate Koordination des Methacrylsäureliganden abgeleitet werden, die in den PZT-Solen vorwiegend verbrückend vorliegen. Zum Zweck dieser Abschätzung wurden in Kapitel 2.3.5 drei Strukturen von Carbonsäure-modifizierten Metallalkoxiden vorgestellt, die hier nochmals sehr kurz zusammengefasst werden:

Struktur I: Die kleinste mögliche Struktur wird durch monosubstituierte Metallalkoxidkomplexe der Form $[M(OR)_3(OMA)]_2$, die als Dimere vorliegen [SCH05], beschrieben.

Struktur II: Mehrfachsubstituierte Metallalkoxidkomplexe, bei denen M-O-M-Banden existieren, besitzen die allgemeine Struktur $M_aO_b(OR)_c(MA)_d$ [SCH92]. Diese Komplexe können durch miteinander verbundene $(MO_6)_x$ -Oktaeder beschrieben werden. Die Methacrylsäureliganden sitzen dabei auf der Oberfläche der Oktaeder [SCH07].

Struktur III: Mehrfachsubstituierte, heterometallische Metallalkoxidkomplexe bilden stäbchenförmige Cluster, die ebenfalls aus MO_6 -Oktaedern bestehen [SCH01(a)]. Die Strukturgröße beträgt je nach Zr:Ti-Verhältnis ca. 0,65 nm in der Breite und 1,2 – 1,6 nm in der Länge [MOR01].

Struktur I kann ausgeschlossen werden, da zum einen in den IR-Spektren M-O-M-Bindungen nachgewiesen werden konnten. Zum anderen beträgt das eingestellte Metall:Methacrylsäure-Verhältnis in den PZT-Solen 1:1,8. Beide Fakten sprechen gegen Struktur I, die nur durch äquimolare Reaktion erhalten werden.

Da die Metallalkoxide bereits vor der Zugabe von Methacrylsäure gemischt wurden und nach Reinöhl [REI98] dabei heterometallische Oligomere gebildet werden können, ist des Weiteren Struktur III wahrscheinlicher für die im methacrylatstabilisierten PZT-Sol vorhandenen Cluster als Struktur II.

Der mittels PCS ermittelte hydrodynamische Partikeldurchmesser des PZT-Sols von 2 nm (anzahl-gewichtet) bzw. 2,5 nm (volumengewichtet) ist in jedem Fall größer als die 1,2 – 1,6 nm der gemischten, methacrylatsubstituierten Zr-Ti-Cluster (Struktur III, im Folgenden „Cluster“ genannt). Obwohl bei der Partikelgrößenbestimmung auf Basis von PCS-Daten sphärische Partikel postuliert werden, konnten Zhang *et al.* [ZHA99(b)] durch den Vergleich mit Kleinwinkelbeugungs-experimenten zeigen, dass im Falle stäbchen- oder kettenförmiger Partikel die PCS-Partikelgröße die Länge der Partikel beschreibt und somit PCS-Daten geeignet sind stäbchenförmige Partikel zu beschreiben. Nachfolgend sollen die Unterschiede zwischen den PZT-Solen und den Clustern erläutert und die möglichen Auswirkungen auf die resultierende Clusterstruktur der PZT-Sole abgeschätzt werden.

Bei der Synthese der Cluster wurde das Zr:Ti-Verhältnis variiert und mit einem größeren Methacrylsäureüberschuss gearbeitet. Das molare Metall:Methacrylsäure-Verhältnis betrug bei Schubert *et al.* [SCH01(a)] 1:4,2. Im Rahmen dieser Arbeit betrug das Verhältnis lediglich 1:1,8. Aus diesem Grund wird die Methacrylsäureliganden-Konzentration auf der Oberfläche geringer sein als bei Struktur III. Nach U. Schubert [SCH07] führt das jedoch lediglich zu einer etwas offeneren Struktur und weniger ausgeprägten M-O-M-Einheiten. Die Cluster ähneln sich dennoch strukturell sehr stark.

Im Gegensatz zu den Clustern, die nur aus der Mischung der metallorganischen Edukte und Methacrylsäure hergestellt wurden, beinhaltet das methacrylatfunktionalisierte PZT-Sol auch noch Bleiacetat-Trihydrat und die Lösungsmittel 1,3-Propandiol und PGMEA. Da Letzteres erst nach der Solsynthese und nur für die Schichtherstellung zugegeben wird, wird kein Einfluss auf die Solstruktur erwartet. Als zweizähniger Ligand kann jedoch 1,3-Propandiol auch zum Ligandenaustausch mit den restlichen Alkoxidresten der bereits mit Methacrylsäure substituierten Metallkomplexe beitragen. Dies kann allerdings mittels IR- und ^1H -NMR-Spektroskopie nur unzureichend nachgewiesen werden, da sich im IR-Spektrum keine neuen Banden ergeben. Auch

im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum kommt es durch die Koordination an ein Metallzentrum maximal zu einer Verbreiterung der Signale. Eine Verdrängung der Methacrylsäureliganden erfolgt wegen der geringeren Elektronegativität der Hydroxylgruppen nicht. Aufgrund der Propylenkette zwischen den beiden koordinierenden OH-Gruppen könnte 1,3-Propandiol durch Quervernetzung mehrere der oben erwähnten Zr,Ti-haltigen Cluster und auch die Bleikomplexe miteinander vernetzen [SCH05]. Allerdings ist ein spektroskopischer Nachweis dieser Quervernetzung ebenfalls nicht möglich. In der Literatur wurden keine Hinweise auf diesbezügliche Untersuchungen gefunden. Die etwas größeren Partikelgrößen aus den PCS-Messungen deuten allerdings darauf hin, dass mehrere der heterometallischen Cluster der Struktur III miteinander verknüpft sein können.

Ein Hinweis auf die Substitution von Alkohol- gegen 1,3-Propandiolliganden kann möglicherweise die geringe Intensität der Alkoxidreste im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des PZT-Sols geben. Denn obwohl mit einem Metall:Methacrylsäure-Verhältnis von 1:1,8 gearbeitet wurde und ein Carbonsäuremolekül nur einen Alkoholiganden ersetzen kann [SCH92], wurden in der Destillation nicht nur 1,8 der 4 Alkoholiganden aus dem Komplex entfernt. Zusammen mit dem Alkohol, der als Lösungsmittel des Zirkonium(IV)alkoxid-Edukts dient, würde dies zu einer Abnahme des Protonenintegrals des Alkohols um ca. 53 % führen. Der Vergleich der Integrale aus den $^1\text{H-NMR}$ -Signalen zeigt jedoch, dass bis zu 98 % entfernt wurden. Diese Steigerung kann zum einen durch Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen hervorgerufen werden. Diese Reaktionen führen zur Ausbildung von Oxo-Brücken, welche IR-spektroskopisch tatsächlich nachgewiesen wurden.

Zum anderen kann es aber auch durch den Ligandenaustausch mit 1,3-Propandiol induziert werden [CAL93]. Die dabei entstehenden Partikel können dann aus mehreren der Cluster-artigen Einheiten bestehen und sind somit etwas größer. Daher wird die in Abbildung 4.11 dargestellte Reaktionsabfolge aus der Synthesefolge und den entsprechenden Struktureinheiten vorgeschlagen. Dabei bilden sich zunächst homo- oder heterometallische, alkoxybasierte Oligomere. Diese reagieren durch den Ligandenaustausch mit Methacrylsäure zu den stäbchenförmigen Clustern nach Moraru *et al.* [MOR01] und U. Schubert [SCH01(a)]. Durch 1,3-Propandiol kann es zur Verknüpfung mehrerer Cluster kommen.

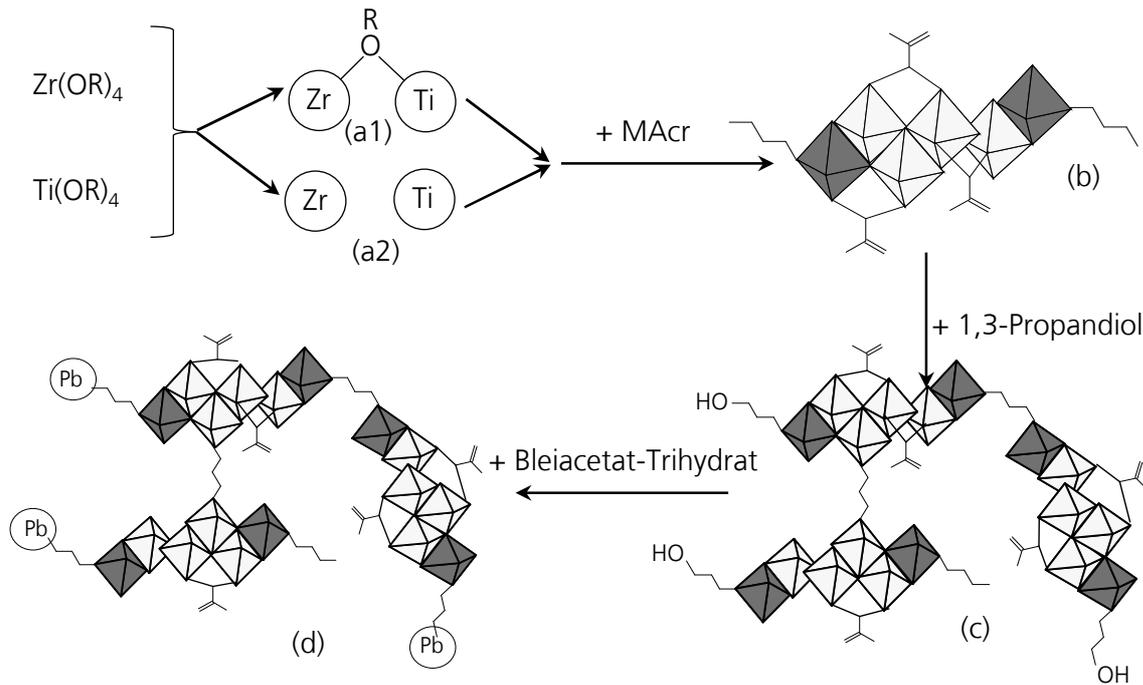


Abb. 4.11: Vorschlag zur Strukturentwicklung im PZT-Sol. Ausbildung heterometallischer (a1) oder monometallischer Oligomere (a2) (O = Alkoxybasiertes Oligomer). (b) Entstehung von heterometallischen, stäbchenförmigen Clustern in Anlehnung an [MOR01,SCH01(a)] (schematisch sind einige terminale Alkoxygruppen und einige Methacrylsäuregruppen an den Ecken der MO_6 -Cluster dargestellt). (c) Weitere Verknüpfung durch 1,3-Propandiol. (d) Die Bleiacetat-Komponente kann abschließend mit in die Cluster eingebaut werden.

Die Einbindung der Bleikomponenten in die Solstruktur ist umstritten. R. Schwartz [SCH97] berichtete hierzu, dass die Bleiacetate trotz chelatisierender Liganden isoliert im Sol vorliegen und begründet dies mit der Bildung von Bleipyridin-Kristallen bei der Zugabe von Pyridin zum Sol. Dies wird ebenfalls von Sripang *et al.* [SRI00] vorgeschlagen. Coffmann und Dey [COF94] untersuchten ein methoxyethanolbasiertes PZT-Sol und beschrieben die Struktur der im Sol existierenden Strukturen als bi- bzw. trimetallische Alkoxide, in denen Blei in jedem Fall im Cluster inkorporiert wurde. Allerdings stellten sie dazu zunächst die Titan-, Zirkonium- und Bleimethoxyethoxide isoliert voneinander her, so dass die drei Komplexe jeweils die gleichen Alkoxidreste besitzen und bei der Mischung miteinander reagieren. Ein Übertrag auf die Reaktion chelatisierter Titan- und Zirkoniumalkoxide mit unmodifiziertem Bleiacetat sollte dabei nicht so einfach möglich sein. Ma und Payne [MA94] berichten ebenfalls von bleihaltigen bimetallicen Komplexen in PZT-Solen. Allerdings erfolgt die Solsynthese hierbei lediglich durch Mischen der Zirkonium- und Titanalkoxide mit Bleiacetat und ohne Lösungsmittel und stabilisierende Liganden. Für das hier untersuchte methacrylatfunktionalisierte PZT-Sol werden die Titan- und Zirkoniumalkoxide jedoch zunächst gemeinsam funktionalisiert. So können bimetalliche Komplexe entstehen. Die Zugabe von Bleiacetat erfolgt erst im Anschluss daran und kann daher allenfalls an die bereits entstandenen Komplexstrukturen addieren.

Eine weitere Bewertung, ob die entstandenen PZT-Clustern den Clustern ähnlich sein können, kann durch die Abschätzung der Oberflächenbelegung der PZT-Cluster mit Methacrylateinheiten erfolgen. Aus dem Volumen der PZT-Sole und der Partikelgröße lassen sich die Anzahl der PZT-Cluster pro Volumeneinheit bestimmen. Allerdings muss dafür der Volumenanteil des Lösungsmittels abgezogen werden. PGMEA kann als reines Lösungsmittel angesehen werden. Da 1,3-Propandiol in zwei Schritten, nämlich vor und nach der Destillation, zugegeben wurde und es, wie oben erwähnt, als zweizähniger Ligand auch zur Oligomerbildung beitragen könnte, ist es wahrscheinlich, dass es sich nicht nur als reines Lösungsmittel verhält, sondern ebenfalls koordinative Bindungen eingeht. Aus diesem Grund wurden drei verschiedene Abschätzungen zum Volumenanteil des Lösungsmittels getroffen:

- nur PGMEA: 19,1 Gew.-% (I),
- PGMEA und die Hälfte des 1,3-Propandiolanteils: 37,8 Gew.-% (II) sowie
- PGMEA und die gesamte Menge 1,3-Propandiol: 56,6 Gew.-% (III).

Lösungsmittelanteil (I) und (III) stellen somit die Grenzen der möglichen Lösungsmittelvolumina dar. Als Partikelgröße wurde der D_{50} -Wert der anzahl- und der volumengewichteten Auswertung verwendet. Daraus ergibt sich unter der vereinfachenden Annahme kugelförmiger Partikel ein Volumen von $4,19 \cdot 10^{-27}$ bzw. $8,18 \cdot 10^{-27} \text{ m}^3$ pro Cluster. Dies entspricht, wie oben diskutiert, nicht ganz der Realität, da die Cluster wahrscheinlich stäbchenförmig sind. Da allerdings der Radius der Stäbchen nicht bekannt ist, sollen in einer Näherung kugelförmige PZT-Cluster angenommen werden. Eine Abschätzung basierend auf der unter der Struktur III angegebenen Dimension und unter der Annahme, dass durch die Verknüpfung dieser Einheiten nicht nur die Länge, sondern auch die Breite der PZT-Cluster steigt, ergibt sich für die ermittelte Partikellänge von 2,0 bzw. 2,5 nm und einen doppelten Partikeldurchmesser von 1,3 nm ein Partikelvolumen von $2,65 \cdot 10^{-27}$ bzw. $3,32 \cdot 10^{-27} \text{ m}^3$. Das Volumen der stäbchenförmigen PZT-Cluster liegt in der gleichen Größenordnung wie das der kugelförmigen. Mit dem Volumenanteil der PZT-Cluster kann die Clusteranzahl im Sol abgeschätzt werden. Die Menge an vorhandenen Methacrylatliganden wurde aus der in der Sol-synthese verwendeten Stoffmenge an Methacrylsäure unter der Annahme berechnet, dass aus keinem dieser Moleküle durch Nebenreaktionen Ester gebildet wurden, sondern dass alle Liganden gebunden vorliegen. Diese Vermutung wird für die unter reduziertem Druck destillierten Sole durch die $^1\text{H-NMR}$ - sowie IR-Spektren gestützt (siehe Kapitel 4.1.1.2). Die daraus ermittelte Anzahl an Methacrylatgruppen pro PZT-Cluster ist in Tabelle 4.05 angegeben.

Tab. 4.05: Anzahl der Methacrylatliganden pro Cluster, abgeschätzt aus den Partikelgrößen unter der Annahme einer kugelförmigen Struktur, dem Lösungsmittelanteil und der Stoffmenge an zur Verfügung stehender Methacrylsäure.

Anzahl Methacrylsäureliganden	Lösungsmittelanteil in Gew.-%		
	(I)	(II)	(III)
pro Cluster	19,1 (I)	37,8 (II)	56,6 (III)
anzahlgewichtete Partikelgröße	5	7	13
volumengewichtete Partikelgröße	10	14	25

Die Anzahl an Methacrylsäureliganden pro PZT-Cluster liegt nach dieser Abschätzung für die anzahlgewichtete Partikelgröße bei 5 – 13 bzw. bei der volumengewichteten Partikelgröße bei 10 – 25. Wie erwartet steigt die Zahl an Methacrylatgruppen pro PZT-Cluster mit größer werdendem Lösungsmittelanteil, da dabei weniger PZT-Cluster für die gleiche Menge an polymerisierbaren Gruppen zur Verfügung stehen. Die von Moraru *et al.* [MOR01] vorgestellten kettenförmigen Oligomere aus [TiO₆]- bzw. [ZrO₆]-Clustern besitzen eine vergleichbare Menge an Methacrylsäureliganden pro Cluster bzw. Oligomer. Die Verbindung Ti₄Zr₄O₆(OBU)₄(OMA)₁₆ besitzt beispielsweise 16 Methacrylateinheiten. Eine Struktur der PZT-Cluster aus mehreren solcher Einheiten, wie in Abbildung 4.11 gezeigt, kann dennoch weiter unterstützt werden, da in den Arbeiten von Moraru *et al.* [MOR01] die doppelte Methacrylsäuremenge, bezogen auf den Zr- und Ti-Gehalt, verwendet wurde. Insgesamt liegen die Abschätzung und auch die Partikelgrößen in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten.

4.1.2 UV-lithographische Strukturierung

Vor der lichtinduzierten Strukturierung wurde dem methacrylatfunktionalisierten PZT-Sol der UV-Initiator Lucirin TPO-L zugefügt. Dieser Initiator zerfällt bei Belichtung mit UV-Licht im Bereich von 365 ± 10 nm unter homolytischer Bindungsspaltung [GRE10]. Die resultierenden Radikale induzieren dabei die radikalische Polymerisation der C=C-Bindung der Methacrylatgruppe im Sol (vgl. Kap 2.4). Nach der Zugabe des Initiators werden die methacrylatfunktionalisierten Sole mittels Aufschleudern auf das Substrat aufgetragen. Durch die drastische Vergrößerung der Soloberfläche verdampft dabei das Lösungsmittel, welches während der Destillation noch nicht entfernt wurde [BOR87,MEY78,FLA84]. Anschließend erfolgte eine kurze Erwärmung der Schicht auf 60 °C. In diesem Schritt werden verbleibende flüchtige Bestandteile, die noch nicht während des Schleuderauftrags verdampft sind, entfernt. Bei *n*-Propanol-basierten Solen bzw. Solen, die unter Normaldruck destilliert wurden, bildeten sich bei diesem Schritt in der Solschicht vermehrt Blasen und daraus resultierend Poren. *n*-Butanol-basierte Sole, vor allem die, die unter reduziertem Druck destilliert wurden, bilden dagegen homogene Schichten. Die erhöhte Tendenz zur Blasenbildung

bei *n*-Propanol-basierten Solen kann auf den geringeren Siedepunkt bzw. den höheren Dampfdruck von *n*-Propanol (97 °C, 15 mmHg (20 °C)) im Vergleich zu *n*-Butanol (116 – 118 °C, 3,7 mmHg (20 °C)) zurückgeführt werden. In den unter Normaldruck destillierten Solen ist der Alkoholanteil höher, demnach verdampfen hierbei mehr leichtflüchtige Bestandteil als bei unter reduziertem Druck destillierten Solen. Da diese Blasenbildung die Qualität der Schichten stark beeinträchtigt, wurden für die Strukturierungsversuche *n*-Butanol-basierte Sole verwendet, die unter reduziertem Druck destilliert wurden und somit am wenigsten zur Blasenbildung neigten.

Die photochemisch induzierte Strukturierung im Maskenbelichter erfolgte mit Hilfe verschiedener Masken an Luft. Es wurden mit Chrom bedampfte Masken verwendet, um so die prinzipielle Strukturierbarkeit des Sols zu untersuchen. Größere Strukturen im cm-Bereich wurden verwendet, um die Schichten nach der thermischen Behandlung mittels Röntgenbeugung hinsichtlich der Phasen-Zusammensetzung charakterisieren zu können bzw. um die Schichten für die ferroelektrische Charakterisierung mit einer Gegenelektrode kontaktieren zu können (vgl. Kap. 4.1.3.3). XRD-Messungen von dünnen Schichten erfolgten unter streifendem Einfall. Dabei muss die zu untersuchende Probenfläche genügend groß sein, damit auf der Fläche von ca. 0,5 cm x 1 cm, die der Röntgenstrahl trifft, auch signifikante Mengen an anorganischer Dünnschicht und nicht nur Substrat vorhanden sind. Nach der Belichtung, die für 60 s erfolgte und einer Dosis von 120 mJ/cm² entspricht, wurden die unbelichteten Bereiche mit einem Lösungsmittelgemisch aus Methylisobutylketon (MIBK), *i*-Propanol und Ethanol im Massenverhältnis 2:1:2 gelöst und so die strukturierten Solschichten auf dem Substrat erhalten. Die Übertragung der Strukturen von der Maske gelang bei typischen UV-lithographischen Masken. Die minimale, entwickelte Strukturgröße bei den verwendeten Masken betrug ca. 10 µm (Abb. 4.12 (a) und (b)). Es konnte somit gezeigt werden, dass mit dem hier gewählten Konzept der methacrylatfunktionalisierten Metallalkoxidkomponenten aus einem Sol mittels UV-Lithographie strukturierte Schichten hergestellt werden können.

Neben der Strukturierung mittels Einphotonenprozessen (UV-Lithographie) sollte die prinzipielle Strukturierbarkeit mittels Zweiphotonenpolymerisation, welche grundsätzlich zu dreidimensionalen Strukturen führt, untersucht werden. Dabei wird ein gepulster Laserstrahl in das zu strukturierende Material fokussiert und z. B. ein zuvor festgelegtes, rasterartiges Muster nachgefahren, welches aus senkrecht zueinander liegenden Lagen besteht. Nur im Fokus des Lasers ist die Intensität für die simultane Absorption zweier Photonen groß genug, um die Polymerisation zu initiieren [HOU10, HOU05(b), HOU05(a)]. Dazu wurde das methacrylatfunktionalisierte, mit 2 Gew.-% Lucirin TPO-L versetzte PZT-Sol zwischen zwei Glasplättchen gefüllt. Mit einer CCD-Kamera kann dann der dem Brechungsindex geschuldeten Übergang zwischen Glas und Sol beobachtet werden und so der Laserfokus eingestellt werden. Anschließend wurde durch rasterartiges Abfahren des pfeilartigen Musters das PZT-Sol strukturiert (Abb. 4.12 (c)). Die Schreibgeschwindigkeit betrug dabei 100 mm/s

und die mittlere Laserleistung $800 \mu\text{W}$. In Abbildung 4.12 (d) ist der Verlauf des Laserfokus in horizontale und in vertikale Richtung gut zu erkennen. Die prinzipielle Strukturierbarkeit mittels TPA-Verfahren konnte daher gezeigt werden. Die größten Herausforderungen bei dieser Strukturierungsmethode sind die durch die im Sol enthaltenen Lösemittel verursachten Siedeverzüge, die durch die Wechselwirkung mit dem Laser entstehen sowie die hohe Absorption der im Sol enthaltenen Metallkomplexe. Diese Absorption führt dazu, dass bei der Strukturierung von oben nach zwei aufeinander folgenden Schichten keine weitere Polymerisation im methacrylatfunktionalisierten PZT-Sol stattfindet. Aus diesem Grund sollten in weiter führenden Arbeiten andere Aufbauten mit der Strukturierung des PZT-Sols realisiert werden, bei dem der Laserfokus nicht durch die bereits polymerisierten und verfestigten PZT-Solschichten hindurch fokussiert werden muss. Die Absorption des methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols wird in Kapitel 4.2.1 in Bezug auf die UV-lithographische Strukturierung näher diskutiert.

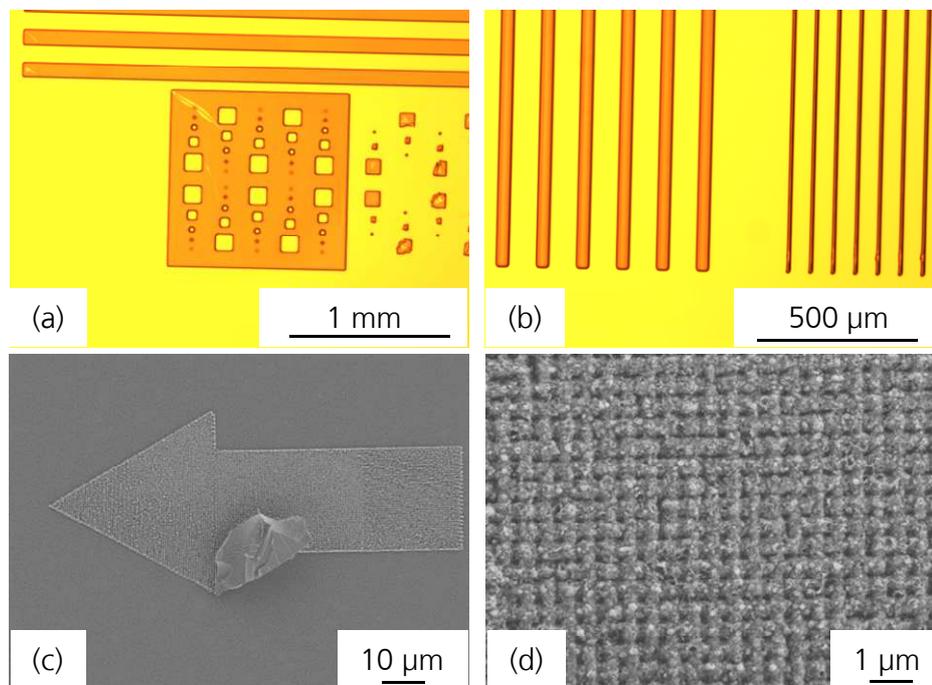


Abb. 4.12: Prinzipielle Strukturierbarkeit methacrylatfunktionalisierter PZT-Precursorschichten mittels klassischer UV-Lithographie ((a) und (b) optische Mikroskopieaufnahmen) sowie Zweiphotonenpolymerisation ((c) und (d) REM-Aufnahmen). Die UV-lithographische Strukturierung erfolgte an einem *n*-Butanol-basierten PZT-Sol mit 25 Gew.-% Feststoffgehalt und die TPA-Strukturierung an einem *n*-Butanol-basierten PZT-Sol mit 31 Gew.-% Feststoffgehalt.

Bei den Untersuchungen zur Schichtherstellung und UV-lithographischen Strukturierung der methacrylatfunktionalisierten Sole zeigen sich zwei auffallende Effekte. Zum einen führt die Erwärmung des aufgetragenen und dabei trüb gewordenen Sols im Prebake-Schritt dazu, dass die Schicht wieder transparent wird. Zum anderen wurde beobachtet, dass sich die unbelichteten Bereiche nur unzureichend entwickeln lassen, wenn die Belichtung unter N_2 -Atmosphäre erfolgte. Beide Effekte werden im Folgenden diskutiert.

4.1.2.1 Einfluss des Prebake-Schrittes auf die Solschicht

Im Prebake-Schritt wird die Precursorschicht, die sich während des Aufschleuderns getrübt hat, wieder klar. Dieser Effekt ist reversibel, denn nach Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur trübt sich die Schicht erneut und wird durch wiederholtes Erwärmen wieder transparent. Eine Lösung ist dann trüb, wenn das einfallende Licht an Partikeln in der Lösung gestreut wird. Die Streuung erfolgt dabei an der Grenzfläche zweier Stoffe mit unterschiedlichen Brechungsindizes, also in einem inhomogenen Material. Da das Sol vor dem Schichtauftrag klar ist, entstehen während der Schichtherstellung Strukturen im Sol, die eine andere Brechzahl besitzen als das sie umgebende Material und deren Strukturgrößen in der Größenordnung des sichtbaren Lichts liegen. Grundsätzlich können auch Poren eine Trübung verursachen. Allerdings liegt das hier verwendete Material in dieser Prozessierungsphase noch als Flüssigkeit vor, so dass porenförmige Strukturen als Ursache ausgeschlossen werden können. Die Trübung von aufgeschleuderten PZT-Solschichten wird in der Literatur nicht beschrieben. Allerdings erfolgt hierbei in der Regel nach der Schichtaufbringung direkt die (Vor)pyrolyse [SEI04,SPO95] und eine klare Schicht ist nicht notwendig. Im Fall der methacrylatfunktionalisierten PZT-Sole sollen die Schichten jedoch photochemisch strukturiert werden, weshalb ein für die Belichtungswellenlänge transparentes Material notwendig ist. Mögliche Ursachen für die Trübung der Solschicht können zum einen

- fortgesetzte Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen der metallorganischen Komponenten im Sol,
- Partikel- bzw. Clusterassoziationen, die durch Verdampfen des Lösungsmittels induziert und dadurch ausgelöst werden,
- Reaktionen des Sols durch Diffusion von gasförmigem Wasser in die Schicht oder
- eine durch eine verringerte Löslichkeit generierte Phasenseparation der im Sol enthaltenen Cluster im Lösungsmittelgemisch sein.

Diese möglichen Erklärungen sollen im Folgenden diskutiert werden.

Während des Aufschleuderns vergrößert sich die Oberfläche der Solschicht stark, so dass Wasser und Lösungsmittel verdampft. Dadurch können Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen induziert werden, da das Reaktionsgleichgewicht durch Entweichen des Wassers verschoben wird [LÖB05]. Diese Reaktionen können eine Trübung des Sols erklären, wenn die dabei entstehenden Strukturen groß genug sind, um sichtbares Licht zu streuen, d. h. in der Größe einiger 100 nm liegen. Bei hochbrechenden Materialien können die streuenden Strukturen darüber hinaus bereits ab Strukturgrößen von ca. 50 nm auftreten. Allerdings können sie nicht die Reversibilität erklären, da

Hydrolyse- und Kondensationsreaktion irreversibel ablaufen [SCH92,SCH05]. Eine durch den Prebake induzierte Rückreaktion der Kondensation kann ausgeschlossen werden und somit auch die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen als Ursache für die reversible Trübung.

Partikelassoziation aufgrund erhöhter Sol-Konzentration kann ebenfalls ausgeschlossen werden. Wenn das Verdampfen des Lösungsmittels die Solkonzentration derart steigert, dass die PZT-Cluster aggregieren, so würde eine anschließende Temperaturbehandlung diesen Effekt nur verstärken, da weiteres Lösungsmittel verdampfen kann und so die Partikelassoziation nur weiter vorangetrieben wird.

Auch die Diffusion von Wasser in die Schicht kann ausgeschlossen werden. Mischungen aus dem methacrylatfunktionalisierten PZT-Sol und Wasser reagieren sofort unter Bildung schwerlöslicher Metalloxverbindungen, denn Wasser induziert die oben erwähnten unkontrollierten Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen. Diese sind irreversibel und eine Temperaturerhöhung der Probe würde nicht eine Rückreaktion und somit ein Klarwerden der Schicht verursachen.

Wahrscheinlicher ist die vierte Möglichkeit, nämlich die Phasenseparation der im Sol gelösten Cluster im Lösungsmittelgemisch. Durch das Verdunsten einer Komponente in einer Mischung können sich die Lösungseigenschaften verändern. Darauf kann eine Mischung, also in diesem Fall das methacrylatfunktionalisierte PZT-Sol, welches aus metallorganischen Komplexen, und organischen Lösungsmitteln besteht, mit Phasenseparation reagieren. Durch die Entmischung zweier Phasen und damit der Bildung von Emulsionen oder Dispersionen kann eine Trübung der Mischungen entstehen, wenn dabei genügend große, streuende Teilchen gebildet werden [ATK01]. Eine Temperaturerhöhung kann die Mischbarkeit dann wieder herstellen, wenn eine obere kritische Entmischungstemperatur $T_{o,k}$ überschritten wird. Wird eine Mischung bei erhöhten Temperaturen wieder mischbar, so beschreibt die Schwelltemperatur $T_{o,k}$ die Energie, die notwendig ist, um die intermolekularen Kräfte einer Phase durch Molekülbewegung so zu schwächen, dass sich die beiden Phasen wieder mischen [ATK01]. Für das methacrylatfunktionalisierte PZT-Sol bedeutet dies, dass zunächst eine Mischbarkeit der im Sol gelösten Komponenten gegeben ist, denn das Sol ist während der Lagerung und auch nach dem Auftropfen auf das Substrat klar. Durch Vergrößerung der Oberfläche und durch den Kontakt mit der umgebenden Luft verdampft Lösungsmittel und die Mischbarkeit sinkt aufgrund von Polaritätsänderungen soweit, dass es zur Phasentrennung kommt. Die Schicht wird trüb. Wird sie erwärmt und dabei $T_{o,k}$ überschritten, kommt es erneut zur Mischbarkeit und somit zum erneuten Klarwerden. Durch Abkühlen wird $T_{o,k}$ unterschritten und die Schicht wird wieder trüb. Mit diesem Konzept der Mischung-Entmischung kann sowohl die Trübung als auch die Reversibilität erklärt werden.

Experimentell ist der Effekt der Phasenseparation schwer zugänglich. Partikelgrößenbestimmungen mittels dynamischer Lichtstreuung, wie in Emulsionen [PUR12], können an den Schichten nicht durchgeführt werden. Auch lichtmikroskopische Untersuchungen sind an den Schichten nur unzureichend durchführbar. Zur Abschätzung von $T_{o,k}$ und um die Theorie der Mischung-Entmischung zu untermauern, wurde bestimmt, bei welchen Temperaturen die getrüben Solschichten wieder klar werden. Dabei wurde sowohl die Schleuderdauer als auch die angelegte Temperatur variiert.

Bei längeren Schleuderdauern kann mehr Lösungsmittel aus der Schicht entweichen. Somit steigt der Feststoffgehalt der Schicht mit der Schleuderdauer. Untersucht wurde, ob nach einer Minute auf einer Heizplatte bei einer definierten Temperatur die zuvor trübe Schicht wieder klar geworden ist (Abb. 4.13).

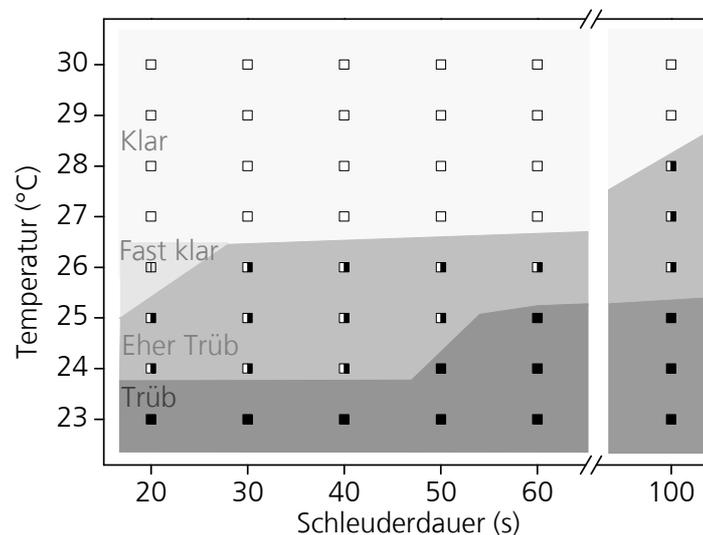


Abb. 4.13: Mischung-Entmischungs-Diagramm von aufgeschleuderten Solschichten zur Bestimmung der oberen, kritischen Entmischungstemperatur $T_{o,k}$. Variiert wurden die Schleuderdauer und die Temperatur der Heizplatte, auf die die Schicht aufgelegt wurde. Untersucht wurde, ob die Schichten nach einer Minute auf der Heizplatte klar (\square), fast klar (\square), eher trüb (\blacksquare) oder trüb (\blacksquare) sind.

Dazu wurden neben der Qualifizierung „klar“ oder „trüb“ zwei weitere Abstufungen, nämlich „eher trüb“ bzw. „fast klar“ eingeführt. Um einen Alterungseffekt auszuschließen, wurden die Schichten nach dem Aufschleudern zunächst zwei Minuten bei Raumtemperatur gelagert und erst anschließend auf die Heizplatte gelegt. Jede Messung wurde mit einer neuen Schicht durchgeführt.

Aus Abbildung 4.13 ist erkennbar, dass bei 23 °C alle Schichten unabhängig von der Schleuderdauer und somit vom Lösungsmittelgehalt trüb, demnach phasensepariert in ihren Komponenten, den metallorganischen Komplexen und den organischen Lösungsmitteln, vorliegen. Bei Erhöhung der Temperatur werden die Schichten zunehmend klarer. Die für 20 s lang geschleuderte Schicht ist bei 26 °C schon fast klar, wohingegen die Schichten, die zwischen 30 und 60 s lang geschleudert wurden erst bei 27 °C klar werden. Während bei allen Schichten ab 24 °C die Trübung nachlässt,

benötigen die 50 bzw. 60 s lang geschleuderten Schichten dazu eine Temperaturbehandlung von 25 bzw. 26 °C. Eine Verlängerung der Schleuderdauer auf 100 s führt dazu, dass für transparente Schichten eine Temperaturbehandlung von 29 °C notwendig ist. Die obere Entmischungstemperatur der Schichten des methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols liegt demnach knapp über Raumtemperatur und steigt mit zunehmender Schleuderdauer geringfügig an. Die Entmischungstemperatur $T_{o,k}$ nimmt demnach leicht zu und es sind leicht erhöhte Temperaturen notwendig, um einer Entmischung entgegen zu wirken.

Des Weiteren wurde bestimmt, wie lange eine Schicht nach einer Temperaturbehandlung klar bleibt. Denn für den Strukturierungsschritt, der sich der Schichtherstellung anschließt, ist eine klare, für das Licht transparente Schicht notwendig. Dabei können zwei Effekte auftreten: Entweder steigt die Dauer bis zur Trübung mit steigender Temperaturbehandlung an, weil die Probe länger braucht, um wieder auf $T_{o,k}$ abzukühlen. Oder die Dauer bis zur Trübung sinkt, weil durch eine erhöhte Temperaturbehandlung und somit einer Steigerung des Feststoffgehalts auch $T_{o,k}$ steigt und beim Abkühlen früher erreicht wird. Zur Überprüfung, welcher Effekt tatsächlich beobachtet werden kann, wurden Schichten, die für 30 s aufgeschleudert wurden, in einem Prebake-Schritt zwei Minuten lang auf 35, 40, 50, 60, 70 und 80 °C erhitzt und anschließend die Zeit bestimmt, bis sich die Schicht wieder trübte. Parallel wurde mit einem Thermofühler die Temperatur ermittelt, bei der die Trübung auftrat. Tabelle 4.06 gibt die Zeiten bis zur Trübung und die jeweiligen Temperaturen wieder.

Tab. 4.06: Übersicht über die Dauer, die die Schicht nach einer definierten Prebake-Temperatur benötigt, um wieder trüb zu werden. Dabei wird zwischen den Zeitpunkten unterschieden, bei denen eine erste leichte Trübung einsetzt bzw. die Schicht wieder so trüb wie vor der Temperaturbehandlung ist. Zusätzlich ist die jeweilige Temperatur des Übergangs angegeben (n.b.: nicht bestimmt, da unter RT).

Prebake-Temperatur (°C)	Erste Trübung		Trüb	
	t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)
35	0,5	22,0	1	21,0
40	0,6	23,0	1,25	21,5
50	0,7	23,3	1,5	21,5
60	0,9	23,5	180	n.b.
70	>220	n.b.	>>220	n.b.
80	>220	n.b.	>>220	n.b.

Die Trübung tritt gerade nach den niedrigeren Prebake-Temperaturen rasch ein und der Fehler bei der Bestimmung der Zeitdauer bis zur ersten Trübung wird auf wenige Sekunden geschätzt. Der Übergang zur Trübung ist deutlich zu erkennen. Der Fehler bei der Bestimmung der Temperatur beträgt ca. 0,2 °C. Insgesamt nimmt die Zeit bis zur Trübung zu, je höher die vorherige Temperatur

bei der Behandlung war. Bei Prebake-Temperaturen von weniger als 60 °C ist diese Zunahme schwach ausgeprägt. Die klaren Schichten beginnen sich nach bis zu einer Minute wieder zu trüben. Diese komplette Trübung tritt nach ein bis drei Minuten bei ca. 21,5 °C auf und steigt mit zunehmender Prebake-Temperatur geringfügig an. Ab einer Prebake-Temperatur von 60 °C verzögert sich die Trübung sehr deutlich nach Abkühlen auf Raumtemperatur (21 °C). Zwar setzt nach knapp einer Minute eine erste Trübung ein, dennoch dauert es ca. drei Stunden, bis die Schicht wieder so trüb erscheint, wie vor dem Prebake-Schritt. Eine Prebake-Temperatur von mindestens 70 °C führt dazu, dass die Schichten auch nach fast vier Stunden augenscheinlich noch komplett klar sind.

Der exakte Lösungsmittelgehalt dieser Schichten ist experimentell nicht direkt zugänglich. Eine Massenbilanz vor und nach dem Aufschleudern scheitert an der, während des Schleuderns verdampften Menge an Lösungsmitteln. Zwar könnte die Menge an Sol, welches vom Substrat abgeschleudert wurde, bestimmt werden, allerdings entweicht während des Schleudervorgangs das Lösungsmittel nicht nur aus der Schicht, sondern auch aus dem abgeschleuderten Material. Deshalb wurde bei der Beschreibung der reversiblen Trübung des Sols nicht der Lösungsmittel-, sondern der Feststoffgehalt der Schicht betrachtet. Dieser wurde analog zum Sol durch eine thermische Behandlung bei 600 °C bestimmt. Aus der Masse der aufgeschleuderten Schicht sowie der Masse des Rückstands nach der thermischen Behandlung kann so der Feststoffgehalt berechnet werden. Dabei ergibt sich aufgrund der Messgenauigkeit der Waage von 0,5 mg ein relativer Fehler für die Masse des aufgeschleuderten Sols bzw. des Rückstands von 7 bzw. 14 %. Der größere Fehler bei der Bestimmung der Masse des Rückstands liegt in der deutlich geringeren Masse gegenüber dem aufgeschleuderten Sol und der jeweils gleichen Unsicherheit von 0,5 mg beim Ablesen der Waage.

Da die Berechnung des Feststoffgehalts aus dem Quotienten der Masse nach bzw. vor der thermischen Behandlung erfolgt und sich für die Berechnung des Fehlers mittels linearer Fehlerfortpflanzung bei Produkten bzw. Quotienten die relativen Fehler der einzelnen Komponenten addieren [PAV07], ergibt sich für den Feststoffgehalt ein relativer Fehler von 21 %. Ein Rückschluss auf den Lösungsmittelgehalt ist dabei ebenfalls nicht möglich, da durch die thermische Behandlung nicht nur das Lösungsmittel, sondern auch die organischen Bestandteile des PZT-Sols entfernt wurden. Thermogravimetrisch-massenspektrometrische-(TG-MS)-Untersuchungen lieferten ebenfalls keine eindeutigen Hinweise auf den Verlauf des Lösungsmittelgehalts im Temperaturbereich unter 100 °C, in welchem die Prebake-Schritte erfolgen (Abb. 4.14). Zum einen ist ein direkter Übertrag der Massenabnahme aus TG-Messungen auf die Schichten nicht möglich, da bereits beim Schleuderauftrag leicht flüchtige Bestandteile entfernt werden, die im analogen Temperaturbereich der TG-Messungen noch vorhanden sind. Daraus folgt, dass die TG-Messungen in diesem Bereich die Massenabnahme der aufgeschleuderten

Schicht unterschätzen. Zum anderen wurden bis 100 °C kaum Zersetzungs- und Verdampfungsprodukte mittels MS detektiert, die einen Hinweis auf die flüchtigen Komponenten geben können. In geringem Maße konnten lediglich die Massen bei $m/z = 15$, 18, 43, 44 und 45 beobachtet werden, die auf CH_3^+ , H_2O^+ , C_3H_7^+ bzw. $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$, CO_2^+ und CHO_2^+ hinweisen. Diese Massen sind allerdings so unspezifisch, dass lediglich die Masse $m/z = 43$ und 45 Hinweise auf Alkyl- bzw. Carbonsäurederivate geben können. Da jedoch sowohl die Liganden als auch die Lösungsmittel diese funktionellen Gruppen enthalten, kann auch damit kein Rückschluss auf die Veränderung des Lösungsmittelgehalts gezogen werden. Der Massenverlust bis 100 °C beträgt nach TG-Messungen lediglich 10 %. Dies ergibt einen Feststoffgehalt des Rückstands von 27,6 Gew.-%. Dagegen besitzt die für 60 s lang geschleuderte Schicht schon einen Feststoffgehalt von über 30 Gew.-%. Für die Beschreibung des Feststoffgehalts ist die TG-Methode demnach nicht geeignet.

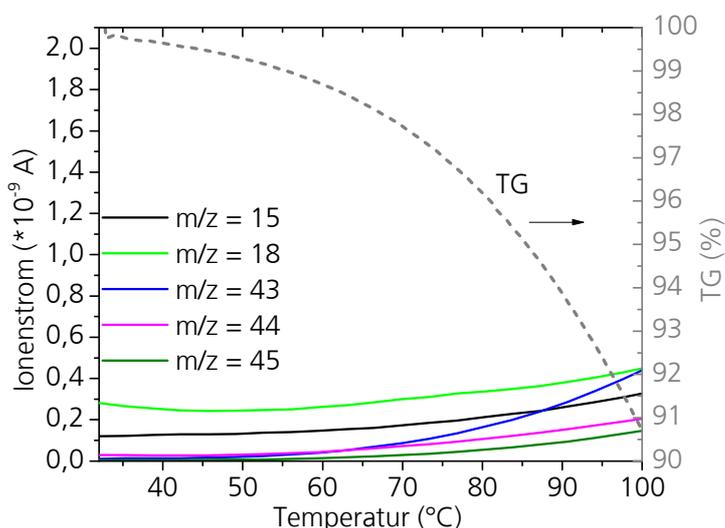


Abb. 4.14: TG-MS-Messung eines *n*-Butanol-basierten PZT-Sols mit 25 Gew.-% Feststoffgehalt. Die Aufheizrate betrug 5 K/min. Dargestellt ist der Massenverlust bis 100 °C (TG) und die massenspektroskopisch (MS) detektierten Zersetzungs- bzw. Verdampfungsprodukte.

Tabelle 4.07 gibt den Feststoffgehalt in Abhängigkeit von der Schleuderdauer wieder. Der ursprüngliche Feststoffgehalt von 25 Gew.-% steigt nach 20 s Schleuderdauer auf 26,7 Gew.-% an und beträgt nach 60 s Schleuderdauer ca. 31,2 Gew.-%.

Tab. 4.07: Zusammenhang zwischen Schleuderdauer und Feststoffgehalt des *n*-Butanol-basierten PZT-Sols. Eine Schleuderdauer von 0 s entspricht dem Lösungsmittelgehalt des PZT-Sols vor dem Aufschleudern. Der Feststoffgehalt wird mit einem relativen Fehler von 21 % angegeben.

Schleuderdauer (s)	0	20	30	50	60
Feststoffgehalt (Gew.-%)	25,0	26,7	26,7	30,8	31,2

Dass die in Tabelle 4.07 dargestellten Werte für den Feststoffgehalt nicht kontinuierlich mit der Schleuderdauer ansteigen und Schwankungen zeigen, kann auf die geringen absoluten Massen der

Dünnschichten (ca. 5 – 11 mg) und dem damit verknüpften Messfehler beim Wiegen (Messgenauigkeit $\pm 0,5$ mg) zurückgeführt werden. Der relative Fehler beträgt, wie oben bereits diskutiert, 21 %. Demnach liegen die von der Schleuderdauer abhängigen Feststoffgehalte der zurückgebliebenen Schicht alle im Rahmen des Fehlers und deuten allenfalls schwach auf einen mit zunehmender Schleuderdauer wachsenden Feststoffgehalt hin. Da das *n*-Butanol-basierte PZT-Sol bei der Synthese unter vermindertem Druck destilliert wurde, ist der Anteil an leichtflüchtigen Bestandteilen (*n*-Butanol) insgesamt gering, so dass der Feststoffgehalt während des Schleuderns im Vergleich zum unaufgeschleuderten Sol nicht drastisch steigt. Das weitere Lösungsmittel des PZT-Sols, 1,3-Propandiol, besitzt einen Siedepunkt von 213 °C und verdampft während des Schleuderns nicht ohne Temperaturbehandlung. Aus diesem Grund liegen die erhaltenen Ergebnisse im erwarteten Bereich.

Tabelle 4.08 gibt den Feststoffgehalt der Schichten nach dem Prebake-Schritt in Abhängigkeit von der Prebake-Temperatur wieder.

Tab. 4.08: Zusammenhang zwischen Prebake-Temperatur und Feststoffgehalt des *n*-Butanol-basierten PZT-Sols. Die Prebake-Temperatur „RT“ entspricht dem Feststoffgehalt einer aufgeschleuderten PZT-Solschicht vor der Prebake-Behandlung. Der Feststoffgehalt wird mit einem relativen Fehler von 21 % angegeben.

Prebake-Temperatur (°C)	RT	35	40	60	70	80
Feststoffgehalt (Gew.-%)	26,7	30,4	32,2	39,9	63,0	66,1

Dabei liegt die scheinbare Zunahme des Feststoffgehalts bei niedrigen Prebake-Temperaturen bis 40 °C analog zum Einfluss der Schleuderdauer noch im Rahmen des Fehlers. Eine Steigerung der Temperatur um weitere 20 °C führt anschließend zu einer deutlicheren Zunahme um 7,5 % auf 39,9 Gew.-%. Noch höhere Prebake-Temperaturen führen bei 80 °C zu einer Zunahme des Feststoffgehalts um über 25 % auf 66,1 Gew.-%. Das bedeutet, dass mit steigender Prebake-Temperatur der Anteil an flüchtigen Lösungsmittelbestandteilen deutlich abnimmt.

Um zu klären, ob neben der Abnahme des Lösungsmittelgehalts eine thermisch induzierte Polymerisation des methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols die Ursache für die dauerhaft klare Schicht ist, wurden nach der Prebake-Behandlung μ -Raman-Spektren aufgenommen. Eine Abnahme der C=C-Bande im Vergleich zu einer Referenzbande könnte diese These stützen. Dabei wurden PZT-Sole für 30 s lang bei 1500 rpm aufgeschleudert. Die Schichten, die mit mindestens 60 °C thermisch behandelt wurden, enthielten darüber hinaus auch 2 Gew.-% Lucirin TPO-L. Der in der Schicht enthaltene Initiator könnte durch eine thermisch induzierte Zersetzung die Polymerisation des Sols auslösen und so die Ursache für die dauerhaft klare Schicht sein. Allerdings kann in keinem Fall eine Intensitätsabnahme der C=C-Bande beobachtet werden, wie bei einer thermisch induzierten Polymerisation erwartet würde (Abb. 4.15).

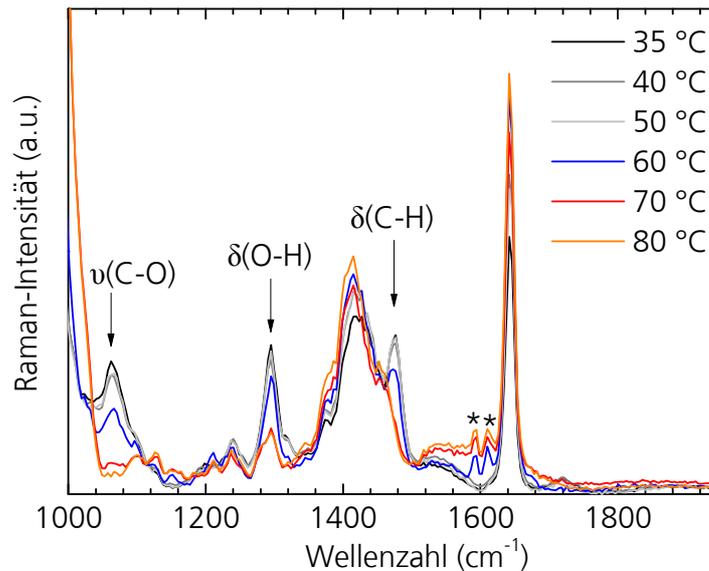


Abb. 4.15: μ -Ramanspektren von Solschichten eines *n*-Butanol-basierten PZT-Sols mit 2 Gew.-% Lucirin TPO-L in Abhängigkeit von der Prebake-Temperatur. Die Signale des UV-Initiators sind mit * gekennzeichnet. Die Pfeile geben die Banden der aliphatischen (C-H)-Deformationsschwingung (1475 cm^{-1}), der alkoholischen (C-O)-Valenzschwingung (1065 cm^{-1}) sowie der alkoholischen (O-H)-Deformationsschwingung (1295 cm^{-1}) wieder.

Vielmehr scheint die Raman-Intensität mit zunehmender Temperatur zu steigen. Dieser Effekt resultiert aus dem Entweichen der organischen, leichtflüchtigen Bestandteile und der daraus folgenden Anreicherung des methacrylatfunktionalisierten Sols in der Schicht. Daher kann eine Polymerisation als Ursache für die ausbleibende Trübung ausgeschlossen werden. Ein weiterer Grund für diesen Effekt kann sein, dass bei genügend hoher Prebake-Behandlung durch das Entweichen der leichtflüchtigen Bestandteile die Komponenten, die nicht mit dem Sol mischbar sind, aus der Solschicht entweichen und der Rückstand wieder vollständig mischbar wird. Strukturell bedeutet das für das methacrylatfunktionalisierte PZT-Sol, dass die Löslichkeit der Cluster in den höher siedenden Lösungsmitteln, wie 1,3-Propandiol und PGMEA, besser ist, als in den leichtsiedenden Bestandteilen. Dies wird vor allem durch das starke Ansteigen des Feststoffgehalts, d. h. durch das Sinken des Lösungsmittelanteils, gestützt. In den μ -Ramanspektren wird die Abnahme des Lösungsmittelanteils, d. h. der leichtflüchtigen Bestandteile, durch die Abnahme der Signalintensitäten von Banden bestätigt, die aliphatischen und alkoholischen Bindungen zugeordnet werden können (Abb. 4.15). Neben der (C-H)-Deformationsschwingung bei ca. 1475 cm^{-1} sinkt auch die Intensität der Banden bei ca. 1295 cm^{-1} bzw. 1065 cm^{-1} , welche der (O-H)-Deformations- bzw. der (C-O)-Valenzschwingung alkoholischer Verbindungen, wie z. B. *n*-Butanol, entsprechen [HES05].

Daraus lässt sich insgesamt für den Effekt der reversiblen Trübung als Folge einer, durch Veränderungen im Lösungsmittelgemisch verursachten, Phasenseparation zusammenfassen:

- Das Sol ist während der Lagerung mit einem Feststoffgehalt von 25 Gew.-% vollständig

mischbar. Dabei stellt sich aufgrund der geringen Oberfläche des Sols ein Gleichgewicht mit dem Dampf der leichtflüchtigen Bestandteilen (*n*-Butanol, Dampfdruck 3,7 mmHg (20 °C)) des Sols ein.

- Während der Schichtherstellung wird die Oberfläche des aufgetropften Sols drastisch gesteigert. Da sich dabei kein Gleichgewicht mit dem Lösungsmitteldampf einstellt, entweichen die flüchtigen Bestandteile kontinuierlich aus der Schicht. Als Folge sinkt die Mischbarkeit der einzelnen Solbestandteile und die Schicht wird trüb. Die Entmischungstemperatur steigt leicht über Raumtemperatur an.
- Durch einen zusätzlichen Prebake-Schritt werden weitere organische, flüchtige Bestandteile entfernt. Die Schicht wird währenddessen wieder klar, weil die Entmischungstemperatur überschritten wird. Sie bleibt dann klar, wenn durch eine genügend hohe Temperatur die organischen Bestandteile, die aufgrund unterschiedlicher Polaritäten für die geringere Mischbarkeit verantwortlich sind, ebenfalls aus der Schicht entfernt werden. Die Entmischungstemperatur sinkt unter Raumtemperatur.

Über eine vom Lösungsmittelanteil abhängige Phasenseparation bei der Herstellung von PZT-Dünnschichten berichten auch Wright und Francis [WRI98]. Sie untersuchten poröse Bleititanat- und PZT-Dünnschichten, die aus methoxyethanolbasierten und mit Benzoesäure modifizierten Solen hergestellt wurden [WRI98]. Durch die Variation der Schleuderbedingungen konnten sie Sol-schichten erhalten, die nach der Pyrolyse eine netzartige Mikrostruktur aufweisen und von miteinander verbundenen Poren durchsetzt sind. Die Porenbildung führten sie auf Löslichkeitsprobleme während der Verdampfung des Lösungsmittels und auf Veränderung der Oligomerstrukturen zurück. Sie verglichen dies mit der Phasenseparation bei Polymerisationsreaktionen verdünnter Monomere aufgrund einer sich verringernenden Löslichkeit der entstehenden Polymerketten im Monomerlösungsmittel. Dabei entstehen polymerreiche Bereiche, welche im getrockneten Zustand erhalten bleiben und polymerarme Bereiche, aus denen während der Trocknung die Poren entstehen. Diese Beobachtungen unterstützen die Erklärungsversuche zur reversiblen Trübung der methacrylatfunktionalisierten PZT-Sole, da durch eine erneute Temperaturbehandlung die Löslichkeit gesteigert und der Phasenseparation entgegen gewirkt werden kann.

4.1.2.2 Einfluss einer N₂-Atmosphäre während der Belichtung auf die Solschicht

Neben der Belichtung unter normaler Atmosphäre wurden auch Experimente durchgeführt, bei der die Solschicht in der Belichtungskammer vor der Belichtung mit N₂ gespült wurde. Radikalische UV-Strukturierungsprozesse erfordern die Spülung mit Schutzgas vor allem dann, wenn sich die Anwesenheit von Sauerstoff nachteilig auf die Polymerisationsreaktion auswirkt [DEC85]. Sauerstoff

zählt zu den Radikalfängern, da es mit Radikalen, vor allem den Initiatorradikalen, unter Peroxo-Radikalbildung reagiert. Diese dabei entstandenen Radikale sind sehr träge und verhindern die weitere Radikalkettenreaktion [AND01], was als Inhibierung bezeichnet wird (vgl. Kap. 2.4.3). Da Sauerstoff von der Grenzfläche Luft-Schicht in die Schicht diffundieren kann, ist durch den dort vorherrschenden Gaspartialdruck der stärkste Inhibierungseffekt zu erwarten. Dies bedeutet, dass eine Polymerisation in vertikaler Richtung nicht über die gesamte Schichtdicke erfolgt und die im Prozess entstehende unpolymertierte Inhibierungsschicht ebenso wie die unbelichteten Bereiche durch den Entwicklungsschritt entfernt wird. Daraus resultiert eine geringere als über die Schleuderkurve eingestellte Schichtdicke. Besitzen die zu strukturierenden Materialien ein hohes Potential Sauerstoff zu lösen, so lassen sie sich unter normaler Atmosphäre nur unzureichend strukturieren. Die Belichtungskammer wird daher vor bzw. während der Belichtung mit Schutzgas, oftmals N_2 , gespült, um so die Inhibierung in den oberflächennahen Bereichen zu vermeiden.

Im Fall des polymerisierbaren PZT-Sols tritt darüber hinaus ein weiterer Effekt der N_2 -Atmosphäre auf die Strukturierung der methacrylatfunktionalisierten PZT-Solschichten auf. Nach N_2 -Spülung und Belichtung können die unbelichteten Bereiche im anschließenden Entwicklungsschritt nicht mehr entfernt werden und die belichteten Bereiche zeigen eine stark erhöhte Tendenz zur Rissbildung. REM-Aufnahmen der unter Normal- bzw. N_2 -Atmosphäre belichteten und anschließend entwickelten Schichten sind in Abbildung 4.16 dargestellt. Dabei werden zwei Effekte deutlich: zum einen sind die entwickelbaren Schichten unter Normalatmosphäre viel dünner als diejenigen, die unter N_2 -Atmosphäre erzeugt wurden. Diese geringere entwickelbare Schichtdicke bei der Belichtung unter Normalatmosphäre im Vergleich zur Belichtung unter N_2 -Atmosphäre zeigt den oben erläuterten Effekt der Inhibierungsschicht. Zum anderen kann bei den unter N_2 -Atmosphäre belichteten Proben eine dünne verbleibende Schicht zwischen den Strukturen nachgewiesen werden, obwohl dieser Bereiche nicht belichtet wurden.

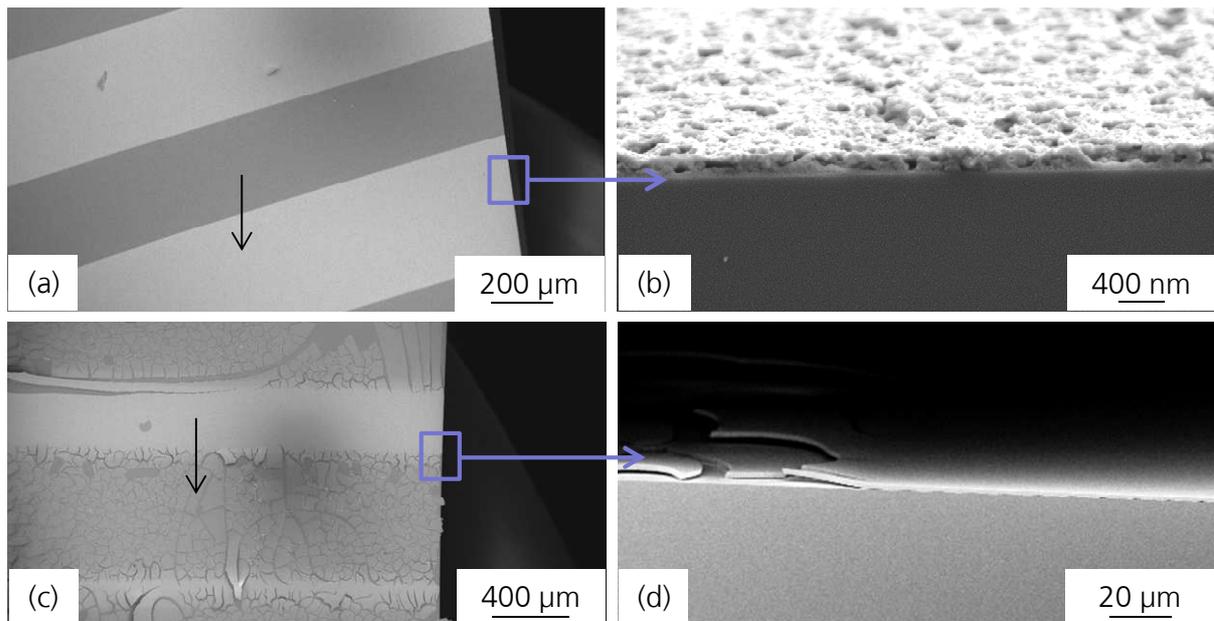


Abb. 4.16: REM-Aufnahmen der PZT-Solschichten, die nach Belichtung unter ((a) und (b)) Normalatmosphäre bzw. nach Belichtung unter ((c) und (d)) N_2 -Atmosphäre entwickelt wurden. Zu sehen sind sowohl Aufsichten ((a) und (c)) als auch Bruchkanten der Proben ((c) und (d)). Die Pfeile markieren die belichteten Bereiche der jeweiligen Struktur. Die Aufnahmen der Bruchkanten zeigen die mit dem blauen Kasten markierten Bereiche in der Vergrößerung.

Die Dicke dieser parasitären Schicht nimmt mit lateraler Entfernung von den belichteten Strukturen ab. Insgesamt sinkt die Solschichtdicke dabei von ca. $1,9 \mu\text{m}$ in den belichteten, jedoch gerissenen Bereichen der Struktur auf ca. $1,0 \mu\text{m}$ in $200 \mu\text{m}$ Entfernung bzw. auf $0,55 \mu\text{m}$ in ca. $1,4 \text{mm}$ Entfernung. Abbildung 4.17 zeigt schematisch diesen Effekt der N_2 -Spülung auf die Entwicklung der belichteten PZT-Solschichten. Daraus wird deutlich, dass unter N_2 -Atmosphäre auch Schichtbereiche, die von der Maske während der Belichtung abgedeckt wurden, unlöslich im Belichtungsschritt werden.

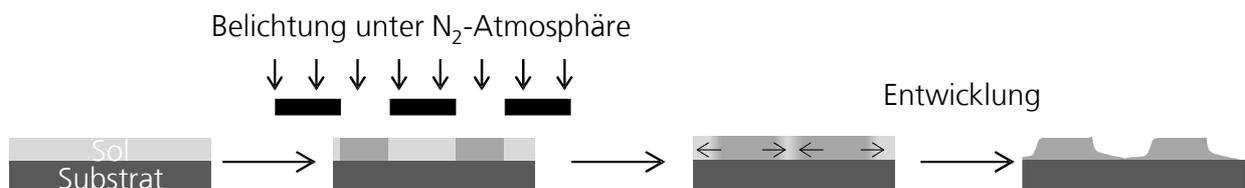


Abb. 4.17: Schematische Darstellung des Effekts der N_2 -Spülung auf die Entwicklung der belichteten Schichten. Die unbelichteten Bereiche unter der Maske können nicht mehr komplett entwickelt werden, sondern bleiben als parasitäre Schichten auf dem Substrat zurück.

Zur weiteren Untersuchung der Bildung parasitärer Schichten in den unbelichteten Bereichen der Probenoberfläche wurden μ -Raman-Messungen durchgeführt. Bei dieser Messmethode können durch die Kombination aus Raman-Spektrometer und Mikroskopeinheit strukturelle Materialinformationen mit einer Ortsauflösung verknüpft werden. Dadurch werden chemische Informationen an definierten Stellen einer Probe erhalten. Die μ -Raman-Spektren der unter N_2 -Atmosphäre belichteten Probe zeigen dabei in den Strukturzwischenräumen Banden, die dem

PZT-Sol zugeordnet werden können. Im Gegensatz dazu konnte kein PZT-Sol in den Strukturzwischenräumen nachgewiesen werden, wenn die Schichten unter normaler Atmosphäre belichtet wurden. Zur weiteren Verdeutlichung wurde an den unter den unterschiedlichen Atmosphären belichteten und anschließend entwickelten Schichten über einen Bereich von 100 μm in einem Abstand von je 2 μm eine Serie von μ -Ramanpektren aufgenommen. Dazu wurde der Übergang von belichteten und unbelichteten Bereichen gewählt (Pfeile in Abb. 4.18 (a) und (c)). Diese sogenannten vertikalen Linienscans werden ausgewertet, indem die relative Intensität signifikanter Banden über die untersuchte Weglänge aufgetragen wird. Als typische Banden für das PZT-Sol wurden zum einen die C=C-Bande der Methacrylatgruppe bei 1645 cm^{-1} und zum anderen die aliphatischen bzw. ungesättigten CH_3 - bzw. CH_2 -Banden der organischen Liganden bei $2800 - 3200\text{ cm}^{-1}$ gewählt, weil diese Banden eindeutig dem PZT-Sol zugeordnet werden können. So lässt sich darstellen, an welchen Stellen der Probe noch PZT-Sol vorhanden ist.

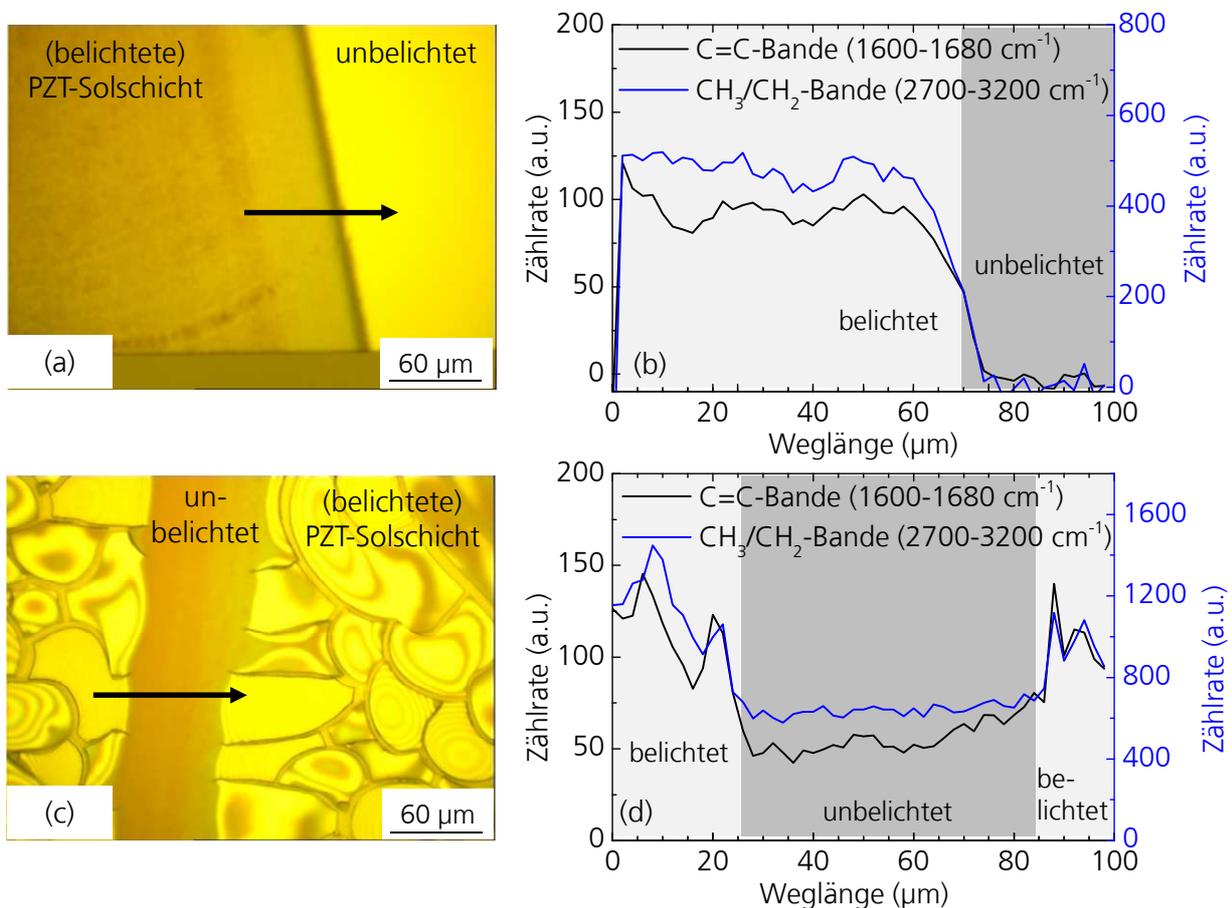


Abb. 4.18: Lichtmikroskopische Aufnahmen und μ -Ramanbasierte Linienscans von belichteten und entwickelten Solschichten nach Belichtung unter ((a) und (b)) normaler Atmosphäre bzw. unter ((c) und (d)) N_2 -Atmosphäre. Die vertikalen Linienscans erfolgten entlang der in (a) und (c) mit Pfeilen markierten Linien.

Wie aus Abbildung 4.18 deutlich wird, sinkt auf den Proben, die unter normaler Atmosphäre belichtet wurden, die Intensität der C=C- bzw. der CH_3/CH_2 -Banden auf Null, sobald die belichteten Bereiche der Probe verlassen werden. Auf den Proben, die unter N_2 -Atmosphäre belichtet wurden,

lassen sich auch in den Zwischenräumen der durch die Maske belichteten Strukturen C=C- und CH₃/CH₂-Banden nachweisen.

REM- und μ -Raman-Untersuchungen zeigten damit in Übereinstimmung, dass das PZT-Sol nach der Entwicklung auch in den unbelichteten Bereichen zurückbleibt, sofern unter N₂-Atmosphäre belichtet wurde. Die Ursache für diesen Effekt kann eine über die belichteten Bereiche hinweg fortgesetzte Polymerisation des PZT-Sols sein, welche durch die signifikante Senkung der Sauerstoffkonzentration in der Schicht verursacht wird. Dadurch lassen sich auch die nicht belichteten Bereiche in der Nähe der durch die Maske strukturierten Felder nicht mehr im Entwicklerbad entfernen. Der Effekt der fortgesetzten Polymerisation wird häufig auch entweder als Dunkelreaktion oder als Schattenpolymerisation bezeichnet [KIT12,LEC99(a)]. Erstere beschreibt die Polymerisation im belichteten Bereich nach Ausschalten des Lichts und zweitere die Bewegung der Polymerisationsfront in die unbelichteten Bereiche der Schicht hinein [IVA05]. Grundlage ist in beiden Fällen der Erhalt initiiender, reaktiver Spezies auch nach der Belichtung. Bei der Herstellung strukturierter Oberflächen ist dieses Phänomen unerwünscht, denn es wirkt sich nachteilig auf die Auflösung und die erreichbaren minimalen Strukturgrößen aus.

Allerdings kann dieser Effekt auch erwünscht sein, vor allem in der lichtinduzierten Polymerisation auf Substraten mit komplizierter Oberfläche, wie z. B. Automobilteilen [TEM11]. Hierbei wäre eine Belichtung an jeder Stelle des Substrats überflüssig und würde den experimentellen Aufbau vereinfachen. Erreicht wird dies heutzutage mit Beschichtungsmaterialien, die nicht lichtinduziert, sondern thermisch gehärtet werden oder bei Materialien, die unter kationischer Polymerisation vernetzt werden [TEM11,DEC01]. Die Lebensdauer dieser geladenen, reaktiven Spezies ist relativ lang, da eine Reaktion untereinander durch die abstoßenden Kräfte ausgeschlossen werden kann. Dadurch wird die Polymerisationsreaktion auch nach Ausschalten des Lichts fortgesetzt. Bei der radikalischen Polymerisation dagegen stellen Reaktionen zwischen den reaktiven Spezies, den Radikalen, typische Terminationsreaktionen dar. Die Kettenreaktion stoppt dadurch in der Regel rasch nach Ausschalten der Belichtung [DEC01]. Um die Schattenpolymerisation lichtinduzierter, radikalischer Polymerisationen zu steigern, verwenden Kitano *et al.* [KIT12] fluoreszierende Additive. Nach der Aktivierung durch die Belichtung emittieren diese Materialien Licht in alle Richtungen, also auch in die unbelichteten Bereiche und initiieren dort den Zerfall der Initiatorradikale.

Die radikalische Polymerisation reagiert, wie oben beschrieben, sehr empfindlich auf die Inhibierung durch Sauerstoff. Durch die Reduzierung des Sauerstoffgehalts können bei Polymerisationen unter N₂-Atmosphäre viel höhere Umsetzungsgrade erhalten werden [DEC01]. Dabei kann ein Sauerstoffmolekül nicht nur ein Initiatorradikal abfangen und so die Polymerisation verhindern, sondern es

kann auch mit einem Radikal in der bereits gebildeten Polymerkette reagieren und somit die Polymerisation stoppen. Aufgrund dessen kann bei der Belichtung unter N_2 -Atmosphäre, also unter Ausschluss von inhibierendem Sauerstoff, eine verstärkte Dunkelreaktion lichtinduzierter, radikalischer Polymerisationen beobachtet werden [LEC99(a)]. Diese Untersuchungen werden jedoch in der Regel an Proben durchgeführt, die ohne Maske belichtet werden. Somit werden nur Aussagen über die Dunkelreaktion unter N_2 -Atmosphäre, nicht aber die Schattenpolymerisation bei diesen Bedingungen getroffen. Da jedoch beiden Reaktionen die gleichen Phänomene zugrunde liegen, nämlich die lange Lebensdauer der reaktiven Spezies, sollte bei signifikant verringerter Sauerstoffreaktion, also unter N_2 -Atmosphäre, auch die Schattenpolymerisation verstärkt auftreten. Diese Beobachtung zeigt sich bei der Belichtung des methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols unter N_2 -Atmosphäre deutlich, da die Polymerisation auch noch in den Bereichen erfolgt, in denen keine Radikale durch die direkte Wechselwirkung mit Licht, d. h. durch die lichtinduzierte Zersetzung des UV-Initiators, erzeugt wurden. Es wird daher vermutet, dass durch die starke Reduktion der Sauerstoffkonzentration im Material die mittlere freie Weglänge, die ein Radikal zurücklegen kann, bevor es durch einen Radikalfänger deaktiviert wird, soweit ansteigt, dass es in die unbelichteten Bereiche der Schicht diffundieren und dort Radikalkettenreaktionen initiieren kann. Da die Reaktion von Sauerstoff mit den reaktiven, radikalischen Spezies zu unreaktiven Peroxoverbindungen führt, kann diese Reaktion als eine mögliche Terminierungsreaktion beschrieben werden. Diese Terminierungsreaktion wird unter N_2 -Behandlung drastisch reduziert bzw. auch vermieden. Aus diesem Grund kann die Polymerisation in die unbelichteten Bereiche fortgesetzt werden.

Die fortgesetzte Polymerisation des methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols wird auch bei Proben beobachtet, die unter normaler Atmosphäre belichtet wurden. Voraussetzung für die Beobachtung ist, dass die Schicht nach der Belichtung bei 60 – 80 °C auf eine Heizplatte aufgelegt wird. Im Entwicklungsschritt bleiben dann nämlich ebenfalls Rückstände in den Strukturzwischenräumen zurück und die belichteten Bereiche reißen aufgrund zu hoher Schichtdicken. Die Temperaturbehandlung steigert die Beweglichkeit des polymerisierten Netzwerks, wodurch nach E. Andrzejewska [AND01] eingeschlossene Kettenradikale wieder mobilisiert werden und so erneut Polymerisationsreaktionen initiieren können. Allerdings kann das Ausmaß der Umsatzsteigerung nicht alleine mit dieser Befreiung eingeschlossener Kettenradikale erklärt werden, da der C=C-Umsatz größer ist, wenn die Belichtung zuvor unter Normal- und nicht unter N_2 -Atmosphäre erfolgt ist [AND01]. Der zusätzliche Beitrag zum Umsatz der C=C-Bindung erfolgt demnach durch die Thermolyse der reaktionsträgen Peroxoradikale, die während der Sauerstoffinhibierung gebildet wurden [AND01]. Der Beitrag der Schatten- bzw. Dunkelpolymerisation zum Gesamtumsatz während der Polymerisationsreaktion wird in Kapitel 4.2, in dem die Polymerisationsreaktion des methacrylatfunktionalisierten Sols betrachtet wird, ausführlich diskutiert.

4.1.3 Pyrolyse der photostrukturierten Bleizirkonattitanat-Solschichten

4.1.3.1 Einfluss des Substrats auf die Phasenentwicklung

Im Anschluss an die Photostrukturierung und Entwicklung der methacrylatfunktionalisierten Solschichten wurden die Schichten in einem Temperschritt pyrolysiert und so die anorganische PZT-Dünnschicht erhalten. Für die Untersuchungen zur Dünnschichtherstellung wurden verschiedene Substrate verwendet (vgl. Tab. 3.03 in Kap. 3.2.4). Dabei handelte es sich zum einen um platinierter n-Si(100)-Wafer mit Titanhaftvermittlerschicht und natürlichem Oxid, reine p-Si(100)-Wafer (mit natürlichem Oxid) sowie Cr,Ni-haltige Stahlsubstrate. Dabei sollten die reinen p-Si(100)-Wafer als Modellsubstrate verwendet werden. Die platinieren n-Si(100)-Wafer bzw. die Stahlsubstrate besitzen elektrisch leitende Oberflächen. Auf diesen Substraten wurden strukturierte PZT-Schichten hergestellt, die im Anschluss hinsichtlich ihrer ferroelektrischen Eigenschaften charakterisiert wurden. Im Idealfall sind diese Substrate während der Pyrolyse inert, degradieren nicht und reagieren nicht mit der PZT-Schicht. Im Folgenden wird die Stabilität der in dieser Arbeit verwendeten Substrate während der thermischen Behandlung der PZT-Solschichten vorgestellt und die dabei auftretenden Reaktionen der Substrate beschrieben. Die Morphologie der auf den entsprechenden Substraten hergestellten anorganischen Dünnschichten sowie der Einfluss der Pyrolysebedingungen auf die Morphologie werden anschließend in Kapitel 4.1.3.2 diskutiert.

Es wurden strukturierte PZT-Schichten auf reinen p-Si(100)-Wafers mit natürlichem Oxid hergestellt. Die Röntgenbeugungsdiagramme der auf diesen Substraten abgeschiedenen PZT-Schichten, die aus *n*-Butanol-basierten Solen mit einem Feststoffgehalt von 25 Gew.-% analog zu den in Kapitel 4.1.2 vorgestellten Bedingungen hergestellt und nach der Photostrukturierung beginnend bei 500 bis 700 °C (Heizrate: 5 K/min) pyrolysiert wurden, zeigen neben den PZT-Reflexen einen erhöhten Untergrund. Dies deutet auf amorphe Bestandteile in der Beschichtung hin. Topologische Untersuchungen mittels REM zeigen neben porösen Strukturen, die typisch für Sol-basierte, pyrolysierte Oxide sind, rissähnliche Strukturen (Abb. 4.19 (a), Pfeil). Eine genauere Betrachtung zeigt überraschenderweise, dass diese Strukturen keine Risse sind, sondern aus einem, im Gegensatz zur porösen Oxidschicht, sehr dichten Material bestehen (Abb. 4.19 (b), Pfeil). Die Untersuchungen des Schichtquerschnitts bestätigen den dichten Charakter dieser Strukturen (Abb. 4.19 (c), Pfeil). Die dichte Morphologie dieser rissähnlichen Struktur und deren Querschnitt (Abb. 4.19 (c)) ähneln sehr stark einer erstarrten Schmelze.

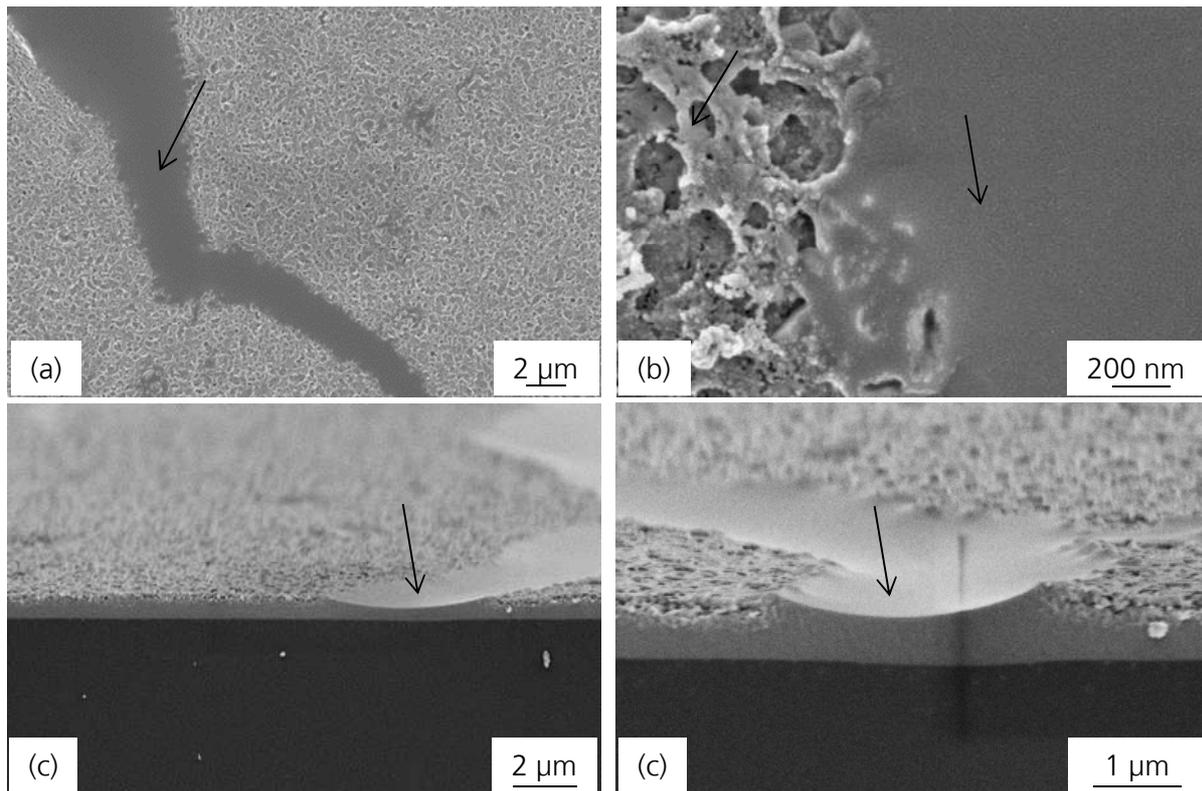


Abb. 4.19: REM-Aufnahmen einer pyrolysierten PZT-Schicht, die auf einem p-Si(100)-Wafer (mit natürlichem Oxid) hergestellt wurde. (a) Übersichtsaufnahme der auftretenden Topologien, (b) vergrößerte Darstellung der rissähnlichen Struktur und ((c) und (d)) die Bruchkante der pyrolysierten PZT-Schicht. Die rissähnlichen Strukturen sind mit Pfeilen markiert.

Die elementare Zusammensetzung der porösen bzw. dichten Bereiche wurde via EDX-Messungen ermittelt (Abb. 4.20). Durch den Nachweis von Pb, Ti, Zr und O in den Bereichen mit poröser Morphologie können diese Bereiche der PZT-Schicht zugeordnet werden. (Abb. 4.20 (a)). Darüber hinaus wird neben der organischen Verunreinigung in Form von C auch Si detektiert. Bei der für die EDX-Messung verwendeten Beschleunigungsspannung von 10 kV kann der Elektronenstrahl nach Kanaya und Okayama [KAN72, LUK94] bis zu ca. 1,4 μm tief in Silizium eindringen. Dadurch wird nicht nur die PZT-Schicht, sondern auch das Substrat darunter detektiert. In den dichten Bereichen der Schicht können neben den organischen Verunreinigungen nur Pb, Si und O nachgewiesen werden. Dies ist ein Hinweis auf SiO_2 und PbO . Diese Oxide entstehen aufgrund der sauerstoffhaltigen Atmosphäre während des Pyrolysevorgangs. Auch hierbei wird das Substrat unterhalb der dünnen Schicht detektiert. Sowohl SiO_2 als auch PbO können im festen Zustand grundsätzlich als Glas oder erstarrte Schmelzen vorliegen. SiO_2 formt durch seine Eigenschaft als Netzwerkbildner Gläser [SAC65] und auch PbO als Zwischenoxid bildet zusammen mit weiteren Netzwerkbildnern erstarrte Schmelzen [SAC65]. Die Schmelztemperaturen von reinem PbO bzw. SiO_2 liegen jedoch bei ca. 890 $^\circ\text{C}$ bzw. 1713 $^\circ\text{C}$ und damit deutlich über den notwendigen Pyrolysetemperaturen [LEV75, SMA74]. Diese Temperaturen sprechen gegen eine Schmelzbildung während der Pyrolyse der PZT-Schichten.

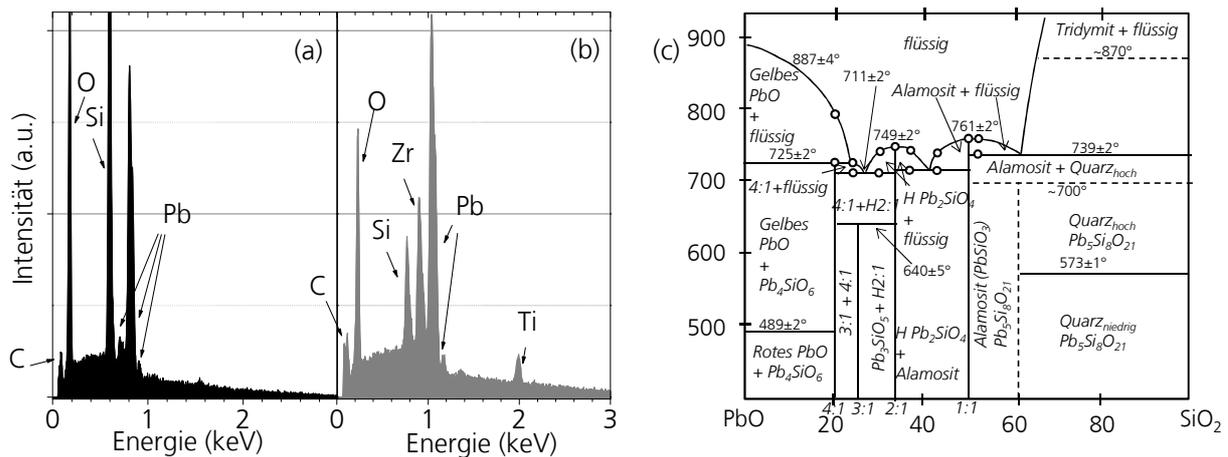


Abb. 4.20: (a) und (b) EDX-Spektren der PZT-Schicht auf p-Si(100)-Wafern und (c) Phasendiagramm des binären Systems PbO-SiO₂ (mit Genehmigung nach [SMA74], Copyright © 2006 John Wiley and Sons). (a) EDX-Spektrum der in Abb. 4.19 gezeigten dichten Struktur und (b) der daneben befindlichen porösen Struktur. Die PZT-Phase kann nur in der porösen Schicht nachgewiesen werden.

Ein Vergleich mit dem binären Phasendiagramm von Blei- und Siliziumoxid (Abb. 4.20 (c)) [SMA74] zeigt allerdings, dass eutektische Zusammensetzungen existieren, die die Schmelztemperatur der beiden Verbindungen auf ca. 700 °C herabsetzen und daher die Schmelzbildung bei den untersuchten Pyrolysebedingungen ermöglichen. Die durch die Eutektika hervorgerufene Bildung der Bleisilicatschmelzen wird durch die in den REM-Aufnahmen beobachtete Topologie der dichten Schichten und der aus den EDX-Messungen ermittelte Zusammensetzung aus Pb, Si und O unterstützt und steht in Übereinstimmung mit der Beobachtung von Madsen *et al.* [MAD92]. Sie berichten ebenfalls, dass sich zwischen Silizium-Substrat und PZT-Precursorschicht bleihaltige Siliziumoxid-Schichten bilden, welche durch die Verarmung an Blei in der Schicht die Bildung von PZT verhindern.

Aus den REM-Aufnahmen wird deutlich, dass sich auf der erstarrten Schmelze eine sehr dünne, poröse Oxidschicht gebildet hat. Dieser Effekt tritt nicht nur bei den Solen mit einem Feststoffgehalt von 25 Gew.-% auf, sondern auch bei den höher konzentrierten Solen. Allerdings ist die Schmelzbildung durch die geringe Schichtdicke bei den stark verdünnten Solen signifikanter ausgeprägt als bei den Schichten, die aus den entsprechend höher konzentrierten Solen hergestellt wurden und daher dicker sind. Das bedeutet für die Substratwahl, dass diese Substrate zwar geeignet sind für Untersuchungen zur UV-lithographischen Prozessierung bzw. Polymerisationsreaktion der methacrylatfunktionalisierten PZT-Sole, nicht aber für die Pyrolyse von PZT-Schichten.

Als alternative Probenoberfläche für die Herstellung von strukturierten PZT-Schichten wurden platierte n-Si(100)-Wafer verwendet, die eine Ti-haltige Haftvermittlerschicht und darunter eine thermische Oxidschicht besitzen. Die elektrisch leitfähige Platinschicht dient dabei als Grundlektrode für die sich der Pyrolyse anschließende ferroelektrische Charakterisierung der erhaltenen PZT-Schicht. Die Zwischenschichten sind notwendig, da Platin mit Silizium unter der

Bildung von Platinsilicid (PtSi) reagiert und die Haftung von Platin auf einer SiO₂-Pufferschicht sehr schlecht ist [MAD98].

Platinierte Si-Wafer werden als typische Substrate für die Herstellung von PZT-Dünnschichten verwendet [ZHA97,HUA02,DAN91,SNIO6,SUM98(a),LEE00]. Trotz der häufigen Anwendung als Substrate für PZT-Schichten ist ihre thermische Beständigkeit nicht sehr hoch [MAD98]. Titan kann bereits ab ca. 515 °C mit der Platinelektrode und dem Sauerstoff der darunterliegenden SiO₂-Schicht reagieren [MAD98]. Dadurch kann das gebildete TiO₂ im schlimmsten Fall durch die Platinschicht an die Oberfläche diffundieren und die elektrischen Eigenschaften der Elektrode drastisch herabsetzen. Die thermischen Eigenschaften und die thermische Stabilität während der Pyrolyse anorganischer Dünnschichten hängen dabei in komplexer Form von der Abscheidungsmethode, den Herstellungsparametern und den Schichtdicken der einzelnen Substratschichten ab [EIC94]. Eichorst *et al.* [EIC94] zeigten, dass die Defektbildung und Defektdichte bei Pyrolysetemperaturen von 650 °C durch gezielte Variation der Einzelschichtdicken minimiert werden kann. Aus diesem Grund kommt es in defektreichen Proben auch zu erhöhtem Stress in den Schichten [EIC94]. Die dabei ermittelten optimalen Schichtdicken betragen weniger als 500 Å für die Titanschichten bzw. mehr als 2000 Å für die Platinschichten, sofern das Substrat während der Abscheidung auf mindestens 200 °C geheizt wird. Bei Niedrigtemperaturabscheidungen besitzen die jeweiligen Schichten eine optimale Dicke d von $d_{Ti} < 500 \text{ \AA}$ bzw. $d_{Pt} < 1000 \text{ \AA}$ [EIC94]. Die Schichtdicken der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten kommerziell erworbenen, platinieren Wafer betragen 200 Å (Ti) bzw. 1000 Å (Pt). Die darunter liegende thermisch abgeschiedene SiO₂-Schicht war 100 nm dick. Die Metallisierungsschichten wurden laut Herstellerangaben heiß gesputtert [RÄH11] und liegen somit, nach Eichorst *et al.* [EIC94], nicht im optimalen Prozessfenster.

Bei den photochemisch strukturierten, methacrylatfunktionalisierten PZT-Schichten auf Pt/Ti/SiO₂/n-(100)Si-Substraten wurde nach der Pyrolyse teilweise eine Ablösung der Metallisierungsschicht zusammen mit der darüber liegenden PZT-Schicht beobachtet (Abb. 4.21 (a),(b)). Delaminierte Schichten sind häufig das Resultat aus der Kombination von starker Druckspannung (*engl.*: compressive stress; → ←) und geringer Haftung. Eine erhöhte Druckspannung kann durch signifikant unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten zweier übereinander liegender Schichten oder auch Kompaktierung einer Schicht z. B. durch die Entfernung der organischen Bestandteile während der Pyrolyse verursacht werden. Ist die Haftung der beiden Schichten dabei schlecht, kann die obere Schicht durch den hohen Stress delaminieren und blasenähnliche Strukturen bilden. Wie bereits oben beschrieben, haftet Platin nur unzureichend auf der SiO₂-Pufferschicht, die notwendig ist, um die Reaktion von Platin und Silizium zu PtSi zu vermeiden [EIC94,MAD98]. Aus diesem Grund werden Haftvermittlerschichten, typischerweise aus Titan,

verwendet und so die Haftung von Platin auf der Pufferschicht verbessert. Die Delamination der PZT-Schicht auf den Substraten kann mit der oben genannten thermischen Instabilität dieser Titan-Haftvermittlerschicht erklärt werden.

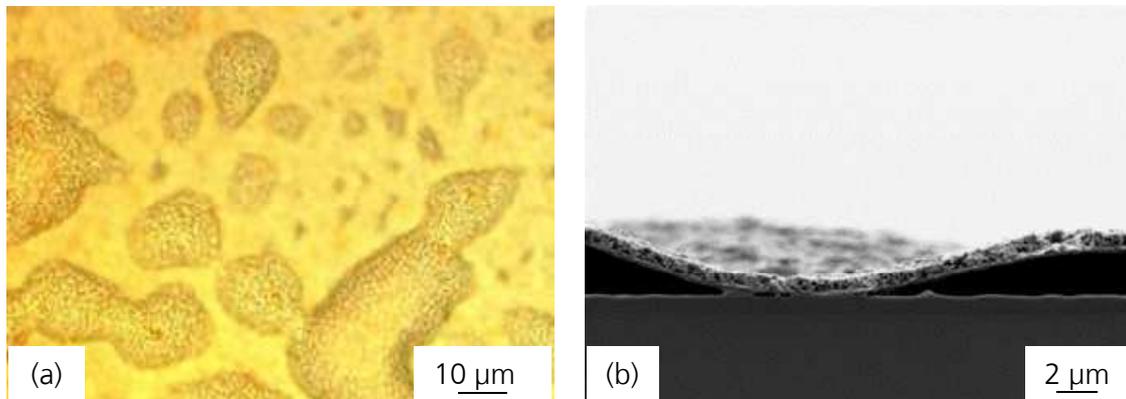


Abb. 4.21: Platinierte n-Si(100)-Wafer mit Titanhaftvermittlerschicht und thermischem Oxid als Substrat für die photostrukturierten PZT-Schichten. (a) Lichtmikroskopische Aufnahme (Aufsicht) und (b) REM-Aufnahme (Querschnitt) der pyrolysierten PZT-Schicht auf der teilweise delaminierten Metallisierung.

Während der Herstellung haben die Platinschichten eine intrinsische Druckspannung (*engl.*: compressive stress) aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (CTE) von Schicht und Substrat ($CTE_{Pt} = 8,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [ARB97], $CTE_{Si} = 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [WAT04]) [HRE92]. Dieser Stress wird durch den sog. *peening effect* verstärkt, welcher den Beschuss der Oberfläche der Platinschicht während des Sputterns mit energiereichen Partikeln des Sputtergases (z. B. Argon [KWE01]) beschreibt [JEO00,KWE01,HRE92]. Erfolgt die Sputterherstellung bei hohen Temperaturen (z. B. 400 °C), wird diese Schichtbeschädigung jedoch durch die höhere Mobilität der Platinatome abgebaut und der durch die unterschiedlichen CTEs erwartete Anstieg der Druckspannung wird kompensiert [HRE92]. Abgekühlte heißgesputterte Platinschichten stehen auf den verwendeten Siliziumsubstraten unter einer Zugspannung (*engl.* tensile stress, $\leftarrow \rightarrow$). Platinschichten, die bei Raumtemperatur gesputtert wurden, sind dagegen aufgrund des fehlenden Abbaus der durch den *peening effect* eingebrachten Schädigungen einer intrinsische Druckspannung ausgesetzt [JEO00,HRE92].

Bei der Pyrolyse der auf diesen Substraten aufgetragenen PZT-Schichten wirken hohe Temperaturen auf das Substrat und führen so zur Reaktion der Titan-Haftvermittlerschicht. Kweon *et al.* [KWE01] konnten durch Auger-Elektronen-Spektroskopie zeigen, dass ab Pyrolysetemperaturen von ca. 400 °C Titan und Sauerstoff in die Platinmetallisierung migrieren. Sie beschreiben darüber hinaus, dass durch Transmissionselektronenmikroskopie und EDX-Messungen gezeigt werden konnte, dass die dabei entstehenden TiO_x -Kristallite entlang der Korngrenzen der kolumnaren Platinkristallite durch die Pt-Schicht hindurch wandern. Die durch die Migration induzierte Volumenänderung von ca. 70 % führt zu einer signifikanten Druckspannung in der

Pt-Schicht, die bei Pyrolysetemperaturen von ca. 560 °C ein Maximum erreicht. Bei weiterem Aufheizen sinkt die Druckspannung abrupt ab, wobei gleichzeitig die Bildung von sogenannten Hillocks (*engl.*: kleine Hügel) beobachtet werden kann. Diese bestehen aus umkristallisierten Platinkristalliten und können durch die elektrische Leitfähigkeit des Platins einen Kurzschluss der Probe verursachen, wenn sie durch die auf dem Substrat abgeschiedene Schicht bis an die Oberfläche reichen [KWE01,HRE92]. Der Abbau der Druckspannung durch dieses Kristallwachstum ist in der Literatur bekannt und auch für andere Metallschichten, wie z. B. Aluminium, nachgewiesen [KWE01,HRE92].

Nach der Pyrolyse kühlt die Probe ab und in der Platinschicht entsteht erneut Zugspannung. In der darüber liegenden PZT-Schicht entsteht jedoch eine Druckspannung, weil PZT einen geringeren CTE besitzt als Platin ($CTE_{PZT} = 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [JEO00]. Fehlt die Haftvermittlerschicht, die die deutlich unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von SiO_2 ($CTE_{\text{SiO}_2} = 0,45 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [JEO00]) und Platin ausmittelt, so beobachteten Jeon *et al.* [JEO00], dass diese starke Druckspannung der wesentlich dickeren PZT-Schicht zur Ablösung der Platin- und damit der PZT-Schicht von der SiO_2 -haltigen Oberfläche des n-(100)-Si-Substrats führt. Bei den Substraten mit Haftvermittlerschicht, welche im Fall der Arbeiten von Jeon *et al.* [JEO00] aus ZrO_2 bestand, wird dagegen keine Delamination beobachtet ($CTE_{\text{ZrO}_2} = 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [JEO00], $CTE_{\text{Ti}} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [LOW01]). Die Haftung ist demnach gut genug, um eine Ablösung der PZT- und Pt-Schicht zu vermeiden.

Die deutliche Delamination bei den pyrolysierten, methacrylatfunktionalisierten PZT-Schichten zeigt daher, dass die induzierte Druckspannung, die durch die Abkühlung der PZT-Schicht entsteht, nicht mehr durch die Titan-Haftvermittlerschicht kompensiert werden kann. Während die Hillock-Bildung bei der Pyrolyse von auf Pt/Ti/SiO₂/Si-Substraten hergestellten anorganischen Schichten bereits häufig berichtet wurde, wird von der Delamination bei diesen Proben nach aktuellem Kenntnisstand nur berichtet, wenn die Haftvermittlerschicht fehlt [JEO00]. Eine mögliche Ursache kann daher die Kombination aus Hillock-Bildung und degradierter Haftvermittlerschicht sein. Durch die Migration des Titans aus der Haftvermittlerschicht in die darüber liegende Platinschicht [KEW01], nimmt die Ti-Schichtdicke vermutlich immer stärker ab. Ist dieser Effekt ausreichend stark ausgeprägt, wird die Haftvermittlerschicht sehr dünn oder verschwindet teilweise komplett. Dies kann schließlich zum Verlust der Haftvermittlereigenschaft führen. In der Folge kann die beim Abkühlen der Probe induzierte Druckspannung nicht mehr kompensiert werden und die Delamination der PZT- und Pt-Schicht erfolgt. Abbildung 4.22 fasst die Stressentwicklung während der Herstellung pyrolysierter photostrukturierter PZT-Schicht auf den platinieren Si-Substraten, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden, zusammen.

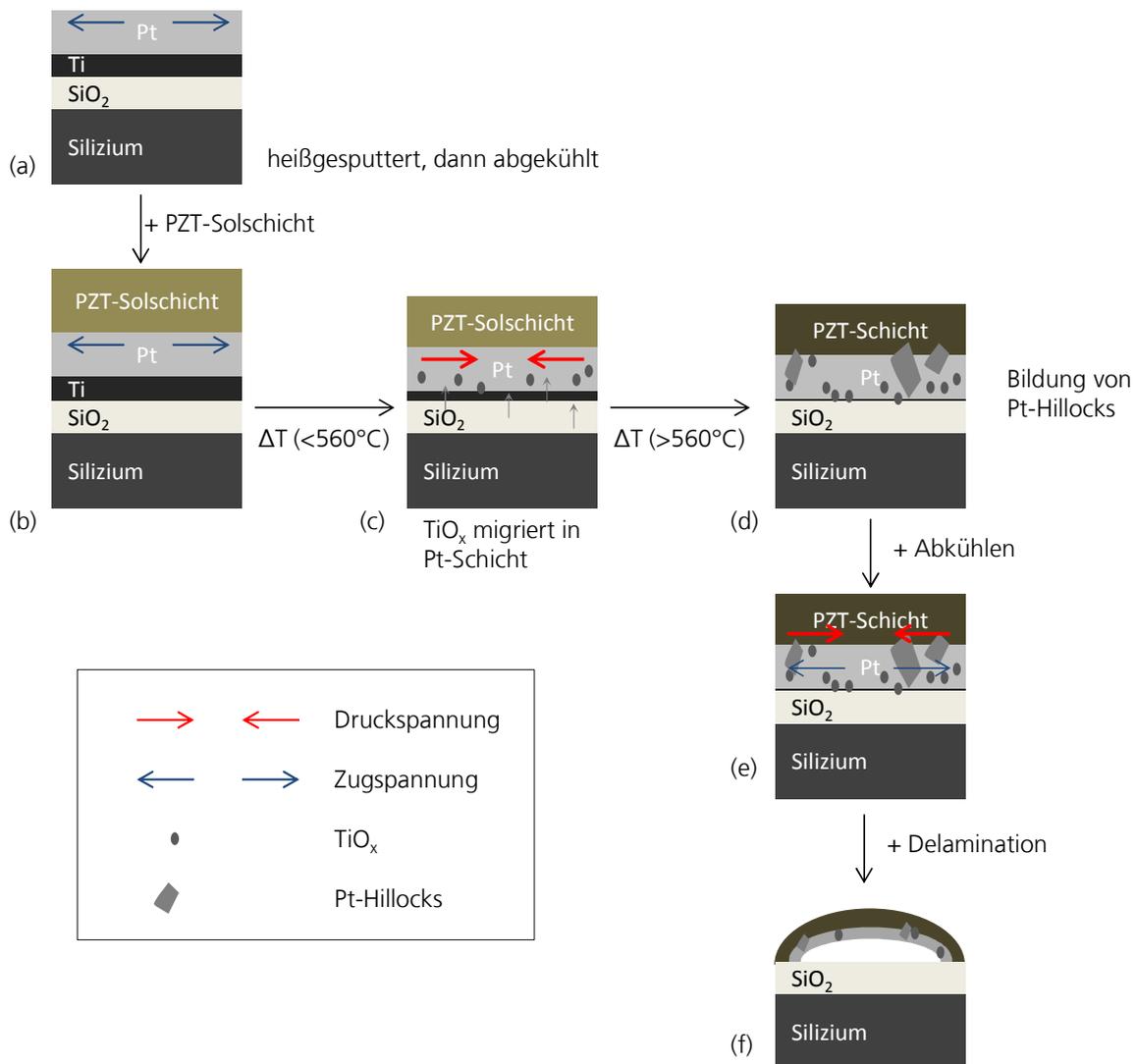


Abb. 4.22: Schematische Darstellung zur Stressentwicklung während der Pyrolyse der photostrukturierten PZT-Solschichten auf den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Pt/Ti/SiO₂/n-(100)Si-Substraten. (a) die Platinschicht der Substrate ist aufgrund der Herstellungsmethode einer Zugspannung ausgesetzt. (b) Applikation und Strukturierung der PZT-Solschicht auf dem Substrat. (c) Pyrolyse der PZT-Solschicht ($T < 560^\circ\text{C}$): Ti migriert in Pt-Schicht und reagiert dort zu TiO_x. Die Ti-Schichtdicke sinkt. Durch die Diffusion bildet sich Druckspannung in der Pt-Schicht aus. (d) Bei weiter steigender Pyrolysetemperatur wird die hohe Druckspannung durch Pt-Hillockbildung reduziert. Die Ti-Schichtdicke sinkt weiter. (e) Nach der Pyrolyse kühlt die Probe ab und in der PZT-Schicht steht unter einer starken Druckspannung. (f) Durch die fehlende Haftvermittlerschicht kommt es zur Delamination.

Die auf Pt/Ti/SiO₂/n-(100)Si pyrolysierten und teilweise delaminierten PZT-Schichten zeigen eine erhöhte Durchschlagsneigung beim Anlegen elektrischer Felder. Dies wird auf die instabilen Hohlräume unter der delaminierten Schicht zurückgeführt (Abb. 4.21 (a)), die bei mechanischer Belastung, z. B. bei der Kontaktierung mit einer Deckelektrode oder einer Messspitze eines Messgerätes (Multimeter), zusammenbrechen können, wodurch es zum elektrischen Kurzschluss kommt. PZT-Schichten auf diesen Substraten konnten aufgrund der mechanischen Instabilität, unabhängig von ihrer Qualität, nicht zur Charakterisierung der ferro- bzw. piezoelektrischen Eigenschaften verwendet werden. Sie wurden jedoch für die Untersuchungen zur Phasenentwicklung und Schichtherstellung genutzt.

Da nicht nur die Herstellung der Metallisierungsschichten alleine einen Einfluss auf die Pyrolysestabilität des Substrats besitzt, sondern auch die Pyrolysebedingungen der darauf abgeschiedenen Schicht, wurden die Pyrolysebedingungen der methacrylatfunktionalisierten PZT-Sole auf diesen Substraten variiert und die erhaltenen PZT-Schichten und die Delamination untersucht (siehe Kap. 4.1.3.2). So sollte die Delamination der Metallisierungsschichten minimiert werden.

In einigen Fällen wurden auch platinierter Siliziumwafer ohne Oxidschicht zwischen Silizium und Metallisierung als Substrate untersucht. Allerdings reagierten hierbei ebenfalls das Substratmaterial bzw. die Metallisierungsschichten bei der thermischen Behandlung mit dem PZT-Sol. Während der Pyrolyse bilden sich inselartige Strukturen auf unbeschichteten Wafern und eine eindeutige visuelle Unterscheidung von Substrat, Metallisierungs- und PZT-Schicht war auf den beschichteten und pyrolysierten Wafern mittels REM-Untersuchungen nur noch unzureichend möglich (Abb. 4.23 (a)).

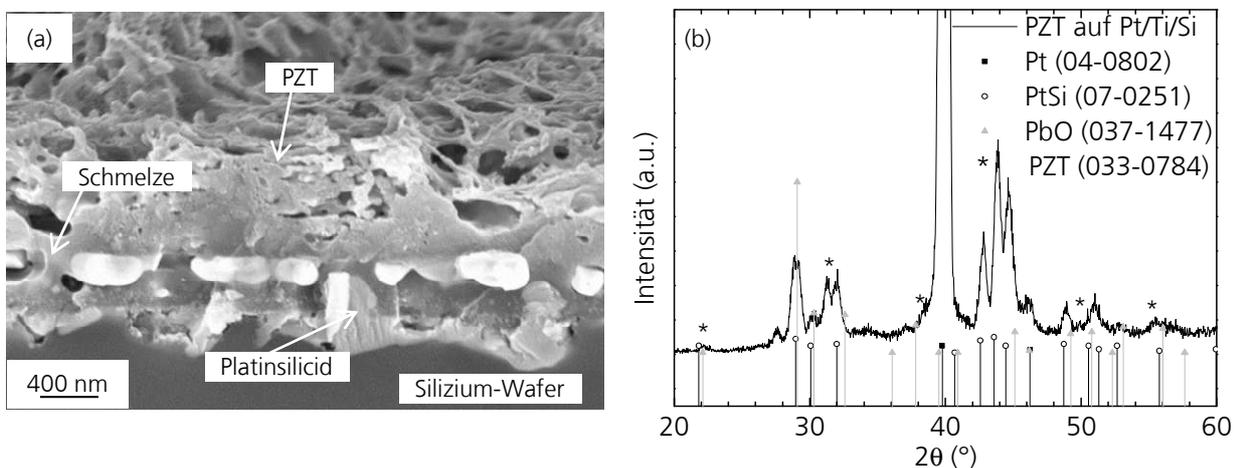


Abb. 4.23: (a) REM-Aufnahme einer Bruchkante einer pyrolysierten PZT-Schicht (*n*-Butanol-basiertes PZT-Sol mit 25 Gew.-% Feststoffgehalt) auf einem platinieren *n*-Si(100)-Wafer mit Titanhaftvermittlerschicht. Die Pfeile markieren die Orte der Probe, die den jeweiligen (Neben)Phasen zugeordnet werden. (b) Röntgenbeugungsdiagramm der in (a) abgebildeten Probe.

Die schichtfreien Bereiche des Substrats wurden trüb und die Röntgenbeugungsdiagramme der Proben zeigten abgesehen von der PZT-Phase auch viele Nebenphasen. Als Ursache wurde die Reaktion der Platinmetallisierung mit dem Substrat unter Platinsilicid-Bildung identifiziert [SRI12,FOX95]. Als Folge der Degradation der Metallisierung bildeten sich wieder die oben bereits diskutierten Bleisilicatschmelzen, die die Ausbildung der PZT-Phase verhindern. Aus diesem Grund wurden keine weiteren Experimente mit diesen Substraten durchgeführt.

Um dennoch die ferroelektrischen Eigenschaften der pyrolysierten, photostrukturierten PZT-Schichten untersuchen zu können, wurden als weitere Substrate chrom-/nickelhaltige Stahlbleche verwendet, die analog zu den platinieren Substraten elektrisch leitfähig sind. Die PZT-Phasenentwicklung auf diesen Substraten ist besser als auf den zuvor (un)platinieren Substraten und es konnten dichte PZT-Schichten aus den methacrylatfunktionalisierten Solen hergestellt werden, die

nur wenige Risse aufweisen. Allerdings wurden zusätzlich Kristalle auf der Schichtoberfläche beobachtet (Abb. 4.24 (a)). Die Röntgenbeugungsdiagramme zeigen neben der PZT-Phase Reflexe bei ca. 26,2° und 29,7° (Abb. 4.24 (b)), welche der Nebenphase $\text{Pb}_2(\text{CrO}_4)\text{O}$ zugeordnet werden können.

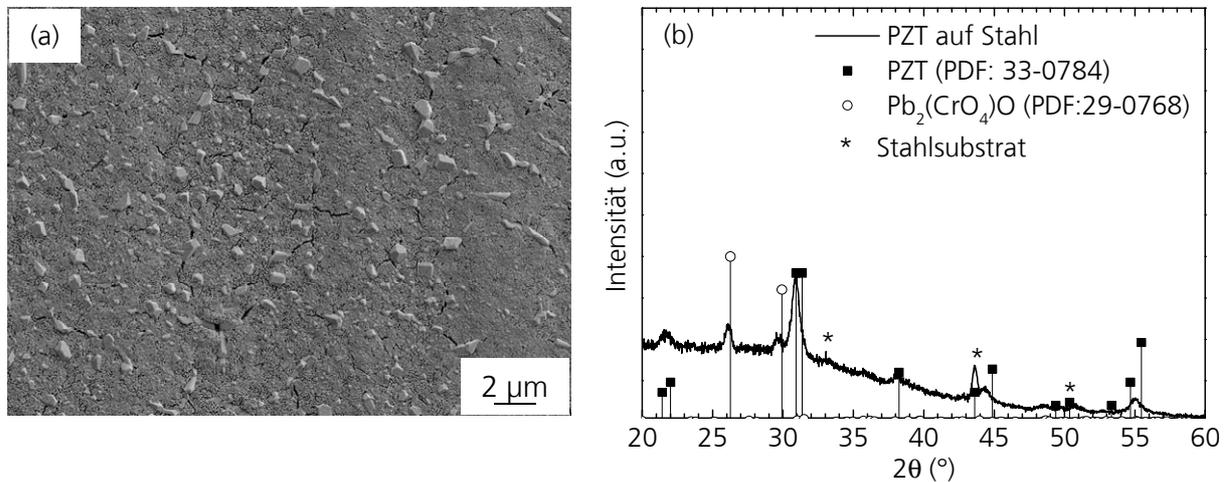


Abb. 4.24: (a) REM-Abbildung der methacrylatfunktionalisierten PZT-Schicht, die auf Stahl mittels UV-Lithographie strukturiert und anschließend pyrolysiert wurde. An der Oberfläche sind Kristallite der Nebenphase zu erkennen. (b) Röntgenbeugungsdiagramm dieser auf Stahl prozessierten PZT-Schicht. Neben der PZT-Phase und einem durch den Stahl hervorgerufenen erhöhten Untergrund sind geringe Anteile an Nebenphase zu beobachten.

Die Bildung dieser Nebenphase ist für PZT-Schichten, die auf chromhaltigen Stahlsubstraten prozessiert werden, bekannt [DUT08] und tritt ab Pyrolysetemperaturen von 600 °C auf. Dabei diffundiert Chrom aus dem Substrat in die PZT-Schicht und kann dort mit dem überschüssigen Blei reagieren. Ist die Sauerstoffkonzentration zur Bildung dieser Nebenphase in der PZT-Schicht zu gering, diffundiert Chrom durch die Schicht hindurch bis an die Schichtoberfläche, da dort die Sauerstoffkonzentration genügend hoch ist [DUT08]. Als Folge segregieren die $\text{Pb}_2(\text{CrO}_4)\text{O}$ -Partikel ohne Rissbildung an der Oberfläche der PZT-Schicht. Die auf diesen Substraten hergestellten PZT-Schichten wurden zur Charakterisierung der ferro- bzw. piezoelektrischen Eigenschaften verwendet. Die Pyrolysebedingungen werden in Kapitel 4.1.3.2 diskutiert.

Auf allen verwendeten Substraten lassen sich zusammenfassend nach der Pyrolyse der strukturierten, methacrylatfunktionalisierten PZT-Sole PZT-Schichten herstellen. Allerdings verringern unerwünschte Substrateffekte in einigen Fällen die Qualität der PZT-Schicht. Reine Si-Wafer bilden mit dem sich während der Pyrolyse intermediär bildenden PbO des Sols Schmelzen und verändern so die Stöchiometrie der Solschicht. Bei der Verwendung von platinieren Si-Wafern ohne thermische Oxidschicht wird die Metallisierung durch die Bildung von Platinsilicid zersetzt und so der Kontakt von bleihaltigem Sol und Si-Oberfläche ermöglicht. Auch hier kommt es zur Schmelzbildung. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten, kommerziellen platinieren Si-Wafer mit thermischer Oxidschicht reagieren auf die thermische Belastung während der Pyrolyse mit Delamination. Durch

Kollabieren der Blasen bei mechanischem Druck sind die elektrisch dichten PZT-Schichten instabil und unverwertbar. Zwar werden platinierete Substrate, wie oben bereits erwähnt, als typische Substrate bei der Herstellung von anorganischen Dünnschichten über Sol-Gel-Verfahren eingesetzt, allerdings bildet die thermische Instabilität bei den für die anorganischen Schichten notwendigen Pyrolysetemperaturen häufig ein noch nicht vollständig gelöstes anwendungstechnisches Problem.

Zahlreiche Parameter, wie z. B. die Abscheidungsmethode der Metallisierungsschichten und die dabei verwendeten Herstellungsparameter, haben einen direkten Einfluss auf die Substratstabilität bei den verwendeten Pyrolysetemperaturen. Bisher fehlt hierzu ein vollständiger und systematischer Überblick über die zahlreichen Einflüsse und als Folge dessen müssen für jedes Substrat-Schicht-System die einzelnen Pyrolyseparameter erneut variiert und untersucht werden, so dass sich keine verlässlichen Vorhersagen über die thermische Stabilität der Substrate bei der Pyrolyse der anorganischen Schicht treffen lassen. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten kommerziellen Pt/Ti/SiO₂/n-Si(100)-Substrate sind ein Beispiel für Substrate, deren thermische Degradation und damit einhergehend die Delamination der Metallisierung zwar durch die Variierung der Pyrolysebedingungen (Kap. 4.1.3.2) kontrolliert, allerdings nicht vollständig vermieden werden konnte. Lediglich bei der Verwendung von Stahlsubstraten wurden PZT-Schichten gebildet, die weitergehend elektrisch charakterisiert werden konnten.

4.1.3.2 Einfluss der Pyrolysebedingungen auf die anorganischen, photostrukturierten Schichten

Der Pyrolyseschritt bei der Herstellung Sol-Gel-basierter, anorganischer Materialien dient zur Entfernung der organischen Restbestandteile. Erfolgt die Pyrolyse unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre, können oxidische Materialien, wie z. B. PZT [DEY88,HUN09,KIM97], Bariumtitanat [RAD08, TAN08(a)] oder Bariumstrontiumtitanat [CHE06] erhalten werden. Typische Pyrolysetemperaturen betragen dabei 400 – 750 °C [WAN09,SPO95,DEY88,RAD08,WEI02] und führen je nach Kristallisationstemperatur zu amorphen oder kristallinen Materialien.

Ziel bei der Pyrolyse dünner Solschichten ist die Herstellung dichter und rissfreier Schichten zur späteren Anwendung. In einigen, seltenen Fällen sollen jedoch auch poröse Schichten zur Anwendung in neuartigen Kompositen oder als Mikrosensoren mit verbesserten Impedanzeigenschaften erhalten werden [WRI98]. Bei der Herstellung der anorganischen Schichten aus den strukturierten, methacrylatfunktionalisierten Solen zeigten drei Größen einen signifikanten Einfluss auf eine homogene, möglichst defektfreie Schichtqualität: der Feststoffgehalt der Sole, die Pyrolysebedingungen und die dafür verwendeten Heizmethoden (Muffelofen oder Heizplatte). Diese Parameter sollen im Folgenden diskutiert werden. Hierzu wurden neben Schichten aus 25 Gew.-%igen *n*-Butanol-basierten PZT-Solen ebenfalls Schichten aus analogen Solen mit einem Feststoffanteil von 31 Gew.-% untersucht. Die Verdünnung der Sole auf den jeweiligen Feststoffgehalt erfolgte in

beiden Fällen mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch aus PGEMA und 1,3-Propandiol, um Effekte aufgrund unterschiedlicher Einflüsse verschiedener Lösungsmittel ausschließen zu können. Die Bildung der PZT-Phase ist Gegenstand des Kapitels 4.3.

Die Schichtqualität kann, wie in Kapitel 2.2.2 dargestellt, vor allem durch Schrumpfung bei der Schichtherstellung beeinträchtigt werden, die bei der Entfernung der organischen Bestandteile entsteht. Da dünnere Schichten eine geringere Rissneigung aufweisen [ZHA99(b),BEL07,ZHA99(c)], wurde die Nassfilmschichtdicke der methacrylatfunktionalisierten PZT-Sole durch Verdünnung von 40 Gew.-% Feststoffgehalt auf 25 Gew.-% von 8 μm auf 200 nm reduziert und so die Tendenz zur Ausbildung rissfreier Schichten erhöht. Anschließend wird durch Mehrfachbeschichtung eine höhere Gesamtschichtdicke erreicht. Die Unlöslichkeit der unteren Schicht in der darauf folgenden, prozessierten Schicht sollte neben einem zweiminütigen Trocknungsschritt bei 110 °C auch durch die lichtinduzierte Polymerisation und dementsprechend dem Aufbau eines organischen Netzwerkes erreichbar sein. Die im nächsten Schritt aufgetragene Schicht löste bei dieser Behandlung die darunter liegende Solschicht nicht auf. Die im Pyrolyseprozess nach Sayer *et al.* [Y188] auftretenden Prozesse sind zunächst das Verdampfen des Lösungsmittels, anschließend die Zersetzung der organischen Bestandteile sowie das Schmelzen des Bleiacetats und abschließend die Oxidbildung. Die Pyrolyse kann dabei, wie in Kapitel 2.2.2 dargestellt, durch Einbringen der Probe in einen kalten Ofen, im Folgenden als Tempern ab Raumtemperatur bezeichnet, gestartet werden. Alternativ dazu, kann die Probe aber auch in einen bereits auf mehrere 100 °C aufgeheizten Ofen eingebracht werden („Pyrolyse ab erhöhter Temperatur“), wodurch sofort sehr hohe Aufheizraten von bis zu 100 K/s auf das zu pyrolysierende Material wirken. Dabei führen vor allem die Pyrolysen ab erhöhten Temperaturen zu rissfreieren, kristallinen Schichten [SCH97] und werden in Ein- oder Zweischrittpyrolysen unterteilt. Der Unterschied zwischen diesen Pyrolysen besteht darin, dass bei den Einschrittpyrolysen die Entfernung der organischen Bestandteile und die Kristallisation simultan induziert werden. Bei den Zweischrittpyrolysen dagegen werden die beiden Prozesse getrennt. Beide Prozesse wurden für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten methacrylatfunktionalisierten PZT-Sole untersucht.

Zur Festlegung der Pyrolysetemperaturen für die methacrylatfunktionalisierten PZT-Sole wurden DTA-TG-Untersuchungen durchgeführt, um so die einzelnen Reaktionsschritte zu identifizieren und die wichtigen Temperaturbereiche für die Pyrolyse zu ermitteln. Abbildung 4.25 (a) zeigt hierzu das DTA-TG-Diagramm eines methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols, welches mit einer Heizrate von 5 K/min bis zu einer Spitzentemperatur von 750 °C an synthetischer Luft thermisch behandelt wurde. Der Feststoffgehalt des Sols betrug 25 Gew.-%. Zusätzlich wurden die während der Pyrolyse in die Gasphase übergegangenen Verdampfungs- bzw. Zersetzungsprodukte mittels MS- und FTIR-Spektroskopie detektiert (Abb. 4.25 (b) und (c)).

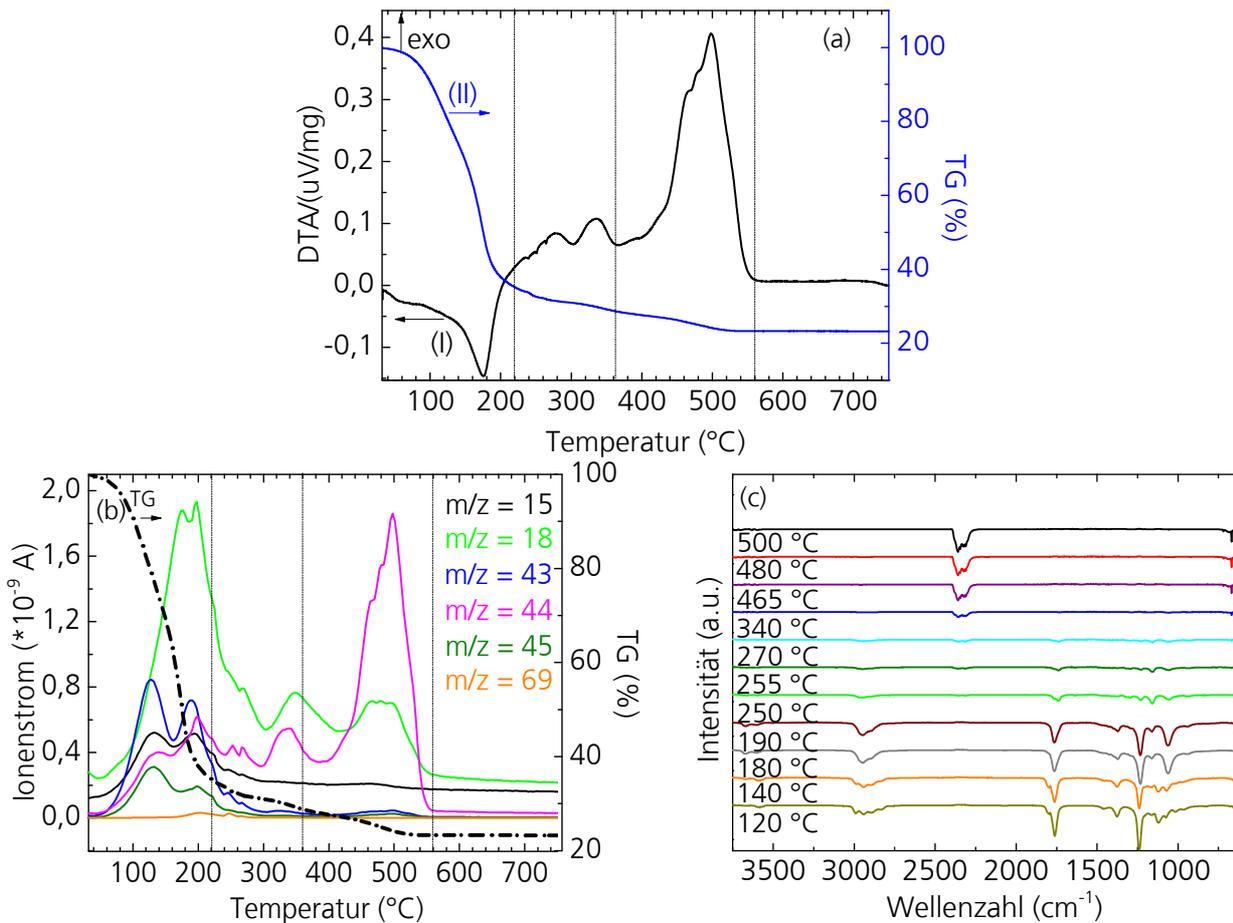


Abb. 4.25: (a) DTA-TG-Diagramm eines *n*-Butanol-basierten PZT-Sols mit 25 Gew.-% Feststoffgehalt während der thermischen Behandlung bis 750 °C bei einer Heizrate von 5 K/min ((I) DTA-Diagramm und (II) TG-Diagramm) an synthetischer Luft. (b) TG/MS-Diagramm und (c) *in-situ* IR-Spektren der bei der thermischen Behandlung in die Gasphase übergegangenen Bestandteile. Die vertikalen Linien in (a) und (b) markieren die drei Temperaturbereiche der Pyrolyse.

Aus dem DTA-Diagramm können die entsprechenden exo- bzw. endothermen Prozesse abgelesen werden und aus dem thermogravimetrischen Diagramm lässt sich der Massenverlust während der thermischen Behandlung ermitteln. Die Pyrolyse der PZT-Sole kann im Wesentlichen in drei Temperaturbereiche aufgeteilt werden, die jeweils von RT bis ca. 220 °C, 220 – 350 °C bzw. von 360 - 560 °C reichen.

Im ersten Temperaturbereich bis 220 °C ist der Massenverlust am deutlichsten und beträgt ca. 60 %. Da der Feststoffgehalt des PZT-Sols 25 Gew.-% betrug, entspricht dies der Entfernung von ca. 80 % aller organischen Bestandteile. Zeitgleich sind die dabei auftretenden physikalischen und chemischen Reaktionen endotherm. Typische physikalische endotherme Reaktionen sind Schmelz- sowie Verdampfungsvorgänge. Chemische endotherme Reaktionen sind häufig Dehydrierungen und Zersetzungsreaktionen [SKO96]. Die in diesem Temperaturbereich detektierten Massen im MS-Spektrum sind $m/z = 15$, 43, 44 und 45 sowie 18 und entsprechen CH_3^+ , C_3H_7^+ , CO_2^+ und CHO_2^+ und H_2O^+ . Zudem wird ab ca. 190 °C auch $m/z = 69$ ($\text{C}_4\text{H}_5\text{O}^+$) detektiert. Dies weist auf Zersetzungsprodukte der Methacrylatgruppen hin. Dem deutlichen Massenverlust bis

220 °C wird daher die Verdampfung der Lösungsmittel sowie die Zersetzung der organischen Bestandteile zugeordnet. Zudem entweicht Wasser aus der Probe. Die Massen, die den organischen Bestandteilen zugeordnet werden können, werden dabei zum einen bei ca. 130 °C und zum anderen bei 190 °C detektiert. Im FT-IR-Spektrum werden in diesem Temperaturbereich vor allem aliphatische CH_3/CH_2 -Gruppen bei ca. 3000 cm^{-1} bzw. COO-Banden bei ca. 1750 cm^{-1} sowie Signale im Fingerprintbereich beobachtet. MS- und FT-IR-Spektren deuten dadurch auf Carbonsäuren (wie z. B. Essigsäure aus Bleiacetat bzw. Ligand oder PGMEA) und aliphatische Verbindungen (wie z. B. *n*-Butanol aus den Ti- und Zr-Komplexen sowie 1,3-Propandiol) hin. Bei 120 °C wurden die Siedepunkte von Essigsäure und *n*-Butanol erreicht, während bei ca. 200 °C die höher siedenden Bestandteile, wie PGMEA und 1,3-Propandiol, austreten können. Wasser wird im MS-Spektrum mit zunehmender Pyrolysetemperatur immer stärker detektiert. Da die Siedetemperatur von Wasser mit 100 °C deutlich unterhalb der dabei auftretenden Temperaturen liegt, handelt es sich bei dem detektierten Wasser um Reaktionswasser, z. B. aus fortschreitenden Kondensations- oder Zersetzungsreaktionen.

Im zweiten Temperaturbereich bis ca. 360 °C beträgt der Massenverlust ca. 10 % (d. h. weitere 13 % der organischen Bestandteile wurden entfernt) und die im DTA-Spektrum detektierten Reaktionen sind schwach exotherm. Im MS-Spektrum wird vor allem $m/z = 18$ und 44 detektiert, also H_2O^+ und CO_2^+ , was auf fortschreitende Zersetzung der noch vorhandenen organischen Bestandteile hinweist. In den FT-IR-Spektren wird ab ca. 340 °C nur noch CO_2 , also die Zersetzungsprodukte des Sols, detektiert.

Im dritten Temperaturbereich ist der Massenverlust nur noch sehr schwach ausgeprägt (ca. 5 %). Dabei treten exotherme Prozesse auf. Typischerweise handelt es sich um Kristallisationsvorgänge und Oxidationsreaktionen unter Luft [SKO96]. Das ausgeprägte, exotherme Signal ab 400 °C wird der Reaktion und Kristallisation der Precursor-Bestandteile zu PZT bzw. der Nebenphase Pyrochlor zugeordnet [BEL07]. Die MS-Spektren zeigen in diesem Temperaturbereich hauptsächlich $m/z = 18$ und 44 , also erneut H_2O^+ und CO_2^+ .

Anhand der aus der DTA-TG-Untersuchung ermittelten Temperaturbereiche wurden zwei verschiedene Vorpyrolysetemperaturen für die Zweischrittpyrolysen der methacrylatfunktionalisierten PZT-Solschichten, nämlich 230 bzw. 360 °C, bestimmt. Bei diesen Temperaturen wurden bereits 80 bzw. 93 % der organischen Bestandteile entfernt, während die Kristallisation zu PZT noch nicht beginnt. Aus diesem Grund sollte es bei diesen beiden Temperaturen möglich sein, nach Sayer *et al.* [YI88] die Zersetzung der organischen Bestandteile und die Kristallisation zu trennen.

Abbildung 4.26 zeigt strukturierte Einfach- bzw. Zweifach-PZT-Schichten auf Pt/Ti/SiO₂/n-Si(100)-

Substraten, die ab 500 °C mit einer Heizrate von 5 K/min in vierzig Minuten auf 700 °C geheizt und für vier Minuten bei dieser Temperatur gehalten wurden. Die dabei verwendete Strukturierungsmaske besaß kreisförmige Felder mit einem Durchmesser von ca. 1 cm (vgl. Kap. 4.1.2, S. 69). Einige der Proben wurden zuvor bei 360°C zehn Minuten lang im Muffelofen vorpyrolysiert.

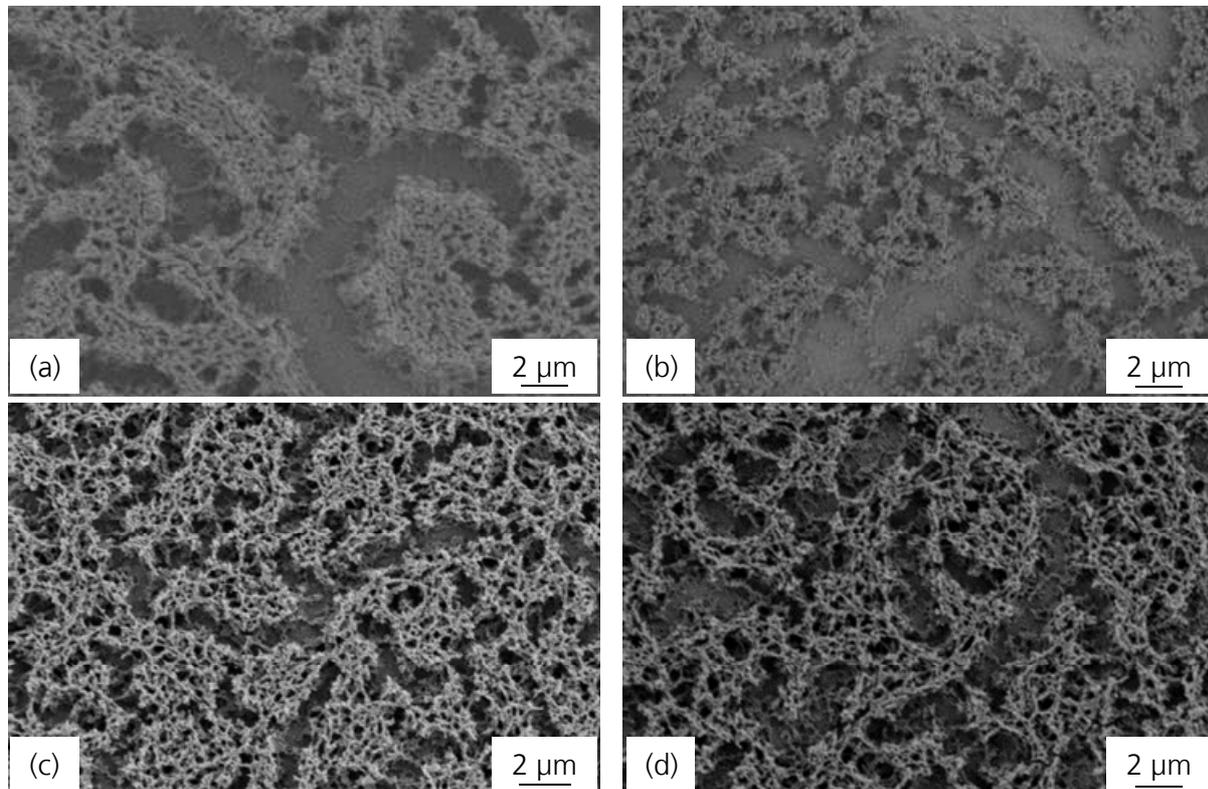


Abb. 4.26: REM-Aufnahmen von strukturierten, pyrolysierten PZT-Schichten aus einem *n*-Butanol-basierten PZT-Sol mit 31 Gew.-% Feststoffgehalt. Einfachschicht (a) ohne Vorpyrolyse und (b) mit Vorpyrolyse bei 360 °C für zehn Minuten sowie Zweifachschicht (c) mit Vorpyrolyse und (d) ohne Vorpyrolyse.

Verwendet wurde ein *n*-Butanol-basiertes PZT-Sol mit einem Feststoffgehalt von 31 Gew.-%. Die durch die Pyrolyse hervorgerufene Schrumpfung der Schicht ist in allen Fällen und auch bei wiederholten Experimenten sehr stark ausgeprägt. Die Schicht ist nicht geschlossen, sondern besteht aus einzelnen Inseln mit granularer oder xerogelartiger Struktur. Der Vorpyrolyseschritt verbessert die Schichtqualität bei diesen Solen nicht.

In Abbildung 4.27 sind REM-Aufnahmen von pyrolysierten Schichten eines *n*-Butanol-basierten PZT-Sols mit 25 Gew.-% Feststoffgehalt dargestellt, die auf Pt/Ti/SiO₂/*n*-Si(100)-Substraten prozessiert wurden. Die Vorpyrolyse wurde für zehn Minuten entweder bei 360 °C oder bei 230 °C im Muffelofen durchgeführt. Im Vergleich zu den Schichten mit 31 Gew.-% Feststoffgehalt sind diese Schichten viel dichter und zeigen keine xerogelartige Morphologie mehr. Der Einfluss der Vorpyrolyse ist hierbei deutlicher, denn die Schichten unterscheiden sich hierbei deutlich. Allerdings wird die Schichtqualität stark durch die Blasenbildung des Pt/Ti/SiO₂/Si-Substrats gemindert

(vgl. Kap. 4.1.3.1). Insgesamt sind die Schichten, die bei 360 °C vorpyrolysiert wurden dichter als die entsprechenden Schichten mit 230 °C-Vorpyrolyse, was auch bei Wiederholungen der Experimente bestätigt werden konnte. Die Blasenbildung des Substrates ist bei den Pyrolysen ohne Zwischentempersschritt viel stärker ausgeprägt. Im Folgenden soll zunächst der Einfluss des Feststoffgehalts und anschließend der Einfluss der Zwischentempersschritte auf die pyrolysierten Schichten auf den Pt/Ti/SiO₂/Si-Schichten diskutiert werden.

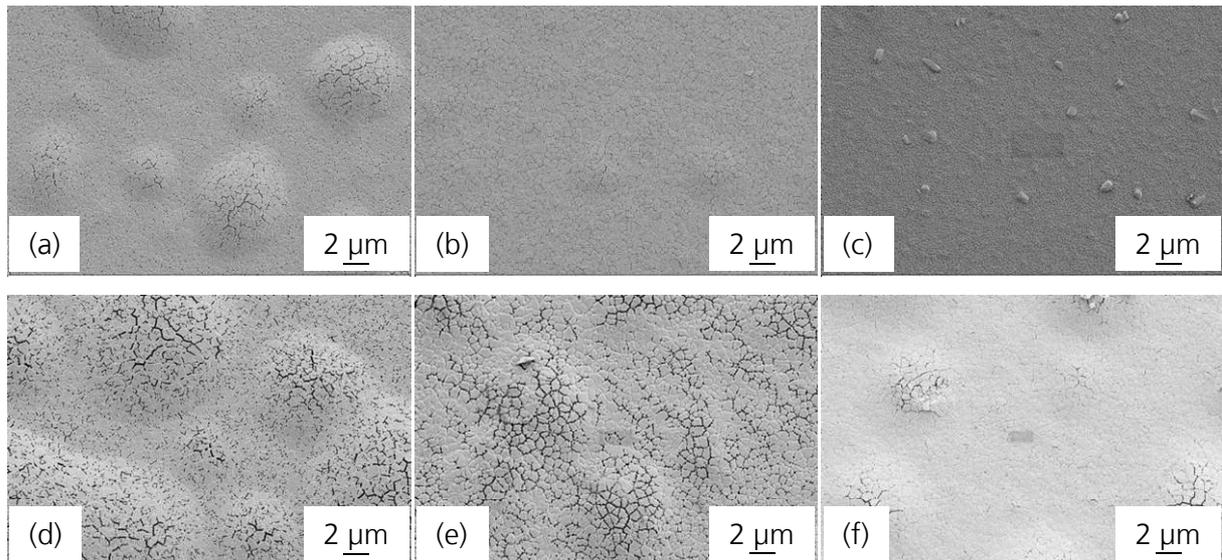


Abb. 4.27: REM-Aufnahmen von strukturierten, pyrolysierten PZT-Schichten aus einem *n*-Butanol-basierten PZT-Sol mit 25 Gew.-% Feststoffgehalt auf Pt/Ti/SiO₂/*n*-Si(100)-Substraten. Einfachschichten (a) ohne Vorpyrolyse, (b) mit Vorpyrolyse bei 230 °C sowie (c) mit Vorpyrolyse bei 360 °C. Zweifachschichten (d) ohne Vorpyrolyse, (e) mit Vorpyrolyse bei 230 °C und (f) mit Vorpyrolyse bei 360 °C. Die Vorpyrolyse wurde jeweils für zehn Minuten im Muffelofen durchgeführt.

Der Vergleich zeigt, dass die resultierenden anorganischen Schichten aus dem PZT-Sol mit 25 Gew.-% Feststoffgehalt wesentlich homogener sind als die Schichten aus Solen mit 31 Gew.-% Feststoffgehalt. Demnach ist die Solkonzentration eine kritische Größe für die Ausbildung homogener Schichten. In konzentrierten Lösungen können die PZT-Cluster im Sol nicht mehr als isoliert und unabhängig voneinander betrachtet werden. Die Wechselwirkungsenergie der methacrylatfunktionalisierten PZT-Cluster im Sol setzt sich zusammen aus repulsiven und attraktiven Wechselwirkungen [GOO09]. Dabei wirken die elektrostatischen Wechselwirkungen der Cluster repulsiv und Van-der-Waals-Kräfte attraktiv. Sind die PZT-Cluster weit voneinander entfernt, wechselwirken diese nicht. Nähern sich die Partikel allerdings an, wirken die weiter reichenden repulsiven Wechselwirkungen einer weiteren Annäherung entgegen. Überwinden die Partikel jedoch die dadurch generierte Barriere, z. B. durch Temperaturerhöhung, d. h. Energiezufuhr, oder wie im vorliegenden Fall durch die Entfernung eines Teils des Lösungsmittels während des Aufschleuderns, so können die attraktiven Wechselwirkungen überwiegen. Die Gefahr von Partikelassoziationen steigt dabei in konzentrierten Lösungen (z. B. dem methacrylatfunktionalisierten PZT-Sol mit 31 Gew.-% Feststoffgehalt) vor allem bei starken Polaritätsunter-

schieden zwischen dem dispergierten Stoff und dem Lösungsmittel. Durch diese Partikelassoziation werden organische Bestandteile, wie z. B. das Lösungsmittel im Gelnetzwerk, welches durch die photochemische Vernetzung weiter fixiert wird, eingeschlossen und können in den anschließenden Trocknungsschritten nicht mehr so leicht aus dem Gelnetzwerk entweichen. Dabei entstehen heterogene Strukturen in der Schicht. Im Pyrolyseschritt werden diese relativ großen organischen Bereiche entfernt und eine xerogelartige Porosität entsteht (Abb. 4.28 (a)).

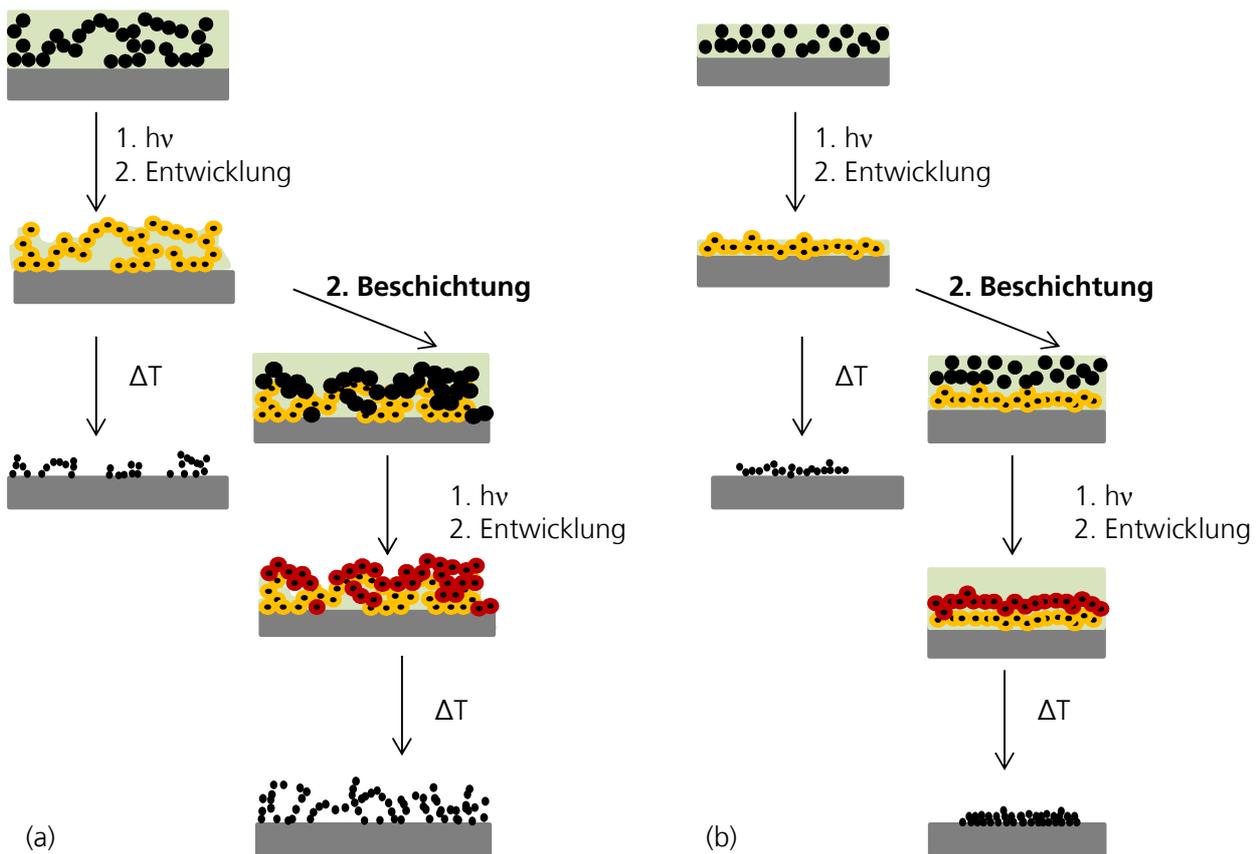


Abb. 4.28: Schematische Darstellung der Herstellung anorganischer Einfach- bzw. Zweifach-Dünnschichten auf Basis methacrylatfunktionalisierter Sole in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt des Sols. Die methacrylatfunktionalisierten PZT-Cluster (schwarz) im Sol (grün) werden durch die photochemische Polymerisation miteinander vernetzt (gelb im ersten Beschichtungsschritt bzw. rot im zweiten). Anschließend wird die Schicht pyrolysiert und die PZT-Schicht gebildet (kleine schwarze Kreise). (a) Bei der Schichtentwicklung eines PZT-Sols mit 31 Gew.-% Feststoffgehalt kommt es aufgrund von Partikelassoziation zu xerogelartigen, pyrolysierten Schichten. (b) Bei der Schichtentwicklung eines PZT-Sols mit 25 Gew.-% Feststoffgehalt unterbleibt diese Assoziation und es bilden sich dichtere, homogenere Schichten aus.

Die Zweifachschichten können der Entstehung dieser Heterogenität entgegenwirken, da bei der zweiten Beschichtung das Sol das bereits bestehende jedoch noch flexible Netzwerk interpenetrieren kann. Die PZT-Cluster können in die mit Lösungsmittel gefüllten Räume diffundieren, wodurch die Homogenität der Schicht gesteigert wird. Im Gegensatz dazu können sich in den niedriger konzentrierten Beschichtungslösungen (z. B. dem methacrylatfunktionalisierten PZT-Sol mit 25 Gew.-% Feststoffgehalt) die Solpartikel homogen auf dem Substrat verteilen, da die interpartikulären Wechselwirkungen, wie z. B. die attraktiven Van-der-Waals-Kräfte mit $1/r^6$ und

damit deutlich mit steigendem Abstand r abnehmen [GOO09,HAM37] und die Assoziationsneigungen somit in niedriger konzentrierten Lösungen, in denen die Abstände zwischen den Partikeln auch nach Entweichen eines Teils des Lösungsmittels noch größer sind, verringert werden.

Ein positiver Effekt der Vorpyrolyse ist zwar erkennbar, allerdings ist er wesentlich weniger stark ausgeprägt als der Einfluss des Feststoffgehalts. Voraussetzung für den erwünschten Vorpyrolyseeffekt ist nach R. Schwartz [SCH97], dass durch die Vorpyrolyse die Flexibilität⁴ im Material bis in einen hohen Temperaturbereich erhalten bleibt. Dies setzt voraus, dass das Material vor der Pyrolyse tatsächlich eine gewisse Flexibilität besitzt. Als begrenzende Faktoren werden vernetzende Reaktionen, wie Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen, genannt. Im Fall der methacrylatfunktionalisierten Sole wird diese Flexibilität allerdings bereits durch den photochemisch induzierten Polymerisationsschritt drastisch verringert. Aus diesem Grund wird erwartet, dass der Vorteil einer Vorpyrolyse im methacrylatfunktionalisierten und strukturierten PZT-Sol geringer ausfallen. Dies wird auch beobachtet. Dennoch ist ein schwacher positiver Effekt zu beobachten, welcher vor allem auf einen Substrateffekt zurückzuführen ist und der im Folgenden erläutert wird.

Wie in Kapitel 4.1.3.1 beschrieben, reagiert das Substrat-Schicht-System auf die thermische Belastung und die dadurch induzierten Prozesse während der Pyrolyse mit einer Delamination und Ablösung der Elektrode, dabei entstehen blasenförmige Strukturen. Tabelle 4.09 fasst die Auswirkungen der verschiedenen Pyrolysebedingungen auf die Delamination und die daraus resultierende scheinbare Blasenbildung der PZT-Schicht zusammen.

Tab. 4.09: Qualifizierung der strukturierten, methacrylatfunktionalisierten PZT-Schichten (Einfach- und Zweifachschichten) bezogen auf die Delamination des Pt/Ti/SiO₂/n-Si(100)-Substrats in Abhängigkeit von den unterschiedlichen Pyrolysebedingungen. Qualifizierung: - - sehr schlecht, - schlecht und + gut

Pyrolyse	Einfachschicht	Zweifachschicht
Einschrittpyrolyse ab 500 °C	--	--
Zweischrittpyrolyse ab 500 °C (Vorpyrolyse bei 230 °C)	-/+	-
Zweischrittpyrolyse ab 500 °C (Vorpyrolyse bei 360 °C)	+	-/+

Aus Tabelle 4.09 geht deutlich hervor, dass die stärkste Blasenbildung nach Einschrittpyrolysen beobachtet wird. Bei den Zweischrittpyrolysen wirkt sich eine höhere Vorpyrolyse von 360 °C deutlich besser auf die Vermeidung der Blasen aus als bei 230 °C. Schließlich ist die erhaltene PZT-Schichtqualität bei den Einfachschichten besser als in den Zweifachschichten. Während bereits

⁴ Flexibilität wird hierbei nicht im gebräuchlichen Sinne zur Beschreibung einer Biegsamkeit verwendet. Vielmehr soll mit der Verwendung dieses Begriffs ausgedrückt werden, dass die in der Schicht vorhandenen Komponenten auf die thermische Belastung und die dadurch induzierten Reaktionen reagieren können, ohne dass Risse und ähnliche Defekte in der Schicht entstehen. Obwohl der Begriff missverständlich sein kann, soll er dennoch in Anlehnung an die zitierte Literatur verwendet werden.

bei Vorpyrolysetemperaturen von 230 °C Einfachschichten nahezu rissfrei hergestellt werden können, führt bei Zweifachschichten nur die Vorpyrolyse bei 360 °C zu fast blasen- und rissfreien Schichten.

Wie in Kapitel 4.1.3.1 diskutiert, führt die starke Druckspannung, die während der pyrolysebedingten Entfernung der organischen Bestandteile auf die PZT-Solschicht und auch auf das Substrat wirkt, zu den blasenähnlichen delaminierten Bereichen. Ohne Vorpyrolyseschritt ist diese Delamination am stärksten ausgeprägt, das bedeutet, dass bei diesen hohen Aufheizraten die höchste Spannung auf die Schicht wirkt. Bei einem Vorpyrolyseschritt wirkt dagegen zunächst eine geringere Temperatur auf die Probe. Dadurch ist der induzierte Stress während der Entfernung der organischen Bestandteile in der PZT-Solschicht niedriger. Als Folge bilden sich weniger der blasenähnlichen delaminierten Strukturen. Insgesamt erfolgt daher bei der Zweischrittpyrolyse eine zeitliche Trennung der beiden Prozesse, die zur Delamination führen. Diese beiden Prozesse sind, wie bereits diskutiert, die Entstehung starker Druckspannung in der PZT-Schicht durch die Entfernung der organischen Bestandteile und die Zersetzung der Titan-Haftvermittlerschicht durch die Migration in die Platinschicht. Während der Vorpyrolyse, d. h. im ersten Schritt, erfolgt zunächst die Zersetzung der organischen Bestandteile in der PZT-Schicht. Die dabei auftretende starke Druckspannung kann durch die, bei diesen Temperaturen (230 bzw. 360 °C) noch gut erhaltene Titanhaftvermittlerschicht kompensiert werden. Erst im zweiten Pyrolyseschritt, d. h. ab 500 °C, führt die Migration der Titan-Schicht in die Platinelektrode zur deutlichen Reduktion der Haftvermittlereigenschaft. Die durch die Verdichtung und Kristallisation der PZT-Schicht in diesem Temperaturbereich auftretende Druckspannung in der PZT-Schicht ist durch den Vorpyrolyseschritt bereits soweit reduziert, dass die Delamination deutlich reduziert wird. Wie der Vergleich zwischen den beiden Vorpyrolysetemperaturen zeigt, wird insgesamt die Blasenbildung stärker reduziert, je höher die Temperatur ist. Aus dem DTA-TG-Diagramm (siehe Abb. 4.25) geht hervor, dass die Zersetzung der organischen Bestandteile erst bei ca. 230 °C beginnt. Bei 360 °C ist bereits ein deutlicher Anteil der Organik entfernt. Demnach ist der Stress, der im eigentlichen Pyrolyseschritt (ab 500 °C) durch die weitere Entfernung der organischen Restbestandteile induziert wird, wesentlich geringer, je höher die Vorpyrolysetemperatur war. Dies erklärt die geringere Delamination bei der Verwendung höherer Vorpyrolysetemperaturen. Die relativ zur Einfachschicht schlechtere Qualität der Zweifachschicht wird auf die höhere Schichtdicke zurückgeführt, da dickere Schichten aufgrund der stärkeren Schrumpfung allgemein eine erhöhte Rissneigung zeigen gegenüber dünneren Schichten.

Neben einem Muffelofen wurden auch Heizplatten für die thermische Behandlung verwendet. Dabei sollte untersucht werden ob die unterschiedliche thermische Charakteristik der Heizplatte gegenüber dem Muffelofen die Schichtqualität verändert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden

Heizplatten mit einer maximalen Oberflächentemperatur von ca. 550 °C verwendet. Ein positiver Einfluss dieser Heizplatten-Pyrolyse auf beschichtete Pt/Ti/SiO₂/n-Si(100)-Substrate ist besonders zu erkennen, da die Bildung der blasenähnlichen delaminierten Strukturen des Substrats nach einer vierminütigen Pyrolyse zwar nicht vollständig vermieden, jedoch deutlich reduziert werden kann. Abbildung 4.29 zeigt Einfach- und Zweifachschichten von PZT-Solen mit 25 Gew.-% Feststoffgehalt, die auf Heizplatten pyrolysiert wurden. Während die Einfachschichten dabei sehr homogen sind und keine Risse aufweisen, zeigen Zweifachschichten etwas verringerte Schichtqualitäten durch Riss- und Löcherbildung (Abb. 4.29 (b)).

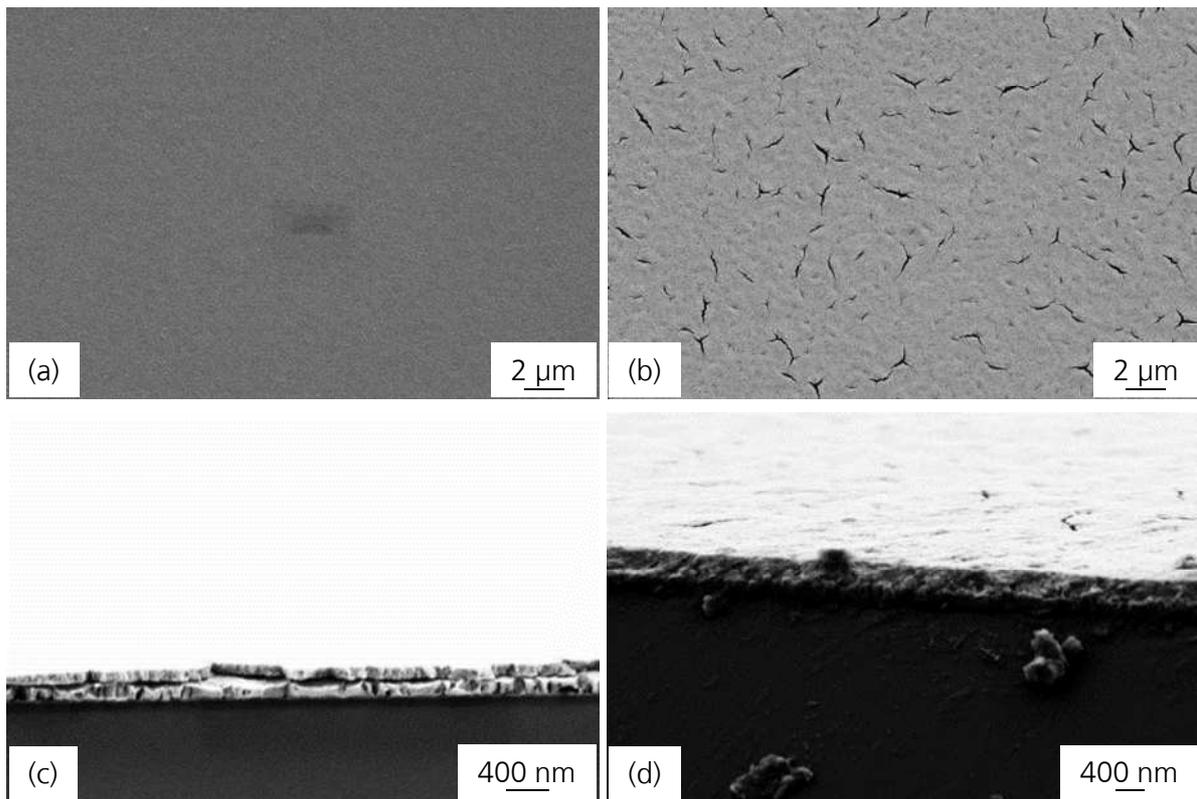


Abb. 4.29: REM-Aufnahmen von strukturierten, pyrolysierten PZT-Schichten aus einem *n*-Butanol-basierten PZT-Sol mit 25 Gew.-% Feststoffgehalt auf Pt/Ti/SiO₂/n-Si(100)-Substraten, die auf einer Heizplatte pyrolysiert wurden. (a) und (c) Einfachschicht, (b) und (d) Zweifachschicht.

Die REM-Aufnahmen der Bruchkanten (Abb. 4.29 (c) und (d)) zeigen, dass die unerwünschte Delamination des Elektrodenmaterials reduziert wurde. Die Ursache für diesen Effekt wird vor allem auf die deutlich verkürzten Pyrolysezeiten im Vergleich zu den Pyrolysen im Muffelofen zurückgeführt. Dadurch kann die Migration der Haftvermittlerschicht nicht so weit fortschreiten und die durch die Entfernung der organischen Bestandteile induzierte Druckspannung kann besser kompensiert werden. Allerdings sind auch hierbei die pyrolysierten PZT-Schichten aus dem methacrylat-funktionalisierten PZT-Sol nicht mechanisch stabil genug und die Kontaktierung für die Charakterisierung der ferroelektrischen Eigenschaften der PZT-Schicht führt zum Durchschlag der Schicht.

Wie in Kapitel 4.1.3.1 diskutiert, wurden die methacrylatfunktionalisierten PZT-Sole ebenfalls auf Stahlsubstrate aufgeschleudert und nach der photochemischen Strukturierung pyrolysiert. Abbildung 4.30 zeigt Zweifachschichten eines *n*-Butanol-basierten PZT-Sols nach unterschiedlichen Pyrolysebedingungen.

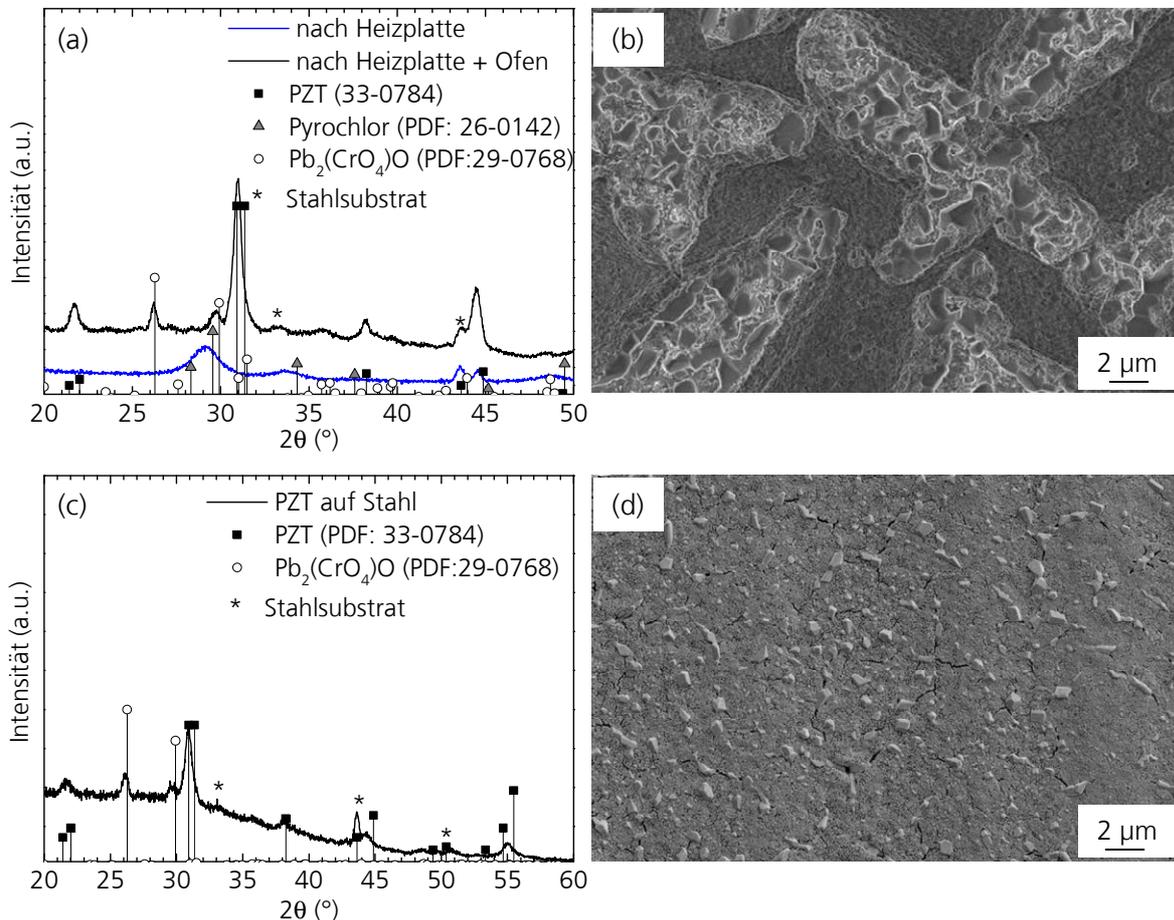


Abb. 4.30: Röntgenbeugungsdiagramme und REM-Abbildungen strukturierter PZT-Solschichten auf Stahlsubstraten, die aus einem *n*-Butanol-basierten PZT-Sol mit 25 Gew.-% Feststoffgehalt hergestellt wurden. (a) Röntgenbeugungsdiagramm nach der Pyrolyse auf einer Heizplatte (550 °C, 4 min – blaue Kurve) bzw. anschließend im Muffelofen ab 500 bis 700 °C (Heizrata 5 K/min – schwarze Kurve). (b) REM-Abbildung der nach der zusätzlichen Ofenbehandlung entstandenen PZT-Zweifachschicht. (c) Röntgenbeugungsdiagramm einer Zweifachschicht nach der Pyrolyse im Muffelofen ab 500 bis 700 °C (Heizrata 5 K/min). (d) REM-Abbildung der nach der zusätzlichen Ofenbehandlung entstandenen PZT-Zweifachschicht.

Die Behandlung auf einer Heizplatte mit einer maximalen Temperatur von 550 °C für vier Minuten analog zu den Pyrolysebedingungen auf den platinieren *n*-Si(100)-Wafern führte nicht zur PZT-Bildung, sondern lediglich zur Ausbildung einer pyrochlorähnlichen Phase im Röntgenbeugungsdiagramm (Abb. 4.30 (a), blaue Kurve). Ein nachträglicher thermischer Behandlungsschritt im Muffelofen, bei dem die Probe bei 500 bis 700 °C mit einer Heizrate von 5 K/min pyrolysiert wurde, resultierte in der PZT-Phasenbildung (Abb. 4.30 (a), schwarze Kurve). Die dabei entstehenden Schichten zeigen eine rissähnliche Oberflächenmorphologie (Abb. 4.30 (b)), sind jedoch elektrisch dicht, was durch Testen mit einem Multimeter geprüft wurde. Aus diesem Grund kann gefolgert werden, dass die Risse nur in der Oberfläche entstanden sind und nicht bis zum

Substrat reichen. In PZT-Sol-schichten, die nicht zunächst auf einer Heizplatte, sondern direkt im Ofen ab 500 bis 700 °C (5 K/min) pyrolysiert wurden, kann in den Röntgenbeugungsdiagrammen die erwünschte PZT-Phase beobachtet werden (Abb. 4.30 (c)). Die gebildeten Dünnschichten sind sehr homogen, zeigen kaum Risse und sind ebenfalls elektrisch dicht (Abb. 4.30 (d)). Allerdings werden neben der PZT-Schicht auch die in Kapitel 4.1.3.2 bereits beobachteten $\text{Pb}_2(\text{CrO}_4)\text{O}$ -Kristalle als Nebenphase beobachtet, deren Einfluss auf die ferroelektrischen Eigenschaften in Kapitel 4.1.3.3 diskutiert wird.

Im Gegensatz zu den pyrolysierten PZT-Schichten auf platinieren Silizium-Wafern wirkt sich die Heizplattenbehandlung der pyrolysierten PZT-Schichten auf Stahlsubstraten negativ auf die Schichtqualität aus. Zum einen wird bei der maximalen Betriebstemperatur von 550 °C in den pyrolysierten Schichten auf Stahlsubstraten nach der gleichen Pyrolysezeit wie auf platinieren Silizium-Wafern lediglich die Pyrochlor-Phase gebildet und zum anderen entstehen deutliche Risse in der pyrolysierten PZT-Schicht. Diese Risse und auch die Pyrochlor-Phase entstehen unabhängig davon, ob eine Zweifachschicht auf der Heizplatte pyrolysiert wird, oder jede der beiden Schichten einzeln. Bei der Heizplattenbehandlung wurden die Proben direkt auf die heiße Platte aufgelegt und bei der Pyrolyse im Muffelofen wurden die Proben bei 500 °C in den Ofen eingebracht. Die Wärmeübertragung bei der Heizplatte erfolgt direkt von unten über das Substrat in die darüber liegende Solschicht, wohingegen im Muffelofen der gesamte Probenraum beheizt ist. Möglicherweise entsteht daher bei der Heizplattenpyrolyse in der Solschicht auf Stahlsubstraten ein sehr viel deutlicher ausgeprägter Temperaturgradient als bei den platinieren Silizium-Wafern und führt demnach zur Bildung der rissähnlichen Strukturen. Bei der Pyrolyse der beschichteten Stahlsubstrate im Muffelofen erfolgt eine gleichmäßige Erwärmung der ganzen Probe, so dass hierbei keine deutlichen Temperaturgradienten entstehen.

Das unterschiedliche Verhalten der beiden Substrate (platinierter Silizium-Wafer und Stahlsubstrat) liegt möglicherweise in unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten (Tab. 4.10).

Tab. 4.10: Übersicht über die Wärmeleitfähigkeiten der Substratmaterialien bei 20 °C und 500 °C.

Material	λ_h bei 20 °C (W/mK)	λ_h bei 500 °C (W/mK)
Silizium [KOH96]	153	44
Titan [KOH96]	20	22
Platin [KOH96]	71	75
Stahl X5 CrNi 18 [183] (Werkstoffnummer 1.4301)	15	19

Während diese für chrom- und nickelhaltige Stähle im untersuchten Temperaturbereich relativ niedrig und nahezu konstant sind, liegen sie bei Silizium zumindest während des Aufwärmens deutlich höher. Als mögliche Folge könnte die Heizrate auf den Stahlsubstraten deutlich reduziert werden, so dass der positive Effekt der Einschrittpyrolysen nicht genutzt wird und sich die Probe nur langsam und lediglich von der Grenzfläche zum Substrat erhitzt. Durch die langsamere Aufheizung und den Temperaturgradienten kommt es zu Spannungsrissen. Auf den platinieren Silizium-Wafern ist die Wärmeleitfähigkeit der Titan-Haftvermittlerschicht und der Platinmetallisierung ebenfalls niedrig im Vergleich zu reinem Silizium, allerdings sind die Schichtdicken dieser Metallisierungen sehr dünn, so dass die hohe Wärmeleitfähigkeit des Siliziums bei diesen Substraten überwiegen sollte.

Die Temperaturentwicklung der beiden Substrate nach Auflegen auf die Heizplatte wurde mittels Thermofühler verfolgt. Dazu wurden die Substrate auf die gleiche Stelle auf der Heizplatte positioniert. So können Schwankungen aufgrund einer inhomogenen Temperaturverteilung auf der Heizplatte minimiert werden. Es zeigte sich, dass sich das platinierter Silizium-Substrat deutlich schneller erwärmt als das Stahlsubstrat (Abb. 4.31).

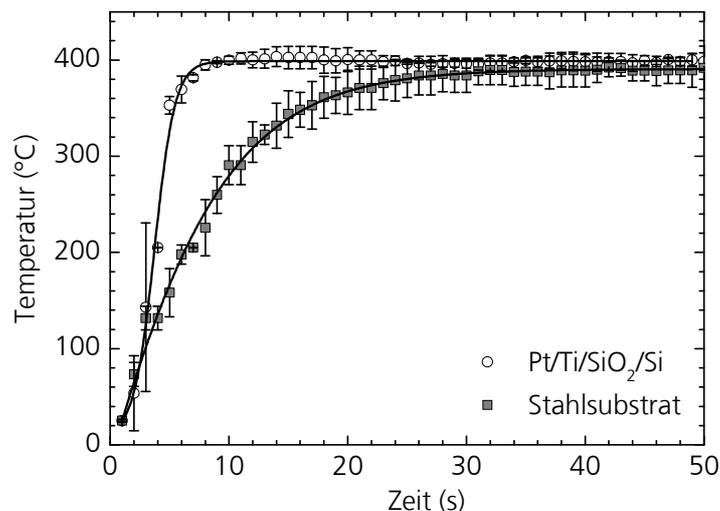


Abb. 4.31: Zeitabhängige Aufheizung der verschiedenen Substrate nach Auflegen auf die Heizplatte. Die Fehlerbalken verdeutlichen die Standardabweichung der Einzelmessungen. Die Standardabweichung wurde durch die dreifache Wiederholung der Temperaturmessung und die dadurch erhaltenen Aufheiztemperaturen erhalten. Die nichtlineare Anpassung der Temperaturverlaufs erfolgte mit Hilfe einer Boltzmann-Funktion, um den Kurvenverlauf für den Betrachter deutlicher hervorzuheben.

Während die maximale Oberflächentemperatur von ca. 400 °C bei den platinieren Silizium-Wafern bereits nach ca. 8 s erreicht ist, benötigt das Stahlsubstrat ca. 26 s, bis es sich auf eine Maximaltemperatur von ca. 400 °C erwärmt hat. Die maximale Betriebstemperatur der Heizplatte von 550 °C wurde dabei nicht gemessen. Dies wird vor allem auf die nicht ganz optimale Positionierung der Thermofühlermessspitze zurückgeführt. Dieser Effekt wirkt sich jedoch auf beide Substrate gleich aus, so dass die Unterschiede im Aufheizverhalten dennoch deutlich dargestellt werden

können. Diese unterschiedlichen Verhalten bestätigen die oben angenommene geringere Aufheizrate während der Pyrolyse der methacrylatfunktionalisierten PZT-Schichten auf den Stahlsubstraten und die daraus resultierenden Schrumpfungsrissse auf diesen Substraten im Gegensatz zu den homogenen und rissfreien PZT-Schichten auf den thermisch deutlich stärker leitfähigen platinieren Silizium-Wafern. Da die auf Stahlsubstraten hergestellten PZT-Schichten, die im Muffelofen pyrolysiert worden waren, sehr homogen und rissfrei waren, wurde an diesen die ferroelektrischen Eigenschaften untersucht.

4.1.3.3 Ferroelektrische Eigenschaften

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Herstellung photostrukturierbarer anorganischer Dünnschichten am Beispiel von PZT durch die Verwendung photochemisch vernetzbarer Titan- und Zirkoniumalkoxide im zugrunde liegenden PZT-Sol. PZT zeichnet sich vor allem durch seine ferroelektrischen Eigenschaften aus [FRÜ05,HAE99]. Eine wesentliche Kenngröße dieser Materialklasse ist das Hystereseverhalten beim Anlegen elektrischer Wechselspannung an die Probe. Dieses ferroelektrische Verhalten wurde daher ebenfalls an den strukturierten pyrolysierten PZT-Dünnschichten, welche aus den methacrylatfunktionalisierten PZT-Solen hergestellt wurden, untersucht. Dazu wurden PZT-Schichten verwendet, die auf den Stahlsubstraten pyrolysiert wurden. Die PZT-Dünnschichten auf den metallisierten Silizium-Wafern (Pt/Ti/SiO₂/Si) konnten aufgrund der Ablösung der Elektrode und der PZT-Schicht vom Substrat nicht für die Messung verwendet werden, da die mechanische Kontaktierung der Probe zum Durchschlag führt (vgl. Kap. 4.1.3.1).

In einigen Fällen tritt auch in den PZT-Schichten, die auf Stahlsubstraten abgeschieden wurden, bei der Messung der Hysteresekurven, also beim Anlegen eines Wechselfeldes, ein Durchschlag ab einer angelegten Feldstärke von ca. 80 kV/cm (entspricht: 8 V/μm) auf, die Mehrheit der untersuchten Proben ist allerdings auch bei einer angelegten Feldstärke von 150 kV/cm (entspricht: 15 V/μm) noch spannungsfest. Durchschlagsfestigkeiten ähnlich präparierter PZT-Schichten, die ebenfalls auf Stahlsubstraten hergestellt wurden, zeigen eine etwas höhere Durchschlagsfestigkeit von ca. 35 - 100 V/μm [DUT08], wobei diese höheren Werte wahrscheinlich vor allem auf die etwa doppelt so hohe Schichtdicke von ca. 2 μm zurückgeführt werden können. Auch Dana *et al.* [DAN91] und Merklein [MER94] berichten von Problemen bei der Durchschlagsfestigkeit von PZT-Schichten aus Sol-Gel-Precursoren und führen das vor allem auf die geringen Schichtdicken des zu untersuchenden Materials zurück, denn dadurch ist der Elektrodenabstand sehr gering und Abweichungen in der Schicht, wie z. B. Defekte oder Risse, wirken sich sehr stark nachteilig aus [MER94].

Die ferroelektrischen Kenndaten, wie remanente und maximale Polarisation sowie die Koerzitivfeldstärke der pyrolysierten Dünnschichten, wurden in Anlehnung an die Messung mittels

Sawyer-Tower-Brücke untersucht (vgl. Kap. 3.3.12). Die Messdaten wurden nach Skalierung mit messaufbaubedingten Verstärkungsfaktoren erhalten. Es wurden PZT-Zweifachschichten untersucht, die im Ofen ab 500 bis 700 °C mit einer Heizrate von 5 K/min pyrolysiert wurden. Darüber hinaus wurde auch eine Probe hinsichtlich ihres Hysterese-Verhaltens charakterisiert, die vor der Pyrolyse im Ofen für 4 min auf einer Heizplatte (500 °C) behandelt wurde. In den untersuchten PZT-Schichten konnte eine Hysterese nachgewiesen werden (Abb. 4.32). Da die Aufnahme der Hysteresekurve nicht direkt beim Anschalten des elektrischen Feldes erfolgte, sondern messaufbaubedingt erst nach mehreren Wechselfeldzyklen, ist in der Abbildung auch nicht die in Abbildung 2.01 dargestellte Neukurve zu beobachten.

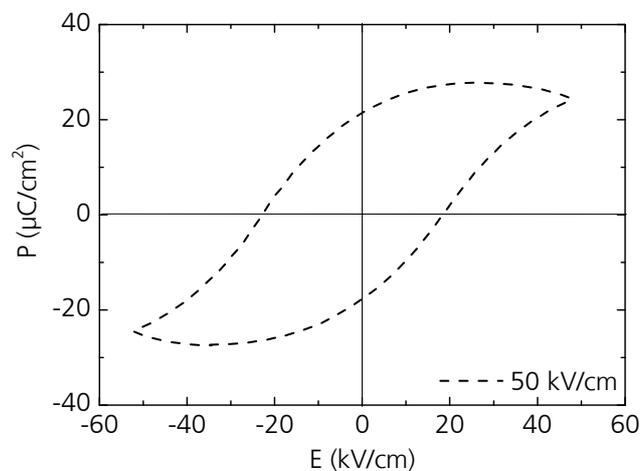


Abb. 4.32: Hystereseschleife einer pyrolysierten PZT-Zweifachschicht hergestellt aus einem *n*-Butanol-basierten PZT-Sol mit einem Feststoffgehalt von 25 Gew.-%. Als Substrat wurde Stahl verwendet. Die Pyrolyse erfolgte im Muffelofen. Die angelegte elektrische Feldstärke des Wechselfelds betrug 50 kV/cm (5 V/µm).

Die Hysteresekurve zeigt einen scheinbaren Rückgang der Polarisierung bei Erreichen der maximalen elektrischen Feldstärke. Dieser Effekt kann auf Leckströme zurückgeführt werden, die durch unerwünschte, leitfähige Nebenphasen verursacht werden [TUB11,ZHA05,ZHA10]. Die dabei in Frage kommenden Nebenphasen und deren Einfluss auf die ferroelektrischen Eigenschaften der PZT-Schichten werden im weiteren Verlauf dieses Kapitels diskutiert.

Tabelle 4.11 zeigt die aus den gemessenen Hysteresekurven resultierenden Werte der maximalen Polarisierung P_{\max} , der remanenten Polarisierung P_{rem} sowie der Koerzitivfeldstärke \bar{E}_k bei einer maximalen Feldstärke von 50 kV/cm und einer Frequenz von 1 Hz.

Tab. 4.11: Vergleich von P_{rem} , P_{max} und E_k verschieden pyrolysierter PZT-Schichten auf Stahl. Die Frequenz des Wechselfeldes betrug 0,8 Hz und die maximale angelegte Feldstärke ca. 50 kV/cm.

Probe	Pyrolyse	P_{max} [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]	P_{rem} [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]	E_k [kV/cm]
Probe 1	Ofen	29,3	18,3	8,3
Probe 2	Ofen	22,6	18,3	14,8
Probe 3	Ofen	30,4	15,8	6,5
Probe 4	Ofen	20,2	10,7	8,8
Mittelwert und Standardfehler		$25,6 \pm 5,0$	$15,8 \pm 3,6$	$9,6 \pm 3,6$
Probe 5	Heizplatte+Ofen	29,5	18,3	9,7

Dabei unterscheiden sich die Werte für die unterschiedlich pyrolysierten Proben nicht signifikant. P_{max} beträgt im Mittel für die PZT-Schichten, die im Ofen pyrolysiert wurden $25,6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, P_{rem} $15,8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ und \bar{E}_k $9,6 \text{ kV}/\text{cm}$. Die Größenordnung der Werte liegt im erwarteten Bereich für Sol-Gel-basierte PZT-Dünnschichten [ZHA99(b), DEY88, SRI00, HUN09, KIM97, DUT08]. Die Werte verschiedener Proben variieren im Bereich von ca. ± 20 bis ± 30 % und können vor allem auf die Unsicherheit bei der Bestimmung der Elektrodenfläche und der Schichtdicke zurückgeführt werden. Wie in Kapitel 3.3.12 dargelegt, kann der relative Fehler der Elektrodenflächen bis zu 30 % betragen. Da die verschiedenen Proben zeitgleich hergestellt und untersucht wurden, können Fehler durch Alterungseffekte der Probe ausgeschlossen werden. Merklein [MER94] berichtet bei dünnen PZT-Schichten ebenfalls von Schwankungen der remanenten Polarisation P_{rem} im Bereich von ± 30 % und führt dies auf verschiedene Faktoren, wie z. B. Schichtdickenvariation, geringfügige Unterschiede in der Elektrodengröße sowie kleinere Defekte in der Schicht zurückgeführt. Auch A. Dutschke [DUT08] beschreibt einen Fehler von ca. 15 % aufgrund fehlerbehafteter Messungen der Schichtdicken und Elektrodenflächen.

Darüber hinaus wurde der Einfluss der angelegten Feldstärke auf die Hysteresekurve untersucht. Abbildung 4.33 (a) zeigt dazu Hysteresekurven bei verschiedenen elektrischen Feldstärken, die bei einer Frequenz von 1 Hz aufgenommen wurden.

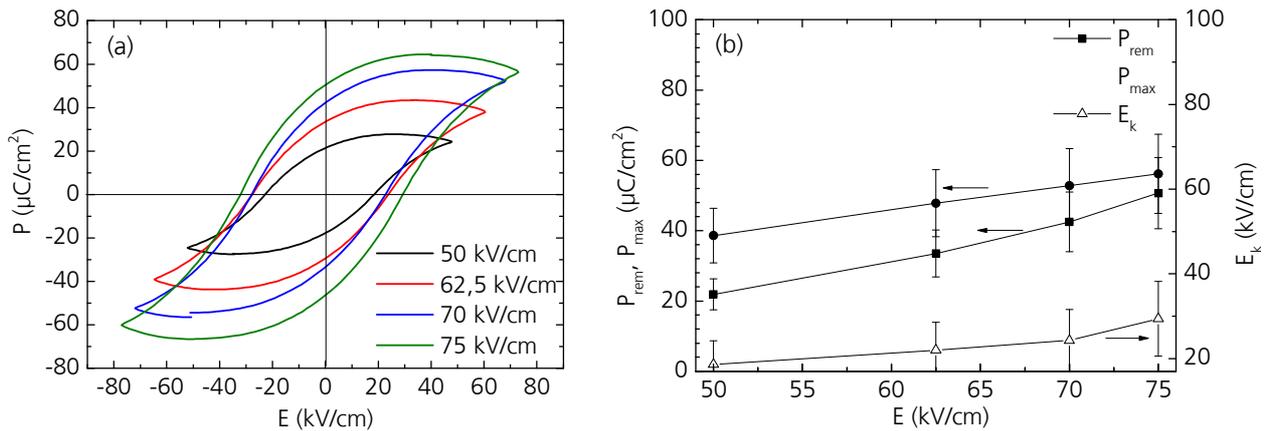


Abb. 4.33: Variation der angelegten Feldstärke bei konstanter Frequenz (1 Hz). (a) Hystereseschleifen von PZT-Schichten auf angelassenen Stahlsubstraten, die auf einer Heizplatte pyrolysiert wurden. (b) Verlauf der Werte für P_{rem} , P_{max} und E_k in Abhängigkeit von der maximalen Feldstärke.

Aus der Abbildung wird deutlich, dass die Hystereseschleife mit zunehmender Feldstärke größer wird. Abbildung 4.33 (b) zeigt den Verlauf der dazugehörigen remanenten und der Sättigungspolarisation, sowie der Koerzitivfeldstärke. Die Werte von P_{rem} und $P_{\text{sätt}}$ steigen stark an. Das bedeutet, dass mit zunehmender Feldstärke mehr Domänen bzw. Dipole ausgerichtet werden können. Im Idealfall erreichen P_{rem} und P_{max} bei ausreichender Feldstärke die Sättigung. Allerdings kann oftmals nur der Trend zur Sättigung, nicht aber die tatsächlichen Werte beobachtet werden, da die Dünnschichten nicht spannungsfest genug sind [DUT08]. Für die photostrukturierten, pyrolysierten PZT-Schichten konnten ebenfalls keine Sättigungswerte für P_{rem} und P_{max} ermittelt werden. Die Werte von \bar{E}_k variieren ebenso. Die Koerzitivfeldstärke spiegelt wider, wie leicht oder schwer die Polarisationsrichtung umgeklappt werden kann. Dabei sollte bei genügend hohen Feldstärken ebenfalls eine Sättigungskoerzitivfeldstärke erreicht werden. Analog zu P_{rem} und P_{max} wird auch hierbei die Durchschlagsspannung vor Bestimmung des Sättigungswertes von E_k erreicht.

Die Hysteresekurven der photochemisch strukturierten und anschließend pyrolysierten PZT-Schichten auf den Stahlsubstraten sind breit und deutlich geneigt. Aus der Form der Hysteresekurve können Rückschlüsse auf die untersuchte Probe gezogen werden [PAC12,DAM98]. Die Fläche, die die Hysteresekurve einschließt, entspricht dabei der Energie, die notwendig ist, um die Dipole erst in die eine und dann in die andere Richtung auszurichten. Die Hysteresekurven der strukturierten, pyrolysierten PZT-Proben auf den Stahlsubstraten ist dabei in jedem Fall breit, d. h. es ist viel Energie notwendig um die Probe zu polarisieren. Die ideale Hysteresekurve hat eine quadratische Form [LAR94] und wird vor allem durch einkristalline Proben erreicht [CAR07]. Bei einer annähernd quadratischen Hysteresekurve steigt die Polarisation P bei zunehmender elektrischer Feldstärke E sehr steil an und die remanente Polarisation ist hoch und ähnelt der Sättigungspolarisation stark. Hysteresekurven polykristalliner Keramiken bzw. Dünnschichten dagegen sind aufgrund der notwendigen Ausrichtung der zahlreichen Domänen flacher, d. h. die Polarisation steigt deutlich

langsamer [LAR94]. Die remanente Polarisation ist niedriger und unterscheidet sich deutlich von der Sättigungspolarisation, da die einzelnen Domänen nach Ausschalten des externen elektrischen Feldes aufgrund innerer Vorzugsorientierungen die ideale gleichorientierte Ausrichtung verlassen.

Ein flacherer Anstieg der Hysteresekurve kann auch hervorgerufen werden durch Grenzschichten zwischen Elektrode bzw. Substrat und Probe oder durch Dotierungen und die dadurch hervorgerufenen Defekte [PAC12,DAM98,DUT08]. Dotierungen unterscheiden sich häufig in ihrer Valenz von den Ionen, die sie ersetzen. Dadurch werden Defekte in Form geladener Fehlstellen (z. B. Sauerstofffehlstellen) in der ferroelektrischen Schicht generiert. Die Ausrichtung dieser Dipole können beim Anlegen des äußeren Feldes ein entgegengesetzt gerichtetes elektrisches Feld (depolarisierendes Feld) generieren und die Steigung in der Hysterese verringern [DAM98,DUT08].

Das durch eine Grenzschicht reduzierte ferroelektrische Verhalten dünner ferroelektrischer Schichten wird in vielen Arbeiten bestätigt und diese Schichten werden als tote, blockierende (*engl.*: dead/blocking layers) oder auch dielektrische Schichten bezeichnet [PAC12,MIL90,LAR94,TAG95]. Dabei werden viele mögliche Ursachen für die Bildung diskutiert. Zum Beispiel kann durch den Sputterauftrag der metallischen Deckelektrode die Stöchiometrie der ferroelektrischen Schicht durch Ionenimplantation bzw. das Entfernen leicht flüchtiger Ionen (z. B. Sauerstoff oder Blei) verändert werden, was in der Folge zum Verlust der ferroelektrischen Eigenschaften in dieser Grenzschicht führt. Weitere mögliche Ursachen können die unvollständige Abschirmung der Raumladungen durch die metallische Deckelektrode oder Einschränkungen der Domänenwandbeweglichkeit (Domänenwandpinning) sein [PAC12,DAM98]. Unabhängig von der Herkunft der Grenzschicht verringert diese aufgrund ihres nicht ferroelektrischen bzw. deutlich verringerten ferroelektrischen Charakters in jedem Fall die Eigenschaften der gesamten Schicht und wirkt sich dabei in dünnen Schichten sehr viel stärker aus als in Keramiken oder dicken Schichten. Die Grenzschichten besitzen, wie bereits oben berichtet, andere dielektrische und ferroelektrische Eigenschaften und beeinflussen so die Gesamtschicht signifikant. Da im Rahmen dieser Arbeit für die Messung der ferroelektrischen Eigenschaften der untersuchten Schichten die Deckelektrode nicht durch Sputtern hergestellt wurde, sondern durch Auftragen einer thermisch härtbaren Leitpaste, muss die Grenzschicht durch andere Ursachen entstanden sein, was im Folgenden erläutert wird.

Die oxidischen Nebenphasen, die im Rahmen dieser Arbeit bei der PZT-Schichtherstellung auf Stahlsubstraten entstehen und die Grenzschicht bilden können, sind NiO, $\text{Pb}_2(\text{CrO}_4)\text{O}$ und NiCr_2O_4 [DUT08]. Diese Phasen haben sehr niedrige dielektrische Permittivitäten ϵ_r [GME66]. Dadurch bildet die Gesamtschicht zusammen mit der PZT-Schicht ein Mehrphasensystem mit unterschiedlichen Permittivitäten $\epsilon_{r,1}$ und $\epsilon_{r,2}$. Dieses System kann durch in Reihe geschaltete Kondensatoren mit den Kapazitäten C_1 , C_2 und den Abständen d_1 und d_2 beschrieben werden (Gleichung (4.1 (a)))

[DAN91,LAR94]. Dabei ergibt sich nach Gleichung (4.1 (b)) die Gesamtpermittivität des Mehrphasensystems [DAN91]:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \text{ bzw.} \quad (4.1 \text{ (a)})$$

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon_{r,1}\epsilon_{r,2} \cdot (d_1 + d_2)}{\epsilon_{r,1}d_2 + \epsilon_{r,2}d_1}. \quad (4.1 \text{ (b)})$$

Diese ist dadurch häufig viel niedriger als die dielektrische Permittivität von reinen PZT-Volumenkörpern. A. Dutschke [DUT08] zeigte in ihrer Arbeit, dass die weniger als 100 nm dicke kristalline Oxidschicht an der Grenzfläche zum Stahlsubstrat mit einer angenommenen mittleren dielektrischen Permittivität von 12 die Gesamtpermittivität der PZT-Schicht, die eine Gesamtschichtdicke von ca. 2 μm besitzt, um mehr als die Hälfte reduziert [DUT08]. Darüber hinaus berichtete Dutschke von einer erhöhten Leitfähigkeit der Schichten durch ein in den Poren verteiltes nur schlecht isolierendes Material, das sie der $\text{Pb}_2(\text{CrO}_4)\text{O}$ -Phase zuordnet (Permittivität: 10 – 30). Diese erhöhte Leitfähigkeit wird auch in den strukturierten PZT-Schichten, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden, beobachtet. Da die ferroelektrische Polarisation und das elektrische Feld nach Gleichung (4.2) mit der dielektrischen Permittivität der Schicht verknüpft sind, wird der direkte Einfluss der dielektrischen Eigenschaften der Grenzschicht auf die ferroelektrischen Eigenschaften deutlich:

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}}{\epsilon_0 \vec{E}}, \quad (4.2)$$

mit ϵ_0 als dielektrische Permittivität des Vakuums, dem elektrischen Feld \vec{E} und der Polarisation \vec{P} . Die dielektrische Permittivität ist darüber hinaus auch stark frequenzabhängig, da das angelegte Feld nur mit einer zeitlichen Verzögerung die Ausrichtung der dielektrischen Dipole im Material anregt [DUT08]. Diese Frequenzabhängigkeit ist vor allem dann stark ausgeprägt, wenn sich die Domänen nur schwer umklappen lassen, z. B. aufgrund von starken lokalen Feldern, hervorgerufen von Inhomogenitäten an den Domänenwänden bzw. Korngrenzen sowie Schichtdickenschwankungen. Diese lokalen Felder können die Schwingung der Dipole deutlich dämpfen. Durch den direkten Zusammenhang von ϵ_r und der ferroelektrischen Polarisation P , kann auch ein Einfluss dieser starken Frequenzabhängigkeit auf die ferroelektrischen Eigenschaften erwartet werden. Gerade bei sehr dünnen Schichten können die Grenzschichten, deren Schichtdicke meist unabhängig von der Gesamtschichtdicke ist, das ferroelektrische Verhalten sehr stark reduzieren oder sogar komplett verhindern [PAC12]. Die Cr^{3+} -Ionen aus dem Stahlsubstrat diffundieren

darüber hinaus während der Pyrolyse der strukturierten PZT-Solschicht auch, wie bereits bei A. Dutschke [DUT08] bei ähnlichen PZT-Schichten auf Stahlsubstraten berichtet, durch die Schicht hindurch an die Oberfläche und bilden dort einzelne $\text{Pb}_2(\text{CrO}_4)\text{O}$ -Kristallite. In der Folge kann es daher neben der Bildung einer oxidischen Grenzschicht an der Grenzfläche von Substrat und PZT-Schicht auch zur Entstehung von nicht-ferroelektrischen Bereichen an der Grenzfläche zur Deckelektrode kommen, was die ferroelektrischen Eigenschaften der PZT-Schicht weiter reduziert. Insgesamt kann die flachere Hystereseurve der strukturierten PZT-Schichten auf Stahlsubstraten auf die Bildung entgegengesetzter elektrischer Felder durch die Dotierung mit Chrom sowie die Bildung nicht-ferroelektrischer oxidischer Schichten bzw. Bereiche an beiden Grenzflächen der Schicht (Substrat und Deckelektrode) zurückgeführt werden.

Typische Spannungsfrequenzen bei der Untersuchung ferroelektrischer Eigenschaften liegen im Bereich von 10 Hz bis zu einigen zehn kHz [DEY88]. Bei den im Rahmen dieser Arbeit entwickelten photostrukturierten, pyrolysierten PZT-Schichten konnten bei diesen Frequenzen allerdings keine Hystereseurven beobachtet werden. Die erhaltenen Spannungs-Polarisationskurven waren sehr schmal und zeigten damit typisches Kondensatorverhalten. Erst die Verringerung der Frequenz auf wenige Hz führte zu Hystereseurven. Das bedeutet, dass die ferroelektrischen Domänen in den Schichten dem schnellen Wechsel selbst bei relativ geringen Frequenzen nicht folgen können und die Ausrichtung nach dem angelegten Feld nicht eintreten kann. Es wird hierzu berichtet, dass bei PZT-Dünnschichten auf Stahlsubstraten durch die Bildung von Nebenphasen die Umklappzeiten der Domänen deutlich verlängert werden [SUR94]. Dies wird bei den strukturierten PZT-Schichten auf den Stahlsubstraten ebenfalls beobachtet, da nur bei geringen Frequenzen Hystereseverhalten nachgewiesen werden konnte. Die Ausrichtung erfolgt dabei durch Umklappprozesse innerhalb der Domänen und durch das Vergrößern von Bereichen mit ähnlicher Orientierung. Dadurch müssen die Domänenwände wandern. Die Beweglichkeit bzw. die Energie, die dafür notwendig ist, wird beeinflusst von mikro- und makroskopischen Effekten, wie z. B. Gitterbaufehler oder Fremdatomen bzw. Korngrenzen und poröse Bereiche in der Schicht [DUT08]. Ist die Mobilität deutlich reduziert, spricht man von Domänenwand-Pinning. Dieses wird vor allem durch Defekte und Akzeptordotierungen verursacht. Bei der Dotierung entstehen aufgrund der geringeren Valenz der Akzeptoren Sauerstoffleerstellen. Diese sind selbst bei Raumtemperatur sehr mobil und diffundieren bis zu den Domänenwänden, wo sie die Mobilität der Wände deutlich reduzieren. Als Folge können sich die Bereiche gleicher Polarisierung beim anschließenden Anlegen eines externen elektrischen Feldes nur noch schwer ausbreiten. Das photochemisch strukturierbare methacrylat-funktionalisierte PZT-Sol wurde während der Synthese nicht durch Zugabe weiterer (Übergangs)metallionen dotiert. Allerdings wurde in den pyrolysierten Schichten die Reaktion der aus dem Substrat in die Schicht diffundierenden Cr^{3+} -Ionen mit der PZT-Schicht zu $\text{Pb}_2(\text{CrO}_4)\text{O}$ nachge-

wiesen. Chromionen zählen dabei zu den Akzeptordonoren und führen zu harten PZT-Materialien, d. h. es sind hohe elektrische Felder notwendig, um die geringere Mobilität der Domänenwände zu kompensieren. Für die photostrukturierten, pyrolysierten PZT-Schichten auf den Stahlsubstraten kann daher aufgrund der langsamen Umklappprozesse der Rückschluss gezogen werden, dass es durch die Cr^{3+} -Diffusion aus dem Substrat zur Akzeptordotierung in den Schichten gekommen ist. Dies führt in der Folge zur Steigerung der Koerzitivfeldstärke, aber auch zu den von Surowiak *et al.* [SUR94] beschriebenen langsamen Umklappprozessen, die bei den strukturierten, pyrolysierten PZT-Schichten dazu führen, dass nur bei niedrigen Frequenzen die Dipole in der Schicht dem Verlauf des elektrischen Feldes folgen können.

Darüber hinaus wird der Energiebedarf, der notwendig ist, um die Domänen beim Anlegen eines elektrischen Feldes parallel auszurichten, durch die geringen Schichtdicken polykristalliner ferroelektrischer Schichten erhöht. Eine Erklärung liefert die Kittel-Beziehung (Gleichung (4.3)), über die die Domänengröße w mit der Schichtdicke d der ferroelektrischen Schicht verknüpft ist [PAC12]:

$$w \propto \sqrt{d}. \quad (4.3)$$

Bei der Reduktion der Schichtdicke der ferroelektrischen Schicht sinkt demnach auch die Domänengröße, was wiederum die Dichte an Domänenwänden erhöhen kann. Da die Bewegung der Wände, wie oben berichtet, mit der Aufbringung einer Domänenwandenergie verknüpft ist, steigt der Energiebedarf für die Ausrichtung der Domänen und Defekte und Sauerstoffleerstellen in den Proben mit vielen kleinen Domänen stark an [PAC12]. Als Folge liegt die Koerzitivfeldstärke E_k dünner Schichten in der Regel immer deutlich über den Werten der dickeren Volumenkörper [DAM98]. Darüber hinaus kann die Bildung größerer Domänen in den dünnen Schichten vor allem durch die Existenz geringer Kristallitgrößen (Korngrößen) bzw. an deren Korngrenzen limitiert werden [DUT08]. Ein thermisch induziertes Kornwachstum bei hohen Temperaturen durch die Vereinigung mehrerer kleiner Körner in den PZT-Schichten und damit die Möglichkeit zur Ausbildung größerer Domänen entsprechend der Kittel-Beziehung wird bei den maximalen Temperaturen von bis zu 700 °C während der Pyrolyse der methacrylatfunktionalisierten PZT-Schichten noch nicht beobachtet (vgl. Verlauf der Halbwertsbreiten in Kapitel 4.3). Eine Verdichtung des PZT-Materials, d. h. das thermisch induzierte Kornwachstum, tritt üblicherweise erst im Sinterschritt, also bei der Verdichtung der PZT-Materialien von über 1000 °C auf [HAE99].

Zusammenfassend konnten an den photostrukturierten, pyrolysierten PZT-Schichten erste Untersuchungen zu den ferroelektrischen Eigenschaften durchgeführt werden. Allerdings beeinflussen die Reaktionen an der Grenzfläche zum Substrat und die Nebenphasenbildung von

$\text{Pb}_2(\text{CrO}_4)\text{O}$ die Eigenschaften deutlich und führen zudem zu verringerten Steigungen der Hysteresekurven durch Domänenwandpinning und nicht-ferroelektrische Grenzschichten. Insgesamt liegen die ferroelektrischen Eigenschaften der strukturierten PZT-Schichten auf den Stahlsubstraten noch deutlich unter denen von PZT-Schichten, die durch etablierte Prozesse hergestellt werden. Darüber hinaus zeigen die Schichten noch eine zu geringe Durchschlagsfestigkeit, wodurch diese Proben nicht zur weiteren Charakterisierung verwendet werden können. Allerdings wurde keine vollständige Optimierung im Rahmen der Arbeit durchgeführt, da der Schwerpunkt auf den Untersuchungen zur Verwendung photo- und 3D-strukturierbarer Titan- und Zirkoniumalkoxide für Sole anorganischer Dünnschichten lag. Vor allem die Untersuchung der photochemischen Reaktionen, der Phasenentwicklung und der Einfluss der Polymerisation standen im Vordergrund. Es sollte die generelle Machbarkeit am Beispiel PZT gezeigt werden. Die mäßigen ferroelektrischen Eigenschaften der Schichten können, wie oben diskutiert, vor allem auf die Mikrostruktur der Schicht, die Bildung dielektrischer Grenzschichten und die Akzeptor-Dotierung durch die Diffusion von Chrom aus dem Substrat in die Schicht zurückgeführt werden. Leider war es mit den kommerziell verfügbaren platinieren Silizium-Wafern nicht möglich, elektrisch dichte und mechanisch stabile Proben herzustellen, so dass die darauf abgeschiedenen PZT-Schichten nicht charakterisiert werden konnten.

4.2 Photochemische Reaktion der methacrylatfunktionalisierten Sole

4.2.1 Zeitabhängige Untersuchung der lichtinduzierten Polymerisationsreaktion

Durch lichtinduzierte Vernetzung im Belichtungsschritt soll das methacrylatfunktionalisierte Sol unlöslich werden und im Gegensatz zu den unbelichteten Bereichen nach der Entwicklung auf dem Substrat zurück bleiben. Wie in Kapitel 4.1.2.1 gezeigt, weisen die methacrylatfunktionalisierten PZT-Solschichten, die mit einem UV-Initiator versetzt wurden, diesen lichtinduzierten Löslichkeits-effekt auf. Als zugrundeliegende Reaktion wird die radikalische Polymerisation der C=C-Bindung des Methacrylsäureliganden und somit die organische Vernetzung der PZT-Cluster erwartet (Abb. 4.34).



Abb. 4.34: Schematische Darstellung der lichtinduzierten Polymerisationsreaktion durch die bidentat gebundenen Methacrylsäureliganden an der Oberfläche der PZT-Cluster ().

Um diese photochemische Reaktion zu untersuchen, wurden μ -Raman-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Mit dieser Methode können ortsaufgelöst chemische Informationen aus der inelastischen Streuung elektromagnetischer Strahlung an der zu untersuchenden Probe gewonnen werden [ATK01]. Grundvoraussetzung ist dabei die Änderung der Polarisierbarkeit des Moleküls während der Molekülschwingung [ATK01].

Untersucht wurden *n*-Butanol-basierte PZT-Solschichten, die mit 2 Gew.-% des UV-Initiators Lucirin TPO-L versetzt wurden. Abbildung 4.35 zeigt μ -Raman-Spektren einer unbelichteten sowie einer für 60 s mit UV-Licht belichteten Solschicht. Eine Zuordnung der jeweiligen Banden zu den funktionellen Gruppen ist zum einen im μ -Raman-Spektrum eingefügt und zum anderen in Tabelle 4.12 zusammengefasst. Neben der Bande bei 1640 cm^{-1} , die der C=C-Bindung zugeordnet werden kann, sind weitere charakteristische Banden des PZT-Sols zu erkennen. Allerdings ist an diesen Schichten, analog zu den gemessenen IR-Spektren der Sole (siehe Kap. 4.1.1.1), durch Überlagerung der Signale oftmals keine eindeutige Zuordnung einzelner Banden möglich (Tab. 4.12). Der Vergleich der μ -Raman-Spektren der belichteten und der unbelichteten Solschichten zeigt, dass sich mit der Belichtung einige Banden erwartungsgemäß verändern. So sinkt die Intensität der Banden bei 1460 , 1640 und 3100 cm^{-1} . Die dazugehörige funktionelle Gruppe ist die $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)$ -Gruppe der Methacrylatliganden (Tab. 4.12). Durch die Polymerisation nimmt die Anzahl an C=C-Bindungen ab. Dadurch wird auch die Bandenintensität bzw. das Bandenintegral verringert [GBU03]. Zwar entstehen durch die Polymerisation aliphatische Gruppen,

die ein Ansteigen der Banden im Bereich von 2700 bis 3000 cm^{-1} verursachen sollten, allerdings kann dies nicht beobachtet werden. Als mögliche Ursache wird hier die geringe Menge an neu entstandenen aliphatischen Gruppen durch die Kettenbildung im Vergleich zu den bereits bestehenden aliphatischen Gruppen im Sol, wie z. B. aus dem Lösungsmittel und den restlichen organischen Liganden, gesehen.

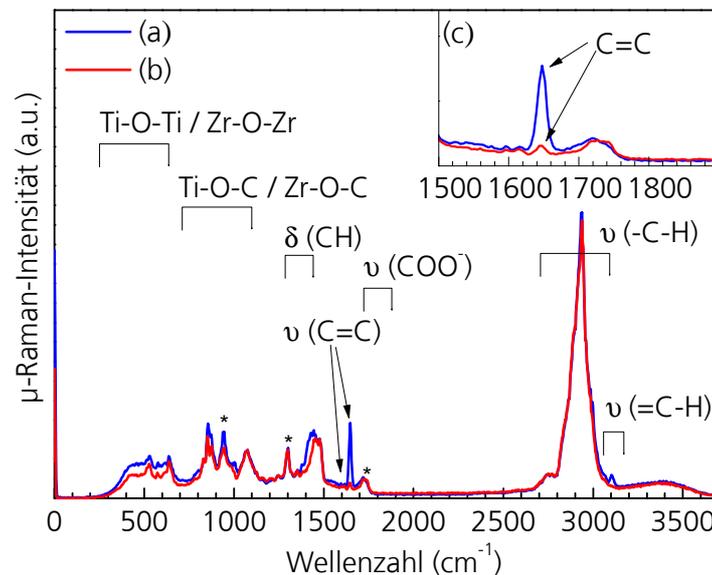


Abb. 4.35: μ -Ramanspektren von (a) unbelichteten und (b) für 60 s belichteten *n*-Butanol-basierten PZT-Solen mit der Zuordnung der Bandenbereiche zu den Schwingungen der verschiedenen funktionellen Gruppen im Sol. (c) Vergrößerte Darstellung der C=C-Bande bei ca. 1640 cm^{-1} . Die Intensitätsabnahme der C=C-Bande ist für die belichtete Probe deutlich zu erkennen. Die mit * markierten Banden wurden als Referenzbanden gewählt.

Da ein proportionaler Zusammenhang zwischen der Bandenfläche und der absoluten Anzahl der dazugehörigen funktionellen Gruppen besteht, lassen sich semiquantitative Auswertungen zur Umsetzung der C=C-Bindungen während der Belichtungsreaktion durchführen [GBU03]. Hierzu eignen sich besonders gut isolierte und intensitätsstarke Banden, die durch Anwendung geeigneter Funktionen integriert werden. Mögliche Anpassungsfunktionen für die Integration sind Lorentz-, aber auch Gauß- und Voigt-Profile [AME09]. Da von den drei verschiedenen C=C-Banden die Schwingung bei 1640 cm^{-1} am intensitätsstärksten und als einzige gut isoliert vorliegt, eignet sie sich besonders für die Berechnung des Umsatzes [GBU03]. Neben der Bande, die sich während der Belichtung ändert, wird auch eine Bande benötigt, die während der Reaktion des Materials unverändert bleibt und als Referenz dient. Außer der Bande der C=C-Bindung von Methacrylsäure ist die einzige weitere eindeutig zuordenbare funktionelle Gruppe die Carboxylatgruppe, die aber von den anderen Carbonsäuren (Essigsäure) und Estern (PGMEA) überlagert wird. Daher kann keine intramolekulare Referenzbande für die Polymerisation festgelegt werden. Aus diesem Grund wurden Banden der anderen Solbestandteile als Referenzen verwendet. Diese liegen bei 1720, 1298 und 942 cm^{-1} . Die ersten beiden Banden können den Schwingungen $\nu(\text{C}=\text{O})$ und $\delta(\text{-O-H})$

zugeordnet werden, die sich aufgrund des molaren Überschusses im Vergleich zu Methacrylsäure auf das Lösungsmittel PGMEA beziehen. Da es sich hierbei nicht um intramolekulare C=O-Referenzbanden handelt, können Veränderungen in der C=O-Bandenintensität bzw. Bandenlage ausgeschlossen werden, die aufgrund einer sich verändernden chemischen Umgebung während der Polymerisation auftreten können und somit die Eignung als Referenzbande schmälern [SAN96,KAM99]. Die Bande bei 942 cm^{-1} entspricht der $\nu(\text{M-O-C})$ -Mode.

Tab. 4.12: Zuordnung der μ -Raman-Banden zu den dazugehörigen funktionellen Gruppen. Titanhaltige Verbindungen: [VAS11,VEL99], zirkoniumhaltige Verbindungen: [HAY98,COL95,RUB98].

Wellenlängenbereich [cm^{-1}]	Schwingung
3300-3000	ν (=C-H)
3000 – 2700	ν (-C-H)
1720	ν (COOH) frei
1640	ν (C=C)
1460	δ (CH)
1298	δ (-O-H)
1300 – 800	Ti-O-C bzw. Zr-O-C
800 – 400	Ti-O-Ti bzw. Zr-O-Zr

Aus den Flächeninhalten der C=C- bzw. der Referenzbanden wird mit Hilfe von Gleichung (4.4) in Anlehnung an [GBU03] der Anteil X an polymerisierten C=C-Bindungen bestimmt. Dazu wird der Quotient Q aus den Integralen der C=C-Bindung und einer Referenzbande nach einer Belichtungsdauer t bezogen auf den entsprechenden Quotienten Q' vor der Belichtung ermittelt:

$$X = 100 \cdot \left[1 - \left(\frac{Q}{Q'} \right) \right] = 100 \cdot \left[1 - \left(\frac{A_{\text{C}=\text{C}}}{A_{\text{Ref}}} / \frac{A'_{\text{C}=\text{C}}}{A'_{\text{Ref}}} \right) \right]. \quad (4.4)$$

Um zu gewährleisten, dass sich die Zusammensetzung der Solsschicht durch etwaiges Verdampfen einzelner Solbestandteile nicht verändert, wurde das PZT-Sol zwischen zwei Glasplättchen gefüllt (Sandwich-Aufbau). Nach der Belichtung für die Zeitdauer t wurden die Proben mittels μ -Raman-Spektroskopie charakterisiert. Dazu wurden Einzelscans mit Integrationszeiten von 0,5 s und je zehn Akkumulationen aufgenommen. Abbildung 4.36 zeigt den zeitabhängigen Umsatz der C=C-Bindungen im Sol, bezogen auf die drei unterschiedlichen Referenzbanden. Dabei ist in allen drei Fällen das gleiche Verhalten zu beobachten. Nach 0,1 s Belichtung hat die C=C-Polymerisationsreaktion bereits begonnen und der Anteil an bereits umgesetzter C=C-Bindung steigt mit zunehmender Belichtungsdauer bzw. zugeführter Energiedosis stark an. Ab

ca. 50 s Belichtungsdauer nähert sich der Umsatz einem Sättigungswert von ca. 85 – 90 %, der auch bei längerer Belichtung nicht weiter zunimmt. Die eingezeichneten Fehlerbalken zeigen die unterschiedlichen Umsetzungsgrade einer identischen Probe an unterschiedlichen Positionen im Sandwichtaufbau an. Diese tatsächlichen Fehler sind relativ groß und betragen im Mittel ca. 18 % (Referenz 1), 8 % (Referenz 2) bzw. 12 % (Referenz 3).

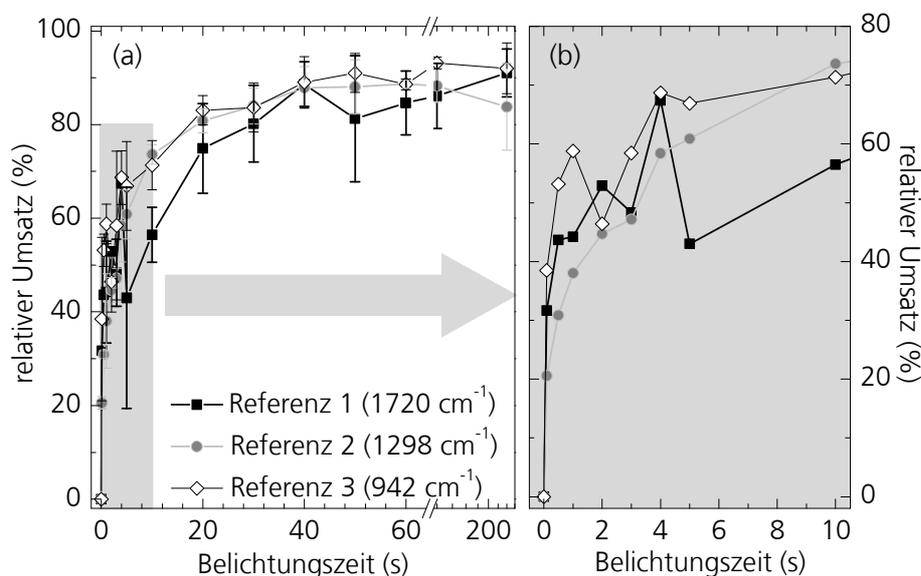


Abb. 4.36: Anteil an umgesetzter C=C-Bindung, ermittelt aus den μ -Raman-Spektren. (a) Übersicht über die gesamte Belichtungsdauer von 0 – 240 s. Alle drei Referenzbanden ($\nu(\text{C}=\text{O})$ bei 1720 cm^{-1} (■), $\delta(-\text{O}-\text{H})$ bei 1298 cm^{-1} (●) und $\nu(\text{M}-\text{O}-\text{C})$ bei 942 cm^{-1} (◇)) zeigen den gleichen Verlauf. (b) Vergrößerte Darstellung der kurzen Belichtungszeiten. Zur deutlicheren Darstellung sind die Fehlerbalken in dieser Darstellung nicht abgebildet.

Mögliche Ursachen für diese Fehler sind zum einen die geringen Intensitäten und die Überlagerungen der Referenzbanden sowie die daraus resultierenden Fehler bei der Integralbestimmung. Dennoch lassen sich die steigenden Umsetzungsgrade mit anwachsender Belichtungsdauer hinreichend gut verfolgen. Referenzbande 2 wird als die am besten geeignete Referenzbande eingestuft, da die Streuung der Umsetzungsgrade im Vergleich zu den anderen beiden Referenzbanden, gerade bei kurzen Belichtungszeiten, am geringsten ist. Aus den oben genannten Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Integrale lassen sich maximale Fehler für die verschiedenen Reaktions- bzw. Referenzbanden abschätzen. Da die C=C-Bande intensitätsstark ist und nicht durch angrenzende Banden signifikant überlagert wird, kann analog zu den Arbeiten von V. Fodermeyer [FOD09] ein Fehler von 5 % abgeschätzt werden. Die Intensität der C=O-Referenzbande bei ca. 1720 cm^{-1} ist relativ schwach, deswegen kann hier ein höherer Fehler erwartet werden, da bereits geringe Abweichungen in der Signalintensität große Unterschiede im daraus resultierenden Integral verursachen. Da die Bande deutlich intensitätsschwächer ist als in den Systemen bei V. Fodermeyer [FOD09], wurde ein Fehler nicht zu 10 % sondern 20 % bei der Berechnung des Integrals der Referenzbande bei 1720 cm^{-1} abgeschätzt. Die anderen beiden Referenzbanden bei 1298 bzw. 942 cm^{-1} liegen zwar nicht so deutlich abgegrenzt von

benachbarten Signalen vor, allerdings ist die Signalintensität höher. Aus diesem Grund wurde der Fehler für diese beiden Referenzbanden zu 5 % bestimmt. Anschließend wurde mit Hilfe des linearen Fortpflanzungsgesetzes [PAP01] der relative Fehler des Umsatzes bestimmt. Die dadurch erhaltenen durchschnittlichen relativen Fehler für die aus den Raman-Spektren ermittelte Umsetzung der C=C-Bande betragen 16 % (Referenzbande 1), 7 % (Referenzbande 2) bzw. 11 % (Referenzbande 3). Diese relativen Fehler stehen in guter Übereinstimmung mit den oben angegebenen Schwankungen der Messwerte.

Dass die maximale Polymerisationsrate nicht bis auf 100 % steigt, sondern sich einem niedrigeren Maximalwert annähert, lässt sich mit dem diffusionsbedingtem Abbruch der Polymerisationsreaktion und dem Einschluss noch nicht umgesetzter Gruppen und Radikale im dichten Netzwerk erklären [AND01]. Mit fortschreitendem Reaktionsverlauf nimmt die Anzahl an reaktiven C=C-Bindungen ab und die Konzentration an Reaktionspartnern im reaktiven Umkreis der wachsenden Kette sinkt. Durch die Polymerisation werden zudem die methacrylatfunktionalisierten Cluster im Sol zunehmend miteinander vernetzt und die Mobilität der Reaktionspartner sinkt, so dass sich nur noch die kleinen noch nicht umgesetzten Cluster bewegen können. Wachsen die polymerisierten Ketten bzw. Cluster immer weiter, so wird irgendwann auch die Bewegung der methacrylatfunktionalisierten Cluster (Monomere) diffusionskontrolliert und der Nachschub von Reaktionspartnern in die Reichweite der aktiven Kette stoppt. Dadurch stagniert die Polymerisation, obwohl grundsätzlich noch reaktive C=C-Bindungen vorhanden sind. Die hohen Umsetzungsgrade von bis zu 90 % bestätigen die in den vorherigen Kapiteln vorgestellten Strukturvorschläge kleiner vernetzbarer Cluster sehr gut. Wie U. Schubert [SCH05] beschreibt, sind die polymerisierbaren Liganden gut zugänglich und sitzen auf der Außenseite der Oligomere bzw. Cluster. Ein Einbau der polymerisierbaren Liganden ins Innere der Solcluster hätte zur Folge, dass diese durch die Abschirmung nicht an der Vernetzungsreaktion teilnehmen können. Aus der Ableitung der PZT-Cluster-Struktur lässt sich der in Abbildung 4.37 dargestellte Vernetzungsvorgang in einer vereinfachten schematischen Darstellung vorschlagen.

Bei der Polymerisation werden immer mehr methacrylatfunktionalisierte Cluster, die auf ihrer Oberfläche eine große Anzahl an polymerisierbaren Gruppen besitzen, vernetzt (Abb. 4.37 (a)). Die Anzahl an C=C-Bindungen pro Cluster beträgt 5 – 25, je nach Gewichtung der Größe der PZT-Cluster (vgl. Kap. 4.1.1.2). Die effektive Partikelgröße steigt während der Belichtung durch die organische Vernetzung der methacrylatfunktionalisierten Cluster an, wobei die Anzahl der C=C-Bindungen durch die Polymerisationsreaktion abnimmt. Solange die entstehenden Partikel beweglich genug sind bzw. so lange noch genügend kleine, noch nicht umgesetzte Cluster mit hoher Dichte an C=C-Bindungen vorhanden sind, kann die Vernetzung und das Kettenwachstum fortschreiten (Abb. 4.37 (b)). Werden die vernetzten Strukturen allerdings zu groß (Abb. 4.37 (c))

und die Anzahl an noch beweglichen, kleinen Partikeln zu gering, erfolgt keine weitere Vernetzung mehr, trotz noch vorhandener C=C-Bindungen. Aus der Abschätzung der Oberflächenbelegung der PZT-Precursor-Cluster mit Methacrylateinheiten und der maximalen Vernetzung von ca. 86 % der vorhandenen C=C-Bindungen bei der Referenzbande 2 bleiben im Mittel noch 0,7 – 1,8 (anzahlgewichtete Partikelgröße) bzw. 1,4 - 3,5 (volumengewichtete Partikelgröße) Methacrylateinheiten pro ursprünglichen PZT-Cluster übrig.

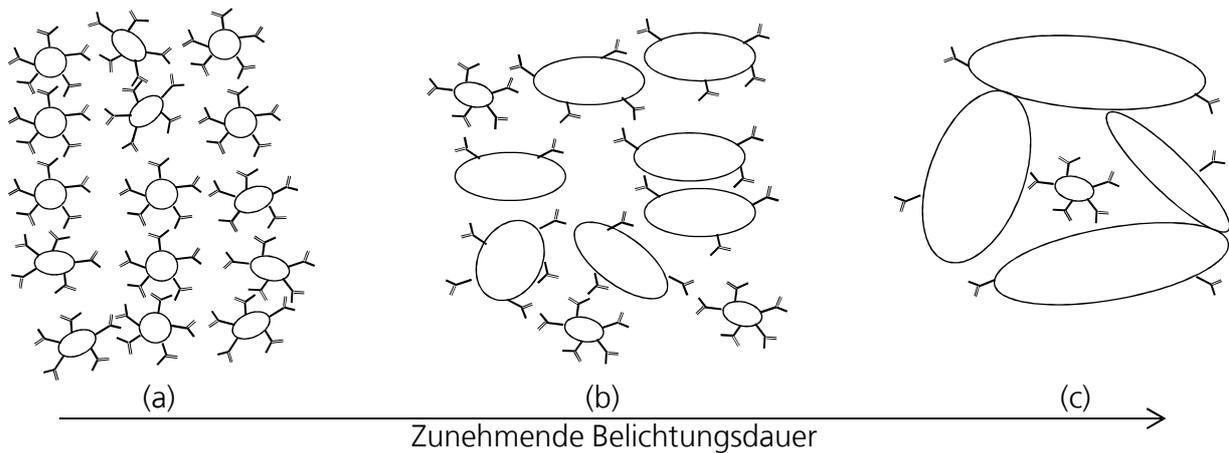


Abb. 4.37: Schematischer Ablauf der Vernetzungsreaktion. (a) Die methacrylatfunktionalisierten Cluster (○) besitzen eine hohe Dichte an reaktiven Methacrylateinheiten (↖) auf der Oberfläche. (b) Durch fortschreitende Belichtung werden die Cluster miteinander vernetzt. Die daraus resultierenden Partikel werden größer und bilden ein dreidimensionales Netzwerk. (c) Das Sol ist soweit vernetzt, dass die Beweglichkeit der „Partikel“ nicht mehr ausreicht, um reaktive C=C-Bindungen so nahe zueinander zu bringen, dass sie noch miteinander reagieren können. Zur Vereinfachung wurde das organische Netzwerk zwischen den metallhaltigen Clustern, das durch die Polymerisation der C=C-Gruppen entstanden ist, nicht dargestellt.

Der C=C-Umsatzungsgrad wurde außer im Sandwich-Aufbau auch in belichteten und anschließend entwickelten Solschichten untersucht. Hierzu wurde das mit 2 Gew.-% Lucirin TPO-L versetzte Sol auf einen Silizium-Wafer für 30 s bei 1500 rpm aufgeschleudert, unter Verwendung einer Maske belichtet und anschließend die unbelichteten Bereiche im Entwicklerbad entfernt. Zur Verfolgung des C=C-Umsatzes wurde analog zu den Experimenten im Sandwich-Aufbau die Belichtungszeit variiert. Die Umsetzungsgrade wurden ebenfalls durch μ -Raman-Spektroskopie ermittelt. Als Referenzbande wurde hierbei eine Bande bei 665 cm^{-1} gewählt, da die in den Sandwichexperimenten verwendeten Referenzbanden bei 1720 und 1298 cm^{-1} durch den Entwicklungsschritt und die daraus resultierende Entfernung des Lösungsmittels nicht mehr vorhanden sind. Die Referenzbande bei 942 cm^{-1} wurde aufgrund der großen Streuung des ermittelten Umsetzungsgrads ebenfalls nicht mehr verwendet.

Die aus diesen Experimenten ermittelten Anteile an umgesetzter C=C-Bindung sind in Abbildung 4.38 (a) zu sehen und zum Vergleich zusammen mit den Umsetzungsgraden der gleich lang belichteten Sandwich-Proben (Referenzbande 2 bei 1298 cm^{-1}) dargestellt. Dabei geben die Fehlerbalken jeweils die mittels linearer Fehlerfortpflanzung ermittelten relativen Fehler des

relativen Umsatzes an.

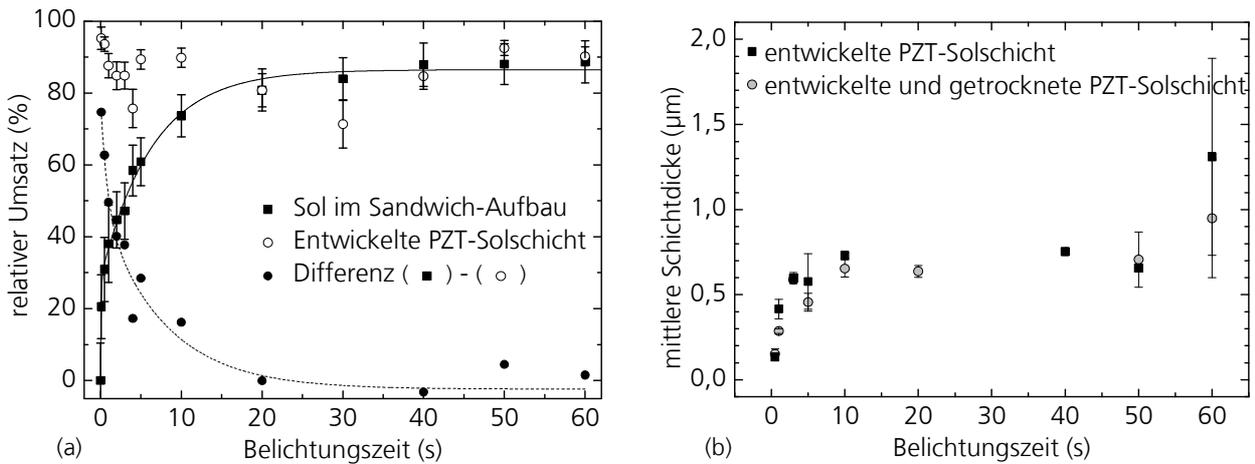


Abb. 4.38: (a) Vergleich der relativen Umsätze an C=C-Bindungen aus den verschiedenen Experimentaufbauten unter Angabe des mittels linearer Fortpflanzung berechneten relativen Fehlers. Belichtet wurde in beiden Fällen ein *n*-Butanol-basiertes PZT-Sols mit 2 Gew.-% Lucirin TPO-L. (■) Sol im Sandwich-Aufbau und (○) entwickelte Schichten. (●) Differenz des Umsatzes zwischen den beiden Experimentaufbauten bei jeweils gleicher Belichtungsdauer. (b) Schichtdicke der entwickelten PZT-Solschicht nach unterschiedlichen Belichtungsdauern (■) bzw. nach zusätzlicher thermischer Nachbehandlung bei 110 °C für zwei Minuten (○). Die Fehlerbalken verdeutlichen die Standardabweichungen der Einzelmessungen. Die Standardabweichung wurde durch die Wiederholung der Messung an verschiedenen Positionen der Probe und die dadurch erhaltenen Messwerte erhalten.

Dabei ist deutlich zu erkennen, dass der Umsetzungsgrad in den entwickelten Schichten unabhängig von der Belichtungsdauer sehr hoch (> 75 %) ist. Ein im Bereich von 0 bis ca. 20 s zunehmender Umsetzungsgrad, wie bei den Sandwich-Proben gefunden, ist nicht zu beobachten. Bei langen Belichtungsdauern (> 20 s) sind die ermittelten Umsetzungsgrade in den entwickelten und den Sandwich-Proben gleich. Insgesamt nimmt die Differenz der Umsetzungsgrade zwischen den unterschiedlichen Belichtungsexperimenten mit zunehmender Belichtung ab. Ab ca. 30 s Belichtungsdauer entsprechen sich die Umsetzungsgrade der Sandwichproben bzw. der entwickelten Schichten (Abb. 4.38 (a)) und die noch nicht umgesetzten Spezies können nicht mehr durch die Entwicklerlösung aus der Schicht entfernt werden.

Der hohe Umsetzungsgrad der entwickelten Schichten bei kurzen Belichtungsdauern lässt sich dadurch erklären, dass durch den Entwicklungsschritt nicht nur die Lösungsmittelreste, sondern auch die unvernetzten Sol-Bestandteile entfernt werden. Dabei handelt es sich neben noch nicht umgesetzten monomeren Clustern auch um bereits vernetzte Partikel, die allerdings noch klein genug sind, um von der Entwicklungslösung gelöst zu werden. Beim Sandwich-Aufbau dagegen wurde die Probe nach der Belichtung nicht entwickelt, sondern sofort mittels μ -Raman-Spektroskopie charakterisiert. Dadurch sind sowohl die monomeren Cluster als auch die vernetzten, jedoch noch löslichen Solpartikel im untersuchten Probenvolumen vorhanden und reduzieren den semiquantitativ bestimmten relativen Umsatz.

Zusätzlich zum relativen Umsatz wurde im Gegensatz zu den Proben im Sandwich-Aufbau, bei den entwickelten PZT-Solschichten die Schichtdicke in Abhängigkeit von der Belichtungsdauer bestimmt (Abb. 4.38 (b)). Es konnte gezeigt werden, dass die Schichtdicke mit zunehmender Belichtungsdauer ansteigt, bis sie analog zu den Umsetzungsgraden ab einer Belichtungsdauer von ca. 10 s einen Sättigungswert erreicht. Ein zusätzlicher zweiminütiger Heizschritt bei 110 °C direkt nach der Belichtung hat darüber hinaus keinen messbaren Einfluss auf die Schichtdicke. Die mit der Belichtungsdauer ansteigende Schichtdicke der entwickelbaren, belichteten Solschicht kann auf die stetig steigende Vernetzung der Methacrylatgruppen der Cluster erklärt werden. Eine Vergelung, also die Ausbildung eines dreidimensionalen die Probe durchspannenden Netzwerks, wird oft schon bei geringem Umsatz erreicht [ODI70,AND01,LOV05,BEY13]. Vor allem stark quer vernetzende Monomere, wie auch die methacrylatfunktionalisierten Cluster, bilden sehr schnell ein solches dreidimensionales Netzwerk. Dieses ist zunächst aufgrund der kurzen Belichtungszeiten, sehr locker und fällt nach dem Entwicklungsschritt in sich zusammen. Daraus resultiert nach der Entwicklung eine sehr dünne Schicht, die einen hohen Anteil an C=C-Bindungen aufweist. Mit zunehmender Belichtungsdauer steigt die Menge an vernetzten Einheiten, das Netzwerk wird rigider und die nach dem Entwicklungsschritt zurückbleibende Schicht dicker. Abbildung 4.39 verdeutlicht diesen Prozess schematisch.

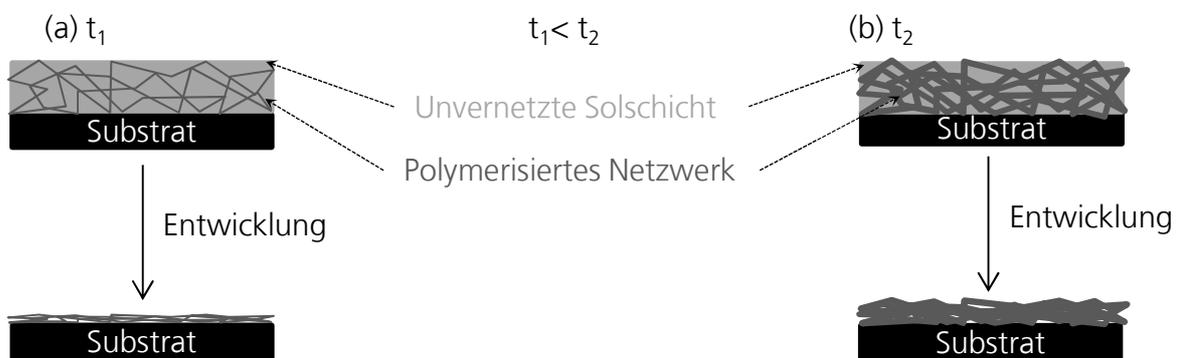


Abb. 4.39: Schematische Darstellung des Schichtdickenwachstums in Abhängigkeit von der Belichtungsdauer t mit $t_1 < t_2$. (a) Das bei kurzen Belichtungszeiten (t_1) entstandene lockere Netzwerk kollabiert aufgrund fehlender mechanischer Stabilität nach dem Entfernen der unternetzten Solbestandteile und eine dünne Schicht bleibt zurück. (b) Durch Steigerung der Belichtungsdauer auf t_2 bildet sich ein dichteres Netzwerk. Dieses ist rigider und führt zu einer höheren, entwickelbaren Schichtdicke.

Einen weiteren signifikanten Einfluss auf die entwickelbare Schichtdicke besitzt die Atmosphäre, unter der die Probe belichtet wird. Wie bereits in Kapitel 4.1.2.2 beschrieben, wirkt Sauerstoff als Inhibitor und reduziert die resultierende Schichtdicke nach Belichtung und Entwicklung drastisch, indem Sauerstoff als Diradikal die gebildeten Radikale durch Peroxyradikalbildung abfängt und deaktiviert [AND01]. Die hier vorgestellten Experimente im Sandwich-Aufbau können mit Belichtungen unter Schutzgasatmosphäre verglichen werden. Durch das Abdecken der Schicht kann lediglich der in der Probe gelöste Sauerstoff inhibierend wirken. Bei den Belichtungen der

aufgeschleuderten Schichten dagegen kann stetig Sauerstoff an der nicht abgedeckten Oberfläche in die Schicht diffundieren und den durch die Belichtung und Inhibierung verbrauchten Sauerstoff ersetzen. Der Vergleich der maximalen Umsetzungsgrade, die für die beiden Belichtungsexperimente (Sandwich und Schicht) semiquantitativ auf den μ -Ramanspektren ermittelt wurden, zeigt, dass unabhängig von der Sauerstoffinhibierung in beiden Fällen ca. 85 – 90 % relativer Umsatz erfolgt ist. Das bedeutet für die unter Normalatmosphäre belichtete Schicht, dass die Inhibierungsschicht schützend gegenüber weiterer Sauerstoffinhibierung für die darunter liegende Solschicht wirkt. Der nachträglich in die Schicht diffundierende Sauerstoff erreicht die darunter liegenden Bereiche nicht und die dort auftretenden Umsetzungsgrade entsprechen denen von Schichten, die unter Schutzgas belichtet wurden.

Abbildung 4.40 zeigt die während der Belichtung auftretenden Wege des einfallenden Licht in der zu polymerisierenden Schicht.

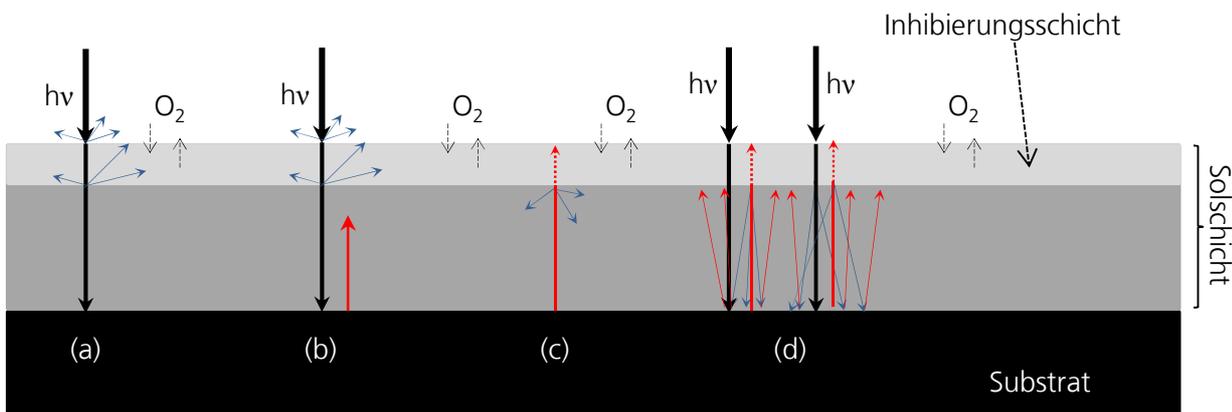


Abb. 4.40: Wege des einfallenden Lichts bei der UV-lithographischen Strukturierung dünner Schichten mit O_2 -Inhibierungsschicht. (a) Das einfallende Licht (schwarzer Pfeil) durchläuft die Schicht und erfährt auf dem Weg zum Substrat Reflexionsverluste bei den Grenzflächen zwischen Atmosphäre und Inhibierungsschicht sowie Inhibierungs- und Solschicht (blaue Pfeile). (b) Am Substrat wird das einfallende Licht reflektiert (roter Pfeil) und (c) auf dem Weg zurück an die Oberfläche an der Grenzfläche zur Inhibierungsschicht erneut in die Schicht zurück reflektiert. (d) Zusammenfassend kommt es durch die Grenzflächen zur Vielfachreflexion in der Schicht.

Hierbei wird ebenfalls der Einfluss der Inhibierungsschicht auf die Schichtdicke bzw. den Belichtungsprozess deutlich. Aus der Abbildung geht hervor, dass das einfallende Licht von oben in die Schicht eindringt, diese durchläuft und am Substrat reflektiert wird. Davor erfährt das einfallende Licht jedoch bereits sowohl an der Grenzfläche zwischen Atmosphäre und Inhibierungsschicht bzw. zwischen Inhibierungs- und Solschicht einen Intensitätsverlust aufgrund von Reflexion. Auch das am Substrat reflektierte Licht wird auf dem Weg zurück an die Schichtoberfläche am Übergang zur Inhibierungsschicht zum Teil reflektiert. Diese an den Grenzflächen auftretenden Reflexionsverluste betragen bis zu 3 % und wirken sich vor allem bei dünnen Schichten deutlich aus [P. Dannberg 2006]. Als Folge entsteht eine Vielfachreflexion in der

belichteten Solschicht.

Dadurch setzt sich die Dosis des Lichts, welches auf die Schicht trifft, aus Beiträgen des einfallenden und des reflektierten Lichts zusammen. Im Folgenden soll eine vereinfachte Abschätzung zum Verlauf der Intensitätsverluste während der Belichtung diskutiert werden.

Das von oben in die Schicht eindringende Licht mit der ursprünglichen Intensität I_0 verringert sich nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz mit zunehmender Schichtdicke d auf $I_{\text{hin}}(d)$ [ATK01]:

$$\lg \frac{I_{\text{hin}}(d)}{I_0} = -\varepsilon \cdot c \cdot d \quad \text{bzw.} \quad I_{\text{hin}}(d) = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot d} \quad (4.5)$$

Die Abnahme der Intensität I_{hin} ausgehend von der eingestrahltten Intensität I_0 erfolgt dabei exponentiell mit dem für das Material dekadischen, molaren Absorptionskoeffizienten ε , der Konzentration c und der Schichtdicke d . Die resultierende Transmission T einer Probe ergibt sich dann aus dem Quotienten, der durch die Probe abgeschwächten und der ursprünglichen Lichtintensität I bzw. I_0 [ATK01]:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (4.6)$$

An der Grenzfläche zum Substrat wird das einfallende Licht der Intensität $I(d_{\text{Schicht}})$, wobei d_{Schicht} für die Schichtdicke der aufgeschleuderten Schicht steht, reflektiert. Die Reflexion von Silizium-Wafern beträgt bei der für die Maskenbelichtung verwendeten Wellenlänge von 365 nm ca. 45 % [YAN11]. Das zurückgeworfene Licht $I_{\text{zurück}}$ wird auf dem Weg zurück an die Schichtoberfläche ebenfalls entsprechend des Lambert-Beer'schen Gesetzes abgeschwächt. Da der Absorptionskoeffizient eine materialspezifische Größe ist, verändert er sich bei der Belichtung mit der ersten umgesetzten C=C-Bindung. Da dieser Einfluss jedoch nur unzureichend abgeschätzt werden kann, soll der Absorptionskoeffizient unter der Annahme, dass die Veränderung aufgrund der geringen C=C-Konzentration im Vergleich zu den restlichen im Sol vorhandenen absorbierenden Strukturen und Komponenten, wie z. B. den metallorganischen Kernen der Cluster, gering ist, als konstant angenommen werden. Damit ergibt sich für $I_{\text{zurück}}$ auf dem Weg zurück an die Schichtoberfläche an der Stelle d in der Schicht unter der vereinfachenden Annahme, dass sich das durchlaufene Material noch nicht verändert hat, d. h. der Absorptionskoeffizient noch konstant ist, folgender Zusammenhang (Gleichung (4.7)):

$$\lg \frac{I_{\text{zurück}}(d)}{0,45 \cdot I(d_{\text{Schicht}})} = -\varepsilon \cdot c \cdot d \quad \text{bzw.} \quad I_{\text{zurück}}(d) = 0,45 \cdot I(d_{\text{Schicht}}) \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot d} \quad (4.7)$$

Zur beispielhaften Abschätzung des Intensitätsverlaufs mit bzw. ohne Verluste soll ein methacrylatfunktionalisiertes Sol mit einem Feststoffgehalt von 40 Gew.-%, das bei reduziertem Druck destilliert wurde, verwendet werden. Im Vergleich zu den Solen mit Feststoffgehalten von 25 bzw. 31 Gew.-% wird hierbei aufgrund des erhöhten Feststoffgehalts die stärkste Absorption erwartet. UV-Vis-spektroskopische Messungen des methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols zeigen bei 365 nm eine Transmission von 46,3 % (Abb. 4.41 (a) gestrichelte Linie). Die Schichtdicke des in einer Küvette gemessenen Sols beträgt 10 mm. Nach Einsetzen von Gleichung (4.6) in die nach I/I_0 umgeformte Gleichung (4.5) kann das Produkt $(\epsilon \cdot c)$ zu $0,33 \text{ cm}^{-1}$ ermittelt werden. Durch Einsetzen von $(\epsilon \cdot c)$, der Schichtdicke d_{Schicht} der zu polymerisierenden Schicht und unter der Annahme, dass die Intensität I_0 zu Beginn 100 % beträgt, ergibt sich aus Gleichung (4.7) der in Abbildung 4.41 (b) gezeigte Verlauf der jeweiligen Intensitäten I_{hin} und $I_{\text{zurück}}$ bei der Belichtung. Da die entwickelbare Schichtdicke der 60 s lang belichteten und 24 μm dicken Solschicht 8 μm beträgt, wurde für die Betrachtung des Intensitätsverlaufs eine 16 μm dicke Inhibierungsschicht angenommen. Aus der Abbildung 4.41 werden bei Beachtung der Reflexionsverluste die Intensitätsabnahmen an den verschiedenen Grenzflächen deutlich. Während die Intensitätsverluste innerhalb der Schicht relativ gering sind, wird das Licht an den Grenzflächen deutlich verringert.

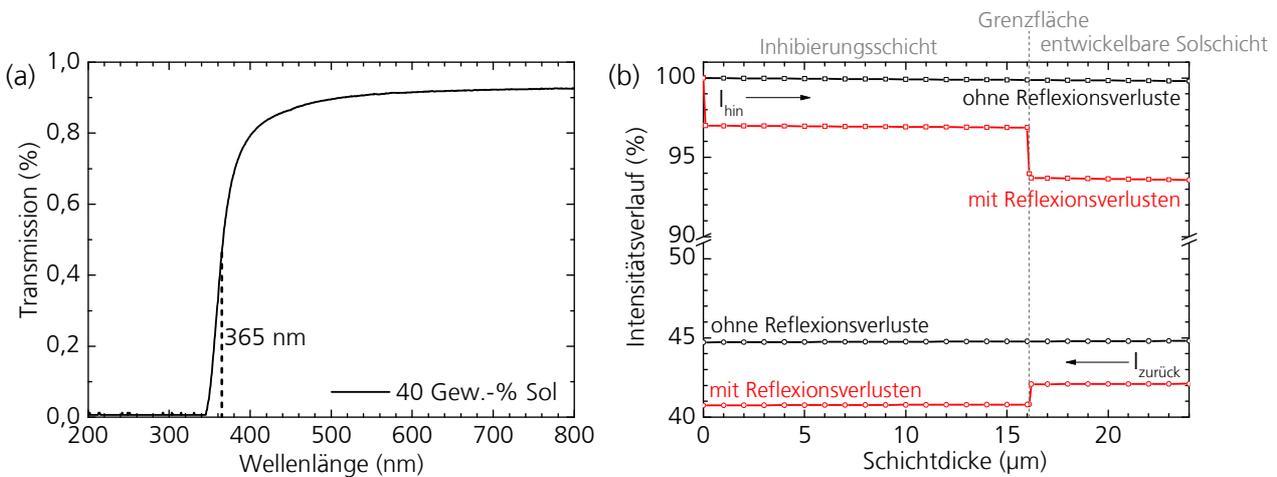


Abb. 4.41: (a) UV-Vis-Spektrum des methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols mit einem Feststoffgehalt von 40 Gew.-%. (b) Abschätzung nach Gleichung (4.7) zum Intensitätsverlauf (von oben in die Schicht: I_{hin} , sowie am Substrat reflektiert: $I_{\text{zurück}}$) während der Belichtung einer 24 μm dicken Solschicht mit (rot) bzw. ohne (schwarz) Berücksichtigung der Reflexionsverluste an der Grenzfläche (gestrichelte Linie in (b)).

Die Vielfachreflexion wurde bei dieser vereinfachten Abschätzung des Intensitätsverlaufs vernachlässigt. Allerdings wird aus Abbildung 4.41 (b) deutlich, dass das am Substrat reflektierte Licht bei Betrachtung der Reflexionsverluste auf dem Weg zurück durch die Schicht an der Grenzfläche zur Inhibierungsschicht erneut abgeschwächt wird. Die dabei reflektierten Strahlen tragen zusätzlich zur Polymerisation in der belichteten Solschicht bei und werden erneut am Substrat reflektiert. Aus diesem Grund setzt sich die Gesamtdosis, mit der die Probe belichtet wird zusammen aus den Beträgen des einfallenden und am Substrat reflektierten Lichts sowie der Dosis

aus den vielfach reflektierten elektromagnetischen Wellen. Bei Betrachtung der Intensitätsverläufe wurden die Veränderungen der Schicht aufgrund der fortschreitenden Vernetzung und die damit einhergehenden Veränderungen im Absorptionsverhalten vernachlässigt. Um einen Verlauf der Intensitätsverluste in Abhängigkeit von der Belichtungsdauer abschätzen zu können, müsste auch das Absorptionsverhalten zeitabhängig verfolgt werden, z. B. durch UV-Vis-Messungen unterschiedlich lange belichteter Solschichten. Auf diese Untersuchung wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet, da die Proben in diesem Fall, im Gegensatz zu den Umsatzuntersuchungen der im Sandwich-Aufbau untersuchten Proben, nicht durch Abdecken mit einem Deckgläschen stabilisiert werden können. Ein Abdecken der Probe würde zur Vermeidung der Inhibierungsschicht führen und so die in der Realität beobachteten Reflexionsverluste verfälschen. Ohne Abdeckung der belichteten Schichten kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass sich das Absorptionsverhalten der Probe auch zusätzlich durch Verdampfen leicht flüchtiger Restbestandteile aus der belichteten Schicht heraus verändert und so die Messung verfälscht.

Durch die Betrachtung der Intensitätsverläufe und die vereinfachte Abschätzung für ein methacrylatfunktionalisiertes PZT-Sol mit einem Feststoffgehalt von 40 Gew.-% konnte der Einfluss der Inhibierungsschicht und der Reflexionsverluste bei der Belichtung der Solschicht beispielhaft dargestellt werden. Durch die Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung setzt die lichtinduzierte radikalische Polymerisationsreaktion in der gesamten Solschicht ein und bildet mit zunehmender Belichtungsdauer ein immer stärkeres dreidimensionales Netzwerk aus. Die Inhibierungsschicht trägt zusätzlich dazu bei, dass die maximal entwickelbare Schichtdicke geringer ist als die der aufgeschleuderten, nassen und unbelichteten Schicht.

4.2.3 Einflüsse auf die Polymerisationsreaktion der methacrylatfunktionalisierten Sole

Im Folgenden sollen verschiedene Einflüsse auf die in Kapitel 4.2.1 untersuchte C=C-Polymerisationsreaktion der methacrylatfunktionalisierten PZT-Sole diskutiert werden. Für diese Untersuchungen wurden die Photoinitiatormenge, die Reaktionstemperatur und die Zugabe von multifunktionellen Monomeren als Reaktivverdünner variiert. Des Weiteren wurde die nach Ausschalten der Belichtung fortgesetzte Polymerisation im Dunkeln in Abhängigkeit von der Belichtungsdauer bzw. der Temperatur untersucht. Dazu wurden Photo-DSC-Messungen durchgeführt. Aus den dabei messbaren Wärmemengen während der Belichtung lassen sich die kinetischen Größen der ablaufenden Reaktionen ermitteln. Abschließend werden die untersuchten Abhängigkeiten mit dem von Kamal *et al.* [KAM74] entwickelten Autokatalyse-Modell verglichen. Mit diesem kinetischen Modell lassen sich Polymerisationsreaktionen, die selbstbeschleunigend ablaufen,

beschreiben und es können Abschätzungen zum Einfluss der verschiedenen Größen auf die Gesamtreaktionskonstante sowie auf die Reaktionsordnungen getroffen werden, um so ein tieferes Verständnis für die zugrunde liegenden Reaktionen zu erhalten.

Für die Messungen wurde ein *n*-Butanol-basiertes methacrylatfunktionalisiertes Sol mit einem Feststoffgehalt von 25 Gew.-% verwendet. Die Lichtintensität während der Photo-DSC-Messung betrug $0,5 \text{ W/cm}^2$ und die Gesamtbelichtungsdauer 300 s. Daraus ergibt sich eine Gesamtdosis von 150 J/cm^2 . Die Detektion der Reaktionswärme erfolgt bei den Photo-DSC-Messungen am unteren Rand des Probentiegels. Bei größeren Probenvolumina entsteht mehr Reaktionswärme, die allerdings erst durch die Probe selbst zum Tiegelboden transportiert werden muss. Dabei kann Wärme verloren gehen, indem diese an die Umgebung abgegeben wird. Der detektierte Wärmefluss ist somit geringer bzw. tritt verzögerter auf als bei einer entsprechend kleineren Probenmenge. Dieser Zusammenhang ist allerdings nicht direkt proportional, so dass eine Normierung auf die Masse für eine Vergleichbarkeit verschiedener Photo-DSC-Messungen mit unterschiedlichen Probenmengen nicht ausreichend ist. Aus diesem Grund wurde darauf geachtet, dass für die Messungen möglichst identische Probenmengen verwendet wurden.

4.2.3.1 Einfluss des Photoinitiatorgehalts

Untersuchungen zum Einfluss des Initiatorgehalts wurden mit 0,5, 1, 2 und 5 Gew.-% des Photoinitiators Lucirin TPO-L bezogen auf die Masse des Sols durchgeführt. Die Reaktionstemperatur betrug $20 \text{ }^\circ\text{C}$ und die Probenmenge 10 – 11 mg. Die Belichtung startete 30 s nach Beginn der Aufzeichnung. In Abbildung 4.42 ist der exotherme Wärmefluss der lichtinduzierten Polymerisationsreaktion für die unterschiedlichen Initiatorgehalte in Abhängigkeit von der Belichtungsdauer dargestellt.

Die gemessenen Photo-DSC-Kurven zeigen zwei Bereiche, welche in Abb. 4.42 durch die gestrichelte Linie voneinander getrennt werden. Direkt nach Beginn der Belichtung steigt der Wärmefluss stark an und erreicht bereits nach wenigen Sekunden ein lokales Minimum. Dabei steigt mit zunehmendem Initiatorgehalt der Betrag dieses Minimums. Die Steigung bis zum Erreichen des Minimums dagegen ist unabhängig vom Initiatorgehalt. Im Bereich, der sich dem lokalen Minimum anschließt, nimmt der Wärmefluss sehr schnell wieder ab und nähert sich mit weiter andauernder Belichtung wieder asymptotisch 0 mW/mg an.

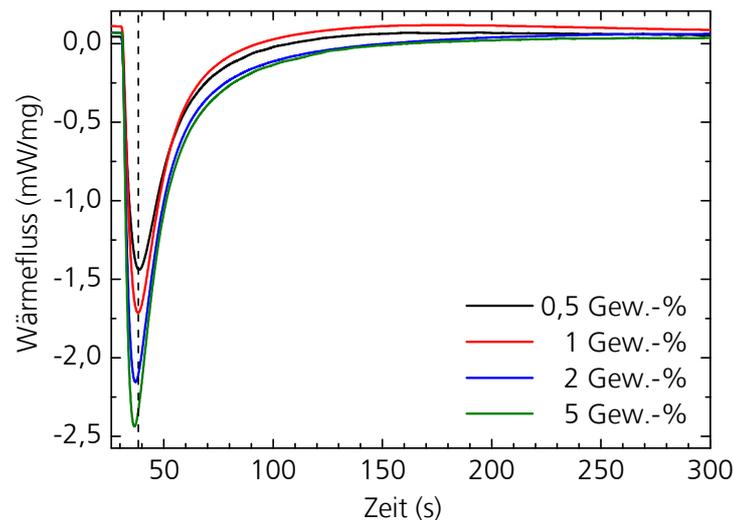


Abb. 4.42: Photo-DSC-Spektren der initiiergehaltsabhängigen Photopolymerisation eines methacrylat-funktionalisierten Sols mit einem Feststoffgehalt von 25 Gew.-%. Der Initiiergehalt an Lucirin TPO-L wurde zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, bezogen auf das methacrylatfunktionalisierte Sol, variiert. Die Belichtung beginnt bei $t = 30$ s.

Der erste Bereich wird durch den sogenannten Trommsdorf-Effekt bzw. Gel-Effekt beschrieben [ODI70]. Dabei sinkt zu Beginn der Polymerisationsreaktion die Beweglichkeit der reaktiven Radikale in den gebildeten Ketten sehr schnell. Dadurch werden die Terminationsreaktionen, also die Rekombinationen zweier Radikale, verlangsamt. Die Reaktion wird damit diffusionskontrolliert. Ab einem gewissen Zeitpunkt erfolgt die Termination nur noch durch sogenannte Reaktionsdiffusion. Dabei bewegen sich zwei Radikale aufeinander zu, indem sie jeweils mit benachbarten, noch nicht umgesetzten Doppelbindungen reagieren. Während also die Termination gleich zu Beginn der Polymerisation verlangsamt wird, sind die noch nicht umgesetzten Monomere immer noch klein und beweglich. Da darüber hinaus aufgrund der verringerten Termination die Radikalkonzentration deutlich ansteigt, setzt sich die Propagation zu Beginn sehr schnell fort. Der detektierte Wärmefluss steigt somit sehr steil an. Ab einem gewissen Punkt nimmt die Anzahl an noch freien Monomeren stark ab und ihre Beweglichkeit sinkt aufgrund des dichter werdenden Netzwerks. Ab diesem Zeitpunkt beginnt der zweite Bereich, in dem auch die Propagation diffusionskontrolliert abläuft. Der Wärmefluss fällt rapide ab. Durch Korrektur des masseabhängigen Wärmeflusses um die Probenmasse wird die masseunabhängige Reaktionsenthalpie dH erhalten. Die Fläche unter der exothermen Kurve entspricht dabei der umgesetzten Wärmemenge Q . Diese wird als zeitabhängige Größe durch Integration der Kurve dH über die Zeit t erhalten. Die bei der lichtinduzierten Reaktion gemessene Wärmemenge ist nach Kamal *et al.* [KAM74] proportional zum Reaktionsumsatz $C(t)$. Diese ergibt sich daher aus dem Quotienten der zum Zeitpunkt t freigesetzten Wärme durch die Gesamtwärme Q_{\max} der Reaktion (Gleichung (4.8)) [KAM74]. Q_{\max} wird durch die Gesamtanzahl an reaktiven Gruppen in der untersuchten Probe bestimmt. Die frei werdende Reaktionsenthalpie einer Methacrylatgruppe beträgt dabei -57 kJ/mol [PAM02]. Der zeitabhängige Umsatz $C(t)$ beträgt demnach:

$$C(t) = \frac{Q(t)}{Q_{\max}} = \frac{Q(t)}{c(C=C) \cdot m(\text{Probe}) \cdot (-57 \cdot 10^3 \text{ J/mol})} \quad (4.8)$$

Im methacrylatfunktionalisierten, *n*-Butanol-basierten PZT-Sol mit einem Feststoffgehalt von 25 Gew.-% (vgl. Kap. 3.2.2) beträgt die Konzentration an polymerisierbaren C=C-Bindungen, die für die Polymerisation zur Verfügung stehen, pro Gramm Sol $1,2 \cdot 10^{-3}$ mol. Somit ergibt sich aus Gleichung (4.8) durch Einsetzen der C=C-Konzentration Gleichung (4.9):

$$C(t) = - \frac{Q(t)}{1,2 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{g}} \cdot 57 \cdot 10^3 \text{ J/mol} \cdot m(\text{Probe})} = - \frac{Q(t)}{68,4 \frac{\text{J}}{\text{g}} \cdot m(\text{Probe})} \quad (4.9)$$

Abbildung 4.43 zeigt die zeitabhängige Umsetzung der C=C-Bindung durch lichtinduzierte Polymerisation des methacrylatfunktionalisierten Sols für die verschiedenen Photoinitiatorgehalte. Aus der Abbildung wird deutlich, dass zu Beginn der Belichtung der Umsatz umso schneller ansteigt, je höher der Initiatorgehalt ist. Der Maximalwert und auch die Zeit, bis dieser erreicht wird, steigen ebenfalls mit dem Initiatorgehalt. Eine höhere Initiatorkonzentration hat zur Folge, dass mehr Radikale gebildet werden. Dadurch wird die Propagation beschleunigt und der Umsatz steigt steiler an.

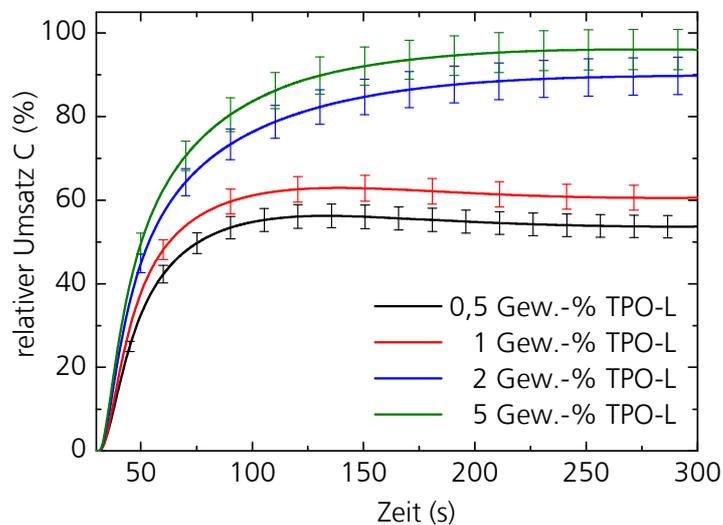


Abb. 4.43: Zeitabhängiger Reaktionsumsatz der lichtinduzierten Polymerisationsreaktion eines *n*-Butanol-basierten PZT-Sols mit einem Feststoffgehalt von 25 Gew.-% in Abhängigkeit vom Initiatorgehalt. Die Messung erfolgte bei 20 °C und 0,5 W/cm² Leistung.

Der scheinbare Rückgang des Umsatzes bei 1 Gew.-% TPO-L ab ca. 130 s Belichtungsdauer ist auf ein Artefakt bei der Photo-DSC-Messung zurückzuführen: Laufen die Polymerisationsreaktionen auf einer viel kürzeren Zeitskala ab als das Photo-DSC-Experiment durchgeführt wird, so wird in der anschließenden Referenzmessung der Probe ein relativ gesehen zu niedriger Wärmefluss detektiert, der dann den Umsatz bei langen Belichtungszeiten verfälscht. Um allerdings vergleichbare Kurven

diskutieren zu können, wurden immer gleich lange Belichtungsexperimente durchgeführt.

Die eingezeichneten Fehlerbalken berücksichtigen keine systematischen Fehler und wurden durch lineare Fehlerfortpflanzung unter Abschätzung der Fehler für die Bestimmung der Wärmemenge und der Probenmasse erhalten. Die relativen Fehler der maximalen Umsätze betragen dabei im Durchschnitt ca. $\pm 4\%$ und liegen damit in Übereinstimmung mit den von M. Beyer [BEY14] berichteten Unsicherheiten bei relativen Umsätzen, die mittels Photo-DSC bestimmt wurden. Mögliche systematische Fehler, die nicht mit in die Berechnung des Fehlerbereichs eingegangen sind, könnten Temperaturschwankungen während der Messung, Verspannungen des Tiegelbodens und in der Folge eine verfälschte Wärmedetektion oder der Wärmeverlust während der Polymerisation an die Umgebung sein. Des Weiteren werden die Beiträge des Initiators nicht zur Bestimmung der Probenmasse bzw. der Berechnung der maximal frei werdenen Wärmemenge mit einberechnet [BEY14]. Die lichtinduzierte Bildung der Initiatorradikale ist mit einer relativ geringen Wärmeentwicklung verbunden, so dass erst die nachfolgende Addition eines methacrylathaltigen Monomers zur messbaren Wärmeentwicklung beiträgt. Allerdings wird dieser Fehler als sehr gering eingeschätzt, so dass dieser bei der Berechnung der relativen Fehler vernachlässigt werden kann. Die maximalen Umsetzungsgrade C_{\max} sind in Tabelle 4.13 zusammengefasst.

Tab. 4.13: Initiatorgehaltsabhängiger maximaler Umsatz der lichtinduzierten Polymerisation eines *n*-Butanol-basierten PZT-Sols mit einem Feststoffgehalt von 25 Gew.-%. Die Werte wurden aus Photo-DSC-Messungen ermittelt. Die Fehlerbereiche beschreiben die mittels linearer Fortpflanzung ermittelten relativen Fehler.

Initiatorgehalt (Gew.-%)	C_{\max} (%)
0,5	56,2 \pm 2,2
1	62,9 \pm 2,5
2	89,7 \pm 3,6
5	96,0 \pm 3,8

Darin wird deutlich, dass eine Verdopplung des Initiatorgehalts von 0,5 auf 1 Gew.-% eine Steigerung um ca. 7 % verursacht. Die Vervielfachung bzw. Verzehnfachung auf 2 bzw. 5 Gew.-% Initiator im Sol führt zu einer Steigerung um 33 bzw. 40 %. Das bedeutet, dass die Steigerung des Initiatorgehalts zwar auch zu einer Steigerung des maximalen Umsatzes führt, der Zusammenhang allerdings nicht linear ist. Dieses Verhalten wird später eingehender diskutiert. Der maximale Umsatz des methacrylatfunktionalisierten PTZ-Sols beträgt bei 2 Gew.-% Initiatorgehalt 89,7 % und korreliert damit sehr gut mit dem semiquantitativ ermittelten Umsatz aus den μ -Ramanspektren. Auch hier wurde ein *n*-Butanol-basiertes PZT mit 25 Gew.-% Feststoffgehalt und einer Initiatorkonzentration von 2 Gew.-% Lucirin TPO-L polymerisiert. Der dabei aus dem Integral der nicht umgesetzten C=C-Bindungen berechnete Umsatz betrug (89 \pm 4) %.

Die Ableitung des zeitabhängigen Reaktionsumsatzes nach der Zeit ergibt die Rate der Polymerisationsreaktion zum Zeitpunkt t :

$$R_p(t) = \frac{dC(t)}{dt}. \quad (4.10)$$

Abbildung 4.44 zeigt die Polymerisationsrate der lichtinduzierten Polymerisationsreaktion des n -Butanol-basierten PZT-Sols mit einem Feststoffgehalt von 25 Gew.-% in Abhängigkeit vom Initiatorgehalt bezogen auf die Belichtungsdauer (Abb. 4.44 (a)) bzw. auf den Umsatz der C=C-Gruppen (Abb. 4.44 (b)). Zu Beginn der Polymerisation steigt die Reaktionsrate in beiden Fällen unabhängig vom Initiatorgehalt stark an. Dabei ist bei der zeitabhängigen Darstellung zu erkennen, dass der Wert der maximalen Reaktionsrate $R_{p,max}$ mit dem Initiatorgehalt steigt und $R_{p,max}$ umso früher erreicht wird, je höher der Initiatorgehalt ist. Das Ratenmaximum $R_{p,max}$ beschreibt dabei den Punkt, an dem auch die Propagationsreaktion diffusionskontrolliert wird. Nach Erreichen von $R_{p,max}$ sinkt die Rate für alle Initiatorkonzentrationen stark ab und erreicht Null umso später, je höher der Initiatorgehalt der Reaktionsmischung ist.

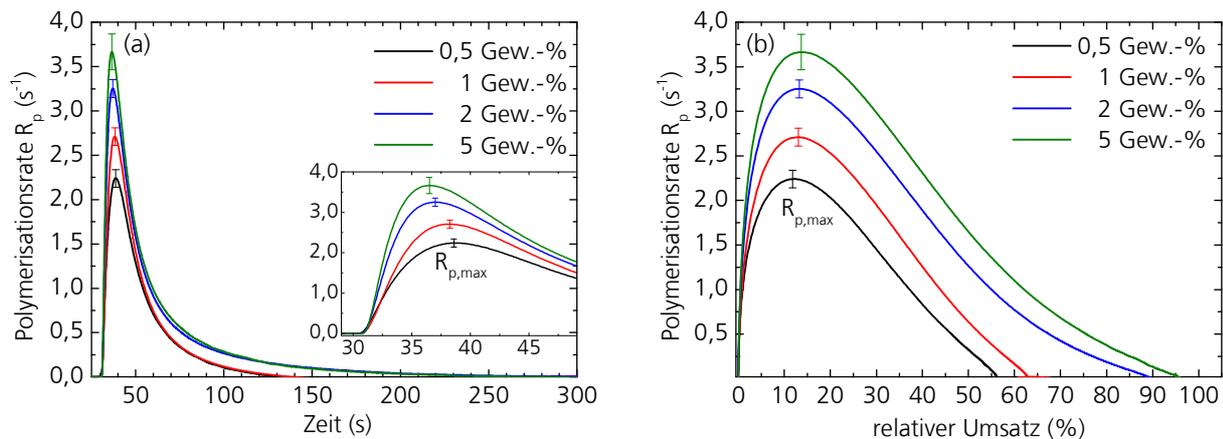


Abb. 4.44: Darstellungen der Polymerisationsraten R_p der lichtinduzierten Polymerisationsreaktion des 25 Gew.-%igen, n -Butanol-basierten PZT-Sols in Abhängigkeit vom Initiatorgehalt an Lucirin TPO-L. (a) Reaktionsrate in Abhängigkeit der Zeit mit vergrößerter Darstellung der ersten 20 s Belichtung (Inset). (b) Reaktionsrate in Abhängigkeit des C=C-Umsatzes. Die Messungen erfolgten bei 20 °C und 0,5 W/cm² Leistung.

Aus der umsatzabhängigen Darstellung von R_p in Abbildung 4.44 (b) wird deutlich, dass die maximale Rate mit steigendem Initiatorgehalt erst bei höherem Umsatz der C=C-Gruppen erreicht wird. Je höher der Initiatorgehalt ist, umso höher ist bei gleichem Umsatz auch die entsprechende Reaktionsrate. Der Umsatz, an dem die Reaktionsrate wieder auf null abgesunken ist, entspricht dem in Abbildung 4.43 und Tabelle 4.13 dargestellten maximalen Umsatz C_{max} der Polymerisationsreaktion. Da die Berechnung der Reaktionsrate auf der zeitlichen Ableitung des Umsatzes basiert, tritt hierbei kein weiterer zufälliger Fehler auf, so dass die relativen Fehler, welche durchschnittlich aus der Fehlerbetrachtung der initiatorgehaltsabhängigen Umsätze zu $\pm 4\%$ bestimmt wurden,

auch auf die Rate übertragen werden können. Die Darstellung des relativen Fehlers als Fehlerbalken erfolgte aus Gründen der Übersichtlichkeit in Abbildung 4.44 nur an $R_{p,max}$.

In Tabelle 4.14 sind die Werte für $R_{p,max}$ und die dazugehörigen Zeiten $t(R_{p,max})$ und Umsetzungsgrade $C(R_{p,max})$ für die unterschiedlichen Initiatorgehalte zusammengefasst.

Tab. 4.14: Zusammenfassung der initiatorgehaltsabhängigen maximalen Polymerisationsraten $R_{p,max}$ sowie der dazu gehörigen Belichtungsdauern $t(R_{p,max})$ und Umsätze $C(R_{p,max})$ der C=C-Bindung des *n*-Butanol-basierten PZT-Sols. Die Belichtung begann nach 30 s.

Initiatorgehalt (Gew.-%)	$R_{p,max}$ (s^{-1})	$t(R_{p,max})$ (s)	$C(R_{p,max})$ (%)
0,5	$2,2 \pm 0,1$	$8,8 \pm 0,05$	$12,3 \pm 0,5$
1	$2,7 \pm 0,1$	$8,3 \pm 0,05$	$13,1 \pm 0,5$
2	$3,3 \pm 0,1$	$7,0 \pm 0,05$	$13,2 \pm 0,5$
5	$3,7 \pm 0,2$	$6,7 \pm 0,05$	$14,0 \pm 0,6$

Daraus wird deutlich, dass das Ratenmaximum mit zunehmendem Initiatorgehalt von $2,2$ auf $3,7 s^{-1}$ und der Umsatz am Ratenmaximum von $12,3$ auf $14,0 \%$ steigen. Die Zeit, bis $R_{p,max}$ erreicht wird, sinkt dagegen bei Steigerung des Photoiniatorgehalts von $8,8$ auf $6,7 s$ nach Beginn der Belichtung. Je höher der Wert für das Ratenmaximum ist und je höher der Umsatz an diesem Punkt ist, umso höher ist auch der maximale Umsatz, der erreicht werden kann. Das bedeutet, dass je schneller die Reaktionsgeschwindigkeit am Ratenmaximum ist bzw. je später das Ratenmaximum, also das Ende der Beweglichkeit der an der Propagation teilnehmenden Reaktionspartner eintritt, umso länger kann die Umsetzung der C=C-Bindungen erfolgen. Für die Strukturbildung heißt dies, dass die polymeren Strukturen mit zunehmender Initiatorkonzentration aufgrund der höheren Anzahl an initierenden Spezies stärker vernetzt sind. Daher ist der Gel-Effekt bei höheren Initiatorkonzentrationen stärker ausgeprägt und die reaktiven Kettenenden werden sehr schnell in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt. Der Umsatz steigt anschließend nur noch durch die kleinen, noch beweglichen Monomere. Bei niedrigeren Initiatorkonzentrationen dagegen werden weniger initiierende Spezies gebildet, und die Beweglichkeit ist weniger stark ausgeprägt, weshalb das Ratenmaximum später erreicht wird und sich längere Ketten ausbilden können. Die Reaktionsrate der Polymerisation setzt sich zusammen aus den Raten der Initiation R_i , der Propagation R_p und der Termination R_t . Dabei ergibt sich für die Propagation R_p Gleichung (4.11) [ODI70,ANS94]:

$$R_p = k_p \cdot [M] \cdot [R^*]. \quad (4.11)$$

Dabei beschreibt k_p die Propagationskonstante, $[M]$ bezeichnet die Monomerkonzentration und $[R^*]$ die Konzentration aller Kettenradikale. Im stationären Zustand und unter der Annahme, dass die

Termination nur als bimolekularer Mechanismus abläuft, ergibt sich durch Kombination mit Gleichung (4.11) ein neuer Ausdruck für die Reaktionsrate [ODI70]:

$$R_p = k_p \cdot [M] \cdot \left[\frac{R_i}{2 \cdot k_t} \right]^{1/2} \quad (4.12)$$

Hierbei beschreibt k_t im Nenner des Quotienten die Terminationskonstante. Die Rate der Initiationsreaktion ergibt sich bei Photopolymerisationen zu Gleichung (4.13), wobei ϕ der Quantenausbeute des Initiators entspricht. ε ist der Extinktionskoeffizient des Initiators, der die Konzentration $[Ini]$ besitzt und d beschreibt die Dicke der Probe. Die eingestrahlte Lichtintensität wird beschrieben durch I_0 [ANS94]:

$$R_i = 2\phi \cdot I_0 \cdot \left[1 - e^{-\varepsilon \cdot [Ini] \cdot d} \right]. \quad (4.13)$$

Durch Einsetzen der Gleichung (4.13) in Gleichung (4.12) ergibt sich für die Gesamtreaktionsrate Gleichung (4.14). Hierbei werden die drei Schritte der Polymerisation, nämlich Initiation, Propagation und Termination kombiniert [ODI70,ANS94]:

$$R_p = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} \cdot [M] \cdot \left[\phi \cdot I_0 \cdot \left(1 - e^{-\varepsilon \cdot [Ini] \cdot d} \right) \right]^{1/2} \quad (4.14)$$

Wie in Kapitel 2.4.2 diskutiert, wird die Polymerisationsreaktion nicht nur durch die in Gleichung (4.14) dargestellte Beziehung zwischen R_p und $[Ini]$ beeinflusst, sondern auch noch von der Quantenausbeute, die ebenfalls von $[Ini]$ abhängig ist. Als Bestätigung zeigt die Auftragung von $R_{p,max}$ gegen $[Ini]^{1/2}$ (Abb. 4.45 (a)) das Fehlen eines linearen Zusammenhangs, wie es auch von Lecamp *et al.* [LEC97] beschrieben wurde. Dort wurde die Initiatorkonzentration in mol/l angegeben. Durch die Proportionalität zwischen Stoffmenge und Masse ist die Auftragung allerdings auch in den Einheiten der Gewichtskonzentration möglich. Zur Ermittlung eines empirischen Proportionalitätsfaktors kann nach N. Gunduz [GUN98] eine Auftragung von $\log(R_{p,max})$ gegen $\log([Ini])$ erfolgen. Aus der Steigung der linearen Ausgleichsgeraden kann der Proportionalitätsfaktor bestimmt werden. Für die Polymerisationreaktion des methacrylat-funktionalisierten PZT-Sols beträgt bei dieser Auftragung die Steigung 0,22 (Abb. 4.45 (b)).

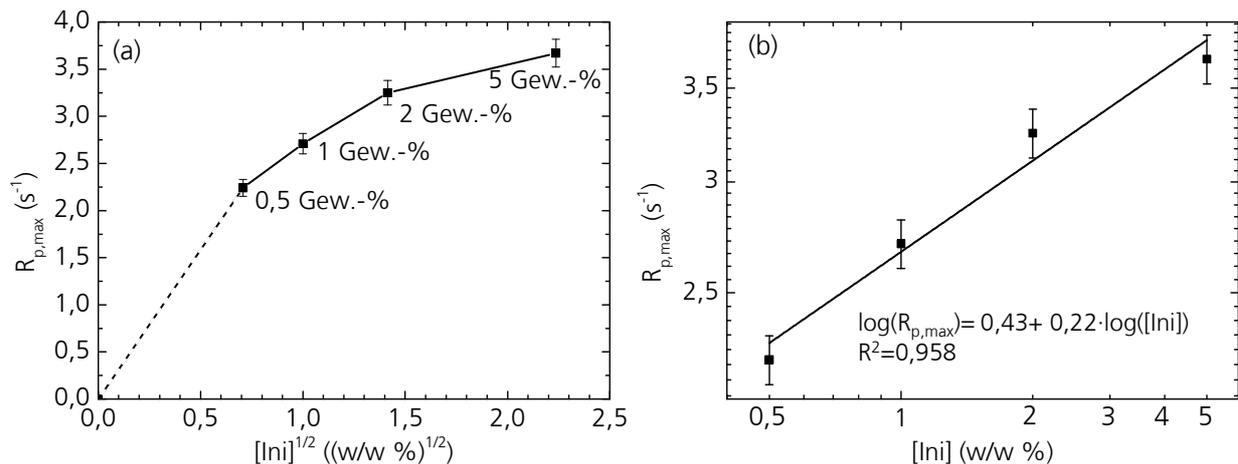


Abb. 4.45: Zusammenhang zwischen dem Ratenmaximum der Polymerisationsreaktion in Abhängigkeit vom Initiatorgehalt. (a) Darstellung des Ratenmaximums in Abhängigkeit von $[Ini]^{1/2}$. (b) Empirische Ermittlung des Zusammenhangs zwischen $R_{p,max}$ und Initiatorgehalt durch die logarithmische Auftragung von $R_{p,max}$ gegen die logarithmischen Wert von $[Ini]$.

Daraus ergibt sich eine Proportionalität von $R_p \propto [ini]^{0,22}$. Dieser Wert liegt knapp unterhalb der oben angegebenen Proportionalität von $[Ini]^{1/2}$ (entspricht: $[Ini]^{0,5}$). Als mögliche Ursache werden ein verstärkter Einfluss der Konkurrenzreaktion, wie z. B. aus einem Ketten- und einem primären Radikal, welche 0-ter Ordnung bezüglich der Initiatorkonzentration ist, genannt [ODI70,LEC97]. Lecamp *et al.* [LEC97] beobachteten in diesem Zusammenhang eine maximale Initiatorkonzentration, bei deren Überschreitung der maximal erreichbare Umsatz und das Ratenmaximum aufgrund der konkurrierenden Reaktionen wieder abnehmen. Bei der Photopolymerisation des methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols wurde im untersuchten Konzentrationsbereich des Initiators Lucirin TPO-L von 0,5 – 5 Gew.-% diese Abnahme von C_{max} noch nicht beobachtet, woraus sich schließen lässt, dass die maximale Initiatorkonzentration noch nicht erreicht wurde.

Aus den Auswertungen der Photo-DSC-Messdaten der methacrylatfunktionalisierten Sole ergeben sich überraschend ähnliche Reaktivitäten wie bei rein organischen, methacrylatbasierten Monomeren [LEC97,GUN98]. Die anorganischen Bestandteile der methacrylatfunktionalisierten Monomere im Sol scheinen die Photopolymerisationsreaktion nicht nachteilig zu beeinflussen. Die Vernetzung mehrfachfunktioneller Monomere kann grundsätzlich auf drei unterschiedlichen Propagationspfaden erfolgen [AND01]. Das aktive Radikal kann mit einem neuen Monomer reagieren, mit einer reaktiven C=C-Bindung einer anderen Kette (intermolekular) oder mit benachbarten C=C-Bindungen (intramolekular). Die intramolekularen Vernetzungsreaktionen sind Zyklisierungen und führen zur sogenannten Mikrogel-Bildung, d. h. der Entstehung kleiner, hochvernetzter Bereiche [AND01]. Dieser Effekt ist unerwünscht, da es dadurch zum einem zur heterogenen Vernetzung im Material kommen kann und zum anderen in diesem Mikrogel noch reaktive Gruppen eingeschlossen werden. Durch die sterische Abschirmung dieser reaktiven Gruppen durch das bereits gebildete Netzwerk, welches zunehmend starrer wird, können sie nicht mehr an der

Polymerisationsreaktion teilnehmen. Diese Zyklisierungsreaktionen können reduziert werden, in dem die Beweglichkeit der zwischen benachbarten C=C-Bindungen liegenden Ketten verringert wird oder die räumlichen Abstände zwischen den reaktiven Bindungen aufgrund der Monomerstruktur sehr groß sind [AND01]. Für das untersuchte methacrylatfunktionalisierte PZT-Sol wird aufgrund der anorganischen M-O-M-Bausteine, die im Zentrum der methacrylatfunktionalisierten PZT-Cluster liegen, eine verringerte Beweglichkeit der Zwischenräume zwischen reaktiven Methacrylateinheiten erwartet. Das sollte die Tendenz der Zyklisierung verringern. Aufgrund der hohen Umsetzungsgrade der Photopolymerisationsreaktionen des methacrylatfunktionalisierten Sols wird diese Erwartung unterstützt. Die maximalen Umsetzungsgrade sind dabei überraschend hoch. Üblicherweise erreichen Monomere, die mehr als eine polymerisierbare Gruppe besitzen (mehrfachfunktionell), aufgrund der stark ausgeprägten Quervernetzung wesentlich geringere Umsetzungsgrade [ANS94,GUN98]. Dies wird zurückgeführt auf den starken Anstieg der Viskosität während der fortschreitenden Polymerisation und damit der schnellen Immobilisierung der reaktiven Spezies in der Probe [GUN98]. Die Ursache für den hohen Umsetzungsgrad bei dem methacrylatfunktionalisierten PZT-Sol liegt in der Verdünnung. Die in der Literatur berichteten Polymerisationsreaktionen werden in der Regel ohne Lösungsmittel polymerisiert [ANS94,LEC99(b),LOV99,GUN98], während die methacrylatfunktionalisierten PZT-Cluster durch verschiedene Lösungsmittel, wie 1,3-Propandiol und PGMEA, verdünnt vorliegen. Dadurch ist die Viskosität wesentlich geringer und die Beweglichkeit der reaktiven Spezies bleibt länger erhalten. Diese Erklärung wird unterstützt von den Untersuchungen von Malavašič *et al.* [MAL88] zum Lösungsmiteleinfluss bei der thermischen Polymerisation von Methylmethacrylat. Bei der Reaktion dieser monofunktionellen Monomere werden am Ratenmaximum höhere Umsetzungsgrade nachgewiesen, wenn die Polymerisation in verdünnten Lösungen durchgeführt wird. Des Weiteren wird der Verdünnungseffekt als Ursache für die hohen Umsetzungsgrade dadurch untermauert, dass der maximale Umsetzungsgrad der methacrylatfunktionalisierten PZT-Sole durch die Reduktion des Lösungsmittelanteils verringert werden kann: C_{\max} eines PZT-Sols mit einem Feststoffgehalt von 40 Gew.-%, welches analog mit 2 Gew.-% Lucirin TPO-L polymerisiert wurde, beträgt lediglich 58,6 % und liegt damit deutlich unter C_{\max} des PZT-Sols mit einem Feststoffgehalt von 25 Gew.-% (89,7 %). Die Photopolymerisation des PZT-Sols mit einem Feststoffgehalt von 40 Gew.-% wird später bei den Untersuchungen des Einflusses eines Reaktivverdünners ausführlicher diskutiert.

4.2.3.2 Einfluss der Reaktionstemperatur

Durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur wird die Beweglichkeit der Moleküle aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung gesteigert [AND01]. Zudem ist bei verdünnten Monomerlösungen, wie es auch das methacrylatfunktionalisierte PZT-Sol ist, eine temperaturabhängige

Steigerung der Beweglichkeit auf eine sinkende Viskosität des Lösungsmittels zurückzuführen. Aus diesen Gründen wird mit zunehmender Reaktionstemperatur ein erhöhter Umsatz erwartet. Allerdings können durch erhöhte Temperaturen gleichermaßen konkurrierende Reaktionen gefördert werden. Dabei kann es sich z. B. um thermische Zersetzung oder Verdampfung der Monomere, Zersetzung des Photoinitiator oder auch zu früh einsetzende Polymerisation aufgrund der thermischen Initiierung oder Kettentransferreaktionen handeln [AND01]. Die Einflüsse wurden für (meth)acrylatbasierte, rein organische Monomere intensiv untersucht [AND01,LEC97]. Allerdings sind aufgrund der vielen unterschiedlichen Parameter die Voraussagen genereller Trends nur schwer bis gar nicht möglich. Vielmehr müssen die sich gegenseitig beeinflussenden Parameter für jedes System aus Monomer, Initiator, Temperatur, Belichtungsatmosphäre etc. neu untersucht werden.

Die Photopolymerisation des methacrylatfunktionalisierten Sols wurde bei 20, 30, 40, 60 und 80 °C mittels Photo-DSC untersucht. Der Initiatorgehalt betrug 2 Gew.-%, die Lichtleistung 0,5 W/cm² und die Probenmenge 10,5 – 11,5 mg. Die Belichtung startete 30 s nach Beginn der Aufzeichnung. Abbildung 4.46 zeigt den exothermen Wärmefluss der Photopolymerisation in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. Der Verlauf weist die bereits oben beschriebenen Regionen auf, die durch das lokale Minimum des freigesetzten Wärmeflusses voneinander getrennt werden. Dabei steigt der Betrag des lokalen Minimums mit zunehmender Temperatur deutlich an, während die Abstände zwischen Beginn der Belichtung und Erreichen des Minimums sinken (vgl. die in Abb. 4.46 eingefügte Vergrößerung rechts). Daraus lässt sich ableiten, dass die Polymerisationsreaktion mit zunehmender Reaktionstemperatur gesteigert und beschleunigt wird. Dies steht in Übereinstimmung mit der temperaturabhängigen Photopolymerisation methacrylatbasierter Materialien [LEC97,SCO02,GUN98]. Eine Ausnahme bildet die Reaktion bei 80 °C. Hierbei wird das Minimum wesentlich früher erreicht und der Betrag des Minimums ist deutlich kleiner als es der Verlauf der Minima von 20 bis 60 °C voraussagen würde. Das bedeutet, dass bei dieser Temperatur bereits die oben erwähnten konkurrierenden Reaktionen zur Photopolymerisation auftreten. Bei 80 °C können bereits niedrig siedende Restlösungsmittel, wie *n*-Butanol oder Essigsäure, aus der Reaktionsmischung verdampfen.

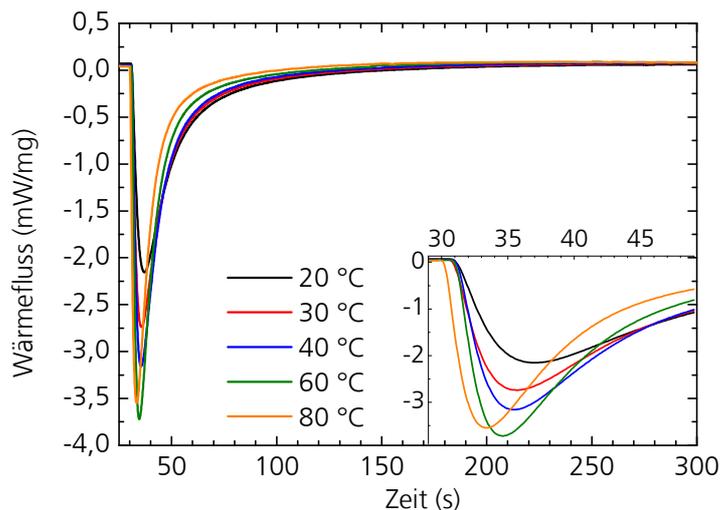


Abb. 4.46: Photo-DSC-Spektren der temperaturabhängigen Photopolymerisation eines methacrylat-funktionalisierten Sols mit einem Feststoffgehalt von 25 Gew.-% (Probenmenge: 10,5 – 11,5 mg, Lichtintensität: 0,5 W/cm², Initiatorgehalt: 2 Gew.-% bezogen auf das methacrylatfunktionalisierte Sol). Die Belichtung beginnt bei t = 30 s.

Diese endothermen Prozesse wirken der exothermen Temperaturentwicklung der radikalischen Polymerisationsreaktion entgegen und verringern das detektierte Photo-DSC-Signal. Zudem kann der Photoinitiator Lucirin TPO-L, welcher bei einer Temperatur von weniger als +4 °C gelagert werden sollte [DAT], bereits zum Teil thermisch zersetzt werden und so die Polymerisation des Sols in geringem Maße thermisch induziert wird. Als Folge dessen können bei der anschließenden Belichtung bereits umgesetzte C=C-Bindungen nicht mehr zur lichtinduzierten Wärmeentwicklung beitragen, wodurch das detektierte DSC-Signal ebenfalls reduziert wird.

Abbildung 4.47 zeigt den Umsatz $C(t)$ der Photopolymerisation bei den verschiedenen Temperaturen. Daraus wird deutlich, dass der Umsatz zu Beginn der Belichtung umso größer ist, je höher die Reaktionstemperatur ist. Der maximale Umsatzgrad ist bei 20, 30 und 40 °C nach ca. 180 s Belichtung erreicht und beträgt etwa 88 %. Die Reaktionen ab 60 °C verhalten sich davon abweichend. Nach ca. 30 s (bei 60 °C) bzw. 15 s Belichtung (bei 80 °C) stoppt die Zunahme des Umsatzes der C=C-Bindung und der Maximalwert C_{\max} wird viel früher erreicht. C_{\max} liegt dabei ca. 10 % (60 °C) bzw. 20 % (80 °C) unter den Werten der Reaktionen, die bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt wurden. Daraus lässt sich schließen, dass bereits bei 60 °C Reaktionstemperatur Konkurrenzreaktionen, wie das Verdampfen niedrig siedender Reste an Alkoholen bzw. die thermisch induzierte Zersetzung des Initiators, auftreten und die detektierte Wärmemenge reduzieren. Die Bestimmung der relativen Fehler erfolgte analog zu den Ergebnissen bei der Betrachtung der initiatorgehaltsabhängigen Polymerisationsreaktion mittels linearer Fortpflanzung unter Abschätzung zufälliger Fehler bei der Berechnung der Wärmemenge bzw. der Probenmasse. Der durchschnittliche relative Fehler beträgt dabei für die Berechnung des Umsatzes in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur ca. 4 % und ist als Fehlerbalken in die zeitabhängige

Darstellung des Reaktionsumsatzes (Abb. 4.47) eingefügt.

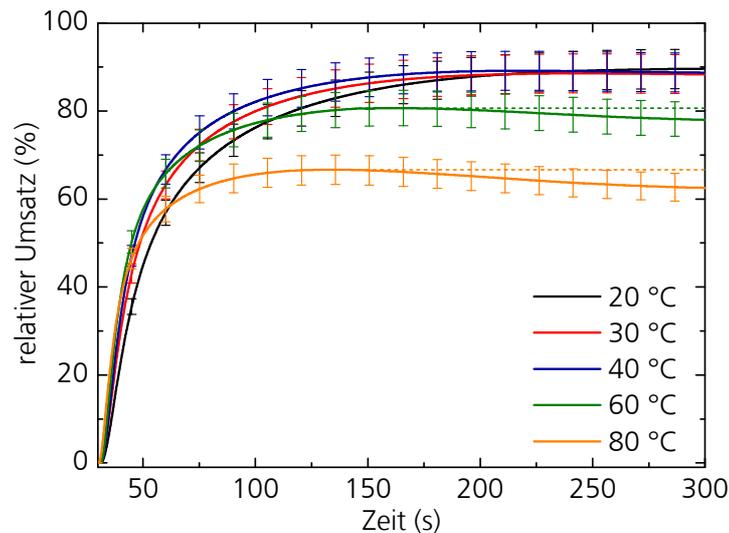


Abb. 4.47: Zeitabhängiger Reaktionsumsatz der lichtinduzierten Polymerisationsreaktion eines *n*-Butanol-basierten PZT-Sols mit 25 Gew.-% Feststoffgehalt für verschiedene Reaktionstemperaturen. Die Messung erfolgte bei einem Initiatorgehalt von 2 Gew.-% Lucirin TPO-L und 0,5 W/cm² Lichtleistung. Die Belichtung wurde nach 30 s gestartet.

Auch bei diesen Messungen ist der scheinbare Rückgang des Umsatzes bei 60 bzw. 80 °C ab ca. 130 s Belichtungsdauer (gestrichelte Linie) zu beobachten. Dieses Artefakt wurde bereits in Zusammenhang mit Abbildung 4.43 diskutiert und auf die lange Messdauer zurückgeführt. In Tabelle 4.15 sind die temperaturabhängigen maximalen Umsätze C_{\max} zusammengefasst. Dabei werden die zunächst konstant hohen Umsetzungsgrade bis 40 °C sowie der ab 60 °C einsetzende Rückgang von C_{\max} deutlich.

Tab. 4.15: Temperaturabhängiger, maximaler Umsatz C_{\max} der lichtinduzierten Polymerisation eines *n*-Butanol-basierten PZT-Sols mit 25 Gew.-% Feststoffgehalt, ermittelt aus Photo-DSC-Messungen. Die Fehlerbalken verdeutlichen die relativen Fehler, welche mittels linearer Fortpflanzung ermittelt wurden.

Temperatur (°C)	C_{\max} (%)
20	89,7 ± 3,6
30	88,5 ± 3,5
40	89,2 ± 3,6
60	80,7 ± 3,2
80	66,7 ± 2,7

Aus den temperaturabhängigen Umsetzungsgraden wurde analog zu den Untersuchungen des Initiatorgehalts die Reaktionsrate berechnet. Abbildung 4.48 zeigt diese in Abhängigkeit von der Zeit bzw. dem Umsatz bei den unterschiedlichen Temperaturen. Die Berechnung der Reaktionsrate basiert auf der zeitlichen Ableitung des Umsatzes. Dadurch tritt, wie oben bereits erwähnt, kein weiterer zufälliger Fehler durch zusätzliche Messgrößen auf, so dass die relativen Fehler aus der

Fehlerbetrachtung der initiatorgehaltsabhängigen Umsätze auch auf die Rate übertragen werden können. Sie betragen im Durchschnitt ca. $\pm 4\%$. Die Darstellung des relativen Fehlers als Fehlerbalken erfolgte aus Gründen der Übersichtlichkeit in Abbildung 4.48 nur an $R_{p,max}$.

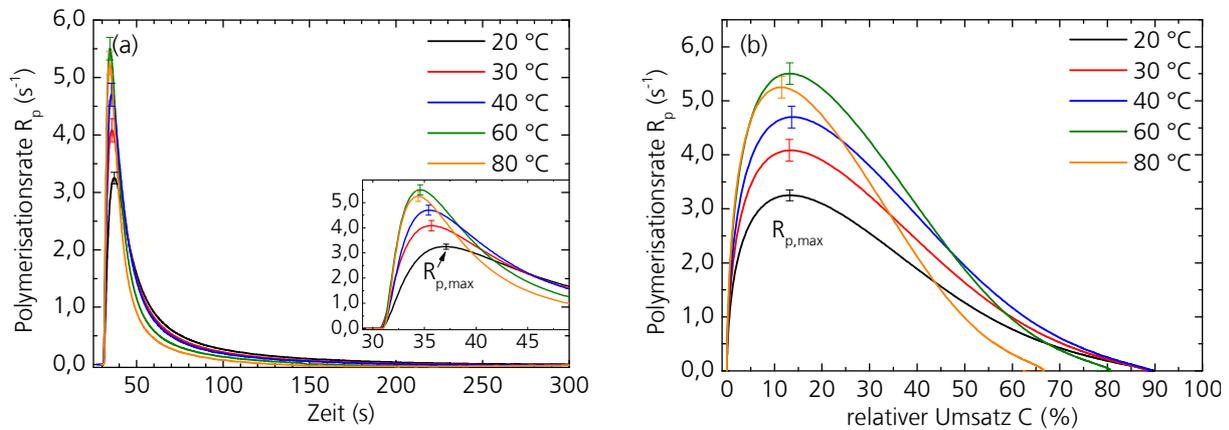


Abb. 4.48: Darstellung der Polymerisationsraten R_p der lichtinduzierten Polymerisationsreaktion des *n*-Butanol-basierten PZT-Sols mit 25 Gew.-% Feststoffgehalt bei verschiedenen Reaktionstemperaturen in (a) Abhängigkeit der Zeit mit vergrößerter Darstellung der ersten 20 s Belichtung (Inset) und (b) Abhängigkeit des Umsatzes. Der Initiatorgehalt betrug 2 Gew.-% Lucirin TPO-L und die Leistung $0,5 \text{ W/cm}^2$.

Aus der zeitabhängigen Polymerisationsrate (Abb. 4.48 (a)) wird deutlich, dass bei Reaktionstemperaturen von 20 – 60 °C die Rate zu Beginn der Polymerisationsreaktion umso steiler ansteigt und eine umso höhere maximale Reaktionsrate $R_{p,max}$ besitzt, je höher die Reaktionstemperatur ist. $R_{p,max}$ wird dabei mit zunehmender Temperatur früher erreicht. Bei der Polymerisationsreaktion bei 80 °C wird $R_{p,max}$ noch früher erreicht, während der Betrag von $R_{p,max}$ im Vergleich zur Reaktion bei 60 °C nicht weiter gestiegen, sondern deutlich gesunken ist. R_p beschreibt dabei die Summe aller während der Belichtung ablaufenden Reaktionen, d. h. sowohl die erwünschte Photopolymerisation als auch die unerwünschten Konkurrenzreaktionen, wie die Verdampfung niedrig siedender Lösungsmittel (*n*-Butanol, Essigsäure) und die thermisch induzierte Polymerisation durch Zersetzung des Initiators. Aus Abbildung 4.48 (b) wird deutlich, dass das Ratenmaximum von 20 bis 60 °C Reaktionstemperatur bei nahezu gleichem Umsatz eintritt. Bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C dagegen wird das Ratenmaximum bei einem geringeren Umsatz erreicht.

Tabelle 4.16 fasst die temperaturabhängigen Werte für $R_{p,max}$ sowie die Belichtungsdauer bzw. den Umsatz, an denen $R_{p,max}$ auftritt, zusammen. Dabei steigt der $R_{p,max}$ von $3,3 \text{ s}^{-1}$ bei 20 °C auf $5,5 \text{ s}^{-1}$ bei 60 °C bevor er bei 80 °C scheinbar wieder auf $5,3 \text{ s}^{-1}$ sinkt, wobei die beiden letzten Werte für $R_{p,max}$ im Rahmen des Fehlers liegen.

Tab. 4.16: Zusammenfassung der temperaturabhängigen maximalen Polymerisationsraten $R_{p,max}$ sowie der dazu gehörigen Belichtungsdauern $t(R_{p,max})$ und Umsätze der C=C-Bindung $C(R_{p,max})$. Die Belichtung begann nach 30 s.

ν (°C)	$R_{p,max}$ (s ⁻¹)	$t(R_{p,max})$ (s)	$C(R_{p,max})$ (%)
20	3,3 ± 0,1	7,0 ± 0,05	13,2 ± 0,5
30	4,1 ± 0,2	5,7 ± 0,05	13,5 ± 0,5
40	4,7 ± 0,2	5,4 ± 0,05	13,6 ± 0,5
60	5,5 ± 0,2	4,6 ± 0,05	13,2 ± 0,5
80	5,3 ± 0,2	4,3 ± 0,05	11,5 ± 0,5

Die Belichtungsdauer, bis das Ratenmaximum erreicht wird, sinkt kontinuierlich über den gesamten untersuchten Temperaturbereich von 7,0 auf 4,3 s Belichtungsdauer. Der Umsatz am Ratenmaximum ist unabhängig von der Reaktionstemperatur und beträgt ca. 13 %. Bei 80 °C sinkt $C(R_{p,max})$ auf 11,5 %. Daraus lässt sich folgern, dass bei genügend hoher Reaktionstemperatur der Gel-Effekt, also die Verlangsamung der Propagation durch Diffusionskontrolle, bereits bei niedrigeren Vernetzungsgraden eintritt. Eine mögliche Ursache hierfür kann die zuvor genannte Konkurrenzreaktion der thermischen Polymerisation sein. Dabei beginnt die Polymerisationsreaktion bereits in geringem Maße vor der Belichtung durch die thermische Zersetzung des Initiators. Für das Photo-DSC-Experiment wird vor der Belichtung die jeweilige Reaktionstemperatur durch Heizen oder Kühlen eingestellt und eine Ausgleichsphase von mindestens 10 min abgewartet, bis das Belichtungsexperiment startet. Nur dann können störende Effekte durch Aufheiz- oder Abkühlprozesse vermieden und eine homogene Temperaturverteilung in der Probe erreicht werden. Ist die Reaktionstemperatur allerdings zu hoch, kann durch die thermisch induzierte Zersetzung des Initiators während dieser notwendigen Wartezeit bereits ein Teil der C=C-Bindungen vernetzt werden. Im anschließenden Belichtungsschritt wird dann eine bereits geringfügig vernetzte Probe polymerisiert und der zuvor temperaturunabhängige Umsatz am Ratenmaximum wird scheinbar temperaturabhängig und tritt früher ein.

Im Gegensatz zu den nahezu konstanten maximalen Umsätzen C_{max} der C=C-Bindung bei Polymerisation des methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols bei verschiedenen Reaktionstemperaturen wird bei rein organischen Methacrylatssystemen in der Regel im untersuchten Temperaturbereich neben zunehmender Reaktionsraten auch eine Steigerung des maximalen Umsatzes beobachtet [LEC99(b),GUN98]. Höhere Umsetzungsgrade bei diesen ebenfalls quervernetzenden Monomeren werden dabei auf die gesteigerte Mobilität der reaktiven Gruppen aufgrund der erhöhten Temperatur zurückgeführt [GUN98]. Allerdings liegen dabei die Umsätze deutlich unter den hier beobachteten Umsetzungsgraden von ca. 88 %. Erst bei Temperaturen, die höher sind als die hier untersuchten 80 °C, berichten auch Lecamp *et al.* [LEC97] von sinkenden Umsätzen. Bei niedrigen

Temperaturen kann der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsrate bzw. den Umsatz mit dem Arrhenius-Gesetz beschrieben werden [AND01]. Über dieses Gesetz ist die Reaktionsrate R_p mit der Gesamtaktivierungsenergie E_a der Photopolymerisation verknüpft. E_a setzt sich aus der Aktivierungsenergie der Initiation E_i , der Propagation E_p und der Termination E_t zusammen (Gleichung (4.15)) [ODI70]. Dabei kann allerdings die Aktivierungsenergie der Initiierung vernachlässigt werden, da der lichtinduzierte Zerfall des Initiators nicht von der Temperatur abhängt, sondern von der Lichtintensität [TRY79,SCO02].

$$E_a = E_p - 0,5 \cdot E_t + 0,5 \cdot E_i = E_p - 0,5 \cdot E_t \quad (4.15)$$

Das Arrhenius-Gesetz wird beschrieben durch Gleichung (4.16) [ODI70]:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4.16)$$

Hierbei entspricht k der Reaktionskonstanten, A dem präexponentiellen Faktor, T der Temperatur und R_{allg} beschreibt die allgemeine Gaskonstante. Durch Linearisierung der Gleichung (4.16) erhält man Gleichung (4.17):

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R_{\text{allg}} T} \quad (4.17)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (4.14), welche zuvor nach k (genauer $k_p/k_t^{0,5}$) aufgelöst wurde, in Gleichung (4.17) erhält man die direkte Verknüpfung der Reaktionsrate R mit der Aktivierungsenergie E_a :

$$\ln R_p = \ln \left(\frac{k_p}{k_t^{1/2}} \right) = \ln A + \ln \left([M] \cdot [\phi \cdot I_0 \cdot (1 - e^{-\epsilon \cdot [ini] \cdot d})]^{1/2} \right) - \frac{E_a}{RT} \quad (4.18)$$

Durch Auftragen von $\ln R_p$ gegen $1/T$ ergibt sich eine Gerade der Form $y = a + b \cdot x$. Aus der Geradensteigung b kann die Gesamtaktivierungsenergie der Photopolymerisation berechnet werden:

$$b = -\frac{E_a}{R} \quad \text{bzw.} \quad E_a = -b \cdot R \quad (4.19)$$

Wie Abbildung 4.48 zeigt, ändert sich die Reaktionsrate während der Photopolymerisation. Zu Beginn der Polymerisation dominiert die Propagation, da die Termination bereits sehr früh diffusionskontrolliert abläuft. Die Reaktionsrate steigt deutlich an. Durch zunehmende Viskosität des

Materials werden schließlich auch die Progagationsreaktionen zunehmend diffusionskontrolliert. Da die aus R_p ermittelbare Aktivierungsenergie die Summe aller während der Polymerisation ablaufenden Reaktionen ist, ist sie ebenfalls abhängig vom Zeitpunkt der Polymerisation. Aus diesem Grund wird die Aktivierungsenergie häufig in Abhängigkeit vom Umsatz angegeben [GUN98].

Abb. 4.49 zeigt die Auftragung von $\ln R_p$ gegen $1/T$ für verschiedene Umsetzungsgrade. Aufgrund der Konkurrenzreaktionen, die ab 60 °C Reaktionstemperatur auftreten, wurden lediglich die Photo-DSC-Messungen der Photopolymerisationsreaktionen bei $20, 30$ und 40 °C zur Ermittlung der Aktivierungsenergie verwendet.

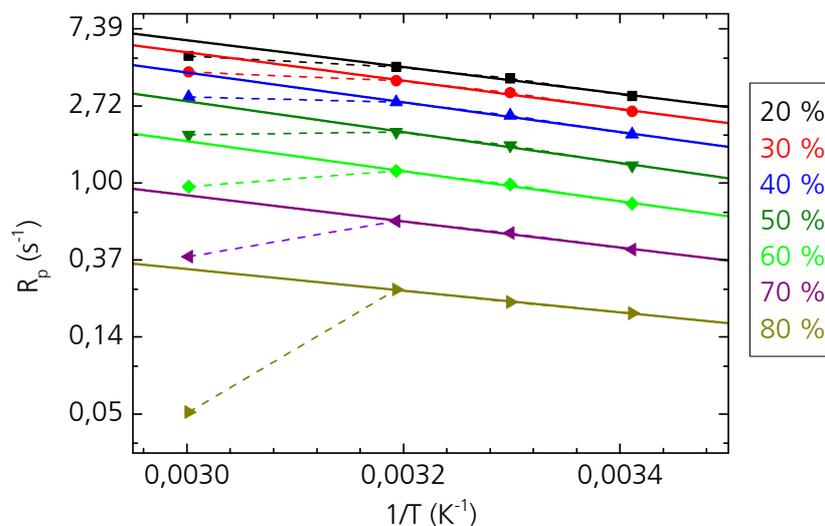


Abb. 4.49: Arrhenius-Auftragung des natürlichen Logarithmus' der Rate gegen $1/T$ zur Ermittlung der Gesamtaktivierungsenergie in Abhängigkeit des Umsatzes. Die gestrichelten Linien verdeutlichen das Abweichen der Polymerisation bei 60 °C (der Kehrwert in K^{-1} beträgt $0,003$) vom Arrhenius-Verhalten. Die Prozentangaben beschreiben den jeweiligen Umsatz, für den E_a berechnet wurde.

Zur Verdeutlichung, dass die Photopolymerisation bei 60 °C bereits vom Arrhenius-Verhalten abweicht, wurden die entsprechenden Werte für $\ln R_p$ aus der Photo-DSC-Messung bei 60 °C zugefügt ($1/T$ entspricht bei 60 °C : $0,0030\text{ K}^{-1}$). Sie wurden allerdings nicht bei der Berechnung der Aktivierungsenergie berücksichtigt. Aus der Geradensteigung b wurde nach Gleichung (4.19) die Aktivierungsenergie E_a für den jeweiligen Umsatz C berechnet.

Abbildung 4.50 zeigt den Verlauf der Aktivierungsenergie in Abhängigkeit vom Reaktionsumsatz C . Die Fehlerbalken verdeutlichen die durch die linearen Anpassungen der Arrhenius-Verläufe in Abbildung 4.49 ermittelten Standardabweichungen der Steigungen der Regressionsgeraden. Bei niedrigen Umsätzen beträgt die Standardabweichung ca. 10% und sinkt mit zunehmendem Umsatz auf ca. 5% ab. Da zu Beginn der Polymerisationsreaktion der exotherme Wärmefluss ansteigt, können hierbei die größeren Fehler bei der Bestimmung des der Wärmemenge entsprechenden Integrals erwartet werden. Dieser Fehler wirkt sich anschließend auf den Fehler des Umsatzes C und der Rate R_p aus, so dass auch hier der erwartete Fehler maximal ist. Bei höheren

Umsätzen sind die Veränderungen im Wärmefluss nur noch gering, weshalb in der Folge auch die Fehler der daraus abgeleiteten Größen C und R_p reduziert werden. Aus diesem Grund sind die relativen Fehler der umsatzabhängigen Aktivierungsenergien zu Beginn der Reaktion, also bei niedrigen Umsätzen, größer als gegen Ende der Polymerisation.

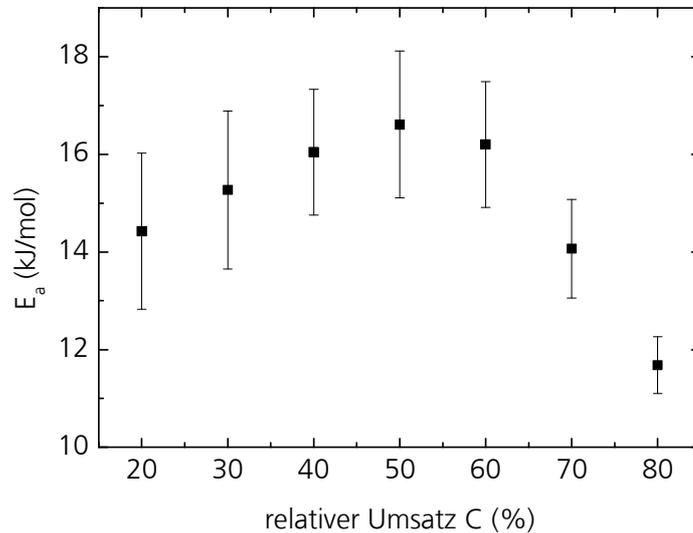


Abb. 4.50: Gesamtaktivierungsenergie E_a der Photopolymerisationsreaktion des methacrylatfunktionalisierten *n*-Butanol-basierten PZT-Sols in Abhängigkeit vom Reaktionsumsatz C .

Aus Abbildung 4.50 wird deutlich, dass die Aktivierungsenergie bei geringen Umsetzungsgraden zunehmend steigt, anschließend ein Maximum bei ca. 50 % Umsatz durchläuft und bei höheren Umsetzungsgraden schnell absinkt. Der Betrag von E_a liegt im Bereich von 11,7 – 16,6 kJ/mol. Diese Werte sind vergleichbar mit den Aktivierungsenergien methacrylathaltiger Verbindungen [GUN98] und liegen im Bereich niedrigviskoser Monomere [ODI70].

Da sich E_a als Gesamtaktivierungsenergie der Photopolymerisation aus den Aktivierungsenergien der Propagations- und Terminationsreaktionen zusammensetzt (Gleichung (4.15)), kann der Verlauf durch die Veränderungen der beiden Mechanismen im Laufe der Vernetzungsreaktion, also in Abhängigkeit vom Umsatz der C=C-Bindung, diskutiert werden.

Die Terminationskonstante k_t verändert sich während der Polymerisationsreaktion permanent [SCO02,BUB90]. Zu Beginn der Reaktion, d. h. bei niedrigen Umsetzungsgraden, sinkt sie stark ab, da die Termination diffusionskontrolliert ist. Bei höheren Umsetzungsgraden erfolgt die Termination, wie oben bereits beschrieben, auch durch Reaktionsdiffusion und wird somit proportional zur Propagation. Bei extrem hohen Umsetzungsgraden sinkt k_t erneut aufgrund der hohen Viskosität des Materials. Die Propagationskonstante k_p ist bis zu sehr hohen Umsetzungsgraden unabhängig vom Umsatz und nahezu konstant [BUB90]. Erst gegen Ende der Reaktion sinkt auch k_p aufgrund der hohen Viskosität und der geringen Restanzahl an photochemisch reaktiven Gruppen. Als Folge steigt zu Beginn die Gesamt-Aktivierungsenergie E_a , weil der Beitrag der

Termination sinkt und E_t mit einem negativen Vorzeichen zur Aktivierungsenergie beiträgt (vgl. Gleichung (4.15)). Nach Durchlaufen eines Maximums sinkt E_a , da nun auch der Beitrag durch die Propagation abnimmt und dieser mit einem positiven Vorzeichen in die Gesamtaktivierungsenergie eingeht.

Zur Verdeutlichung sei das folgende Rechenbeispiel in Tabelle 4.17 gegeben. Zu Beginn der Polymerisation setzt sich E_a aus den fiktiven Werten für E_p und E_t zusammen ($C = 0\%$). Bei niedrigen Umsetzungsgraden ($C < 50\%$) bleibt der Beitrag für $E_{a,p}$ konstant, $E_{a,t}$ dagegen sinkt aufgrund der Diffusionskontrolle der Terminationsreaktion. Somit steigt die Gesamtaktivierungsenergie E_a . Im weiteren Verlauf der Reaktion durchläuft E_a ein Maximum und sinkt anschließend erneut, da auch die Propagation diffusionskontrolliert wird und der Beitrag von $E_{a,p}$ sinkt.

Tab. 4.17: Rechenbeispiel zur Zusammensetzung der Gesamtaktivierungsenergie E_a in Abhängigkeit vom Umsatz während der Photopolymerisation des methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols. E_a setzt sich dabei nach Gleichung (4.13) aus den Aktivierungsenergien der Propagation E_p und Termination E_t zusammen: $E_a = E_p - 0,5 \cdot E_t$. Dabei gilt die Annahme, dass $E_p = E_t = 5$ kJ/mol betrage.

Umsatz C (%)	E_p (kJ/mol)	E_t (kJ/mol)	E_a (kJ/mol)
0	5	5	2,5
< 50	5	2	4,0
> 50	3	2	2

Auch bei der Ermittlung der Aktivierungsenergien zeigte sich die Ähnlichkeit zwischen der Photopolymerisation des methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols und rein organischen Systemen [AND01,LEC97,SCO02,GUN98].

4.2.3.3 Einfluss reaktiver Monomere

Des Weiteren wurde die Rolle von zusätzlich vernetzbaren Monomeren, die als Reaktivverdünner verwendet werden, untersucht. Dazu wurde das Monomer EGMA (Ethylenglykoldimethacrylat) eingesetzt. Diese Verbindung enthält zwei polymerisierbare (Meth)acrylateinheiten (Abb. 4.51) und kann so als zusätzlich quervernetzendes Monomer zur Polymerisation des PZT-Sols beitragen.

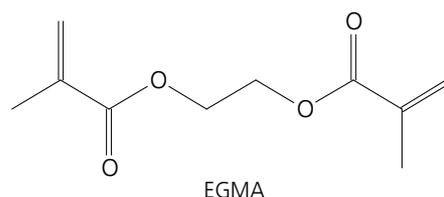


Abb. 4.51: Strukturformel des als Reaktivverdünner untersuchten Monomers EGMA.

Zur Charakterisierung der Polymerisationsreaktion von PZT-Sol und EGMA wurden Mischungsreihen aus einem *n*-Butanol-basierten PZT-Sol mit 40 Gew.-% Feststoffanteil und EGMA mit molaren Verhältnissen von 0, 0,33, 0,66 und 1 relativ zur (Ti,Zr)-Konzentration im Sol hergestellt und die lichtinduzierte Reaktion mittels Photo-DSC-Messungen verfolgt. Die Mischungen wurden bei 23 °C, einem Initiatorgehalt von 2 Gew.-% Lucirin TPO-L und einer Lichtleistungsdichte von 0,5 W/cm² polymerisiert. Die Probenmengen betragen 5,5 – 7 mg. Abbildung 4.52 zeigt den exothermen Wärmefluss der Photopolymerisation in Abhängigkeit vom EGMA-Gehalt im PZT-Sol. Bei der Photopolymerisation der EGMA-PZT-Sol-Mischungen steigt der maximale Wärmefluss drastisch durch die Erhöhung des Monomergehalts. Dabei ist der Unterschied zwischen der Monomermischung mit einem EGMA-Anteil von 66 % und dem reinen Reaktivmonomer sehr groß. Die Zeit, bis das lokale Minimum erreicht wird, steigt deutlich mit zunehmendem Monomergehalt.

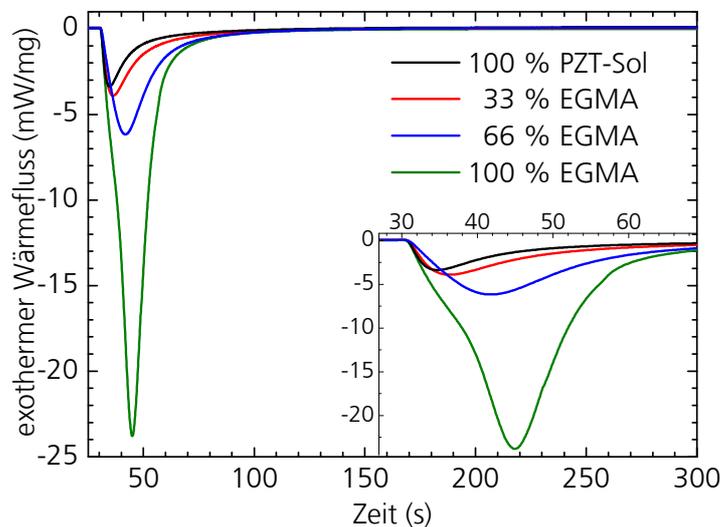


Abb. 4.52: Photo-DSC-Spektrum der Photopolymerisation eines methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols mit 40 Gew.-% Feststoffgehalt in Abhängigkeit vom EGMA-Gehalt. Die Probenmenge betrug 5,5 – 7 mg und die Lichtleistungsdichte 0,5 W/cm². Der Initiatorgehalt betrug 2 Gew.-% Lucirin TPO-L. Die Belichtung wurde bei $t = 30$ s gestartet.

Die exotherme Reaktion der EGMA-Mischungen ist ca. 70 s nach Starten der Belichtung beendet und das DSC-Signal ist wieder auf das Anfangsniveau angestiegen. Dagegen ist die Polymerisationsreaktion des reinen PZT-Sols viel kürzer und bereits nach ca. 30 s abgeschlossen.

Aus den Photo-DSC-Daten für die verschiedenen Monomermischungen wurden, analog zu oben, die zeitabhängigen Umsätze der Photopolymerisation ermittelt, die in Abbildung 4.53 gezeigt ist. Zur Berechnung des Umsatzes C wurde die maximale Wärmemenge aller in der Mischung enthaltenen $C=C$ -Bindungen zugrunde gelegt, d. h. sowohl diejenigen aus dem methacrylatfunktionalisierten PZT-Sol als auch aus dem reaktiven Monomer EGMA. Dabei besitzt das methacrylatfunktionalisierte PZT-Sol bei einem Feststoffgehalt von 40 Gew.-% pro Gramm Sol 1,9 mmol $C=C$ -Bindungen. Die $C=C$ -Bindungskonzentration des reinen EGMA-Monomers beträgt

10,1 mmol/g. Die relativen Fehler der zeitabhängigen Umsätze wurden, analog zu oben, mittels linearer Fortpflanzung berechnet. Dazu wurden die zufälligen Fehler, welche zugrunde liegen können, wie z. B. die der integrierte Fläche und des Wägefehlers, abgeschätzt. Für die Probenmassen ergab sich bei diesen Mischungen dabei ein größerer absoluter Fehler als für die Reinsubstanzen, da die Mischungen aus zwei Komponenten bestanden und somit der Wägefehler bei der Herstellung zweimal auftreten kann. Der gesamte absolute Fehler ergibt sich dabei nach W. Pavel und R. Winkler [PAV07] aus der Summe der Einzelfehler. Die aus der linearen Fortpflanzung ermittelten relativen Fehler des Umsatzes betragen im Durchschnitt 4 % und sind in Abbildung 4.53 als Fehlerbalken eingefügt.

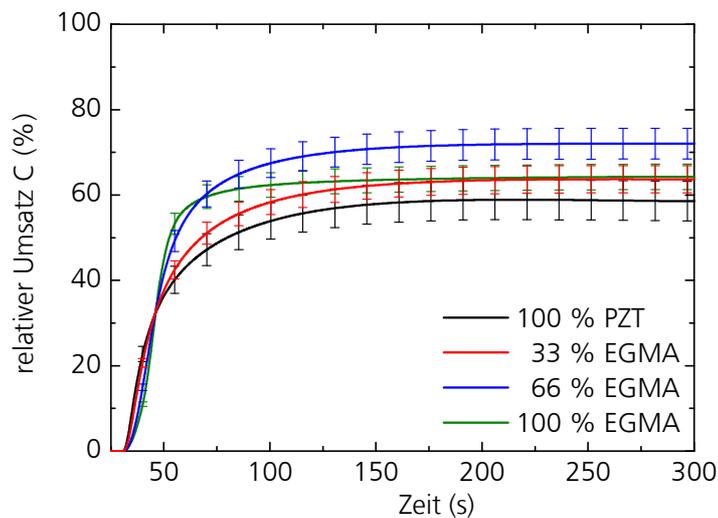


Abb. 4.53: Zeitabhängiger Reaktionsumsatz der lichtinduzierten Polymerisationsreaktion eines *n*-Butanol-basierten PZT-Sols mit einem Feststoffgehalt von 40 Gew.-% in Abhängigkeit vom Monomergehalt an EGMA. Der Umsatz wurde aus dem Quotienten der aus den Photo-DSC-Messungen durch Integration ermittelten Wärmemenge $Q(t)$ und der maximal möglichen Reaktionswärme erhalten. Die Messung erfolgte bei einem Initiatorgehalt von 2 Gew.-% Lucirin TPO-L und $0,5 \text{ W/cm}^2$ Lichtleistung. Die Belichtung wurde nach 30 s gestartet.

Aus dem Verlauf der Umsätze der verschiedenen EGMA-Mischungen zeigt sich, dass zu Beginn der Belichtung der Anstieg des Umsatzes bei den Mischungen mit höherem PZT-Sol-Anteil steiler ist als für die EGMA-reichen Mischungen. Der maximale Umsetzungsgrad der reinen EGMA-Probe ist bereits nach ca. 40 s erreicht und beträgt 64,2 % (Tab. 4.18). Die PZT-haltigen Mischungen erreichen ihren maximalen Umsatz unter den gewählten Belichtungsbedingungen dagegen erst nach ca. 200 s. Das reine PZT-Sol mit einem Feststoffgehalt von 40 Gew.-% erreicht maximal ca. 58 % Umsatz seiner C=C-Bindungen. Die Mischung mit dem höheren PZT-Sol-Anteil erreicht ca. 64 % und die EGMA-reiche Probe besitzt den höchsten Umsetzungsgrad von ca. 72 %. Durch die Kombination der beiden Monomere werden demnach höhere Umsetzungsgrade erhalten als bei dem reinen PZT-Sol.

Tab. 4.18: Maximaler Umsatz C_{\max} der lichtinduzierten Polymerisation eines *n*-Butanol-basierten PZT-Sols mit 40 Gew.-% Feststoffgehalt in verschiedenen konzentrierten Monomermischungen mit dem Reaktivmonomer EGMA. Die Stoffmengenkonzentration x_n des Monomers ist angegeben in $(\text{mol}_{\text{Monomer}}/\text{mol}_{\text{Zr,T}}) \cdot 100$.

x_n (EGMA) (%)	C_{\max} (%)
0	$58,6 \pm 2,3$
33	$63,7 \pm 2,5$
66	$72,1 \pm 2,9$
100	$64,3 \pm 2,6$

Abbildung 4.54 zeigt die Reaktionsraten der verschiedenen Monomer-Mischungen in Abhängigkeit von der Belichtungsdauer bzw. des Umsatzes. Die daraus abgeleiteten Werte des Ratenmaximums $R_{p,\max}$, des Umsatzes bei Erreichen des Ratenmaximums $C(R_{p,\max})$ sowie der Belichtungsdauer $t(R_{p,\max})$ sind in Tabelle 4.19 zusammengefasst. Da, wie bereits diskutiert, die Berechnung der Reaktionsrate auf der zeitlichen Ableitung des Umsatzes basiert, tritt hierbei kein weiterer zufälliger Fehler auf, so dass die relativen Fehler, welche durchschnittlich zu 4 % bestimmt wurden, aus der Fehlerbetrachtung der initiator-gehaltsabhängigen Umsätze auch auf die Rate übertragen werden können. Die Darstellung des relativen Fehlers als Fehlerbalken erfolgte aus Gründen der Übersichtlichkeit in Abbildung 4.54 ebenfalls nur an $R_{p,\max}$.

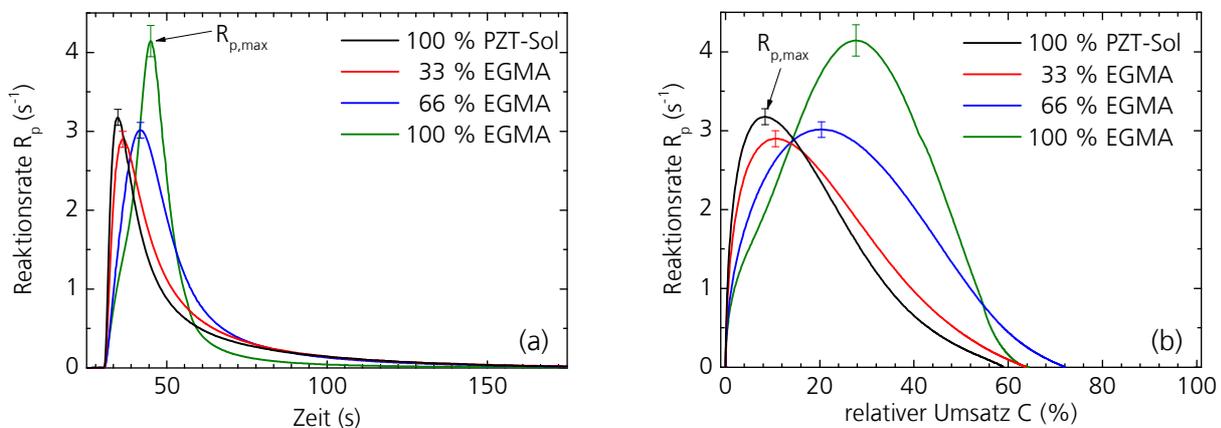


Abb. 4.54: Polymerisationsraten R_p der lichtinduzierten Polymerisationsreaktion des *n*-Butanol-basierten PZT-Sols mit einem Feststoffgehalt von 40 Gew.-% in Abhängigkeit vom Monomergehalt an EGMA. (a) Auftragung der Reaktionsrate gegen die Zeit. (b) Auftragung der Reaktionsrate gegen den Umsatz der C=C-Bindungen. Die Messung erfolgte bei 23 °C und 0,5 W/cm² Leistung. Die Belichtung wurde nach 30 s gestartet.

Die höchsten Ratenmaxima besitzen die Reinsubstanzen, d. h. EGMA und das PZT-Sol. Während bei der Homopolymerisation des PZT-Sols das Ratenmaximum früher, d. h. bereits nach 4,7 s und einem Umsatz von 8,4 % auftritt, wird das Ratenmaximum bei der Homopolymerisation EGMA erst nach 15,0 s und einem Umsatz von 27,6 % beobachtet. Dabei beschreibt das Ratenmaximum den Zeitpunkt der Polymerisation, an dem auch die Propagationsreaktion aufgrund stark gesunkener Konzentration reaktiver Gruppen und eingeschränkter Mobilität der entstandenen Polymerketten

diffusionskontrolliert wird. Je später dieser Einbruch geschieht, desto länger bleibt die Mobilität der reaktiven Spezies erhalten [LOV99].

Tab. 4.19: Zusammenfassung der maximalen Polymerisationsraten $R_{p,max}$ sowie der dazu gehörigen Zeiten und Umsätze der verschiedenen PZT-Sol-EGMA-Mischungen.

x_n (EGMA) (%)	$R_{p,max}$ (s^{-1})	$t(R_{p,max})$ (s)	$C(R_{p,max})$ (%)
0	$3,2 \pm 0,1$	$4,7 \pm 0,05$	$8,4 \pm 0,3$
33	$2,9 \pm 0,1$	$6,3 \pm 0,05$	$10,6 \pm 0,4$
66	$3,0 \pm 0,1$	$11,8 \pm 0,05$	$20,4 \pm 0,8$
100	$4,1 \pm 0,2$	$15,0 \pm 0,05$	$27,6 \pm 1,1$

Die zu höheren Umsätzen verschobene Lage des Maximums zeigt, dass bei EGMA die Mobilität bis zu höheren Umsetzungsgraden erhalten bleibt. In den Mischungen aus dem methacrylat-funktionalisierten PZT-Sol und EGMA verschiebt sich die Lage des Ratenmaximums mit steigendem EGMA-Gehalt ebenfalls zu längeren Belichtungsdauern bzw. höheren Umsetzungsgraden. Das bedeutet, dass durch die Zugabe des reaktiven Monomers ein Einbruch der Propagationsreaktion verzögert wird und die Polymerisationsreaktion länger ablaufen kann. Das Ratenmaximum dagegen scheint durch das methacrylatfunktionalisierte PZT-Sol bestimmt zu werden, da der Wert von $R_{p,max}$ der Mischungen dem des reinen Sols und nicht dem des Monomers EGMA ähnelt. Das bedeutet, dass in den Mischungen charakteristische Eigenschaften beider Monomere, d. h. sowohl der methacrylatfunktionalisierten Cluster als auch dem Monomer EGMA, vorherrschen. Während EGMA die Lage des $R_{p,max}$ beeinflusst, also die Dauer bis zum Einbruch der Polymerisationsreaktion, so dominiert das PZT-Sol die Reaktivität, d. h. die Höhe des $R_{p,max}$, obwohl durch die Zugabe des Reaktivverdünners die Anzahl an reaktiven C=C-Bindungen gesteigert wird. Im Folgenden soll der Einfluss der unterschiedlichen Monomerstrukturen von EGMA bzw. dem methacrylatfunktionalisierten PZT-Sol diskutiert werden.

Lovelh *et al.* [LOV99] beschreiben in ihren Untersuchungen die Copolymerisation von BisGMA (2,2Bis-[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)phenyl]propan) und dem Reaktivverdünner TEGDMA (Triethylenglykoldimethacrylat). Das Ratenmaximum der Homopolymerisation von reinem BisGMA wird bereits bei sehr geringen Umsätzen erreicht, wohingegen das Ratenmaximum von reinem TEGDMA zu deutlich höheren Umsätzen verschoben ist. Das Ratenmaximum tritt dann auf, sobald nicht nur die Termination, sondern auch die Propagation diffusionskontrolliert abläuft. Dies wird verursacht durch die deutlich verringerte Mobilität der reaktiven Spezies im bereits gebildeten dreidimensionalen Netzwerk. Ein frühes Ratenmaximum ist daher verbunden mit einer hohen Reaktivität, d. h. mit einem bereits bei niedrigen Umsätzen dichten dreidimensionalen Netzwerk. Eine Folge des frühen Reaktionsmaximums bzw. der bereits früh einsetzenden Diffusionskontrolle

ist allerdings auch, dass die übrigen, noch nicht umgesetzten, reaktiven Gruppen nur noch schwer andere Reaktionspartner erreichen und mit ihnen reagieren können, so dass der maximal erreichbare Umsatz niedrig bleibt. Für das von Lovelh *et al.* [LOV99] untersuchte System bedeuten die unterschiedlichen Lagen der Reaktionsmaxima, dass BisGMA eine deutlich höhere Reaktivität aufweist als der Reaktivverdünner TEGDMA. Bei der Copolymerisation in einem Gewichtsverhältnis von 50:50 verschiebt sich zum einen die Lage des Ratenmaximums zu höheren Umsätzen, also in Richtung des Reaktivverdünners. Zum anderen jedoch übertrifft das Ratenmaximum der Mischungen die Ratenmaxima der Einzelkomponenten. Daraus folgern sie, dass durch die Zugabe von TEGDMA die stark ausgeprägte Diffusionskontrolle des BisGMA überwunden werden kann und die hohe Reaktivität des BisGMA deutlicher zum Vorschein kommt. N. Gunuz [GUN98] berichtet in ihrer Arbeit zur Copolymerisation derselben Komponenten BisGMA und TEGDMA das analoge Verhalten und folgert daraus, dass der Verdünner TEGDMA für die höheren Umsetzungsgrade und BisGMA für die schnellere Reaktion, d. h. die höheren Reaktionsraten verantwortlich ist. Sie erklärt dies damit, dass TEGDMA alleine zwar den höchsten Umsatz erreicht, es aber nicht für die hohen Reaktionsraten verantwortlich sein kann, da bei reinem TEGDMA die Rate deutlich unter denen aller von ihr untersuchten Mischungsverhältnisse liegt.

Bei der hier untersuchten Formulierung aus EGMA und dem methacrylatfunktionalisierten PZT-Sol verlängert die Zugabe des Verdünners EGMA ebenfalls die Dauer bis zur Immobilisierung der Probe, allerdings verursacht dies nicht eine Steigerung der Reaktionsrate, sondern nur des Umsatzes. Abbildung 4.55 zeigt den Verlauf für $R_{p,max}$, $C(R_{p,max})$ und C_{max} in Abhängigkeit vom EGMA-Anteil in der Mischung.

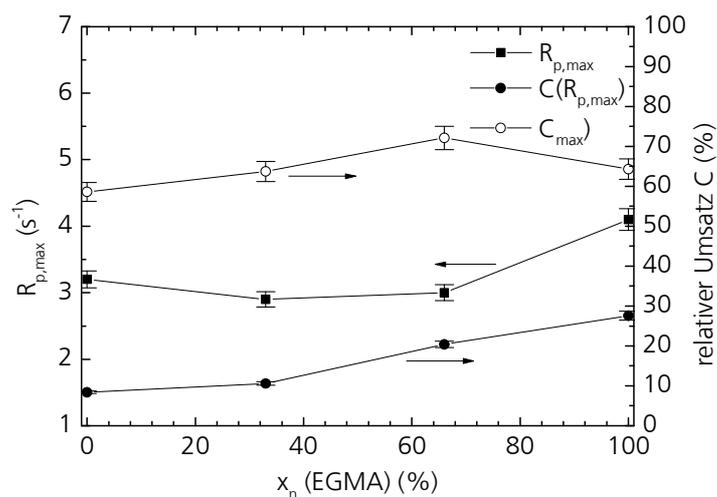


Abb. 4.55: Darstellung der Ratenmaxima, des Umsatzes am Ratenmaximum sowie des maximalen Umsatzes während der Photopolymerisation der PZT-Sol-EGMA-Mischungen in Abhängigkeit vom EGMA-Anteil. Verwendet wurde ein *n*-Butanol-basiertes PZT-Sol mit 40 Gew.-% Feststoffgehalt. Die Stoffmengenanteile von EGMA beziehen sich auf die Titan- und Zirkoniumkonzentration des PZT-Sols.

Daraus wird deutlich, dass der Umsatz am Ratenmaximum $C(R_{p,max})$ mit zunehmendem EGMA-

Anteil steigt. Der maximale Umsatz C_{\max} durchläuft ein Maximum bei 66 % EGMA-Anteil. Das Ratenmaximum $R_{p,\max}$ der Mischungen liegt knapp unter dem des reinen PZT-Sols und deutlich unter dem des reinen EGMA. Der Unterschied zwischen den in der Literatur beschriebenen Mischungen und der Kombination aus EGMA und methacrylatfunktionalisiertem PZT-Sol ist auf die unterschiedliche Monomerstruktur und Anzahl reaktiver Gruppen pro Monomer zurückzuführen. BisGMA und TEGDMA sind jeweils Dimethacrylate, wobei TEGDMA aufgrund der zusätzlichen Ethylenglykolkette flexibler ist als BisGMA. EGMA ist ebenfalls ein Dimethacrylat. Die polymerisierbaren Monomere des methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols, die Cluster, besitzen dagegen je nach Gewichtung 5 – 25 reaktive C=C-Gruppen auf der Clusteroberfläche. Durch diese hohe Anzahl an reaktiven Gruppen kann bei der Polymerisation sehr schnell ein dreidimensionales Netzwerk gebildet werden. Als Folge ist der Gel-Effekt, also die Beschleunigung der Polymerisationsreaktion aufgrund diffusionskontrollierter Termination und somit der Anreicherung reaktiver Kettenradikale, deutlicher ausgeprägt als bei einem Monomer mit nur zwei reaktiven C=C-Gruppen. Es ist zu erwarten, dass bei diesen sehr stark quervernetzenden Monomeren des methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols das Ratenmaximum bei niedrigen Umsätzen erreicht wird und der maximal erreichbare Umsatz durch den Einschluss noch nicht umgesetzter C=C-Bindungen im Netzwerk niedrig bleibt. Durch die Zugabe reaktiver Monomere in Form eines Reaktivverdünners dagegen kann die Vernetzung im PZT-Sol durch die zusätzlichen reaktiven Gruppen und die erhöhte Mobilität gesteigert werden und so zu einem erhöhten Umsatz führen.

Neben der Anzahl an reaktiven Gruppen unterscheiden sich die Monomere des PZT-Sol-EGMA-Systems darüber hinaus auch deutlich in ihrer Größe. Während die Cluster des methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols aus mehreren komplexierten Zirkonium- und Titanoxokernen bestehen (vgl. Kap. 4.1.1.3) ist EGMA lediglich ein Dimethacrylat mit einer Ethylenglykolybrücke zwischen den Methacrylatgruppen und somit kleiner als die PZT-Cluster. Aus diesem Grund ist die Größenordnung des durch die Cluster aufgespannten dreidimensionalen Netzwerks deutlich größer als die zweifach quervernetzenden Monomere des Reaktivverdünners und somit der Einfluss des Reaktivverdünners relativ gering. EGMA kann allerdings aufgrund der geringen Größe leichter die Zwischenräume des von den vernetzten Clustern aufgespannten Netzwerks erreichen und dort mit noch nicht umgesetzten C=C-Bindungen der Cluster reagieren und so nicht nur den maximalen Umsatz, sondern auch den Umsatz am Ratenmaximum steigern, wodurch die Immobilisierung und damit der Einbruch der Polymerisationsreaktion etwas verzögert wird.

Zusammenfassend verhalten sich die PZT-Sol-EGMA-Mischungen aufgrund der deutlich unterschiedlichen Monomerstrukturen sowie der deutlich unterschiedlichen Anzahl an reaktiven Gruppen pro Monomer anders als die von Lovelh *et al.* [LOV99] und N. Gunuz [GUN98] untersuchten BisGMA-TEGDMA-Mischungen, bei denen sich die Monomerstruktur beider

Dimethacrylate nur durch eine Ethylenglykolkette unterscheidet. Trotz Reaktivverdünnung liegt das Ratenmaximum der PZT-Sol-EGMA-Mischungen im Größenbereich des reinen PZT-Sols. Das bedeutet, dass im Gegensatz zur Copolymerisation von BisGMA und TEGDMA bei der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Mischung die Verdünnung mit EGMA nicht ausreicht, um die stark ausgeprägte Diffusionskontrolle bei der Polymerisation der methacrylatfunktionellen PZT-Cluster zu überwinden und die Reaktivität des PZT-Sols hervorzuheben. Dies kann auf die hohe Anzahl an reaktiven C=C-Bindungen auf der Oberfläche der Cluster zurückgeführt werden, die auch bei Verdünnen dennoch sehr schnell zu einem dreidimensionalen Netzwerk führen und so die Diffusionskontrolle der Propagation herbeiführen, sowie auf die deutlich größeren Monomere des PZT-Sols im Vergleich zu den kleineren EGMA-Molekülen. Allerdings führt die Zugabe des Reaktivverdünners EGMA im PZT-Sol, analog zu den Untersuchungen von N. Gunuz [GUN98] bei BisGMA und TEGDMA, zu einer leichten Steigerung des Umsatzes am Ratenmaximum von ca. 10 auf 20 %, weil die Mobilität der reaktiven Spezies durch den Reaktivverdünner EGMA gesteigert wird und die kleineren Moleküle länger beweglich sind. Dadurch tritt die Diffusionskontrolle der Polymerisation in der Mischung erst bei höheren Umsätzen ein.

Ziel dieser Untersuchungen war zu überprüfen, ob durch die Zugabe kleiner vernetzbarer Monomere zum methacrylatfunktionalisiertem PZT-Sol Einflüsse auf die Reaktivität bzw. synergistischer Effekte, wie bei der Mischung aus BisGMA und TEGDMA, beobachtet werden. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Zugabe von EGMA zwar auf den Umsatz am Ratenmaximum und auf den maximal erreichbaren Umsatz auswirkt, allerdings können die bei BisGMA-TEGDMA-Mischungen beobachteten synergistischen Effekte nicht beobachtet werden. Dies wird vor allem auf die deutlich unterschiedlichen Monomerstrukturen zurückgeführt. Insgesamt besitzen darüber hinaus diese Mischungen gegenüber den mit PGMEA und 1,3-Propandiol verdünnten methacrylatfunktionalisierten PZT-Solen den signifikanten Nachteil, dass nach der Belichtung und Entwicklung der organische Anteil in der strukturierten Schicht sehr viel höher ist, da EGMA direkt an der Bildung des organischen Netzwerks teilnimmt, wohingegen PGMEA und 1,3-Propandiol während der Entwicklung zum großen Teil entfernt werden. Dies führt im anschließenden Pyrolyseschritt zu einem deutlich höheren Schrumpf und damit höherem Stress in der Schicht. Aus diesem Grund wurden für die Herstellung der pyrolysierten Schichten (vgl. Kap. 4.1) diese mit Reaktivverdünnern gemischten PZT-Sole nicht verwendet.

4.2.3.4 Dunkelreaktion

Bei der photochemischen Strukturierung des methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols unter N₂-Atmosphäre zeigte sich eine fortschreitende Polymerisation aus den belichteten in die unbelichteten Bereiche hinein (Kap. 4.1.2.2). Aus diesem Grund sollte mittels Photo-DSC-

Messungen untersucht werden, ob mithilfe dieser Methode der oben beschriebene Effekt charakterisiert werden kann. Dies wird im Folgenden eingehend diskutiert.

Die Dunkelreaktion eines Materials beschreibt die oben erwähnte fortgesetzte Polymerisation, welche auch nach Ausschalten des Lichts zur Steigerung des Gesamtumsatzes beiträgt. Wird nach einer Dunkelperiode erneut belichtet, kann die Polymerisation wieder induziert werden, indem erneut Initiatormoleküle durch die Wechselwirkung mit Licht radikalisiert werden. Diese zweite Belichtung erfolgt dabei unter der Voraussetzung, dass die Initiatorkonzentration genügend hoch ist. Das Ausmaß der Dunkel- bzw. Nachreaktion ist dabei abhängig von der Radikalkonzentration zum Zeitpunkt des Ausschaltens und der Reaktivität der Proben, wie es auch schon von E. Andrzejewska [AND01] an quervernetzenden Monomeren, wie z. B. Diethylenglykoldimethacrylat, berichtet wurde. Der Beitrag zum Gesamtumsatz hängt daher auch davon ab, zu welchem Zeitpunkt der Reaktion die Belichtung gestoppt wird. Je länger vor dem Dunkelschritt belichtet wird, desto geringer ist der Beitrag der Dunkelreaktion [AND01]. Dies kann durch das Sättigungsverhalten während der Polymerisationsreaktion erklärt werden, da bei langen Belichtungszeiten bereits ein Großteil der reaktiven Gruppen umgesetzt wurde und deshalb im Dunkelschritt nicht mehr zur Verfügung steht.

Um die Dunkelreaktion des methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols zu untersuchen, wurden Photo-DSC-Experimente durchgeführt, bei denen nach verschiedenen Belichtungsdauern die Belichtung gestoppt wurde (erster Belichtungsschritt). Nach einer Dunkelperiode wurde die Probe anschließend erneut belichtet (zweiter Belichtungsschritt). Diese Experimente wurden mit einem *n*-Butanol-basierten PZT-Sol mit 25 Gew.-% Feststoffgehalt bei 20 °C Reaktionstemperatur durchgeführt. Der Initiatorgehalt betrug 2 Gew.-% Lucirin TPO-L und die Lichtleistungsdichte 0,5 W/cm².

Um die verschiedenen Belichtungsdauern festzulegen, wurde die Photo-DSC-Messung betrachtet, bei der das PZT-Sol ohne Unterbrechung belichtet wurde (vgl. blaue Kurve in Abb. 4.42, Kap. 4.2.3.1). Bei dieser ununterbrochenen Belichtung wird das lokale Wärmefluss-Minimum der Polymerisationsreaktion nach 10 s Belichtungsdauer erreicht. Da hierbei die größere Wärmemenge freigesetzt wurde, sollte für die Untersuchung der Dunkelreaktion die Belichtung direkt davor, währenddessen und auch kurz danach untersucht werden. Aus diesem Grund wurde in den Dunkelexperimenten der erste Belichtungsschritt nach 5, 10 und 30 s beendet und die Wärmeentwicklung nach Ausschalten des Lichtes weiter detektiert. Um eine Vergleichbarkeit der gemessenen Photo-DSC-Spektren zu erhalten, wurde der Beginn des zweiten Belichtungsschritts so gewählt, dass dieser 5 min nach Beginn des ersten Belichtungsschritts startete. Die Summe der Gesamtbelichtungsdauer aus dem ersten und dem zweiten Belichtungsschritt betrug in jedem Fall 300 s und ist somit identisch mit der Belichtungsdauer der ununterbrochenen Belichtungs-

experimente. Dadurch ist die auf die methacrylatfunktionalisierte PZT-Solschicht einwirkende Energiedosis in jedem Fall gleich groß und die dadurch induzierten Reaktionen vergleichbar.

Abbildung 4.56 zeigt den exothermen Wärmefluss der Belichtungsexperimente in Abhängigkeit von der Dauer des ersten Belichtungsschrittes (5, 10 oder 30 s). Aus der Abbildung wird deutlich, dass der Verlauf des exothermen Wärmeflusses sowohl im ersten als auch im zweiten Belichtungsschritt zunächst stark ansteigt, dann einen Maximalwert erreicht und anschließend wieder absinkt. Dabei steigt der Betrag des lokalen Minimums im ersten Belichtungsschritt bei der Steigerung der Belichtungsdauer von 5 auf 10 s deutlich an, während das Minimum bei der noch länger andauernden Belichtung (30 s) nicht weiter abnimmt. Die Wärmeentwicklung im daran anschließenden Dunkelschritt kann umso länger detektiert werden, je länger der erste Belichtungsschritt war. Der Betrag des Minimums des zweiten Belichtungsschrittes ist umso größer, je kürzer der erste Belichtungsschritt war. Aus dem um die Probenmasse korrigierten Wärmefluss wurde analog zu oben der Reaktionsumsatz der C=C-Bindungen ermittelt. Als maximal frei werdene Wärme während der Reaktion wurde die Wärme, die bei der ununterbrochenen Belichtung detektiert wurde, verwendet. Daraus lässt sich direkt der Einfluss des Dunkelschrittes auf die Polymerisationsreaktion und den relativen Umsatz ableiten.

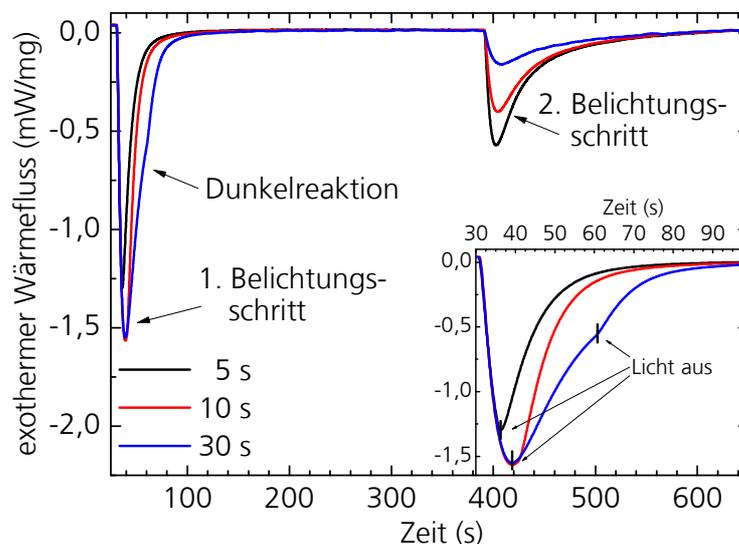


Abb. 4.56: Photo-DSC-Spektren der Photopolymerisation eines methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols mit 25 Gew.-% Feststoffgehalt in Abhängigkeit von der Dauer des ersten Belichtungsschrittes. Aufgetragen ist der exotherme Wärmefluss über die Zeit. Die Probenmenge betrug 10,5 – 11,5 mg, die Lichtleistungsdichte 0,5 W/cm² und die Temperatur 20 °C. Die Belichtung begann bei t = 30 s. Inset: Vergrößerte Darstellung des ersten Belichtungsschrittes mit Markierung, zu welchem Zeitpunkt die Belichtung unterbrochen wurde.

Abbildung 4.57 zeigt den Verlauf des Umsatzes in den unterschiedlichen Dunkelexperimenten. Dabei ist der maximal erreichbare Umsatz umso höher, je länger der erste Belichtungsschritt war. Darüber hinaus ist deutlich zu erkennen, dass der Umsatz auch während der Dunkelphase ansteigt.

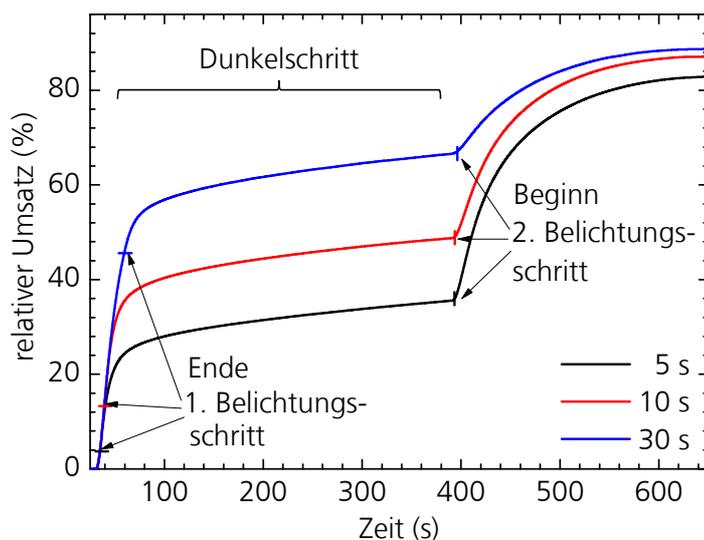


Abb. 4.57: Zeitabhängiger Reaktionsumsatz der lichtinduzierten Polymerisationsreaktion eines *n*-Butanolbasierten PZT-Sols mit einem Feststoffgehalt von 25 Gew.-% in zweistufigen Belichtungsexperimenten mit gleicher Gesamtbelichtungsdauer. Dargestellt ist der relative Umsatz für drei verschiedene Belichtungsexperimente mit unterschiedlicher Dauer der ersten Belichtung bezogen auf die Wärmemenge einer kontinuierlich belichteten Probe. Die Messung erfolgte bei einer Reaktionstemperatur von 20 °C.

Der relative Fehler wurde analog zu oben unter Abschätzung der zufälligen Fehler bei der Bestimmung der Probenmasse und der umgesetzten Wärmemenge durch lineare Fehlerfortpflanzung zu im Mittel 4 % bestimmt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die daraus resultierenden Fehlerbalken nicht in die Abbildung 4.57 integriert. Tabelle 4.20 fasst die Beiträge der jeweiligen Belichtungs- und Dunkelschritte zum Reaktionsumsatz zusammen.

Tab. 4.20: Zusammenfassung der Umsetzungsgrade der jeweiligen Belichtungs- und Dunkelschritte der unterschiedlichen Dunkelexperimente mit Standardabweichungen sowie die mittlere Differenz Δ zwischen dem bei den Dunkelexperimenten ermittelten Gesamtumsatz C_{ges} und dem maximalen Umsatz bei ununterbrochener Belichtung des PZT-Sols.

$t_{\text{Belichtung1}} \text{ (s)}$	$C_{\text{Belichtung1}} \text{ (%)}$	$C_{\text{Dunkel}} \text{ (%)}$	$C_{\text{Belichtung2}} \text{ (%)}$	$C_{\text{ges}} \text{ (%)}$	Δ
5	$3,8 \pm 0,2$	$31,7 \pm 1,3$	$47,3 \pm 1,9$	$82,8 \pm 3,3$	6,9
10	$14,8 \pm 0,6$	$34,0 \pm 1,4$	$38,3 \pm 1,5$	$87,1 \pm 3,5$	2,6
30	$46,5 \pm 1,9$	$20,6 \pm 0,8$	$22,0 \pm 0,9$	$88,7 \pm 3,5$	1,0

Aus Abbildung 4.57 und aus Tabelle 4.20 ergeben sich folgende Beobachtungen für die verschiedenen Belichtungsschritte:

- Dunkelreaktion: Damit die Polymerisation im Dunkeln fortgesetzt werden kann, müssen zu Beginn der Dunkelperiode noch Radikale vorhanden sein, die die Polymerisation fortsetzen können. Da die Lebensdauer der Initiatorradikale aufgrund von Rekombinationen sehr kurz ist, ist es wahrscheinlicher, dass für die Dunkelreaktion die Kettenradikale, die aufgrund der stark diffusionskontrollierten Termination eine verlängerte Lebenszeit besitzen, verantwortlich sind. Bei einer kontinuierlich belichteten Probe steigt daher die Radikal-

- konzentration bis zum Erreichen des exothermen Maximums der Polymerisationsreaktion, d. h. bevor auch die Propagationsreaktion diffusionskontrolliert wird, stetig an. Die Ursache hierfür ist der abnehmende Anteil der Terminationsreaktion an der Polymerisationsreaktion aufgrund des Geleffekts und der daraus folgenden Immobilisierung der Kettenradikale. Dadurch wird die Termination, also die bimolekulare Reaktion zweier Kettenradikale, verhindert und die Anzahl an Kettenradikalen steigt. Im Gegensatz dazu können die kleinen und noch beweglichen Monomere noch die reaktiven Kettenradikale erreichen, wodurch die Propagation ungehindert weiter läuft. Da das exotherme Maximum der kontinuierlichen Belichtung des PZT-Sols erst nach 10 s Belichtungsdauer erreicht wird, stehen für die Dunkelreaktion bei Abbruch der Belichtung nach 10 s Belichtung mehr Radikale zur Verfügung als nach 5 s. Der Beitrag der Dunkelreaktion zum Umsatz steigt demnach durch die Verlängerung des ersten Belichtungsschrittes von 5 auf 10 s. Nachdem auch die Propagationsreaktion diffusionskontrolliert abläuft, also nach Durchlaufen des exothermen Maximums bei einer ununterbrochenen Belichtung, sinkt die Monomerkonzentration drastisch und es können immer weniger neue Radikale gebildet werden. Der Einfluss der Termination wird wieder größer, da nun auch die Propagation diffusionskontrolliert wird. Aus diesen Gründen ist der Anteil der Dunkelreaktion nach einer ersten Belichtungsdauer von 30 s niedriger als bei den kürzeren ersten Belichtungsschritten. Im Dunkelschritt wird das sich dabei bildende Netzwerk umso dichter, je höher die Radikalkonzentration ist, da hierbei mehr quervernetzende Bindungen geknüpft werden können.
- Zweiter Belichtungsschritt: Der Anteil der zweiten Belichtung am Umsatz ist umso größer, je kürzer der erste Belichtungsschritt war. Dieser Effekt hat zwei Ursachen. Zum einen schreitet die Polymerisation zwar, wie oben gezeigt, auch im Dunkelschritt fort, allerdings stehen, wie bereits diskutiert, in diesem Schritt weniger Initiator- und Kettenradikale zur Verfügung, wenn der erste Belichtungsschritt nur für eine kurze Dauer erfolgte. Dadurch wird ein im Vergleich zu längeren Belichtungsdauern lockereres Netzwerk gebildet. Das bereits gebildete polymere Netzwerk ist im zweiten Belichtungsschritt noch so beweglich, dass die noch nicht umgesetzten C=C-Bindungen zur weiteren Polymerisation beitragen können. Die andere, dominierende Ursache für diesen Effekt liegt darin, dass im ersten Belichtungsschritt sowie während der Dunkelperiode weniger reaktive C=C-Bindungen und auch weniger Initiator umgesetzt wurde, wenn der erste Belichtungsschritt nur kurz erfolgte. Dadurch stehen für den zweiten Belichtungsschritt sowohl ein höherer Anteil an noch nicht umgesetzten C=C-Bindungen, als auch mehr reaktive Initiatormoleküle zur Verfügung. Die Kombination aus einem lockereren Netzwerk sowie vor allem dem erhöhten Anteil an noch nicht abreagierten C=C-Bindungen führt in der Folge dazu, dass der Umsatz

im zweiten Belichtungsschritt umso höher ist, je kürzer der erste Belichtungsschritt war.

Im Vergleich zur Polymerisationsreaktion während einer ununterbrochenen Belichtung (vgl. Tab. 4.13 oben) liegt der Umsatz nach dem Dunkelexperiment knapp unter dem Umsatz der ununterbrochenen Belichtung, auch wenn alle Proben insgesamt einer identischen Belichtungsdauer ausgesetzt werden. Dabei nimmt der Unterschied des Umsatzes zur ununterbrochen belichteten Probe zu, je kürzer der erste Belichtungsschritt ist. Als mögliche Ursache kommt hierbei das Netzwerk, welches sich während der Dunkelperiode bildet, in Betracht. Der Beitrag der Dunkelreaktion bei den kurzen ersten Belichtungsschritten, also bei den Experimenten, bei denen auch der Unterschied zur ununterbrochenden Belichtung am größten ist, ist nämlich auch hier am höchsten. Es kann erwartet werden, dass sich die ausgebildeten Netzwerke unterscheiden, je nachdem, ob sie kontinuierlich oder in zwei Schritten belichtet wurden. Dabei können die Strukturen, die in der Dunkelreaktion gebildet wurden, noch nicht umgesetzte reaktive Gruppen einschließen und so für den nachfolgenden zweiten Belichtungsschritt unzugänglich werden. Die dabei eingeschlossenen reaktiven Gruppen werden dagegen in kontinuierlichen Belichtungen durch die stetige Generation neuer Radikale umgesetzt und können so zum Gesamtumsatz beitragen. Da bei längerer Belichtung im ersten Schritt bereits höhere Umsetzungsgrade erreicht wurden und der Beitrag der Dunkelreaktion deutlich geringer ausgeprägt ist, ist die Differenz zwischen unterbrochener und fortdauernder Belichtung geringer, wenn der erste Belichtungsschritt länger ist.

In Kapitel 4.1.2.2 wurde die fortgesetzte Polymerisation der methacrylatfunktionalisierten PZT-Solschichten unter Stickstoffatmosphäre in die unbelichteten Bereiche der Schicht hinein beobachtet. Da die Photo-DSC-Experimente ebenfalls unter Stickstoffatmosphäre (Gasflussrate 20 mg/min) durchgeführt wurden und ebenso eine fortgesetzte Polymerisation nach Ausschalten des Lichts zeigen, können sie möglicherweise dazu genutzt werden, die Beobachtung der Strukturierungsexperimente zu verstehen. Bei radikalischen Polymerisationsreaktionen können sich die reaktiven Kettenradikale bei hohen Umsetzungsgraden vor allem durch Reaktionsdiffusion durch die Probe bewegen [AND01]. Diese Reaktionsdiffusion kann eine mögliche Ursache für die unter Stickstoffatmosphäre beobachtete Polymerisationsreaktion in den unbelichteten Bereichen der aufgeschleuderten PZT-Solschicht sein. Über die Migration reaktiver Monomere in belichtete Bereiche hinein wurde bereits berichtet und dies auf Konzentrationsgradienten während der Polymerisation zurückgeführt [SAN05,KAN07]. Dieses Konzept wird z. B. in der Herstellung mikrooptischer Komponenten [KAN07] oder auch bei der Herstellung strukturierter Oberflächen [SAN05] genutzt. Sanchez *et al.* [SAN05] beispielsweise belichten dazu zunächst einen festen Polymerfilm, in welchem sowohl Photoinitiator als auch vernetzbare Monomere gelöst sind, und generieren so in den belichteten Bereichen reaktive Radikale. Die Migration der Monomere in die

belichteten Bereiche hinein erreichen sie im Anschluss durch Temperatursteigerung auf ca. 80 °C. Diese Erwärmung ist notwendig, um die Beweglichkeit der Monomere im festen Polymerfilm zu steigern und so ein dem Belichtungsmuster entsprechendes Höhenprofil im Polymerfilm zu generieren. Sanchez *et al.* [SAN05] berichteten darüber hinaus jedoch auch, dass sich nicht nur die Monomere in die belichteten Bereiche hinein, sondern bei genügend hoher Beweglichkeit der reaktiven Spezies die Polymerisationsfront auch aus diesen Bereichen heraus bewegen kann. Die aufgeschleuderte methacrylatfunktionalisierte PZT-Solschicht ist im Gegensatz zum Polymerfilm bei Sanchez *et al.* [SAN05] noch flüssig, weshalb die Mobilität der darin enthaltenen reaktiven Spezies hoch sein sollte. Aus diesem Grund ist eine Temperaturerhöhung, wie die Beobachtungen in Kapitel 4.1.2.2 bestätigen, nicht unbedingt notwendig. Vielmehr ist die Migration, vor allem durch die oben beschriebene Reaktionsdiffusion der Kettenradikale, ebenfalls bei Raumtemperatur möglich. Die Polymerisationsfront könnte demnach auch für den Fall der methacrylatfunktionalisierten PZT-Sole in die unbelichteten Bereiche fortschreiten, sofern es nicht zur Inhibierung der reaktiven Spezies kommt. Dies erfolgt, wie in Kapitel 4.1.2.2 diskutiert, vor allem durch Sauerstoffmoleküle. Der in der Probe bereits gelöste Sauerstoff führt dabei lediglich zu einem verzögerten Beginn der Polymerisationsreaktion, da der Sauerstoff zunächst alle gebildeten Radikale abfängt und damit verbraucht ist. Anschließend kann die Polymerisation gestartet werden.

Um zu überprüfen, ob die Dunkelreaktion der Photo-DSC-Experimente unter Sauerstoffatmosphäre, also dem kontinuierlichen Nachschub an Inhibitor, unterdrückt werden kann und dadurch die unter Stickstoffatmosphäre fortgesetzte Polymerisation in den aufgeschleuderten PZT-Solschichten mit der dabei fehlenden Inhibierung erklärt werden kann, wurden Dunkel-Experimente unter Sauerstoffatmosphäre durchgeführt. Allerdings wurde dabei trotz Steigerung der Sauerstoff-Gasflussrate von 20 auf 100 mg/min in jedem Fall eine Dunkelreaktion, also der Umsatz von C=C-Bindungen in der Dunkelperiode, beobachtet. Die effektive Sauerstoffinhibierung basiert auf der stetigen Diffusion von Sauerstoff in die Schicht und ist am stärksten ausgeprägt in dünnen Schichten [AND01], da dabei die Inhibierungsschicht, also der Bereich in dem keine Polymerisation induziert werden kann, einen signifikanten Anteil an der Gesamtschichtdicke besitzt. Für die Photo-DSC-Messungen wird die Probe in einen Tiegel gefüllt, wodurch die resultierende Schichtdicke von ca. 1 mm deutlich höher ist als die Schichtdicke einer aufgeschleuderten PZT-Solschicht (maximal 24 µm). Unter der Annahme, dass in beiden Fällen die Schichtdicke der Inhibierungsschicht gleich hoch ist, wird der Inhibierungseffekt in den Photo-DSC-Messungen aufgrund der deutlich höheren Gesamtschichtdicke des PZT-Sols sehr viel schwächer ausfallen als bei den aufgeschleuderten Schichten. Dies führt dazu, dass in den Messungen unter Sauerstoffatmosphäre die erwünschten Effekte nicht beobachtet werden können. Dies steht in Übereinstimmung mit den zuvor beschriebenen Beobachtungen der Photo-DSC-Messungen unter verschiedenen Sauerstoff-Gasfluss-

raten, bei der in jedem Fall Dunkelreaktionen nachgewiesen wurden. Diese Methode eignet sich demnach nicht, um den Effekt der fortgesetzten Polymerisation in den aufgeschleuderten PZT-Solschichten eindeutig verfolgen zu können.

Insgesamt konnte mit Hilfe der Photo-DSC-Messung die fortgesetzte Polymerisation des methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols nach Ausschalten der Belichtung beobachten werden. Der Beitrag der dabei ablaufenden Dunkelreaktion ist zwar umso höher, je kürzer der Belichtungsschritt vor der Dunkelperiode ist, allerdings führt dieser Dunkelschritt zum Einschluss reaktiver Gruppen und in der Folge zu einem insgesamt leicht verringerten Umsatz an C=C-Bindungen im Vergleich zu kontinuierlichen Belichtungsexperimenten. Aufgrund der deutlich höheren Schichtdicken im Vergleich zu den aufgeschleuderten PZT-Solschichten, konnte mit Hilfe der Photo-DSC-Messungen der in den Schichten beobachtete Inhibierungseffekt des Sauerstoffs und die fortgesetzte Polymerisation unter Stickstoffatmosphäre nicht untersucht werden.

4.2.3.5 Autokatalyse

Im Folgenden sollen die in den vorherigen Kapiteln vorgestellten Einflüsse von Photoinitiator-konzentration, Reaktionstemperatur und Anteil an Reaktivverdünner auf die Polymerisationsreaktion der methacrylatfunktionalisierten PZT-Sole durch die Auswertung mit Hilfe des Autokatalyse-Modell weitergehend untersucht werden. Anhand dieses Modells können kinetische Größen der zugrundeliegenden Polymerisationsreaktionen, wie z. B. Reaktionskonstanten und Reaktionsordnungen, abgeschätzt werden und so zu einem tiefergehenden Verständnis der ablaufenden Reaktionen beitragen.

Der autokatalytische Effekt bezeichnet die dramatische Beschleunigung einer Reaktion aufgrund der Bildung katalysierender Spezies [AND01] und wurde bereits 1974 von M. Kamal [KAM74] zur Beschreibung der thermischen Vernetzungsreaktion von Epoxid- und Polyestersystemen verwendet. Mit dem daraus entwickelten kinetischen Autokatalyse-Modell lassen sich reaktionsspezifische Reaktionsraten bestimmen. Dieses Modell wurde bereits ebenfalls zur Beschreibung der thermischen Polymerisation verschiedener Komposite verwendet, deren vernetzbare Monomere Acrylatgruppen beinhalten [CHU00,GEI09]. Das Autokatalyse-Modell eignet sich auch zur Beschreibung sich selbstbeschleunigender Photopolymerisationen (*engl.*: autoaccelerated). Denn bei diesen Reaktionen steigt die Reaktionsrate zu Beginn der Polymerisation aufgrund eingeschränkter Kettenbeweglichkeit drastisch an, obwohl durch den zeitlichen Verbrauch an reaktiven Bindungen ein anderer Verlauf, nämlich die kontinuierliche Abnahme der Rate, erwartet wird [AND01]. Bei der Beschreibung des Autokatalyse-Effekts nach M. Kamal [KAM74] wird die Reaktionsrate R beschrieben nach Gleichung (4.20),

$$R = \frac{dC}{dt} = (k_1 + k_2 \cdot C^m) \cdot (1 - C)^n. \quad (4.20)$$

Dabei entspricht C dem relativen Reaktionsumsatz. m und n beschreiben die Reaktionsordnungen der Autokatalyse bzw. der unkatalysierten Reaktion und k_1 bzw. k_2 die Reaktionskonstanten [AND01,CHA93]. k_1 steht dabei für die unkatalysierte Reaktion und das Produkt $k_2 \cdot C^m$ für die Autokatalyse. Unter der Annahme, dass bei der Photopolymerisation die ursprüngliche Reaktionsrate, d. h. die der nicht katalysierten Reaktion, vernachlässigbar wird, weil die Reaktionsrate der Autokatalyse sehr viel höher ist, ergibt sich Gleichung (4.21) aus Gleichung (4.20), indem k_1 vernachlässigbar klein wird und somit vereinfachend weggelassen werden kann [AND01]

$$R = \frac{dC}{dt} = (k \cdot C)^m \cdot (1 - C)^n. \quad (4.21)$$

Durch Umformen von Gleichung (4.21) lässt sich aus einer Auftragung der logarithmischen Reaktionsrate $\log(R)$ gegen den Ausdruck $\log(C^{m/n}(1-C))$ aus der Steigung die Reaktionsordnung n und aus dem y -Achsenabschnitt die Reaktionskonstante k berechnen [AND01,CHA93,LEC99(b),CHO05]. Dazu muss der zunächst unbekannte Quotient m/n der beiden Parameter m und n abgeschätzt werden, der sich nach Waters und Paddy [WAT88] aus dem relativen Umsatz der $C=C$ -Bindungen am Ratenmaximum, dividiert durch den noch nicht umgesetzten Teil, ergibt:

$$\frac{m}{n} = \frac{C(R_{p,max})}{1 - C(R_{p,max})}. \quad (4.22)$$

Aus den Arbeiten von Bunel *et al.* [LEC99(b)] folgt, dass sich der Quotient m/n (Gleichung (4.22)) durch die Fläche unter der Reaktionsrate beschreiben lässt. Dieses Integral entspricht dabei nach Gleichung (4.8) dem Reaktionsumsatz C . m entspricht daher der Fläche vor dem Ratenmaximum und n der Fläche nach dem Ratenmaximum. Aus Gleichung (4.22) ergibt sich zudem, dass sich die beiden Flächen zu Eins addieren. Die Reaktionsrate wird hierbei also aus dem auf Eins normierten Umsatz berechnet.

Da Gleichung (4.21) die Reaktionsrate R in Abhängigkeit vom Umsatz C beschreibt, sollten sich die Parameter des autokatalytischen Modells k , n und m nicht nur durch die oben erwähnte lineare Auftragung ermitteln lassen, sondern auch durch die nichtlineare Anpassung der umsatzabhängigen Reaktionsrate, wie sie oben z. B. in den Abbildungen 4.44 (b), 4.48 (b) und 4.54 (b) diskutiert wurde. Da diese Kurven aus den relativen Umsetzungsgraden, bezogen auf die

tatsächliche Anzahl aller reaktiver Gruppen, errechnet wurden, müssen sie vor der Auswertung nach dem Autokatalyse-Modell (in Gleichung (4.21)) umgerechnet und auf den normierten Umsatz bezogen werden. Nur so lassen sich die Autokatalyse-Parameter des methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols mit den Werten der in der Literatur untersuchten (Meth)acrylatsysteme vergleichen. Dazu muss für jede Photopolymerisation der normierte Umsatz berechnet werden. Er ergibt sich aus dem Quotienten der Wärmemenge $Q(t)$ zum Zeitpunkt t und der gesamten Wärmemenge Q , die während der Belichtung gemessen wurde. Anhand von Gleichung (4.21) wurde für die Photopolymerisationsreaktionen des methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols der Verlauf der Reaktionsraten mit dem Autokatalyse-Modell unter der Annahme simuliert, dass die ursprüngliche und unkatysierte Reaktionsrate vernachlässigbar ist. Dazu wurde die umsatzabhängige Reaktionsrate der verschiedenen untersuchten Polymerisationsreaktionen mit dem OriginPro-Programm (OriginLab Corporation) durch einen nichtlinearen Fit, dessen Formel Gleichung (4.21) entspricht, angepasst. Im Folgenden sollen die so erhaltenen Simulationen für die verschiedenen untersuchten Polymerisationsreaktionen des methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols, also in Abhängigkeit vom Photoinitiatorgehalt und der Reaktionstemperatur sowie von den Mischungen mit dem Reaktivverdünner EGMA, mit den experimentell gemessenen Verläufen der Reaktionsrate verglichen werden.

Abbildung 4.58 zeigt den mit dem Autokatalyse-Modell simulierten sowie den experimentell ermittelten Verlauf der Reaktionsrate in Abhängigkeit vom Initiatorgehalt. Zur besseren Übersichtlichkeit sind nur zwei der vier untersuchten Initiatorkonzentrationen dargestellt.

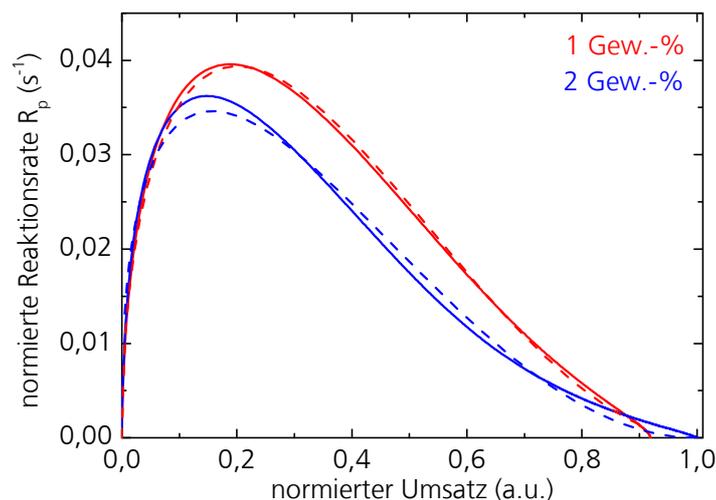


Abb. 4.58: Simulation des Verlaufs der Reaktionsrate (---) während der Photopolymerisation des methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols bei 1 bzw. 2 Gew.-% Initiatorgehalt, basierend auf dem Autokatalyse-Modell [KAM74]. Zum Vergleich sind die experimentell erhaltenen Verläufe der Reaktionsrate dargestellt (—).

In Tabelle 4.21 sind die aus der Simulation erhaltenen Werte für k , m und n sowie das Bestimmtheitsmaß R^2 der Polymerisationsreaktionen für alle vier Initiatorgehalte angegeben.

Tab. 4.21: Zusammenfassung der Werte, die durch die Simulation des Verlaufs der Reaktionsrate für die Polymerisationsreaktion des methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols nach dem Autokatalyse-Modell in Abhängigkeit vom Initiatorgehalt $[Ini]$ ermittelt wurden. Aufgeführt sind die Gesamtreaktionskonstante k , die Reaktionsordnungen m und n sowie das Bestimmtheitsmaß R^2 .

[Ini] (Gew.-%)	k	m	n	R²
0,5	0,10	0,40	1,43	0,99341
1	0,13	0,49	1,94	0,99688
2	0,10	0,38	2,02	0,99054
5	0,12	0,46	2,11	0,97666

Aus Abbildung 4.58 geht deutlich hervor, dass das Autokatalyse-Modell den Verlauf der umsatzabhängigen Reaktionsrate sehr gut beschreibt und den steilen Anstieg der Reaktionsrate zu Beginn der Polymerisationsreaktion sehr gut wiedergibt. Die Lage des Ratenmaximums $R_{p,max}$ wird bei der Simulation leicht unterschätzt. Der Unterschied ist bei den Polymerisationsreaktionen mit einem Initiatorgehalt von 1 Gew.-% Lucirin TPO-L am geringsten. Bei höheren Umsetzungsgraden ist der gegenläufige Effekt zu beobachten: die Reaktionsrate wird leicht überschätzt. Die Ausnahme bildet hierbei ebenfalls die Photopolymerisation mit 1 Gew.-% Lucirin TPO-L. Auch hierbei stimmen die simulierten Werte am besten mit den experimentellen überein.

Das Ratenmaximum gibt die maximale Beschleunigung der Polymerisationsreaktion an. Ursache für diese Beschleunigung (*engl.*: autoacceleration) ist die bereits zuvor diskutierte und als Gel-Effekt beschriebene verringerte Beweglichkeit der Kettenradikale, welche bereits bei niedrigen Umsetzungsgraden eintritt. Dadurch wird die Terminationsreaktion verlangsamt und die Radikalkonzentration steigt drastisch an. Die Propagationsreaktion dagegen kann durch die immer noch hohe Mobilität der kleinen Monomere und die hohe Anzahl an Radikalen ungehindert voranschreiten. Als Folge steigt die Reaktionsrate sehr steil an, bis auch die Propagation durch den Verbrauch an Monomeren und dem zunehmend dichteren polymeren Netzwerk diffusionskontrolliert wird. An diesem Punkt der Polymerisation fällt die Reaktionsrate drastisch ab. Die Höhe des Ratenmaximums beschreibt demnach, wie stark die Propagation durch den Gel-Effekt beschleunigt wird.

Eine Unterschätzung des Ratenmaximums bedeutet für die Polymerisationsreaktion, dass die Beschleunigung der Reaktion aufgrund der begrenzten Termination und der dementsprechend beschleunigten Propagation noch stärker ist, als es das Autokatalyse-Modell voraussagt. Der Gel-Effekt tritt vor allem bei stark quervernetzenden Monomeren auf, weil hierbei während der Polymerisation sehr schnell ein dreidimensionales Netzwerk gebildet wird, welches in der Folge die Beweglichkeit der gebildeten Ketten drastisch reduziert. Je deutlicher diese Einschränkung ist, desto größer sollte die durch den Gel-Effekt verursachte Beschleunigung der Propagation sein. Aus

diesem Grund sollte die Autokatalyse in direktem Maße davon abhängig sein, wie stark quervernetzend ein Material ist. Die Ursache für die Differenz am Ratenmaximum kann daher die sehr hohe Anzahl an reaktiven C=C-Gruppen pro Monomer (PZT-Cluster) sein, welche für einen deutlich ausgeprägten Gel-Effekt sorgen und im Autokatalyse-Modell nach Gleichung (4.21) nicht ausreichend berücksichtigt werden. Insgesamt jedoch beschreibt die aus dem Modell abgeleitete Simulation sehr gut den Verlauf der Polymerisationsreaktion.

Die aus der Anpassung ermittelten Werte der Reaktionskonstanten k bzw. der Autokatalyse-Reaktionsordnung m sind nahezu unabhängig vom Initiatorgehalt. Die Reaktionsordnung n dagegen steigt mit zunehmendem Initiatorgehalt, was im Folgenden diskutiert werden soll. Die Reaktionsordnungen m und n beschreiben, wie oben bereits dargelegt, den Umsatz vor bzw. nach dem Ratenmaximum. Die Reaktionskonstante m der Autokatalyse ist nach Tabelle 4.21 unabhängig vom Initiatorgehalt. Diese Beobachtung kann durch die drastische Konzentrationsteigerung reaktiver Kettenradikale aufgrund des Gel-Effekts erklärt werden, wodurch die Initiatorradikalkonzentration bei weitem übertroffen wird. Der Autokatalyse-Effekt ist damit im Rahmen des hier untersuchten Bereichs unabhängig vom Initiatorgehalt. Der Umsatz nach Durchlaufen des Ratenmaximums wird durch die Reaktionskonstante n der unkatalysierten Reaktion beschrieben. Der Verlauf der Reaktionsrate entspricht in diesem Bereich der Polymerisationsreaktion einer typischen unkatalysierten Reaktion, bei der die Rate durch den zunehmenden Verbrauch an reaktiven Gruppen immer weiter abnimmt. Je mehr Initiator in der Probe enthalten ist, umso schneller können die noch vorhandenen Monomere nach Durchlaufen des Ratenmaximums umgesetzt werden. Der Verlauf der Reaktionsrate aller untersuchten Initiatorgehalte zeigt außerdem, dass die Abnahme hier umso stärker ist, je höher der Initiatorgehalt ist. Eine stärkere Abnahme ist dabei direkt abhängig von einer höheren Reaktionskonstante. Zusammenfassend ist der durch die Autokatalyse dominierte erste Bereich der Polymerisationsreaktion des hier untersuchten Systems zwar unabhängig vom Initiatorgehalt, der sich daran anschließende unkatalysierte Bereich der Polymerisation ist dagegen deutlich abhängig vom Initiatorgehalt, wobei die Reaktionsordnung mit zunehmendem Initiatorgehalt steigt.

Im Folgenden wird die Anpassung der Reaktionsrate mit Hilfe des Autokatalyse-Modells in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur diskutiert. Abbildung 4.59 zeigt die Simulation des Autokatalyse-Modells während der photochemisch induzierten Polymerisation des methacrylat-funktionalisierten PZT-Sols bei verschiedenen Temperaturen.

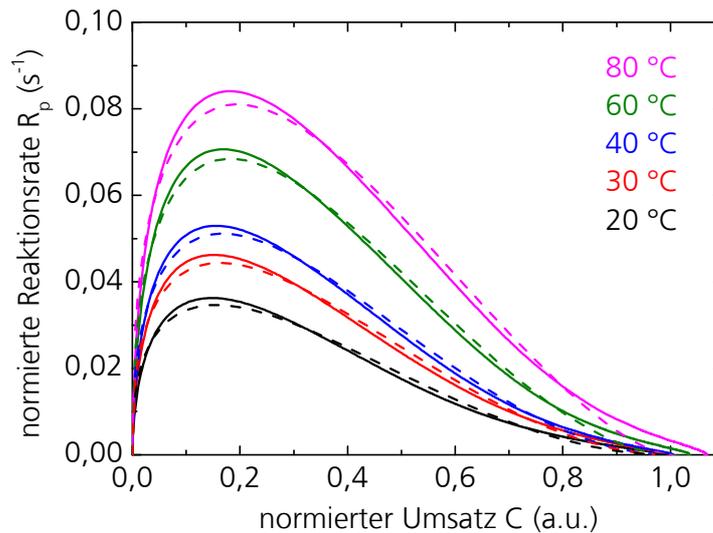


Abb. 4.59: (a) Simulation des Verlaufs der Reaktionsrate der Photopolymerisation des methacrylat-funktionalisierten PZT-Sols in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur, basierend auf dem Autokatalyse-Modell [KAM74]. Dargestellt sind sowohl der experimentelle Verlauf (—) als auch die Simulation (---).

Dabei zeigt sich erneut, dass das Autokatalyse-Modell die Polymerisationsreaktion des im Rahmen der Arbeit synthetisierten methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols gut wiedergibt. Das Ratenmaximum wird ebenfalls leicht unterschätzt. Diese Beobachtung wird analog zu oben auf den sehr stark ausgeprägten Gel-Effekt der stark quervernetzenden PZT-Cluster im Sol zurückgeführt. Die Reaktionsordnung m bleibt unabhängig von der Temperatur konstant. In Tabelle 4.22 sind die dazu gehörigen Werte für k , m und n aufgeführt.

Tab. 4.22: Zusammenfassung der aus dem Autokatalyse-Modell für die Polymerisationsreaktion des methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols ermittelten Werte in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur v . Aufgeführt sind die Gesamtreaktionskonstante k , die Reaktionsordnungen m und n sowie das Bestimmtheitsmaß R^2 . Außerdem sind die korrigierten Reaktionskonstanten k_{korr} (Erläuterung s. Text) für die hohen Reaktionstemperaturen angegeben.

v (°C)	k	m	n	R^2	k_{korr}
20	0,10	0,37	2,00	0,99100	--
30	0,12	0,38	1,95	0,99237	--
40	0,15	0,40	1,95	0,99315	--
60	0,19	0,40	1,80	0,99183	0,25
80	0,21	0,38	1,56	0,98845	0,38

Die Reaktionsordnung m der Autokatalyse ist unabhängig von der Reaktionstemperatur und beträgt ca. 0,4. Die Reaktionsordnung n ist zunächst bei Steigerung der Reaktionstemperatur konstant und beträgt ca. 2,0. Bei weiterer Zunahme der Reaktionstemperatur bis zu 80 °C sinkt n auf ca. 1,6 ab. Die Abnahme der Reaktionskonstante kann analog zu den Untersuchungen zum Einfluss der Reaktionstemperatur (Kap. 4.2.3.2) auf konkurrierende Prozesse zurückgeführt werden, wie z. B. die thermisch initiierte Polymerisation oder das Verdampfen von flüchtigen Komponenten

aus der Probe. Die Reaktionskonstante k steigt mit zunehmender Reaktionstemperatur. Diese temperaturabhängige Steigerung von k kann, wie bereits diskutiert, durch das Arrhenius-Gesetz beschrieben werden [AND01]. Allerdings zeigt die dazu gehörige Auftragung von $\log k$ gegen $1/T$, dass der Verlauf, der bei Arrhenius-Charakter eine direkte Proportionalität aufweisen sollte, bei erhöhten Temperaturen deutlich abweicht. Diese Beobachtung wurde bereits in Kapitel 4.2.3.2 diskutiert und auf die konkurrierenden Nebenreaktionen zurückgeführt. Allerdings ist es durch die Anwendung des Autokatalyse-Modells möglich, diese konkurrierenden Nebenreaktionen zu berücksichtigen und die Reaktionskonstanten um den dadurch generierten Verlust an Umsatz zu korrigieren. Lecamp *et al.* [LEC99(b)] berichten in ihren Untersuchungen zur temperaturabhängigen photochemischen Polymerisation eines Dimethacrylat-Oligomers, dass ab erhöhten Temperaturen der Umsatz der Polymerisation sinkt und bei der Arrhenius-Auftragung der aus dem Autokatalyse-Modell ermittelten Reaktionskonstanten k eine Abweichung vom linearen Verhalten analog zum hier untersuchten methacrylatfunktionalisierten PZT-Sol auftritt. Sie führten die Abnahme des aus den Photo-DSC-Messungen ermittelten Umsatzes darauf zurück, dass durch die erhöhten Reaktionstemperaturen bereits vor der Belichtung eine thermisch induzierte Polymerisationsreaktion initiiert wird, welche die Anzahl an photochemisch umsetzbaren $C=C$ -Bindungen verringert. Dadurch wird der tatsächliche photochemische Umsatz C reduziert und die Reaktionskonstante k in der anschließenden Analyse mittels Autokatalyse-Modell verfälscht. Aus diesem Grund korrigierten sie den Umsatz. Dazu extrapolieren sie den Verlauf des maximal erreichbaren Umsatzes bei hohen Reaktionstemperaturen und erhielten so einen fiktiven temperaturabhängigen Umsatz C' für hohe Temperaturen. Die um diesen fiktiven Umsatz korrigierte Reaktionskonstante erhielten sie anschließend durch Gleichung (4.23), in welche ebenfalls die aus dem Autokatalyse-Modell ermittelten Reaktionsordnungen m und n mit einbezogen werden:

$$k_{\text{korr}} = \frac{k}{\left(\frac{C}{C'}\right)^{m+n}} \quad (4.23)$$

Die korrigierten Reaktionskonstanten k_{korr} der Polymerisation bei den hohen Reaktionstemperaturen, bei denen bereits thermisch Polymerisationsreaktionen induziert werden, ergeben in der Arrhenius-Auftragung bei Lecamp *et al.* [LEC99(b)] anschließend den erwarteten Verlauf, nämlich den linearen Zusammenhang zwischen $\log k$ bzw. $\log k_{\text{korr}}$ und $1/T$. Diese Korrektur konnte auch für die temperaturabhängigen Polymerisationen des methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols erfolgreich durchgeführt werden. Im Gegensatz zu den mit den Temperaturen steigenden Umsätzen bei Lecamp *et al.* [LEC99(b)] wurde, wie in Kapitel 4.2.3.2 berichtet, bei niedrigen Temperaturen unabhängig von der Reaktionstemperatur ein maximaler Umsatz von ca. 90 % bei der Polymerisation des methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols erhalten. Bei weiterer Steigerung der

Reaktionstemperatur sank der maximale Umsatz C auf ca. 80 % (bei 60 °C) bzw. 67 % (bei 80 °C). Die Extrapolation des temperaturabhängigen Umsatzes führte demnach zu einem fiktiven Umsatz C' von ca. 90 % (Abb. 4.60 (a)). Aus Tabelle 4.22 können die für die Berechnung von k_{korr} benötigten Werte für m und n bei der jeweiligen Reaktionstemperatur entnommen werden. Die Summe ($m+n$) beträgt bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C ca. 2,2 und bei 80 °C ca. 1,94. Durch Einsetzen der Werte in Gleichung (4.23) ergeben sich die korrigierten Reaktionskonstanten k_{korr} . Abbildung 4.60 (b) zeigt die Arrhenius-Darstellung, d. h. die Auftragung von $\ln k$ bzw. $\ln k_{\text{korr}}$ gegen $1/T$. Daraus wird deutlich, dass die Werte der unkorrigierten Reaktionskonstanten vom linearen Verlauf, welcher für die niedrigen Temperaturen erkennbar ist, abweichen. Die korrigierten Reaktionskonstanten, die den Verlust des Umsatzes durch die thermisch induzierte Nebenreaktion berücksichtigen, liegen dagegen im erwarteten Bereich und können so bei Berechnung der Gesamtaktivierungsenergie E_a der Polymerisationsreaktion mit einbezogen werden. E_a beträgt demnach 8,5 kJ/mol. Die analoge Auswertung der Photopolymerisation von Dimethacrylaten ergab ebenfalls Aktivierungsenergien in diesem Größenbereich [LEC99(b)]. Dieser Wert ist niedriger als die zuvor berechneten, umsatzabhängigen Aktivierungsenergien. Allerdings ist die berechnete Aktivierungsenergie hier über alle Umsetzungsgrade gemittelt.

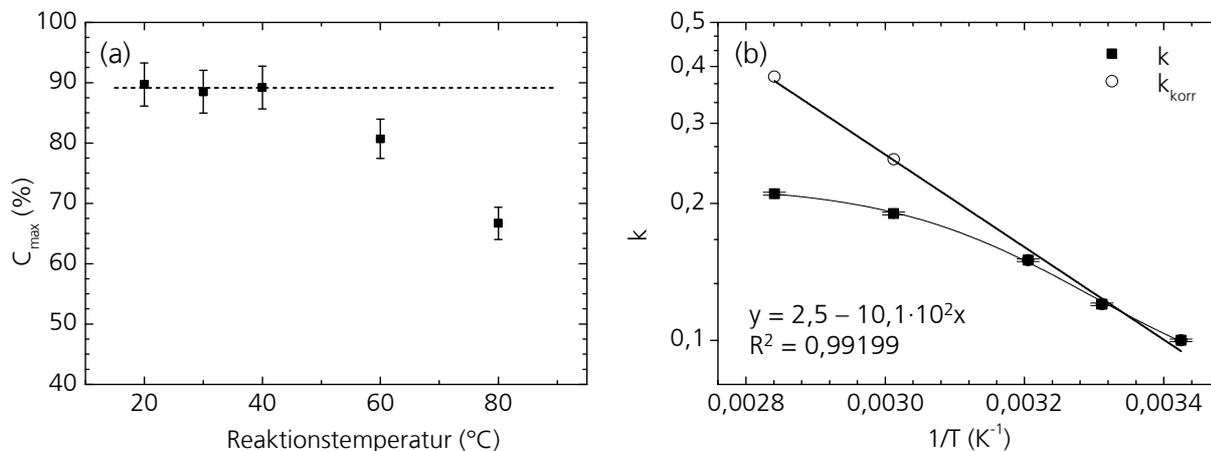


Abb. 4.60: (a) Verlauf der maximal erreichbaren Umsätze C_{max} des methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. (b) Logarithmische Darstellung der Reaktionskonstanten k (■) bzw. k_{korr} (○) in der Arrhenius-Darstellung zur Ermittlung der Gesamtaktivierungsenergie, berechnet aus den Werten der Autokatalyse-Modells für die temperaturabhängigen Polymerisationsreaktionen des methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols.

Wie der Verlauf der umsatzabhängigen E_a in Abbildung 4.50 (in Kapitel 4.2.3.2 „Einfluss der Reaktionstemperatur“) zeigt, besitzt E_a ein Maximum von 16,6 kJ/mol bei einem Umsatz von 50 %. Davor und danach besitzt E_a niedrigere Werte. Aus diesem Grund wird erwartet, dass die über alle Umsätze gemittelte Aktivierungsenergie der Photopolymerisation deutlich unter dem Maximum liegt. Die aus dem korrigierten Autokatalyse-Modell ermittelte mittlere Aktivierungsenergie von 8,5 kJ/mol liegt damit im erwarteten Bereich.

Die Anwendung des Autokatalyse-Modells für die temperaturabhängigen Polymerisationsreaktionen des im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols zeigte eine gute Übereinstimmung mit den experimentell gemessenen Werten. Durch die Korrektur der mit dem Autokatalyse-Modell ermittelten Reaktionskonstanten um den durch die thermisch induzierte Nebenreaktion reduzierten Umsatz C' konnte die Gesamtaktivierungsenergie berechnet und die thermische Polymerisation als Nebenreaktion identifiziert werden.

Das Autokatalyse-Modell wurde darüber hinaus auch verwendet, um den Verlauf der Copolymerisationsreaktionen des methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols mit dem Reaktivverdünner EGMA zu simulieren. Abbildung 4.61 zeigt den Vergleich zwischen berechneter und experimentell gemessener Reaktionsrate der unterschiedlichen PZT-Sol-EGMA-Mischungen.

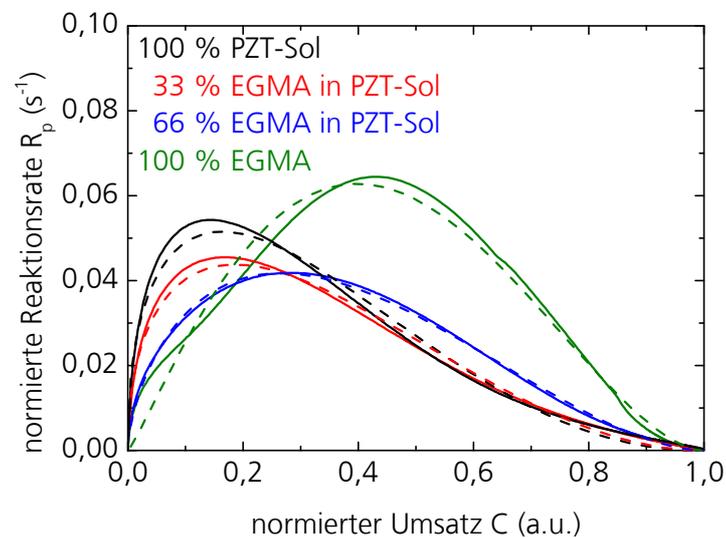


Abb. 4.61: Simulation des Verlaufs der Reaktionsrate der Photopolymerisation des methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols in Abhängigkeit der PZT-Sol-EGMA-Mischung, basierend auf dem Autokatalyse-Modell [KAM74]. Dargestellt sind sowohl der experimentelle Verlauf (—) als auch die Simulation (---).

Es ist zu erkennen, dass auch in diesem Fall das Autokatalyse-Modell den experimentell ermittelten Verlauf der Polymerisationreaktion sehr gut wiedergibt. Lediglich bei der Polymerisation des reinen Reaktivverdünners weichen die berechneten Werte deutlich von den gemessenen ab. Bei geringen Umsetzungsgraden liegt der durch das Modell errechnete Verlauf erst deutlich unter den gemessenen Werten und ab einem Umsatz von ca. 10 % darüber. Der dabei in der Messkurve beobachtete Wendepunkt deutet darauf hin, dass die durch den Gel-Effekt verursachte Beschleunigung bei der Polymerisationsreaktion des reinen Reaktivverdünners im Verlauf der Reaktion deutlich gesteigert wird. Dies kann auf die fortschreitende Quervernetzung des zweifach vernetzbaren EGMA zurückgeführt werden, welches dazu führt, dass nach der Reaktion von 10 % aller reagierenden C=C-Bindungen ein dreidimensionales Netzwerk entstanden ist, so dass die Beweglichkeit der Ketten innerhalb der Probe noch einmal so drastisch verringert wird und der Gel-Effekt daher noch deutlich gesteigert wird.

In Tabelle 4.23 sind die aus der Anpassung des gemessenen Verlaufs nach dem Autokatalyse-Modell erhaltenen Parameter k , m und n sowie das Bestimmtheitsmaß R^2 angegeben. Die Reaktionsraten k der Reinsubstanzen unterscheiden sich mit 0,16 für das reine methacrylatfunktionalisierte PZT-Sol mit einem Feststoffgehalt von 40 Gew.-% und 0,45 für den Reaktivverdünner deutlich. Die Werte für k der verschiedenen Mischungen ähneln unabhängig vom Gehalt des Reaktivverdünners dem des reinen methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols. Das bedeutet, dass die Polymerisationsreaktion durch das PZT-Sol dominiert wird, was auf die deutlich größeren Strukturgrößen der PZT-Cluster im Vergleich zum Reaktivmonomer sowie die höhere Anzahl vernetzbarer Gruppen zurückgeführt werden kann. Das durch die methacrylatfunktionalisierten PZT-Cluster gebildete Netzwerk ist demnach deutlich stärker ausgeprägt. Die kleineren Moleküle des Reaktivverdünners können sich allerdings länger durch das sich bildende Netzwerk bewegen, weshalb das Ratenmaximum der Mischungen zu höheren Umsätzen verschoben ist.

Tab. 4.23: Zusammenfassung der aus dem Autokatalyse-Modell ermittelten Werte in Abhängigkeit vom Gehalt des reaktiven Monomers EGMA (x_n) in einem methacrylatfunktionalisierten PZT-Sol mit einem Feststoffgehalt von 40 Gew.-%. Aufgeführt sind die Gesamtreaktionskonstante k , die Reaktionsordnungen m und n sowie das Bestimmtheitsmaß R^2 .

x_n (EGMA) (%)	k	m	n	R^2
0	0,16	0,43	2,18	0,98363
33	0,14	0,45	1,97	0,98965
66	0,16	0,63	1,74	0,99832
100	0,45	1,16	1,76	0,98763

Die Reaktionsordnungen m der autokatalysierten Reaktion unterscheiden sich für die beiden Reinsubstanzen ebenfalls signifikant und betragen 0,43 für das methacrylatfunktionalisierte PZT-Sol und 1,16 für den reinen Reaktivverdünner. Die Werte für m nehmen in den Mischungen mit zunehmendem Gehalt an Reaktivverdünner leicht zu. Da, wie oben bereits diskutiert, m der Fläche vor dem Ratenmaximum entspricht, steht dies in Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass mit zunehmendem Gehalt an Reaktivverdünner das Ratenmaximum, also der Einbruch der Polymerisationsreaktion bei höheren Umsätzen, erreicht wird. Dies kann ebenfalls durch die geringere Größe des Reaktivverdünners erklärt werden, da die immobilisierten Kettenradikale länger mit mobilen, kleinen Monomeren versorgt werden können, wenn dem methacrylatfunktionalisierten PZT-Sol die kleinen Monomere des Reaktivverdünners zur Verfügung stehen. Die Reaktionsordnungen n der unkatalysierten Reaktion nehmen mit zunehmendem Gehalt an Reaktivverdünner ab. Wie oben bereits erwähnt, kann n auf die Fläche nach dem Ratenmaximum bezogen werden. Die Abnahme von n kann dadurch erklärt werden, dass mit zunehmendem Gehalt an Reaktivverdünner, wie oben erwähnt, das Ratenmaximum zu höheren

Umsätzen verschoben wurde. Demnach stehen für die unkatalysierte Reaktion anschließend weniger reaktive Gruppen zur Verfügung. Darüber hinaus ist das gebildete Netzwerk umso dichter und die Beweglichkeit der noch nicht umgesetzten Monomere umso geringer, je höher der Umsatz am Ratenmaximum ist. Aus diesem Grund wird auch die unkatalysierte Reaktion und damit der Umsatz nach dem Ratenmaximum reduziert. Die aus dem Autokatalyse-Modell ermittelten Parameter unterstützen demnach die in Kapitel 4.2.3.4 berichteten Beobachtungen, dass durch die Zugabe des Reaktivverdünners der Umsatz am Ratenmaximum zu höheren Werten verschoben wird.

Die Gesamtreaktionsordnungen ($n+m$) der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Photopolymerisationen des methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols betragen im Durchschnitt 2,2 bis 2,5. Ausnahmen bilden die Polymerisationsreaktion des methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols mit 25 Gew.-% Feststoffgehalt bei 60 bzw. 80 °C und die mit 0,5 Gew.-% Lucirin TPO-L.

Wie zuvor diskutiert, unterscheiden sich die photochemisch induzierten Polymerisationen bei 60 bzw. 80 °C deutlich von der Reaktion bei niedrigeren Temperaturen. Dies wird auf zusätzliche Reaktionen, die durch die thermische Belastung der Probe verursacht werden, zurückgeführt. Diese Nebenreaktionen konnten durch Korrektur der Reaktionskonstante als thermisch induzierte Polymerisationsreaktionen identifiziert werden. Die Abweichung der Reaktion mit niedrigem Initiatorgehalt wird vor allem durch eine deutlich verringerte Reaktionsordnung n verursacht. Das bedeutet, dass die Fläche unter der Reaktionsrate R_p nach Durchlaufen des Ratenmaximums im Gegensatz zu den höheren Initiatorkonzentrationen erheblich verringert ist, wohingegen die Fläche unter der Reaktionsrate R_p vor dem Maximum (Reaktionsordnung m) im Wesentlichen unabhängig vom Initiatorgehalt ist. Zu Beginn der Belichtung steigt hierbei die Radikalkonzentration in jedem Fall drastisch an und initiiert die Polymerisation. Dabei tritt der bereits diskutierte Gel-Effekt auf. Die autokatalysierte Reaktion ist daher nahezu unabhängig vom Initiatorgehalt, wie auch die Werte für m in Tabelle 4.23 zeigen. Nach Durchlaufen des Ratenmaximums nimmt anschließend nicht nur die Monomer-, sondern auch die Initiatorkonzentration ab. Letzteres wird vor allem bei geringen Initiatorgehalten signifikant und kann so die sinkende Reaktionsordnung der unkatalysierten Reaktion erklären, da durch den Verbrauch an Initiator an immer weniger Stellen in der Probe die Polymerisation induziert werden kann. Aus diesem Grund ist die Gesamtreaktionsordnung bei niedrigen Initiatorkonzentrationen geringer.

Die Reaktionskonstante k beträgt bei 20 °C im Durchschnitt $0,12 \text{ s}^{-1}$. Diese Werte sind vergleichbar mit analog ermittelten Reaktionskonstanten aus Polymerisationsreaktionen von Monomeren, die analog zum PZT-Sol, reaktive C=C-Gruppen besitzen [CHA93]. Im Gegensatz zu dem hier synthetisierten und untersuchten PZT-Sol sind diese Monomere jedoch rein organische Substanzen, bei denen die vernetzbaren Einheiten über kovalente Bindungen an das zentrale Molekül geknüpft

sind. Die vernetzbaren Einheiten der PZT-Cluster sind dagegen Methacrylsäure-Liganden, die lediglich über dative Bindungen an die Metalloxokomplexe gebunden sind. Die Anwendung des Autokatalyse-Modells zur Simulation des Polymerisationsverhaltens der methacrylat-funktionalisierten PZT-Sole ergibt trotz dieser strukturellen Unterschiede Reaktionsparameter, die mit denen aus Polymerisationen rein organischer Monomere vergleichbar sind. Das untermauert erneut, dass die lichtinduzierte Reaktion der organisch-anorganischen Cluster im PZT-Sol nicht durch den anorganischen Anteil dominiert wird, sondern durch die organischen Gruppen auf der Clusteroberfläche bestimmt wird. Mit diesen Untersuchungen konnte ein Zugang zum Verständnis des Polymerisationsverhaltens des methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols erarbeitet werden.

4.3 In-situ-Röntgenbeugung bei thermischer Behandlung

Nachdem in Kapitel 4.2 die photochemische Polymerisationsreaktionen der methacrylatbasierten PZT-Sole betrachtet wurde, was für ein Verständnis der zugrundeliegenden Vernetzungsreaktionen sowie die Auswahl passender Parameter in diesem Belichtungsschritt relevant ist, soll im Folgenden die Pyrolysereaktion genauer betrachtet werden. In Kapitel 4.1.3 wurde der Einfluss der Pyrolysebehandlung auf die Bildung homogener, möglichst rissfreier PZT-Schichten aus dem methacrylatfunktionalisierten PZT-Sol auf den verschiedenen Substraten diskutiert. Darüber hinaus ist bei der Herstellung der PZT-Schichten aber auch die Ausbildung möglichst phasenreiner Materialien wichtig, weil unerwünschte Nebenphasen die ferroelektrischen Eigenschaften der PZT-Schicht reduzieren können. Die Einflüsse der Pyrolyse auf die Phasenentwicklung soll im Folgenden eingehend diskutiert und auch mit der in Kapitel 4.2 diskutierten Polymerisationsreaktion verknüpft werden.

Abbildung 4.62 zeigt Röntgenbeugungsdiagramme pyrolysierter Schichten, die unter verschiedenen Pyrolysebedingungen aus einem methacrylatfunktionalisierten PZT-Sol mit einem Feststoffgehalt von 25 Gew.-% hergestellt wurden.

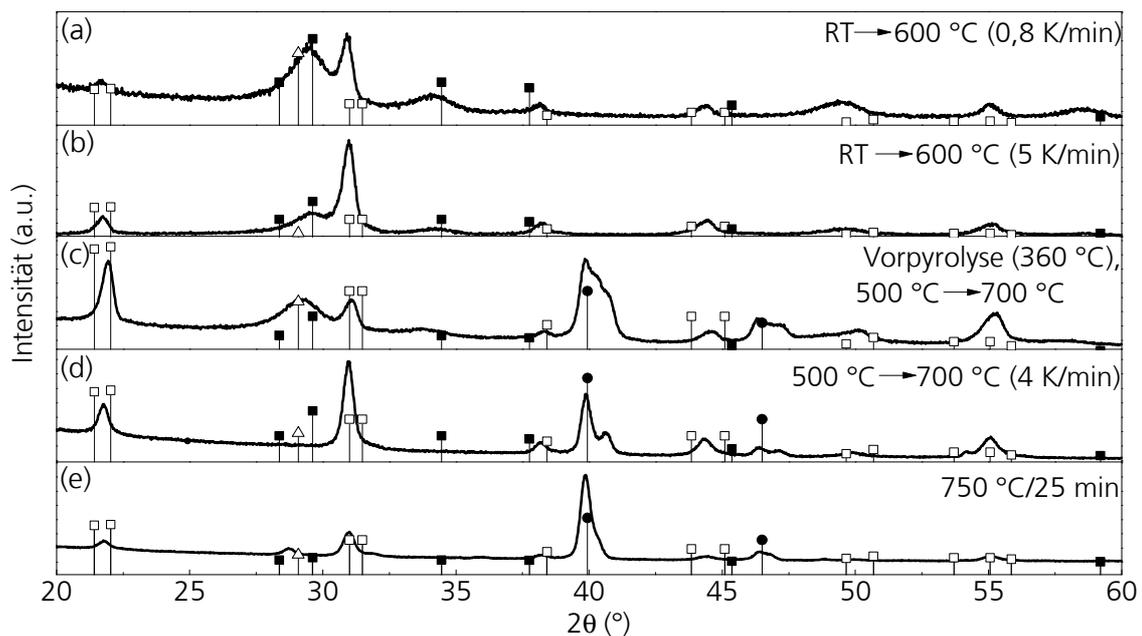


Abb. 4.62: Röntgenbeugungsdiagramme strukturierter PZT-Schichten unter verschiedenen Pyrolysebedingungen. Pyrolyse ab Raumtemperatur bis 600 °C mit Heizraten von (a) 0,8 K/min und (b) 5 K/min. Diese beiden Proben wurden jeweils im Ofen abgekühlt. (c) Vorpyrolyse bei 360 °C und Pyrolyse ab 500 °C mit 5 K/min bis zu 700 °C. (d) Analoge Behandlung wie in (c), nur ohne Vorpyrolyse und (e) Pyrolyse bei einer konstanten Temperatur von 750 °C für 25 min. Die Proben (c) – (e) wurden nach der jeweiligen Zeit aus dem Ofen herausgenommen. Referenzreflexe: PZT (\square , PDF: 33-0784), Pyrochlor (\blacksquare , PDF: 26-0142) und Platin (\bullet , PDF: 04-0802).

Die Messungen dazu wurden unter streifendem Einfall an einem Diffraktometer mit monochromatischer Röntgenstrahlung aufgenommen. Aus Abbildung 4.62 geht hervor, dass neben der ferroelektrischen Perowskit-Phase in Abhängigkeit von den Pyrolysebedingungen auch verschiedene

nicht ferroelektrische Nebenphasen, wie Pyrochlor und Bleioxid, entstehen. Besonders deutlich ausgeprägt sind diese Nebenphasen bei der thermischen Behandlung, bei der die PZT-Solschicht ab Raumtemperatur mit einer Heizrate von 0,8 K/min pyrolysiert wurde. Durch die Erhöhung der Heizrate von 0,8 auf 5 K/min konnte die Pyrochlor-Phase etwas reduziert werden. Auch die Vorpyrolyse, die sich als vorteilhaft für die Vermeidung der Substratdegradation gezeigt hat, führt zur ausgeprägten Nebenproduktbildung. Die Quantifizierung der jeweiligen Phasenanteile erfolgt dabei semiquantitativ durch Vergleich der Reflexintensitäten unter der Annahme, dass keine Vorzugsorientierung der Kristallite in der Schicht vorliegt. Der breite Reflex bei 28 – 29 ° kann sowohl die unerwünschte Nebenphase Pyrochlor als auch Bleioxid enthalten. Ursache für die Bleioxidbildung ist der dem Sol zugefügte Bleiüberschuss, welcher während der Pyrolyse dem Bleiverlust aufgrund der hohen Verdampfungsrate entgegen wirken soll (vgl. Kap. 2.2.4).

Aus der oben dargestellten Übersicht wird deutlich, dass die Phasenentwicklung stark von den jeweils gewählten Pyrolysebedingungen abhängt. Ausgehend von diesen ersten Ergebnissen zum Einfluss der Pyrolysetemperatur auf die gebildeten Phasen sollten *in-situ*-Röntgenbeugungsexperimente mittels Synchrotronstrahlung am Deutschen Elektronensynchrotron (DESY) in Hamburg (Ring: Doris III, Messplatz F3) durchgeführt werden, um die zugrunde liegenden Einflüsse auf die Phasenbildung während der Pyrolyse zu untersuchen. Dazu wurden typische Pyrolysetemperaturen für PZT-Dünnschichten im Bereich von 500 bis 750 °C untersucht [KOL04,STA06,LOS08,SEI04,NAK93,DEY88,BEL07,YI88,DAN91,SNI06,HWA05,HUN09,KIM98]. Als minimale Pyrolysetemperatur wurde 500 °C verwendet, da in den DTA-TG-Messungen des methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols dieser Temperatur die PZT-Bildung zugeordnet wird (vgl. Kap. 4.1.3). Mit Hilfe der *in-situ*-Röntgenbeugungsexperimente sollten die folgenden Fragen zur thermischen Behandlung der photostrukturierbaren PZT-Sole geklärt und die PZT-Phasenentwicklung optimiert werden:

- Ab welcher Temperatur bilden sich kristalline Phasen in der aufgeschleuderten amorphen Sol-Schicht?
- Welche kristallinen Phasen liegen vor?
- Erfolgen Umwandlungsreaktionen von eventuellen Nebenphasen?
- Welchen Einfluss hat die Anfangstemperatur, also die Temperatur, bei der die aufgeschleuderte PZT-Solschicht in den Ofen eingebracht wird?
- Welchen Einfluss besitzt die photochemische Vernetzung des methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols auf die Entwicklung der kristallinen Phasen?

Alle Messungen wurden, wenn nicht anders angegeben, an PZT-Solsschichten durchgeführt, die zuvor für 60 s belichtet und somit photochemisch vernetzt wurden. Das dazu verwendete *n*-Butanol-basierte PZT-Sol besaß einen Feststoffgehalt von 25 Gew.-% und der Photoinitiatorgehalt an Lucirin TPO-L betrug 2 Gew.-%. Nach der Belichtung wurden die Proben entwickelt und bei 110 °C für 2 min getrocknet, um so letzte Reste des Entwicklergemisches zu entfernen. Anschließend erfolgte die Pyrolyse in einem speziell für die *in-situ*-XRD-Messung am Synchrotronring angefertigten Ofen.

Abbildung 4.63 zeigt eine typische *in-situ*-XRD-Messung während der Pyrolyse des PZT-Sols in einer dreidimensionalen Darstellung der Intensität in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Winkel 2θ .

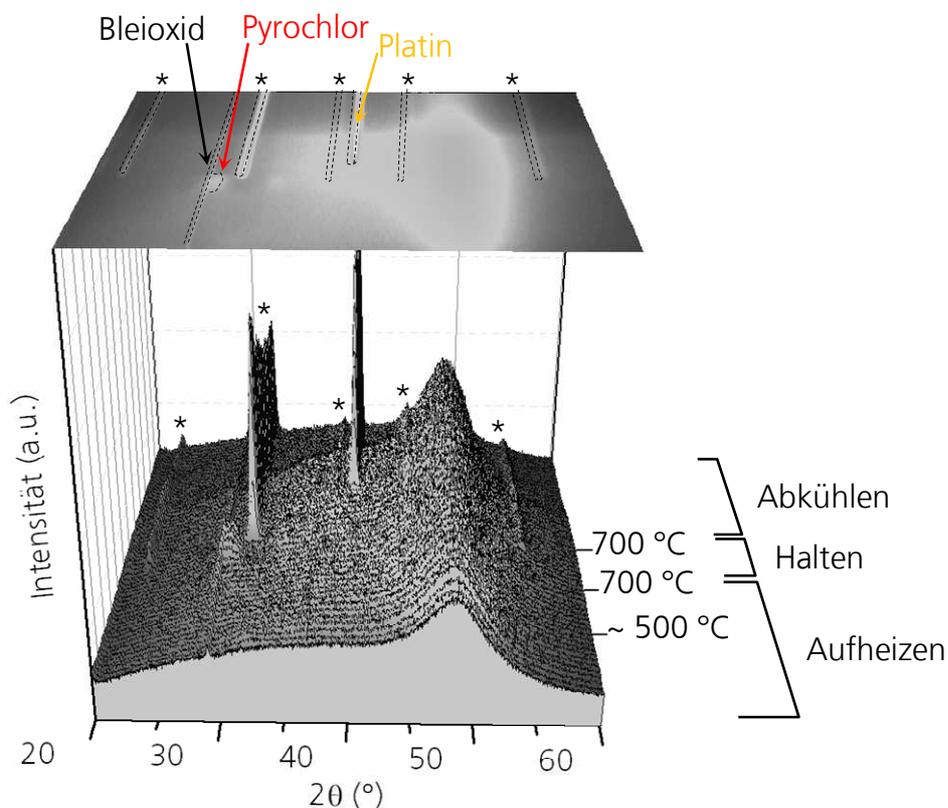


Abb. 4.63: Temperaturabhängige *in-situ*-XRD-Messung, aufgenommen mittels Synchrotronstrahlung, während der Pyrolyse eines photochemisch strukturierten, *n*-Butanol-basierten PZT-Sols mit einem Feststoffgehalt von 25 Gew.-%. Dargestellt sind die drei Temperaturbereiche: Aufheizen, Halten und Abkühlen. Die Ausbildung einer kristallinen Phase wird ab 550 °C durch die Bildung eines PZT-Reflexes bei 31 ° deutlich. Neben PZT (*) wird auch Pyrochlor (roter Pfeil) gebildet, welches während der weiteren Pyrolyse wieder abgebaut wurde. Weitere Reflexe können Bleioxid (schwarzer Pfeil) und Platin (gelber Pfeil) zugeordnet werden (oberer Bereich der Abbildung).

Die Probe wurde bei einer Heizrate von 5 K/min ab 35 °C bis zu einer Spitztemperatur von 700 °C geheizt und anschließend für eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde der Ofen abgeschaltet und die Probe kühlte innerhalb von einigen Stunden langsam ab. Aus der Abbildung ist zu erkennen, dass sich zunächst eine pyrochlorähnliche Phase bei einem 2θ -Winkel

von ca. 28 ° bildet. Pyrochlor besitzt die allgemeine Struktur $A_2B_2O_{7-x}$ ($x > 1$) und basiert auf einer Bleititanat- oder Bleizirkonatverbindung [SUB83]. Ab ca. 550 – 650 °C werden Reflexe beobachtet, die der kristallinen PZT-Phase zugeordnet werden. Neben der Pyrochlornebenphase erscheinen weitere Reflexe bei ca. 28 °, welche durch Bleioxid hervorgerufen werden und ein Reflex bei ca. 40 °, der während der Haltezeit auftritt und dem platinieren Substrat zugeordnet wird. Die Bildung von Bleioxid wurde zuvor bereits diskutiert.

Der Reflex bei 40 ° ist erst ab höheren Temperaturen nachzuweisen. Wie in Kapitel 4.1.3.1 diskutiert, reagiert die Platinmetallisierung während der Pyrolyse unter Umkristallisation und bildet dabei die bereits diskutierten *hillocks*. Allerdings tritt dieser Effekt erst nach ca. zehn Minuten bei der Spitztemperatur von 700 °C auf. Durch eine Reduzierung der Haltezeit kann die Bildung dieser Nebenphase vermieden werden. Aus Abbildung 4.63 geht außerdem hervor, dass es zu einer konsekutiven Ausbildung bzw. Umwandlung der unerwünschten Pyrochlor- in die erwünschte Perowskit-Phase kommt. Dieses konsekutive Verhalten ist bei der Pyrolyse von PZT-Materialien bekannt [DAN91,WAN00,KIM97].

Die Intensität des Pyrochlorreflexes sinkt, während die der Perowskitreflexe zunehmen. Schließlich verschwindet der Pyrochlorreflex bei weiterer Temperaturerhöhung komplett. Allerdings kann daraus nicht geschlossen werden, dass die Umwandlung von Pyrochlor zur Perowskit-Phase vollständig abgeschlossen wurde. Durch die bei Pyrochlor bekannte Bildung nanoskaliger Phasen kann es zur Reflexverbreiterung kommen. Dies hat zur Folge, dass die Reflexe geringer Mengen an nanoskaligem Pyrochlor mit einem Signal-Rausch-Verhältnis von kleiner 3 auftreten und somit nicht mehr eindeutig zugeordnet werden können [ZHA97,CAR91]. Die Veränderungen der PZT-Kristallitgröße bzw. der Reflexbreiten der Perowskit-Phase während der Pyrolyse wird in einem späteren Teil dieses Kapitels betrachtet.

Ausgehend von dieser konsekutiven Ausbildung wurde untersucht, wie sich die Bildung der jeweiligen Phasen sowie die Umwandlung der Pyrochlor- in die Perowskit-Phase verändern, wenn die Anfangstemperatur, also die Temperatur, bei der die PZT-Schicht in den Ofen eingebracht wird, von Raumtemperatur auf 500 °C gesteigert wird. Da es hierbei durch die Einführung der Probe kurzzeitig zu einem unvermeidlichen Absinken der Ofentemperatur kommt, wurde das Ofenprogramm soweit optimiert, dass die Probe bei einer Ofentemperatur von 400 °C in den Ofen eingebracht wurde, der Ofeninnenraum dabei sofort auf ca. 340 °C absank und durch die automatische Regelung der Temperatur die Innentemperatur aber bereits nach 2 min wieder 500 °C betrug.

Abbildung 4.64 zeigt die *in-situ*-Röntgenbeugungsdiagramme, die während der Pyrolyse ab

Raumtemperatur (Abb. 4.64 (a)) bzw. ab 500 °C (Abb. 4.64 (b)) aufgenommen wurden. Die Temperatur pro Aufnahme (Scan) beträgt 30 bzw. 25 °C, je nachdem, ob die Proben ab Raumtemperatur oder ab 500 °C pyrolysiert wurden. Aus Abbildung 4.64 wird deutlich, dass es auch bei der Pyrolyse ab 500 °C zu Beginn der Pyrolyse zur Pyrochlorbildung kommt. Dies wird auf das kurzzeitige Absinken der Ofentemperatur zurückgeführt, was zur Folge hat, dass zunächst nur die Pyrochlor-Bildungstemperatur erreicht wurde und noch nicht die des Perowskits. Tabelle 4.24 zeigt die jeweiligen Phasenübergänge und die dazugehörigen Reaktionstemperaturen bei den unterschiedlichen Anfangstemperaturen.

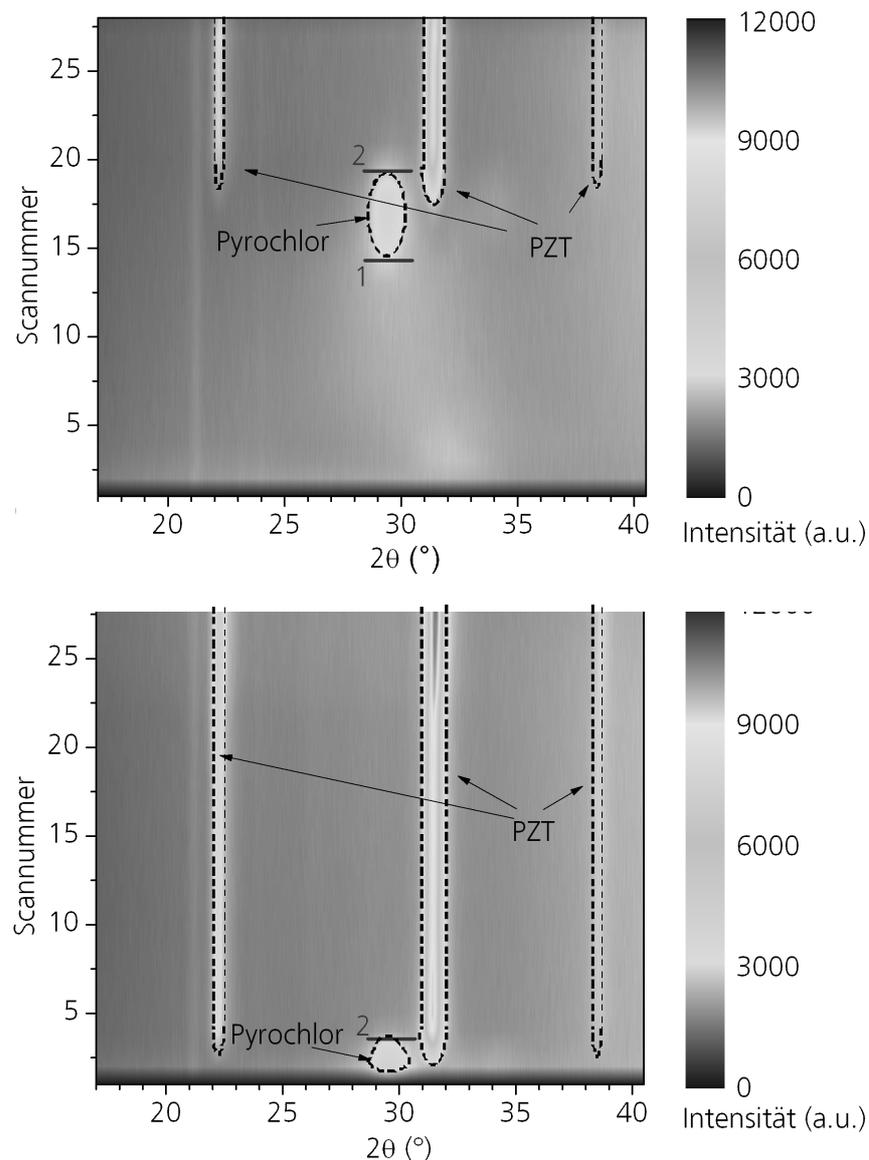


Abb. 4.64: *In-situ*-Röntgenbeugungsexperimente zur Ermittlung des Einflusses der Anfangstemperatur der Pyrolyse auf die Phasenentwicklung einer belichteten PZT-Solschicht, die aus einem *n*-Butanol-basierten PZT-Sol mit einem Feststoffgehalt von 25 Gew.-% hergestellt wurde. Die Anfangstemperatur beträgt (a) Raumtemperatur bzw. (b) 500 °C. Die Temperatur steigt mit der Nummer des jeweiligen Scans. Markiert sind darüber hinaus die Bildung von Pyrochlor (1) sowie die Temperatur, bei der die Umwandlung von Pyrochlor in PZT abgeschlossen ist (2).

Bei Pyrolysebehandlungen, die ab Raumtemperatur gestartet wurden, ist die Umwandlung von Pyrochlor in die Perowskit-Phase bei einer Temperatur von 650 °C (± 15 °C) abgeschlossen. Bei den Pyrolysen, die mit einer Anfangstemperatur von 500 °C durchgeführt wurden, ist sie bereits rund 50 °C früher, also bei 600 °C ($\pm 12,5$ °C), vollzogen.

Tab. 4.24: Übergangstemperatur von der Pyrochlor- in die PZT-Phase bei der Pyrolyse der methacrylatfunktionalisierten, polymerisierten PZT-Solschicht in Abhängigkeit von der Anfangstemperatur. Untersucht wurden die Bildungstemperaturen von Pyrochlor (1) sowie die Temperatur, bei der die Pyrochlor-Phase komplett in die PZT-Phase umgewandelt worden ist (2).

Übergänge	Anfangstemperatur	Raumtemperatur	500 °C
Bildung von Pyrochlor (1)		460 °C	Sofort detektiert
Abgeschlossene Umwandlung von Pyrochlor in PZT (2)		650 °C (± 15 °C)	600 °C ($\pm 12,5$ °C)

Als mögliche Ursache für die niedrigere Umwandlungstemperatur von Pyrochlor zu Perowskit kommt die durch die erhöhte Anfangstemperatur simultane Bildung beider Phasen in Betracht. In den Pyrolyseexperimenten, in denen die Schichten ab Raumtemperatur pyrolysiert wurden, wird zunächst die Pyrochlor-Phase gebildet. Diese wird erst bei weiterer Temperaturerhöhung in die bei höheren Temperaturen stabilere Perowskit-Phase umgewandelt. Bei den Pyrolyseexperimenten, bei denen die Schichten entsprechend ab einer Anfangstemperatur von 500 °C pyrolysiert wurden, bildet sich von Anfang an ein signifikanter Anteil an Perowskit und reduziert daher die Menge an Pyrochlor, die anschließend umgewandelt werden muss. Aus diesem Grund kann erwartet werden, dass die Umwandlung früher abgeschlossen wird. Vergleichbare *in-situ*-Untersuchungen zum Einfluss der Anfangstemperatur auf die Umwandlung von Pyrochlor in Perowskit wurden in der Literatur nach aktuellem Kenntnisstand noch nicht diskutiert. Zwar wurden bereits zahlreiche Untersuchungen zur *in-situ*-Verfolgung der Kristallisation von PZT durchgeführt, allerdings diskutieren die Autoren dabei nur Pyrolysen ab Raumtemperatur [WIL94, WER07, TRO95, FER96]. Bei Untersuchungen zum RTA-Verfahren, also mit sehr hohen Heizraten, erfolgt die Analyse der Kristallisation zwar temperaturabhängig, allerdings in der Regel erst nach Abkühlen der Proben [DAN91, KIM97]. Durch das Abkühlen können jedoch keine exakten Aussagen über die kinetischen Abläufe der Kristallisation getroffen werden, da sich die Probe während des Abkühlens verändern kann bzw. kurzlebige Hochtemperaturphasen wieder verschwinden [WIL94].

In weiteren *in-situ*-Untersuchungen der Pyrolysen wurde die Phasenentwicklung des PZT in Abhängigkeit von der Anzahl der auf ein Substrat aufgebrachtene PZT-Solschichten sowie an photochemisch vernetzten bzw. unbelichteten Solschichten verfolgt (Abb. 4.65). Dazu wurden sowohl belichtete Einfach- bzw. Zweifachschichten als auch unbelichtete Schichten pyrolysiert, die alle vor der weiteren Präparation bei 110 °C getrocknet wurden. Die Pyrolyse erfolgte entweder ab Raum-

temperatur oder ab 500 °C. Abbildung 4.65 zeigt die entsprechenden *in-situ*-Röntgen-Diffraktogramme im Temperaturbereich von 400 bis 700 °C bei Beginn der Pyrolyse ab Raumtemperatur sowie im Bereich von 550 bis 680 °C bei einer Anfangstemperatur für die Pyrolyse von 500 °C.

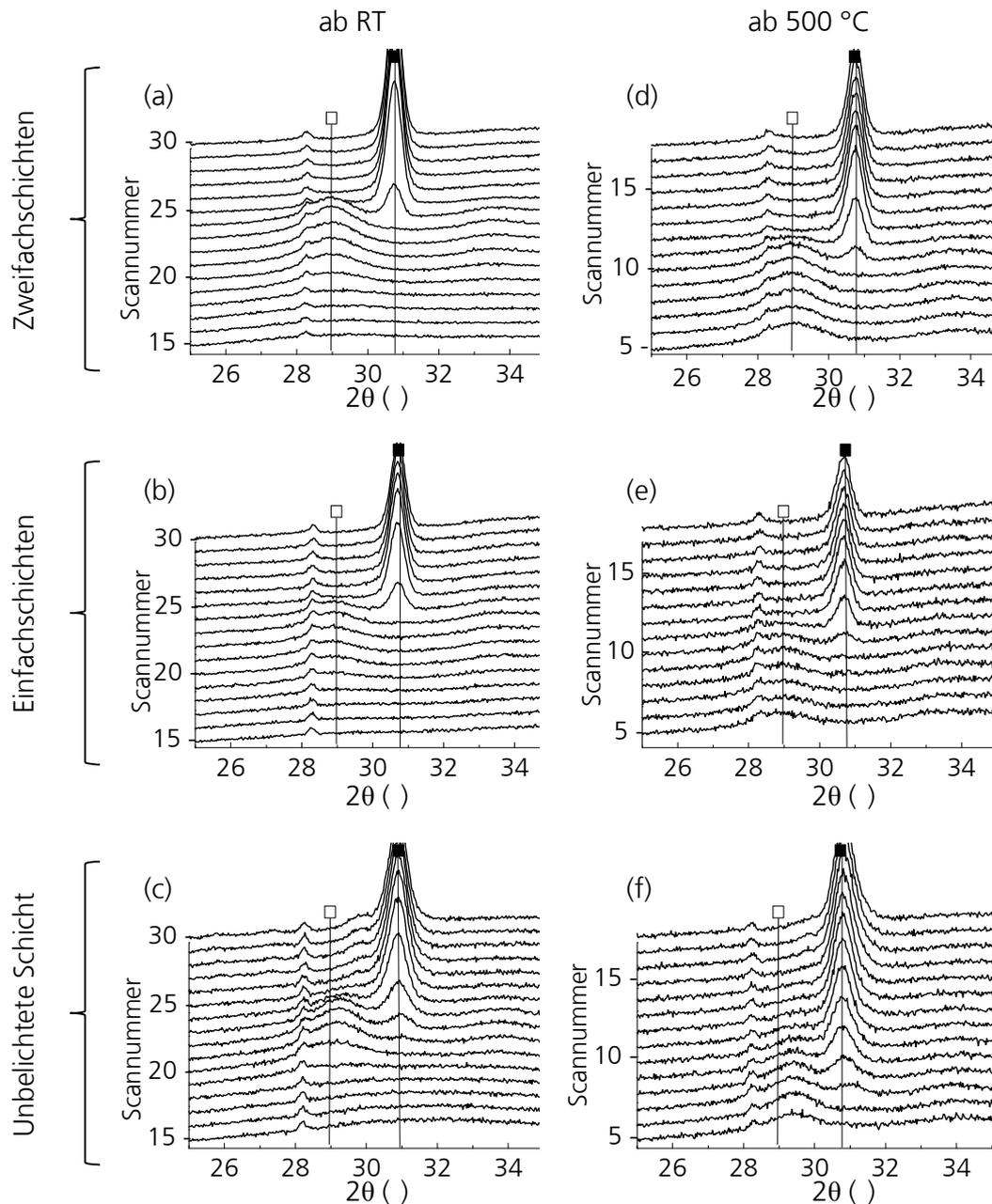


Abb. 4.65: In-situ aufgenommene XRD-Diffraktogramme während der Pyrolyse eines *n*-Butanol-basierten PZT-Sols (Feststoffgehalt: 25 Gew.-%) bei verschiedenen Bedingungen. Bei den XRD-Diffraktogrammen in der linken Spalte beginnt die Pyrolyse bei Raumtemperatur (Temperaturbereich pro Scan: 25 °C), und in der rechten Spalte beträgt die Anfangstemperatur der Pyrolyse 500 °C (Temperaturbereich pro Scan: 10 °C). Oben: belichtete Zweifachschichten (a) und (d). Mitte: belichtete Einfachschichten (b) und (e). Unten: unbelichtete Proben (c) und (f). Der dargestellte Temperaturbereich beträgt bei der Pyrolyse ab RT 400 – 700 °C bzw. bei Pyrolysen, die ab 500 °C starten, 550 – 680 °C.

Die Temporaufauflösung der Experimente ab 500 °C beträgt in diesem Fall 10 °C, die der Pyrolysen ab RT 25 °C. Die Ursache für die verschiedenen Temperaturbereiche bei den

unterschiedlichen Pyrolysebedingungen liegt darin begründet, dass die *in-situ*-Messungen, bei der die Pyrolyse der methacrylatfunktionalisierten PZT-Solschichten ab Raumtemperatur erfolgte, zu Beginn des Experimentaufbaus am Speicherring DORIS III (DESY) durchgeführt wurden. Um eine ausreichende Signalintensität zu erhalten, wurde dazu für die Messungen eine Messdauer von zunächst 300 s gewählt. Mit einer Pyrolyseheizrate von 5 K/min ergibt sich ein Temperaturbereich von 25 °C pro Scan. Während der Weiterentwicklung des Experimentaufbaus konnten Pyrolysen an den methacrylatfunktionalisierten PZT-Solschichten realisiert werden, die bei erhöhten Temperaturen (500 °C) starteten. Da aber erwartet wurde, dass hierbei sofort nach Positionierung der Probe im Ofen die Kristallisation zur Pyrochlor- bzw. Perowskit-Phase induziert wird, wurde versucht die Messdauer pro Aufnahme auf 120 s zu reduzieren. Die dabei erhaltenen Beugungsdiagramme zeigten eine ausreichende Signal-zu-Rausch-Qualität, allerdings war es aufgrund der starken Beschränkung der Messzeit am Ring DORIS III (DESY) nicht möglich, alle zuvor durchgeführten Experimente mit 300 s Messdauer mit der besseren Temporauflösung zu wiederholen.

Der in Abbildung 4.65 dargestellte Winkelausschnitt beinhaltet den intensivitätsstärksten Reflex von PZT bei $2\theta = 31^\circ$ (■) sowie die Pyrochlor-Phase bei $2\theta = 29^\circ$ (□). Aus den Diffraktogrammen wird deutlich, dass in jedem Fall geringe Mengen an Bleioxid ($2\theta = 28,3^\circ$) entstanden sind. Dies wird unabhängig von den jeweils gewählten Pyrolysebedingungen beobachtet. Darüber hinaus wird bei allen Experimenten die konsekutive Bildung bzw. Umwandlung von Pyrochlor- und Perowskit-Phase beobachtet. Dies steht im Einklang zu den in Abbildung 4.64 gezeigten Messungen, bei der nicht die Anzahl an PZT-Solschichten und die photochemische Vernetzung, sondern lediglich die Starttemperatur der Pyrolyse variiert wurde. Aus den in Abbildung 4.65 dargestellten Diffraktogrammen können die PZT-Bildungstemperaturen ermittelt werden (Abb. 4.66). Angegeben ist dabei die mittlere Temperatur des jeweiligen Scans, während die Balken die Anfangs- bzw. Endtemperatur des Scans darstellen.

Aus Abbildung 4.66 geht deutlich hervor, dass unabhängig davon, ob die Proben zuvor belichtet wurden oder nicht, die Temperatur, ab der der PZT-Reflex bei 31° erscheint (im Folgenden als PZT-Bildungstemperatur bezeichnet) niedriger ist, wenn die Pyrolyse der Schichten ab 500 °C erfolgt. Der Unterschied zwischen den PZT-Bildungstemperaturen der unterschiedlichen Anfangstemperaturen der Pyrolyse beträgt ca. 30 °C. Die PZT-Bildungstemperaturen der belichteten Solschichten sind dabei für die Einfach- bzw. Zweifachschichten identisch, d. h. es ist kein Effekt der Schichtanzahl zu erkennen. Bei den unbelichteten Proben liegen die PZT-Bildungstemperaturen in jedem Fall niedriger (ca. 50 °C) als bei den belichteten Proben.

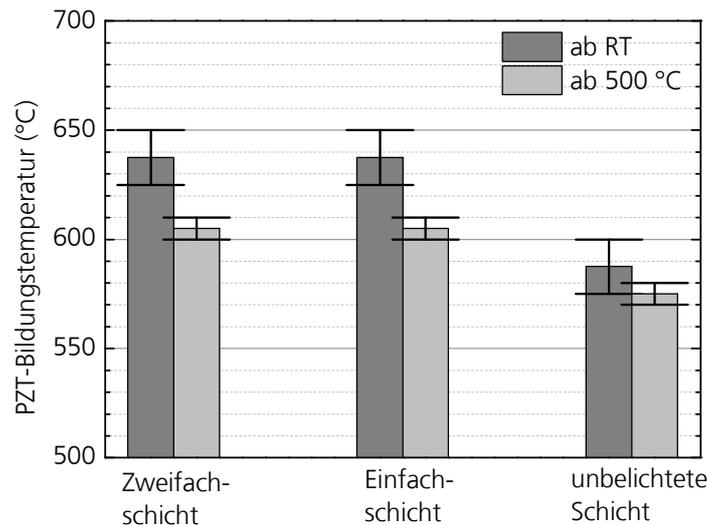


Abb. 4.66: PZT-Bildungstemperaturen in Abhängigkeit von der Anfangstemperatur der Pyrolyse sowie von der Belichtung und der Schichtanzahl. Die Balken geben die jeweiligen Temperaturbereiche pro XRD-Scan an.

Der Einfluss der Anfangstemperatur der Pyrolyse ist bei den unbelichteten Proben dabei nicht so signifikant ausgeprägt, denn der Unterschied zwischen den PZT-Bildungstemperaturen beträgt lediglich knapp 20 °C. Nach Wilkinson *et al.* [WIL94] ist die Triebkraft zur Bildung der PZT-Phase durch die zunächst einsetzende Bildung der Pyrochlor-Phase deutlich verringert. Sie begründen dies damit, dass die Triebkraft zur Bildung einer kristallinen Phase aus den getrockneten PZT-Solen während der Pyrolyse zwar groß ist, jedoch die erste kristalline Phase, welche gebildet wird, die Pyrochlor-Phase ist. Bei weiterer Temperaturerhöhung liegt demnach zu Beginn der Kristallisation der PZT-Phase bereits eine kristalline Phase vor, deren Entstehung die Triebkraft zur Bildung weiterer Kristallphasen reduziert hat. In Kombination mit der früher abgeschlossenen Umwandlung der Pyrochlor- in die PZT-Phase deuten die niedrigeren PZT-Bildungstemperaturen bei der Pyrolyse der methacrylatfunktionalisierten PZT-Solschichten mit einer Starttemperatur von 500 °C darauf hin, dass die Triebkraft zur PZT-Bildung durch die erhöhte Anfangstemperatur deutlich gesteigert wird und daher nicht mehr so hohe Temperaturen notwendig sind, um ihre Bildung zu induzieren.

Die um ca. 50 °C erhöhte PZT-Bildungstemperatur bei den belichteten Proben kann auf das stärkere organische Netzwerk zurückgeführt werden. Durch die Belichtung und die dadurch initiierte Polymerisation bildet sich, wie bereits ausführlich in Kapitel 4.2 diskutiert, ein kovalentes Netzwerk, welches aus stabilen C-C-Bindungen besteht. Dabei treten zwei Effekte auf, welche der Kristallisation der PZT-Phase entgegen wirken. Zum einen zersetzt sich das gebildete dreidimensionale, organische Netzwerk in den belichteten PZT-Solschichten erst bei höheren Temperaturen im Vergleich zu den entsprechend unvernetzten PZT-Solen. Einen Hinweis darauf liefert der Vergleich der TG-Messungen von unbelichteten sowie vernetzten PZT-Solen (Abb. 4.67 (a)). Der insgesamt geringfügig geringere Gesamtmassenverlust der belichteten Probe wird dabei auf die Verdampfung flüchtiger Bestandteile während der Belichtung zurückgeführt.

Aus der Abbildung wird deutlich, dass bei den unbelichteten Proben der Massenverlust bei niedrigeren Temperaturen abgeschlossen ist als bei den belichteten, d. h. bei den photochemisch vernetzten Proben. Denn während bei den unbelichteten Proben bei ca. 200 °C bereits ca. 65 % der ursprünglichen Masse entfernt worden sind, liegt der Massenverlust zuvor belichteter Proben bei lediglich 50 %. Der gleiche Massenverlust wird bei der vernetzten Probe erst bei einer weiteren Temperatursteigerung auf ca. 350 °C erreicht. Der Grund für diesen Unterschied liegt in der im Vergleich zu den unbelichteten Proben höheren Anzahl an kovalenten C-C-Bindungen in den photochemisch vernetzten Proben, welche durch die Polymerisation der Methacrylatgruppe entstanden sind. Diese müssen während der Pyrolyse zunächst gebrochen werden, wobei die Dissoziationsenergie von C-C-Einfachbindungen ca. 350 kJ/mol beträgt [MAI05]. Zum anderen ist die für die Kristallisation notwendige Reorganisation der Metallionen im PZT-Sol mit einem höheren Energieaufwand verbunden, wenn die PZT-Cluster zuvor durch Belichtung organisch miteinander vernetzt wurden.

Diese Reorganisation ist dabei grundsätzlich sowohl in den unbelichteten als auch den photochemisch vernetzten Proben notwendig, da in jedem Fall unterschiedliche Metall-Metallabstände existieren. Innerhalb der PZT-Cluster ist der Metall-Metallabstand definiert durch die miteinander verbundenen $[\text{MO}_6]$ -Komplexe, aus denen die Cluster aufgebaut sind. Zur Stabilisierung und um die photochemisch vernetzbare Gruppe einzuführen, sind die heterometallischen Cluster an der Oberfläche mit den organischen Liganden funktionalisiert. Dadurch existieren zwischen den einzelnen stäbchenförmigen PZT-Clustern höhere Metall-Metallabstände als innerhalb der Cluster. Durch die Belichtung werden die polymerisierbaren Liganden miteinander verknüpft und die Cluster so immobilisiert. In der Folge ist während der Pyrolyse bei den organisch vernetzten Clustern mehr Reorganisationsenergie notwendig als bei den mobileren unvernetzten PZT-Clustern einer unbelichteten Probe. Abbildung 4.67 (b) zeigt stark vereinfacht die unterschiedlichen Metall-Metallabstände innerhalb (orange) bzw. zwischen (blau) den PZT-Clustern eines photochemisch vernetzten methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols.

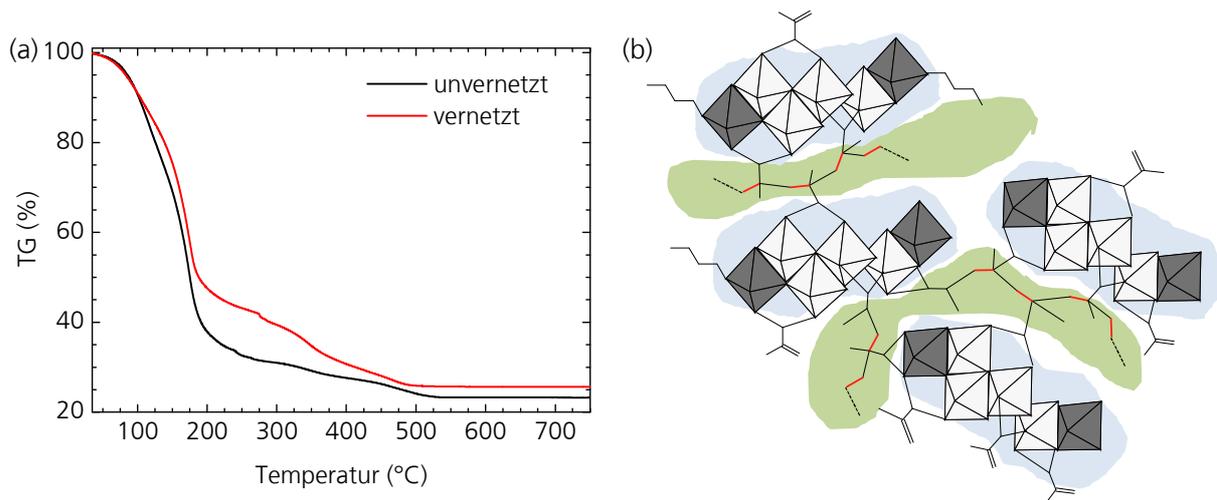


Abb. 4.67: (a) TG-Diagramm zur Darstellung des Massenverlusts während der Pyrolyse eines *n*-Butanol-basierten PZT-Sols (25 Gew.-% Feststoffgehalt) vor bzw. nach der photochemischen Vernetzung. Die Pyrolyse erfolgte mit einer Heizrate von 5 K/min in synthetischer Luft. (b) Schematische Darstellung der Verteilung der methacrylatfunktionalisierten PZT-Cluster (in Anlehnung an die in Kap. 4.1.1.3 (Abb. 4.11) vorgestellte Clusterstruktur) in der Solschicht nach der photochemischen Vernetzung der C=C-Bindungen. Die neu geknüpften Bindungen sind rot dargestellt. Durch das gebildete organische Netzwerk (grün hinterlegt) können sich die PZT-Cluster (blau hinterlegt) nicht so nahe kommen, dass die zwischen den Clustern existierenden Metall-Metallabstände genauso klein sind, wie innerhalb der PZT-Cluster.

In Kombination führen diese beiden Effekte, d. h. das stärker ausgeprägte kovalente Netzwerk und die höhere Reorganisationsenergie dazu, dass für die Kristallisation der PZT-Phase in den organisch vernetzten Proben des methacrylatfunktionalisierten PZT-Sols mehr Energie, also höhere Temperaturen, notwendig sind. Im unbelichteten und unvernetzten Sol dagegen ist die Zersetzung der organischen Bestandteile bei niedrigeren Temperaturen abgeschlossen, da weniger kovalente Bindungen vorhanden sind und die Metallionen weniger stark durch ein rigides organisches Netzwerk immobilisiert sind. Whatmore *et al.* [ZHA99(b)] untersuchten den Einfluss der Hydrolysebedingungen und der daraus resultierenden Partikelgröße auf die Schichtbildung. Dabei berichteten sie ebenfalls, dass im Falle verzweigter bzw. größerer PZT-Solpartikel mehr Energie zur Reorganisation und Ausbildung homogener Filme notwendig ist als bei kleinen bzw. unverzweigten Solpartikeln, allerdings quantifizierten sie diesen Effekt nicht, sondern verwiesen auf eine geringere XRD-Reflexintensität bei analog pyrolysierten PZT-Schichten aus Solen mit größerer Partikelgröße [ZHA99(b)]. Im Gegensatz zu den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten organisch vernetzbaren methacrylatfunktionalisierten PZT-Solen untersuchten sie essigsäurefunktionalisierte PZT-Sole, deren Partikelgröße durch die Wahl der Hydrolysebedingungen, also durch den anorganischen Vernetzungsgrad, gesteuert wurde.

Um die Ausbildung der PZT-Phase verfolgen zu können, wurde der intensivitätsstärkste Reflex bei 31° durch Anpassung eines Voigt-Profiles analysiert und die Halbwertsbreite FWHM (*engl.*: full width half maximum) sowie das Integral in Abhängigkeit von den Schichten bzw. den Pyrolysebedingungen bestimmt (Abb. 4.68).

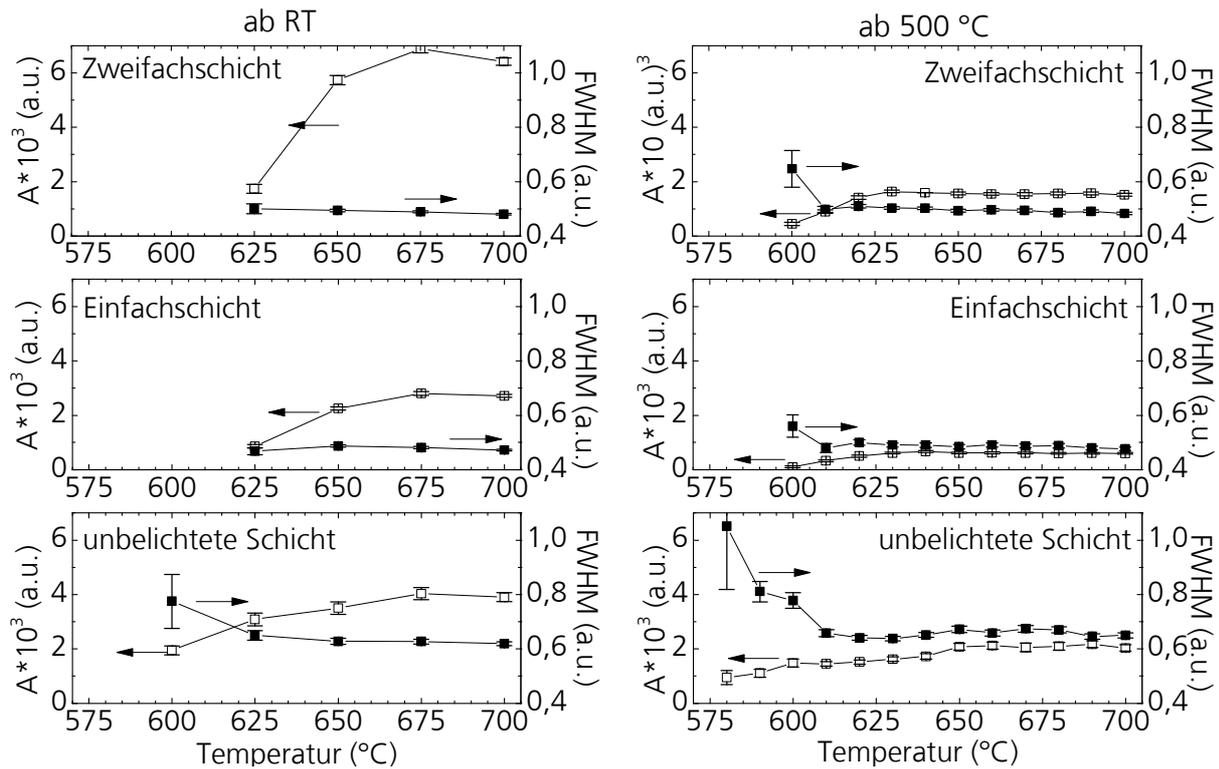


Abb. 4.68: Verlauf des Integrals A (\square) bzw. der Halbwertsbreite $FWHM$ (\blacksquare) des intensivsten Reflexes bei 31° der PZT-Phase, ermittelt aus den *in-situ*-Beugungsdiagrammen der verschiedenen pyrolysierten PZT-Schichten. Linke Spalte: Pyrolyse ab RT. Rechte Spalte: Pyrolyse ab 500°C . Pyrolysiert wurden strukturierte Zweifachschichten (oben), strukturierte Einfachschichten (Mitte) bzw. unbelichtete Schichten (unten).

Dabei ist die Fläche des Reflexes proportional zum Anteil der dazugehörigen Phase in der Probe [CHA06] und die Halbwertsbreite hängt indirekt proportional mit der Kristallitgröße zusammen. Abbildung 4.68 zeigt den Verlauf der Integrale bzw. Halbwertsbreiten während der Aufheizphase von 570 bis 700°C . Dabei ist der jeweilige Wert des Integrals bzw. der Halbwertsbreite der Endtemperatur des jeweiligen dem Spektrum zugrundeliegenden *in-situ*-XRD-Scans zugeordnet. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die Graphen gleich skaliert. Aus Abbildung 4.68 wird deutlich, dass der PZT-Reflex erst ab einer gewissen Temperatur nachgewiesen werden kann. Diese Mindesttemperatur entspricht der zuvor ermittelten PZT-Bildungstemperatur. Anschließend steigt die Fläche des Reflexes an und erreicht einen Sättigungswert. Dabei nehmen Reflexintensitäten bei den Pyrolysen ab Raumtemperatur deutlich stärker zu als bei den Pyrolysen, die ab 500°C gestartet wurden. Am deutlichsten ausgeprägt ist dieser Unterschied bei den strukturierten Zweifachschichten. Darüber hinaus sind auch die aus der Anpassung des Reflexes unter Zuhilfenahme eines Voigt-Profiles erhaltenen Standardabweichungen für die Integrale sowie die Halbwertsbreiten angegeben. Die dabei zugrunde liegenden zufälligen Fehler entstehen aufgrund von Fehlern bei der Bestimmung der Basislinien sowie durch die nicht exakt bekannte Lage des Reflexes. Die relativen Fehler nehmen bei zunehmender Pyrolysetemperatur aufgrund des zunehmenden Reflexes ab und sind insgesamt gering. Der relative Fehler der Integrale des Reflexes bei 31° beträgt durchschnittlich weniger als 5% und der relative Fehler der Halbwertsbreiten ist

nach Erreichen des Sättigungswerts im Durchschnitt kleiner als 1 %. Lediglich zu Beginn der PZT-Bildung, wenn der Reflex noch sehr klein ist, betragen die relativen Fehler aufgrund der erhöhten Ungenauigkeiten durch die Basislinienkorrektur sowie den nur gering ausgeprägten Reflex ca. 16 % für die Integralbestimmung bzw. 12 % für die Berechnung der Halbwertsbreite.

Der steilere Verlauf der Integrale kann nach Wilkinson *et al.* [WIL94] mit einer höheren Kristallisationsgeschwindigkeit korreliert werden. Sie beobachteten bei isothermen Pyrolysen verschiedener Temperaturen einen steileren Anstieg der Integrale, je höher die Temperatur ist, und führten das auf eine thermisch induzierte schnellere Kristallisation zurück. Die Halbwertsbreiten des Reflexes bei 31 ° sinken in allen methacrylatfunktionalisierten PZT-Solschichten mit zunehmender Temperatur. Die Abnahme ist zu Beginn der Pyrolyse am größten und die Sättigung wird in etwa zeitgleich mit der Sättigung der Integrale erreicht. Dabei ist das Absinken der FWHM bei den methacrylatfunktionalisierten PZT-Schichten, die ab 500 °C pyrolysiert wurden, am deutlichsten zu erkennen. Dieser Unterschied wird jedoch lediglich auf die bessere Temperaturauflösung zurückgeführt, welche, wie bereits diskutiert, erst bei den Pyrolyseexperimenten, die bei 500 °C gestartet wurden, durch die Reduktion der Aufnahmedauer der Beugungsdiagramme von 300 auf 120 s erhalten wurde. Aus dem Verlauf der Halbwertsbreiten der aus den methacrylatfunktionalisierten PZT-Solen hergestellten PZT-Schichten kann das Kristallitwachstum während der Pyrolyse beobachtet werden, da die Halbwertsbreite eines Reflexes indirekt proportional zur Kristallitgröße ist.

Aus Abbildung 4.68 wird deutlich, dass die Halbwertsbreiten mit zunehmender Temperatur kleiner werden. Als Folge der indirekten Proportionalität ergibt sich dabei eine zunehmende Kristallitgröße. Abbildung 4.69 zeigt zur besseren Vergleichbarkeit nur den Verlauf der Halbwertsbreiten. Daraus wird erneut deutlich, dass die Standardabweichung der aus der Reflex-Anpassung ermittelten Halbwertsbreite zu Beginn am größten ist. Dies wird wie oben bereits erläutert, auf die zu Beginn der PZT-Bildung gering ausgebildeten Reflexe zurückgeführt. Aus Abbildung 4.69 wird besonders der Einfluss der Belichtung auf die methacrylatfunktionalisierten *n*-Butanol-basierten PZT-Solschichten (Feststoffgehalt: 25 Gew.-%) deutlich. Die Halbwertsbreiten der unbelichteten Solschichten sind größer als die der belichteten und entwickelten Solschichten. Das bedeutet, dass die Kristallitgröße in den unbelichteten Schichten geringer ist. Darüber hinaus kann kein signifikanter Effekt der Pyrolyse-Anfangstemperatur auf den Verlauf und den Wert der Halbwertsbreiten beobachtet werden.

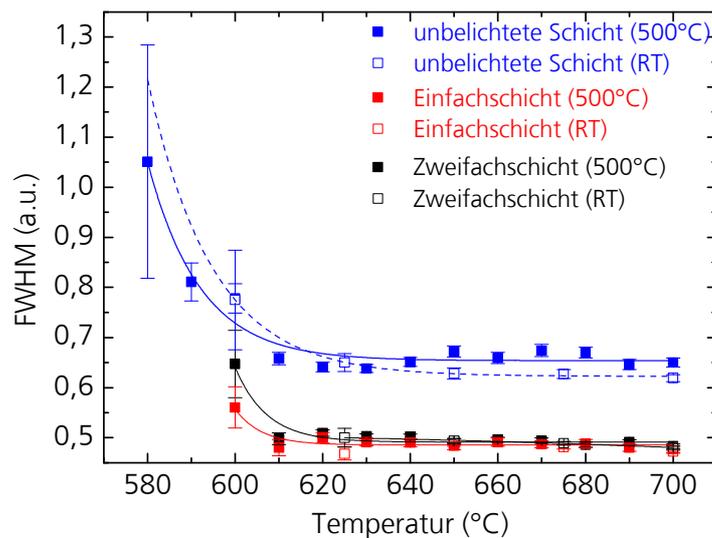


Abb. 4.69: Verlauf der Halbwertsbreiten des Reflexes bei 31° der unterschiedlichen PZT-Schichten (strukturierte Einfach- bzw. Zweifachschicht, sowie unbelichtete Schicht) während der Pyrolyse ab RT bzw. ab 500°C . Die Werte wurden aus den *in-situ*-Beugungsdiagrammen ermittelt.

Die Kristallisation der PZT-Phase kann durch einen zweistufigen Prozess beschrieben werden [WOR11]. Dabei kommt es im ersten Schritt zunächst zur Keimbildung, die in den meisten Fällen heterogen an Fehlstellen beginnt, da dadurch die Grenzflächenarbeit, die zur Bildung der Keime aufgebracht werden muss, im Vergleich zur homogenen Keimbildung deutlich reduziert ist. Unterhalb des kritischen Keimbildungsradius' sind die entstandenen Keime jedoch thermodynamisch instabil und lösen sich wieder auf. Die kritische Keimgröße und somit die Bildung stabiler Kristallisationskeime wird erst durch Aufbringung der Aktivierungsenergie für die Keimbildung erreicht. Im zweiten Schritt, dem Kristallwachstum, wachsen die Keime durch zunehmende Absorption des zu kristallisierenden Materials an der Keimoberfläche zu Kristalliten. Diese können anschließend so lange weiter wachsen, bis sie durch benachbarte Kristallite begrenzt werden und damit Korngrenzen ausbilden. Eine niedrigere Halbwertsbreite bzw. eine größere Kristallitgröße in der resultierenden Schicht wird erreicht, wenn die Keimdichte bzw. die Nukleationsrate gegenüber dem Kristallwachstum gering ist [WOR11]. Dadurch können die wenigen Keime, die gebildet werden, länger anwachsen, bis sie an benachbarte Kristallite stoßen. Im Gegensatz dazu führen hohe Keimbildungsraten zu kleineren Kristalliten in der Probe. Abbildung 4.70 zeigt die aus verschiedenen Keimbildungsraten resultierenden unterschiedlichen Kristallgrößen. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten PZT-Schichten bedeutet das, dass die Nukleationsrate im unvernetzten Fall viel höher ist als bei den vernetzten und entwickelten Schichten. Wie zuvor diskutiert, ist die PZT-Bildungstemperatur der unbelichteten Schichten niedriger als die der belichteten, da weniger Energie für die Reorganisation benötigt wird. Als Folge dessen ist die Triebkraft für die PZT-Bildung bei den unbelichteten Schichten größer und damit auch die Keimanzahl. Diese durch die Triebkraft gesteigerte Keimanzahl wird von Wilkinson *et al.* [WIL94] bestätigt.

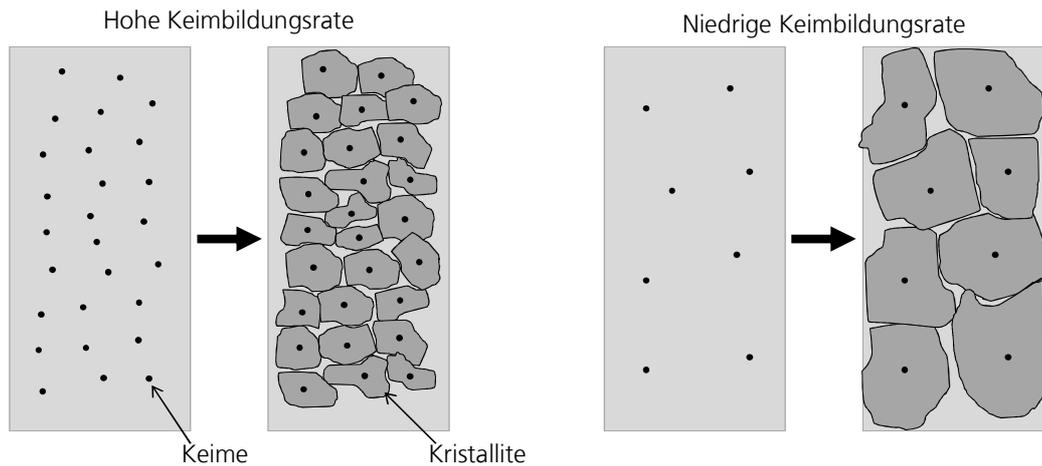


Abb. 4.70: Schematische Darstellung zum Einfluss der Keimbildungsrate auf die daraus resultierende Kristallitgröße. Hohe Keimbildungsraten führen zu geringeren Kristallitgrößen als niedrige Raten, da die entstehenden Kristallite früher an benachbarte Kristallite stoßen und so in ihrem Wachstum gestoppt werden.

Die Abnahme der Halbwertsbreite während der Pyrolyse ist vergleichbar mit den von Wilkinson *et al.* [WIL94] ebenfalls *in-situ* ermittelten Halbwertsbreiten, welche sie aus isotherm pyrolysierten PZT-Schichten methoxyethanolbasierter Sole erhalten haben. Den abnehmenden Verlauf erklären sie dadurch, dass die Kristallitgröße zu Beginn des Kristallisationsprozesses noch gering ist. Anschließend wachsen die Kristallite immer weiter an, bis sie einen Sättigungswert erreichen. Das bedeutet, dass analog zu isothermen Pyrolysen auch bei nicht-isothermen Prozessen der oben beschriebene Keimbildungs-Kristallwachstumsprozess erfolgt. Des Weiteren zeigt der Vergleich der Halbwertsbreiten der im Rahmen dieser Arbeit unterschiedlich chemisch vorbehandelten methacrylatfunktionalisierten PZT-Sole, dass die photochemische Vernetzung der C=C-Gruppen der Methacrylatliganden einen signifikanten Einfluss auf die Keimbildungsrate besitzt. Eine höhere Keimbildungsrate könnte auf eine niedrigere Aktivierungsenergie zurückgeführt werden, wodurch die Bildung bei gleichen Temperaturen erleichtert wird. Ist die Aktivierungsenergie zur Keimbildung jedoch sehr hoch, so wird die Keimbildungsrate deutlich reduziert. Häufig besitzen Materialien, bei denen die Aktivierungsenergie, z. B. durch die homogene Keimbildung zu überwindenden beträchtliche Grenzflächenarbeit, erhöht ist, ein grobkörniges Gefüge, also große Kristallite. Für die photochemisch vernetzten PZT-Solschichten kann das daher bedeuten, dass die Aktivierungsenergie für die Keimbildung viel höher liegt als in den unbelichteten Proben. Eine mögliche Ursache könnte die durch die organische Vernetzung induzierte inhomogene Verteilung der Metallionen sein, die wie zuvor beschrieben bereits die PZT-Bildungstemperatur erhöht. In der bereits mehrfach zitierten Arbeit von Wilkinson *et al.* [WIL94] wurden kinetische Größen, wie die Reaktionskonstante und Reaktionsordnung der PZT-Kristallisation, über die zeitliche Zunahme der Reflexfläche der *in-situ* aufgenommenen Röntgenbeugungsdiagramme unter Zuhilfenahme der Avrami-Gleichung (4.24) berechnet:

$$X = 1 - e^{-kt^n} \quad (4.24)$$

Dabei entspricht X dem durch die Reaktion umgesetzten Anteil an kristallisiertem Material, k der Ratenkonstante, t der Reaktionszeit und n der Reaktionsordnung. Die Menge an gebildeter PZT-Phase ist dabei proportional zur Fläche des Reflexes. Die Reaktionskonstante und -ordnung kann anschließend durch die Auftragung der linearisierten Form von Gleichung (4.24), d. h. $\ln(-\ln(1-X))$ gegen $\ln(t)$, berechnet werden. Durch Bestimmung von k für verschiedene Pyrolysetemperaturen könnte so die Aktivierungsenergie ermittelt werden. Allerdings ist diese Auswertung nur für isotherme Pyrolysen anwendbar und deshalb nicht für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Pyrolysen mit konstanten Aufheizraten von 5 K/min geeignet.

Über die kinetische Auswertung nicht-isothermer Kristallisationsprozesse durch Verwendung von Röntgenbeugungsdiagrammen berichten Chang *et al.* [CHA06] bei der Festphasensynthese von LiFePO_4 . Diese Methode sollte sich daher grundsätzlich für die Auswertung der Pyrolyse der methacrylatfunktionalisierten, strukturierten PZT-Solschichten eignen. Analog zu Wilkinson *et al.* [WIL94] wird auch hierbei zunächst der Verlauf der Reflexintensitäten A als Funktion der Pyrolysetemperatur T ermittelt. Um auswertbare, stetige Daten zu erhalten, wurde dieser Verlauf zunächst mit Hilfe einer Boltzmann-Verteilung angepasst [CHA06]. Anschließend erfolgte der Auftrag gegen verschiedene kinetische Ratengleichungen, um so den für die Reaktion zu LiFePO_4 zugrunde liegenden Mechanismus sowie die Aktivierungsenergie zu ermitteln. Eine Übertragung dieser Auswertung auf die *in-situ*-Röntgenbeugungsdaten der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten nicht-isothermen Pyrolysen der methacrylatfunktionalisierten PZT-Solschichten scheiterte allerdings, da die Dauer der Einzelmessung mit mindestens 120 s zu lange war und so zu wenige Datenpunkte für eine repräsentative Boltzmann-Anpassung an den Verlauf der temperaturabhängigen Reflexfläche erhalten wurden. Diese Messdauern waren allerdings aufgrund der geringen Signalintensitäten der dünnen Solschichten notwendig.

Chang *et al.* [CHA06] dagegen untersuchten pulverförmige Proben in Kapillaren mit einem Durchmesser von 700 μm , wodurch die Signalintensitäten bereits bei deutlich kürzeren Messdauern ausreichend hoch erwartet werden können. Darüber hinaus betrug in ihren Arbeiten die Heizrate lediglich 0,6 K/min und die Reaktion, d. h. die Zunahme der Reflexfläche, erstreckte sich über einen Temperaturbereich von annähernd 200 °C. Dadurch erhielten sie mindestens 25 Datenpunkte für die Boltzmann-Anpassung. Aus Abbildung 4.68 kann entnommen werden, dass die Zunahme der Reflexfläche bei der Pyrolyse der (un)belichteten, methacrylatfunktionalisierten PZT-Solschichten durch lediglich ca. 4 – 5 Datenpunkte beschrieben wird. Aus diesem Grund war eine Bestimmung der kinetischen Größen sowie der Aktivierungsenergie der unterschiedlich vorbehandelten methacrylatfunktionalisierten PZT-Schichten mit den im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen *in-situ*-

Röntgendiagramme nicht möglich.

Als weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Aktivierungsenergie von nicht-isothermen Kristallisationsprozessen kommen kalorimetrische Messungen (DSC) in Betracht [ROY11,ZHO12,WU12]. Allerdings kann diese Methode ebenfalls nicht für die nicht-isotherme Pyrolyse der methacrylatfunktionalisierten PZT-Sole verwendet werden, da die Grundvoraussetzung für diese Bestimmung, nämlich dass das Signal des zu untersuchenden kalorimetrisch messbaren Prozesses (die Kristallisation) nicht von Nebenreaktionen überlagert wird, nicht erfüllt ist. Denn wie DTA-Messungen zeigen, welche analog zur DSC-Methoden kalorimetrische Prozesse detektieren, wird bei der Pyrolyse der methacrylatfunktionalisierten PZT-Sole (vgl. Abb. 4.25 in Kap. 4.1.3.2) das Signal, welches der PZT-Kristallisation zugeordnet wird, von anderen Signalen, wie z. B. Zersetzungsreaktionen, überlagert.

Da erwartet werden kann, dass der Einfluss der photochemischen Vorbehandlung auch unter isothermen Pyrolysebedingungen beobachtet werden kann, könnten isotherme *in-situ*-Röntgenbeugungsexperimente dazu genutzt werden, die zugrunde liegenden kinetischen Größen und Aktivierungsenergien, wie es von Wilkinson *et al.* [WIL94] beschrieben wird, zu ermitteln. Leider war es im Rahmen der Messzeit am DESY nicht mehr möglich, diese Fragestellung zu untersuchen, weshalb diese Auswertung nur für zukünftige Arbeiten vorgeschlagen werden kann.

Wie bereits oben diskutiert, verringert die Erhöhung der Anfangstemperatur, bei der die Pyrolyse gestartet wird, die Bildung der unerwünschten Pyrochlor-Phase, beschleunigt die Umwandlung in die PZT-Phase und setzt die PZT-Bildungstemperatur herab. Daher ist es überraschend, dass die Anfangstemperatur der Pyrolyse scheinbar keinen signifikant messbaren Einfluss auf die Halbwertsbreite des intensivsten Reflexes bei 31° besitzt. Diese Beobachtung kann jedoch dadurch erklärt werden, dass die Proben nicht isotherm pyrolysiert, sondern in beiden Fällen mit einer Heizrate von 5 K/min weiter auf 700°C erhitzt wurden. Da die PZT-Bildung bei beiden Pyrolysebedingungen erst bei Temperaturen von deutlich über 500°C einsetzt, die Proben in beiden Fällen in gleichem Maße weiter erhitzt werden, ist möglicherweise der Einfluss der ursprünglichen Starttemperatur der Pyrolyse auf die Halbwertsbreite nicht mehr signifikant. Ein Vergleich mit in der Literatur beschriebenen *in-situ*-Röntgenbeugungsexperimenten nicht-isotherm pyrolysierter PZT-Schichten konnte, wie bereits erwähnt, im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

Abbildung 4.71 zeigt zusammenfassend die Phasenübergänge für das methacrylatfunktionalisierte PZT-Sol während der Pyrolyse in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur und der vorherigen Belichtung der Schicht für 60 s im Maskaligner.

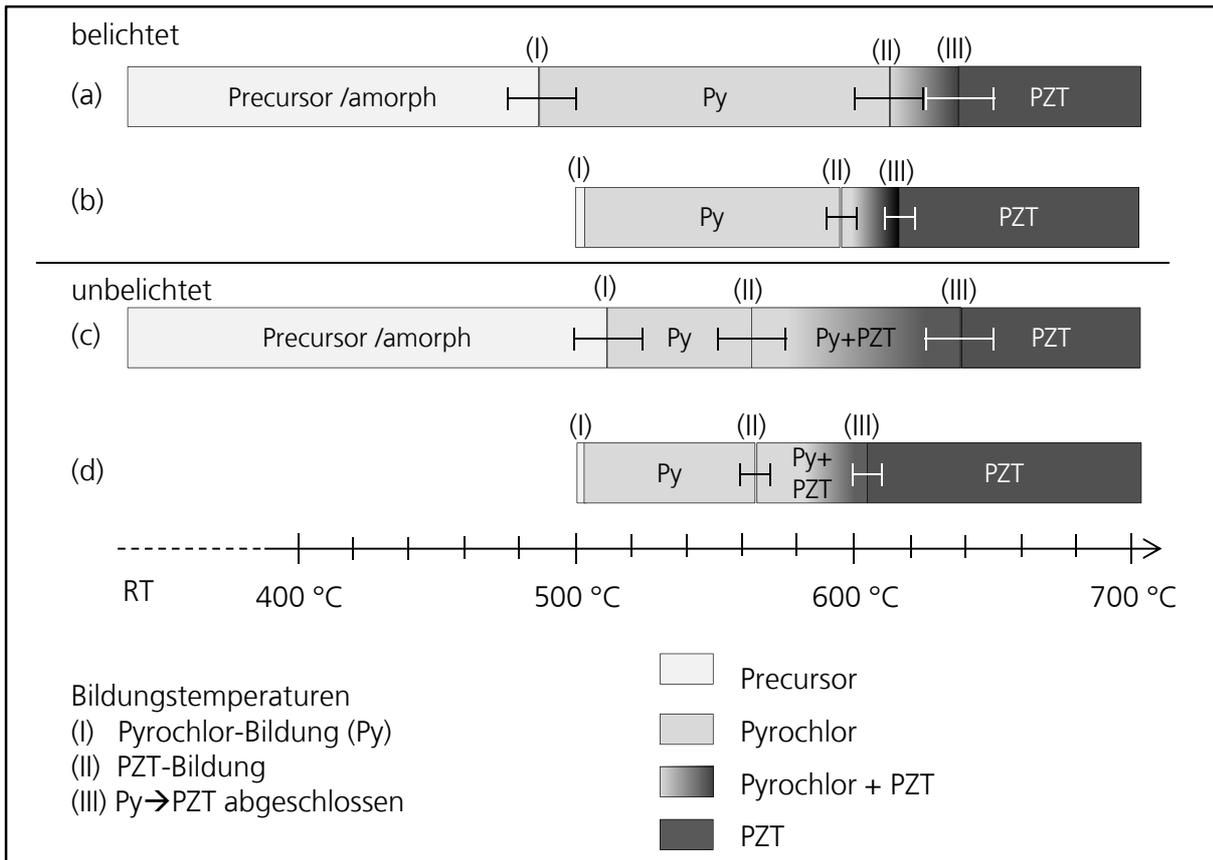


Abb. 4.71: Schematische Darstellung der temperaturabhängigen Phasen-Zusammensetzung der PZT-Precursor-Schicht während der Pyrolyse. (a) Belichtetes PZT-Sol ab Raumtemperatur, (b) belichtetes PZT-Sol ab 500 °C, (c) unbelichtetes PZT-Sol ab Raumtemperatur sowie (d) unbelichtetes PZT-Sol ab 500 °C. Dargestellt sind die vier Zusammensetzungen: ausschließlich Precursor, Pyrochlor, Koexistenz von Pyrochlor und PZT sowie reines PZT nach der erfolgten Umwandlung von Pyrochlor mit den jeweiligen Bildungs- und Umwandlungstemperaturen (I-III). Zudem ist die Temperaturauflösung der jeweiligen Scans als Fehlerbalken eingefügt.

Dabei wird sowohl der Einfluss der Belichtung als auch der Pyrolysebedingungen deutlich. Die Pyrochlorbildung beginnt bei der Pyrolyse ab Raumtemperatur bei ca. 500 °C. Die PZT-Bildungstemperatur ist in den unbelichteten Proben in jedem Fall niedriger als in den belichteten Proben. Dies wird auf die niedrigere organische Vernetzung und der dadurch leichteren Reorganisation bei der Kristallisation zurückgeführt. Darüber hinaus ist die PZT-Bildungstemperatur weiter gesenkt, wenn die Pyrolyse ab 500 °C beginnt. Da dabei weniger unerwünschte Pyrochlor-Phase gebildet wird, ist die Triebkraft der PZT-Bildung höher und die Umwandlung ist schneller abgeschlossen, als bei den Pyrolysen ab Raumtemperatur. Allerdings ist dieser Effekt bei den belichteten Proben deutlich stärker ausgeprägt als in den unbelichteten Proben. Die Umwandlung der Pyrochlor- in die PZT-Phase ist früher abgeschlossen, wenn ab erhöhter Temperatur pyrolysiert wurde. Dies wird zurückgeführt auf die simultane Bildung von PZT und Pyrochlor und die daraus resultierende geringere Menge an Pyrochlor.

5. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, wie sich organisch polymerisierbare Titan(IV)- und Zirkonium(IV)komplexe, die bei der Synthese anorganisch-organischer Hybridpolymere verwendet werden, in Precursor-Solen für anorganische Beschichtungen verhalten. Dabei sollte ein Konzept zur Herstellung photochemisch strukturierter, anorganischer Dünnschichten erarbeitet werden. Als Beispiel für das anorganische Dünnschichtmaterial wurde Bleizirkonattitanat (PZT) und für die polymerisierbaren Liganden Methacrylsäure gewählt. Der Schwerpunkt der Arbeit lag dabei besonders auf den Untersuchungen der photochemischen Polymerisation mittels UV-lithographischer und Mehrphotonenpolymerisation sowie der *in-situ* Untersuchung während der Pyrolyse des polymerisierten Materials und der Reaktion zur anorganischen Dünnschicht.

Der Prozess zur Herstellung photostrukturierter, anorganischer Dünnschichten kann in zwei Schritte eingeteilt werden. Nach der Synthese des Precursor-Sols erfolgten zunächst die lichtinduzierte organische Polymerisation und die Entfernung der nicht polymerisierten Bereiche mit Hilfe eines Entwicklerbads. Im Anschluss daran wurden im zweiten Schritt die organischen Bestandteile durch eine thermische Behandlung entfernt und die Reaktion zum anorganischen Oxidmaterial induziert. Die homogensten Schichten wurden dabei mit einem *n*-Butanol-basierten, methacrylat-funktionalisierten PZT-Sol mit 25 Gew.-% Feststoffgehalt auf Stahlsubstraten bei Pyrolysebedingungen ab 500 bis 700 °C mit einer Heizrate von 5 K/min erreicht. An diesen Schichten konnte ferroelektrisches Verhalten nachgewiesen werden. Allerdings reichen die Eigenschaften noch nicht an in der Literatur beschriebene ferro- und piezoelektrische Dünnschichten heran, die ebenfalls aus PZT-Solen hergestellt wurden. Dies liegt zum einen an den zu geringen Schichtdicken und der damit verbundenen erhöhten Durchschlagsgefahr dieser Sol-Gel-basierten PZT-Schichten. Zum anderen reduzieren Grenzflächenreaktionen des chromhaltigen Substrats und der PZT-Solschicht zu $\text{Pb}_2(\text{CrO}_4)\text{O}$ sehr drastisch die ferroelektrischen Eigenschaften, indem sich nicht-ferroelektrische Oxidschichten mit niedrigen Permittivitäten bilden und die Beweglichkeit der Domänenwände durch Diffusion von Cr^{3+} -Akzeptorionen in die PZT-Schicht verringert wird.

Zunächst wurde die PZT-Solsynthese untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Nebenproduktbildung von verschiedenen Estern vermieden werden kann, wenn die leicht flüchtigen Bestandteile nach der Ligandenaustauschreaktion von Alkoxid gegen Methacrylsäure bei reduziertem Druck und damit verbundenen niedrigeren Reaktionstemperaturen, erfolgte. Die Bindung der Methacrylatliganden ist in jedem Fall bidentat. Bei den *n*-Butanol-basierten PZT-Solen konnte trotz höherer Siedetemperatur und niedrigerem Dampfdruck ein größerer Anteil an Alkohol entfernt werden, als bei *n*-Propanol-basierten PZT-Solen. Dies wurde auf den etwas höheren +I-Effekt des *n*-Butanols und in der Folge der bevorzugten Ligandenaustauschreaktion von

Methacrylsäure gegen den *n*-Butanol im Vergleich zu *n*-Propanol zurückgeführt. Die Größe der PZT-Cluster war langzeitstabil, reproduzierbar herstellbar und betrug ca. 2,0 – 2,5 nm. Aus der Partikelgröße und dem spektroskopischen Nachweis von Metalloxobindungen konnte ein Strukturvorschlag basierend auf den zugrundeliegenden Titan- und Zirkoniumkomplexen erstellt werden. Dabei bilden MO_6 -Komplexe das Grundgerüst stäbchenförmiger, heterometallischer Cluster. Die polymerisierbaren Methacrylatliganden befinden sich auf der Oberfläche und sind gut zugänglich für die Polymerisationsreaktion. Die mittlere Anzahl an Methacrylatliganden pro PZT-Cluster wurde zu 5 - 25 je nach Gewichtung abgeschätzt.

Bei der UV-lithographischen Strukturierung ergaben sich zwei unerwartete Effekte. Zum einen trat nach der Schichtherstellung eine reversible Trübung des PZT-Sols auf, welches auf konzentrationsbedingte Phasenseparation zurückgeführt werden konnte. Zum anderen setzte sich unter N_2 -Atmosphäre die lichtinduzierte radikalische Kettenreaktion in den methacrylatfunktionalisierten PZT-Solschichten auch in die unbelichteten Bereiche fort. Dieser Effekt wird sonst in dieser Deutlichkeit nur von kationischen Polymerisationsreaktionen beobachtet und auf lange Radikal-lebensdauern zurückgeführt und wurde mittels Photo-Differentialkalorimetrie weitergehend untersucht. Allerdings konnte aufgrund der Probengeometrie der Einfluss der Atmosphäre mit der Photo-DSC-Methode nicht eindeutig geklärt werden. Die Qualität der pyrolysierten PZT-Schichten konnte durch Variation der Feststoffgehalte und der Pyrolysebedingungen optimiert werden. So wurden durch die Verdünnung der PZT-Sole auf 25 Gew.-% Feststoffgehalt bei ansonsten analogen Pyrolysebedingungen dichtere und homogenere Schichten erhalten, wohingegen PZT-Solschichten mit einem Feststoffgehalt von 31 Gew.-% eine xerogelartige Struktur durch agglomerierte Partikel zeigten. Die untersuchten Substrate wiesen einen deutlichen Einfluss auf die nach der Pyrolyse erhaltenen PZT-Schichten auf.

Unmetallisierte Silizium-Wafer eigneten sich zwar zur Untersuchung der UV-lithographischen Herstellung strukturierter Solschichten, bei der Pyrolyse bildeten sich jedoch unerwünschte Bleisilicatschmelzen, die der PZT-Bildung entgegen wirkten. Weiterhin wurden platinieren Silizium-Wafer mit Titanhaftvermittlerschicht und SiO_2 -Sperrschicht verwendet. Diese Substrate zeigten eine durch die hohen Pyrolysetemperaturen induzierten Diffusion der Haftvermittlerschicht in die Platinmetallisierung und in der Folge eine Delamination aufgrund hoher Druckspannung in der PZT-Schicht, welche durch die Entfernung der organischen Bestandteile aus der Solschicht resultierte. In der Folge entstanden mechanisch instabile Proben. Die Delamination konnte durch Zwischenschritte bei 360 °C bzw. durch die Pyrolyse auf Heizplatten reduziert, jedoch nicht vollständig vermieden werden. Aus diesem Grund konnten keine ferroelektrischen Eigenschaften der PZT-Schichten auf diesen Substraten ermittelt werden. Lediglich auf Stahlsubstraten konnten elektrisch dichte Schichten hergestellt werden.

Die Polymerisationsreaktion eines ausgesuchten PZT-Sols, welches bei den Strukturierungs- und Pyrolyseuntersuchungen die besten Ergebnisse zeigte, wurde näher untersucht, um ein Verständnis zu den ablaufenden Reaktionen zu erhalten. Die Reaktion zeigt den für radikalische Kettenpolymerisationen typischen Trommsdorf- bzw. Gel-Effekt. Durch die Verdünnung der PZT-Cluster konnten trotz hoher Anzahl an C=C-Bindungen pro Monomer, d. h. stark quervernetzender Spezies, sehr hohe Umsetzungsgrade erreicht werden. Die initiatorangehängige Steigerung der Reaktionsenthalpie während der Belichtung konnte mit steigenden Umsetzungsgraden korreliert werden. Dieses Verhalten wird in der Literatur für eine Vielzahl an methacrylatbasierten Monomeren beschrieben. Der empirische Zusammenhang zwischen der Reaktionsrate und der Initiatorkonzentration konnte für das methacrylatfunktionalisierte PZT-Sol zu $R_p \propto [I_{ni}]^{0,22}$ bestimmt werden. Die Gesamtaktivierungsenergie konnte ebenfalls in Abhängigkeit vom Reaktionsumsatz ermittelt werden. Die Polymerisation eines konzentrierten PZT-Sols mit difunktionellen Monomeren zeigte höhere Umsetzungsgrade als die entsprechenden Reinsubstanzen und ein späteres Eintreten des Gelpunkts. Dies wird zurückgeführt auf die niedrigere Viskosität sowie die geringere Molekülgröße des Reaktivverdünners und die in der Folge bessere Infiltration des durch das PZT-Sol aufgespannten Netzwerks mit zusätzlichen kleinen und beweglichen Monomeren.

Da bei der thermischen Behandlung der polymerisierten PZT-Schichten die experimentellen Bedingungen, wie z. B. Heizrate oder Anfangstemperatur der Pyrolyse, einen signifikanten Einfluss besitzen, wurden energiedispersive *in-situ*-Röntgenbeugungsexperimente mit Hilfe von Synchrotronstrahlung durchgeführt. Hierbei konnte vor allem der Einfluss der organischen Polymerisation und der Anfangstemperatur der Pyrolyse auf die Phasenentwicklung des Precursor-Sols untersucht werden. Dabei zeigte sich besonders deutlich, dass die PZT-Bildungstemperatur durch die Belichtung der Probe und damit der Bildung des organischen Netzwerks steigt. Dies wird auf das starke organische Netzwerk und den erhöhten Energiebedarf zur Reorganisation zurückgeführt. Durch eine erhöhte Anfangstemperatur der Pyrolyse von 500 °C kann die in der Literatur beschriebene Verringerung der unerwünschten Pyrochlor-Phase beobachtet werden. Zudem ist die PZT-Bildungstemperatur hierbei niedriger als bei Pyrolysen ab Raumtemperatur. Dies wird mit einer durch den geringeren Anteil an Pyrochlor-Phase erhöhten Triebkraft zur PZT-Bildung erklärt. Die konsekutive Phasenumwandlung von Pyrochlor in die erwünschte PZT-Phase ist bei Pyrolysen ab Raumtemperatur später abgeschlossen als bei Pyrolysen ab 500 °C. Dies kann mit dem geringeren Anteil an Pyrochlor-Phase erklärt werden, da sich ab 500 °C bereits die PZT-Phase zu bilden beginnt. Der Vergleich der Halbwertsbreiten des intensitätsstarken Reflexes bei 31 ° zeigte, dass die Belichtung der Solschichten zu größeren Kristalliten führt, was auf eine niedrigere Nukleationsrate während der Kristallisation zurückzuführen ist.

Bei der Auswertung und Diskussion der Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Thematik ergaben sich einige Ansatzpunkte für weitere Untersuchungen, die jedoch nicht im zeitlichen und thematischen Rahmen dieser Arbeit betrachtet werden konnten. So wäre es interessant weitere Substrate auf ihre Eignung bei der, für die Herstellung strukturierter PZT-Schichten notwendigen, hohen thermischen Belastung zu testen, da die hier untersuchten platinieren Silizium-Wafer bzw. die Stahlsubstrate deutliche Nachteile zeigten. Des Weiteren können neben den hier behandelten polymerisierbaren Carbonsäureliganden weitere mehrzählige Liganden und dessen Einfluss auf die Precursormaterialien für die Herstellung strukturierter anorganischer Schichten untersucht werden. β -Diketone, Aminoalkohole und auch Phosphonate bilden ebenfalls stabile Metall-Ligand-Bindungen und könnten so die Integration polymerisierbarer Gruppen in die PZT-Cluster analog zu der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Carbonsäure ermöglichen.

Das hier erarbeitete Konzept könnte neben den untersuchten ferroelektrischen Schichtmaterialien ebenfalls auf andere dielektrische oder magnetische Materialklassen, wie z. B. Bariumtitanat oder Magnetit übertragen werden. Die Herstellung photostrukturierbarer anorganischer Schichten durch den Einbau polymerisierbarer Liganden eignet sich für zahlreiche Materialklassen, die über flüssige Sol-Gel-Vorstufen synthetisiert werden können.

Darüber hinaus können weitere Pyrolysebedingungen mit den hier vorgestellten Analysemethoden untersucht werden. So könnten z. B. verschiedene Atmosphären oder unterschiedliche Heizraten innerhalb eines Pyrolysezyklus variiert werden, um ihren Einfluss auf die Herstellung rissfreier und phasenreiner Schichten zu untersuchen. Dazu müsste der hier vorgestellte experimentelle Aufbau dahingehend erweitert werden, dass eine Gaszufuhr während der Pyrolyse möglich ist.

6. Summary in English

The broad objective of this study was to investigate the properties of photopolymerizable precursor sols using organically polymerizable titan(IV) and zirconium(IV) complexes, which are commonly used in the synthesis of inorganic-organic hybrid polymers. With the help of these complexes an approach to the preparation of photochemically patterned, inorganic thin-films was developed. Lead zirconate titanate (PZT) was chosen as the inorganic material. The polymerizable moiety was introduced into the precursor sol using methacrylic acid as the polymerizable ligand. Particular attention has been drawn to the investigation of the photochemical reaction of the precursor sol and on the *in-situ* analysis of the thermally-induced conversion into the inorganic PZT thin-film, respectively. The process for the preparation of photochemically patterned, inorganic thin-films can be divided into two independent steps. These are, on the one hand, the light-induced organic polymerization of the synthesized precursor sol and on the other hand, the thermal decomposition of the organic moieties along with the formation of crystalline PZT.

Patterned PZT thin-films were prepared, for example, using a methacrylated PZT-sol based on *n*-butanol. The solid content of this precursor sol was set to 25 wt.-% by diluting with high-boiling point organic solvents. The sol was spin-coated onto steel substrates, followed by the patterning process due to light-induced polymerization. After removal of the unexposed areas using a solvent developer, the pyrolysis reaction was started at 500 °C. The inorganic thin-film was obtained by further heating with a heating rate of 5 K/min to reach a final temperature of 700 °C. Although ferroelectric behavior was verified for these samples, their properties are still inferior compared to commonly prepared ferroelectric thin-films. This has been attributed to several different reasons, such as low thickness of the thin-film, the formation of undesired side-products and acceptor-doping due to ion diffusion out of the steel substrate, respectively. Firstly, there is an increased risk of electric breakdown within the PZT thin-films due to the low thickness of the films. Secondly, an undesired side-product ($\text{Pb}_2(\text{CrO}_4)\text{O}$) forms at the interface of the steel substrate and the PZT thin-film. This leads to a non-ferroelectric layer within the PZT, which drastically reduces the ferroelectric behavior. Finally, Cr^{3+} ions of the steel substrate can migrate into the PZT thin-film forming an acceptor doped material, which results in a reduced domain wall mobility.

The synthesis of the PZT-sol was investigated and it was shown that the formation of undesired ester by-products could be avoided, if the volatile products of the ligand exchange reaction of alcohol and methacrylic acid are distilled at reduced pressure, as lower distillation temperatures have to be applied. The coordination of the methacrylic acid ligand in the resulting complexes is bidentate. Although the boiling temperature of *n*-butanol is higher and its vapor pressure is lower, a higher amount of alcohol can be removed during distillation in the case of *n*-butanol based

PZT-sols compared to sols based on *n*-propanol. This may be attributed to a favored ligand exchange reaction. The size of the PZT precursor cluster is about 2,0 – 2,5 nm. The methacrylated PZT-sol can be prepared with a high degree of reproducibility and is storage-stable over several months. Based on this particle size and the spectroscopic detection of metal oxo groups within the PZT precursor sol, a structure was proposed, which is made up of titan- and zirconium-containing MO₆-complexes forming rod-like heterometallic clusters. The polymerizable methacrylic ligands are bound to the outer surface of the clusters and thus are susceptible to the polymerization reaction. The average number of methacrylic ligands per PZT-sol cluster was estimated at 5 – 25 depending on the weighting.

The UV-lithography process was marked by two effects. On the one hand the spin-coated PZT precursor films featured a reversible hazing, which was attributed to a concentration-dependent phase separation of the precursor. On the other hand, if the light exposure was performed under a constant stream of nitrogen, the radical polymerization reaction proceeded into the shadow areas of the mask. Usually, this behavior is limited to cationic polymerization and is attributed to long lifetimes of the reactive species. In Photo-DSC experiments, this effect is observed for the methacrylated PZT-sol, as well. However, due to the different sample setup the influence of the atmosphere could not be resolved with this Photo-DSC method.

The quality of the pyrolyzed PZT thin-films was optimized by variation of the solid content and by variation of the pyrolysis parameters. The methacrylated PZT-sols with a solid content of 25 % lead to the formation of homogenous and dense thin-films, whereas the pyrolysis of PZT-sols with a solid content of 31 % resulted in xerogel-like morphology due to agglomeration of precursor particles.

The substrates, used within this work, exerted a major influence on the PZT thin-films. Pure silicon wafers were appropriate for the investigations concerning the UV-lithography process or the polymerization reaction. However, during the thermal treatment of the PZT precursor thin-film, the silicon substrate reacted with the sol forming undesired lead silicate meltings, which inhibited PZT formation. The platinized silicon wafers containing titan and silicon oxide sublayers also showed increased reaction during thermal annealing as the titan adhesion layer migrated into the platinum electrode. As a result, the compressive stress generated in the PZT thin-film due to the combustion of the organic residues could not be compensated by the remaining adhesion layer and, consequently, the platinum electrode delaminated. The resulting samples exhibited a very low mechanical stability. The delamination of the electrode layers was reduced by either intermediate annealing steps at 360 °C or by the application of hotplates instead of a furnace. However, a complete prevention of delamination was not achieved. Hence, due to the ensuing electric

breakdown, no ferroelectric properties could be obtained from photochemically patterned PZT thin-films on these platinized silicon substrates.

Furthermore, the polymerization of the methacrylated PZT-sol was investigated in order to obtain a better understanding of the reactions that take place. The light-induced polymerization exhibited the Trommsdorf or gel effect, which is typical for radical chain reactions. After curing the resulting films showed very high conversion rates, when diluted in various solvents. This is obtained regardless of the high number of polymerizable C=C bonds per cluster, which can lead to highly branched networks in which the mobility of reactive moieties is usually reduced significantly even at low conversion rates. The increase in the reaction enthalpy depending on the content of UV initiator sufficiently correlates with increasing conversion rates. In literature, this behavior is reported for a number of methacrylate-based monomers. The empirical relation of the reaction rates and the concentration of UV-initiator was determined as $R_p \propto [Ini]^{0.22}$. The overall activation energy for the polymerization of the methacrylated PZT-sol was calculated depending on the reaction conversion. Additionally, the copolymerization with difunctional monomers exhibited higher conversion rates than the pure monomers and the onset of the gel effect is delayed.

Energy dispersive *in-situ* x-ray diffraction analyses using synchrotron radiation were performed to examine the influence of the different pyrolysis parameters, such as heating rate and starting temperature of the annealing step. It was observed, that the polymerization of the PZT precursor thin-films, and thus the formation of an organic network, resulted in an increase in the temperature needed for PZT formation. This effect was attributed to the strong covalent organic network, which had accumulated during polymerization, and thus an increased energy was needed for reorganization. By increasing the starting temperature of the annealing step to 500 °C, the reduced formation of undesired pyrochlore was observed, as previously reported in literature. Furthermore, the PZT formation temperature is lower compared to pyrolysis starting at room temperature. This was explained by an increased driving force for PZT crystallization due to a lower amount of pyrochlore phase. In addition, the consecutive phase transformation from pyrochlore into PZT was completed at lower temperatures, if the starting temperature was 500 °C. A comparison of the halfwidth of the PZT reflex at 31° revealed that the polymerized PZT thin-films exhibited larger crystallite sizes compared to unexposed thin-films. In addition to the higher formation temperature, this was accredited to a lower nucleation rate in the polymerized PZT precursor films.

During the interpretation and discussion of the results of this thesis, a number of new and interesting aspects arose, which could not be dealt with within the framework of this study. Therefore, it would be interesting to investigate further substrates for their suitability within the PZT

preparation process. The substrates used within this work exhibited a number of significant disadvantages, such as thermal instability and undesired reactions with the PZT precursor. Additionally, alongside the methacrylic ligand which was tested within this work, other polymerizable ligands may be used for the synthesis of photopatternable precursor sols. β -diketones, amino alcohols and phosphonates also form stable metal-ligand bonds, and thus could be used to introduce the polymerizable moiety.

The resulting concept of polymerizable precursors for inorganic thin-films might also be transferred to dielectric or magnetic material classes, such as barium titanate. In principle, this process is applicable for all materials that can be synthesized by liquid sol-gel precursors.

Additionally, further parameters of the pyrolysis could be investigated with the *in-situ* x-ray diffraction method, which was used within this thesis. The influence of different annealing atmospheres or different heating rates could also be examined. For the variation of the reaction atmosphere, an adaption of the experimental setup would have to be realized first, which allows the gas supply.

7. Literatur

- [ABR04] A. Abrar, D. Zhang, B. Su, T. W. Button, K. J. Kirk, S. Cochran, *Ultrasonics* **2004**, *42*, 479.
- [AKS10] E. Aksel, J. L. Jones, *Sensors* **2010**, *10*, 1935.
- [ALE99] M. Alexe, C. Harnagea, D. Hesse, U. Gösele, *Applied Physics Letters* **1999**, *75*, 1793.
- [AME09] M. S. Amer *Raman Spectroscopy for Soft Matter Application*, 1. Auflage, John Wiley and Sons, Hoboken, **2009**.
- [AND01] E. Andrzejewska, *Progress in Polymer Science* **2001**, *26*, 605.
- [ANS94] K. S. Anseth, C. N. Bowman, N. A. Peppas, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **1994**, *32*, 139.
- [ARB97] J. W. Arblaster, *Platinum Metals Rev.* **1997**, *12*.
- [ASS93] R. A. Assink, R. W. Schwartz, *Chemistry of Materials* **1993**, *5*, 511.
- [ATK01] P. W. Atkins *Pysikalische Chemie*, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [BAB88] F. Baboneau, C. Sanchez, S. Doeuff, A. Leautic, C. Cartier, M. Verdaguer, *Inorganic Chemistry* **1988**, *27*, 3166.
- [BAT08] S. Bathurst, H. W. Lee, S. G. Kim, *MEMS* **2008**, *13*.
- [BEL07] P. Belleville, J. Bigarre, P. Boy, Y. Montouillout, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2007**, *43*, 213.
- [BEY14] M. Beyer, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität, Würzburg **in Arbeit**.
- [BOR87] D. E. Bornside, C. W. Macosko, L. E. Scriven, *Journal of Imaging Science and Technology* **1987**, *13*, 122.
- [BRA78] D. C. Bradley, R. C. Mehotra, D. P. Gauer *Metal Alkoxides*, Academic Press, London, **1978**.
- [BRA61] D. C. Bradley, C. A. Prevedorou, W. Wardlaw, *Canadian Journal of Chemistry* **1961**, *39*, 1619.
- [BRI90] C. J. Brinker, G. W. Scherer *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, London, **1990**.
- [BUB90] M. Buback, *Makromolekulare Chemie* **1990**, *191*, 1575.
- [BUE01] R. Buestrich, F. Kahlenberg, M. Popall, P. Dannberg, R. Müller-Fiedler, O. Rösch, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2001**, *20*, 181.
- [BUR99] F. Burel, L. Lecamp, B. Youssef, C. Bunel, J.-M. Saiter, *Thermochimica Acta* **1999**, *326*, 133.
- [CAL93] M. L. Calzada, S. J. Milne, *Journal of Materials Science Letters* **1993**, *12*, 1221.
- [CAM98] M. Camail, M. Humbert, A. Margailan, A. Riondel, J. L. Vernet, *Polymer* **1998**, *39*, 6525.
- [CAR91] A. H. Carim, B. A. Tuttle, D. H. Doughty, S. L. Martinez, *Journal of the American Ceramic Society* **1991**, *74*, 1455.
- [CAR99] R. Caruso, O. de Sanctis, A. Frattini, C. Steren, R. Gil, *Surface and Coatings Technology* **1999**, *122*, 44.
- [CAR07] C. B. Carter, M. G. Norton *Ceramic Material Science and Engineering*, Springer Science and Business Media, New York, **2007**.

- [CHA93] R. Chandra, R. K. Soni, S. S. Murthy, *Polymer International* **1993**, 31, 305.
- [CHA06] H.-H. Chang, C.-C. Chang, H.-C. Wu, Z.-Z. Guo, M.-H. Yang, Y.-P. Chiang, *J. Power Sources* **2006**, 158, 550.
- [CHE06] W. X. Cheng, A. L. Ding, X. Y. He, X. S. Zheng, P. S. Qiu, *Journal of Electroceramics* **2006**, 16, 523.
- [CHO05] J.-D. Cho, J.-W. Hong, *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, 97, 1345.
- [CHU00] T.-M. G. Chu, J. W. Halloran, *Journal of the American Ceramic Society* **2000**, 83, 2375.
- [CLA06] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers *Organic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **2006**.
- [COF94] P. R. Coffman, S. K. Dey, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1994**, 1, 251.
- [COL95] D. E. Collins, K. A. Rogers, K. J. Bowman, *J. Eur. Cer. Soc.* **1995**, 15, 1119.
- [DAM98] D. Damjanovic, *Rep. Prog. Phys.* **1998**, 61, 1267.
- [DAN91] S. S. Dana, K. F. Etzold, J. Clabes, *J. Appl. Phys.* **1991**, 69, 4398.
- [DAN06] P. Dannberg *Persönliche Mitteilung*, **2006**.
- [DAT] Datenblatt des Herstellers (BASF).
- [DEK96] M. de Keijser, J. F. M. Cillessen, R. B. F. Janssen, A. E. M. DeVeirman, D. M. De Leeuw, *J. Appl. Phys.* **1996**, 79, 393.
- [DEC85] C. Decker, A. D. Jenkins, *Macromolecules* **1985**, 18, 1241.
- [DEC01] C. Decker, T. Nguyen Thi Viet, D. Decker, E. Weber-Koehl, *Polymer* **2001**, 42, 5531.
- [DEC10] P. Declerck, *Synthesis and technological processing of hybrid organic-inorganic materials for photonic applications*, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität, Würzburg **2010**.
- [DEY88] S. K. Dey, K. D. Budd, D. A. Payne, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control* **1988**, 35, 80.
- [DOR04] R. A. Dorey, R. W. Whatmore, *Journal of Electroceramics* **2004**, 12, 19.
- [DRI06] B. W. Drinkwater, P. D. Wilcox, *NDT & E International* **2006**, 39, 525.
- [DUT08] A. Dutschke *Charakterisierung von PZT-Dünnschichten auf Metallsubstraten*, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität, Würzburg **2008**.
- [EIC94] D. J. Eichorst, T. N. Blanton, G. L. Barnes, L. A. Bosworth, *Integrated Ferroelectrics* **1994**, 4, 239.
- [FAL12] Z. V. Falk, *Structure-Property Correlations of Hybrid Polymers for Optical Applications*, Diplomarbeit, Julius-Maximilians-Universität, Würzburg **2012**.
- [FER96] J. C. Fernandes, D. Hall, G. Greaves, *Materials Science Forum* **1996**, 228-231, 411.
- [FLA84] W. W. Flack, D. S. Soong, A. T. Beil, D. W. Hess, *Journal of Applied Physics* **1984**, 56, 1199.
- [FOD09] V. Fodermeyer, *Spektroskopische Untersuchung zur lichtinduzierten Vernetzung von Hybridpolymeren*, Diplomarbeit, Julius-Maximilians-Universität, Würzburg **2009**.
- [FOX95] G. R. Fox, S. Trolier-KcKinstry, S. B. Krupanidhi, L. M. Casas, *Journal of Materials Research* **1995**, 10, 1508.
- [FRÜ05] J. Frühauf *Werkstoffe der Mikrotechnik*, Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag, München Wien, **2005**.

- [FUS67] S. Fushimi, T. Ikeda, *Journal of the American Ceramic Society* **1967**, *50*, 129.
- [GAO02] Y. Gao, N. R. Choudhury, J. Matinsons, U. Schubert, B. Moraru, *Chemistry of Materials* **2002**, *14*, 4522.
- [GBU03] U. Gbureck, J. Probst, R. Thull, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2003**, *27*, 157.
- [GEI09] V. Geiser, Y. Leterrier, J.-A. E. Månson, *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, *114*, 1954.
- [GLA97] W. Glaubitt, W. Watzka, H. Scholz, D. Sporn, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1997**, *8*, 29.
- [GME66] Gmelin *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße, **1966**.
- [GOO09] J. Goodwin *Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers*, 2. Auflage, John Wiley and Sons, Chichester, **2009**.
- [GRE10] W. A. Green *Industrial Photoinitiators - A Technical Guide*, CRC Press, Boca Raton, 2010.
- [GRO02] S. Gross, G. Trimmel, U. Schubert, V. DiNoto, *Polymers for Advanced Technologies* **2002**, *13*, 254.
- [GUN98] N. Gunduz *Synthesis and Photopolymerization of Novel Dimethacrylates*, Dissertation, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg **1998**.
- [HAE99] G. H. Haertling, *Journal of the American Ceramic Society* **1999**, *82*, 797.
- [HAL68] I. Haller, M. Halzakis, R. Srinivasan, *IBM Journal* **1968**, 251.
- [HAM37] H. C. Hamaker, *Physica IV* **1937**, *10*,
- [HAR03] C. Harnagea, M. Alexe, J. Schilling, J. Choi, R. B. Wehrspohn, D. Hesse, U. Gösele, *Applied Physics Letters* **2003**, *83*, 1827.
- [HAY98] H. Hayashi, H. Suzuki, S. Kaneko, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1998**, *12*, 87.
- [HEI10] R. B. Heimann *Classic and Advanced Ceramics From Fundamentals to Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [HEL03] J. Helbig, H. Spaniol, P. Vierhaus, U. Lange, R. Hansch, W. Watzka, D. Sporn, *Smart Materials and Structures* **2003**, *12*, 987.
- [HES05] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. Auflage, Thieme, Stuttgart, **2005**.
- [HE04] Y. He, *Thermochim. Acta* **2004**, *419*, 135.
- [HOL73] R. L. Holman, *Journal of Applied Physics* **1973**, *44*, 5227.
- [HOL07] A. F. Holleman, N. Wiberg *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [HOU03(a)] R. Houbertz, G. Domann, C. Cronauer, A. Schmitt, H. Martin, J.-U. Park et al., *Thin Solid Films* **2003**, *442*, 194.
- [HOU03(b)] R. Houbertz, L. Fröhlich, M. Popall, U. Streppel, P. Dannberg, A. Bräuer et al., *Advanced Engineering Materials* **2003**, *5*, 551.
- [HOU05(a)] R. Houbertz, *Applied Surface Science* **2005**, *247*, 504.
- [HOU05(b)] R. Houbertz, J. Schulz, J. Serbin, B. N. Chichkov, *Physik in Unserer Zeit* **2005**, *6*, 278.

- [HOU07] R. Houbertz, P. Declerck, S. Passinger, A. Ovsianikov, J. Serbin, B. N. Chichkov, *Phys. Stat. Sol. (A)* **2007**, 204, 3662.
- [HOU10] R. Houbertz, S. Steenhusen, T. Stichel, G. Sextl, *Two-Photon Polymerization of Inorganic-Organic Hybrid Polymers as Scalable Technology Using Ultra-Short Laser Pulses in Coherence and Ultrashort Pulse Laser Emission* F. J. Duarte (Hg.) InTech, Rijeka **2010**.
- [HRE92] P. D. Hren, H. Al-Shareef, S. H. Rou, A. I. Kingon, P. Buaud, E. A. Irene, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, 260, 575.
- [HUA02] Q. Zhang, Z. Huang, R. W. Whatmore, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2002**, 23, 135.
- [HUN09] V. N. Hung, L. van Minh, B. T. Huyen, N. D. Minh, *Journal of Physics: Conference Series* **2009**, 187, 012063-1-6.
- [HWA05] J.-S. Hwang, W. S. Kim, H.-H. Park, T.-S. Kim, *Sensors and Actuators A: Physical* **2005**, 117, 137.
- [ITO00] T. Ito, S. Okazaki, *Nature* **2000**, 406, 1027.
- [IVA05] V. V. Ivanov, C. Decker, *Polymer International* **2001**, 50, 113.
- [JAF71] B. Jaffe, W. R. Cook, H. Jaffe. *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, New York, **1971**.
- [JEO00] Y. Jeon, D. G. Kim, K. No, S.-J. Kim, J. Chung, *Japanese Journal of Applied Physics* **2000**, 39, 2705.
- [KAM74] M. R. Kamal, *Polymer Engineering and Science* **1974**, 14, 231.
- [KAM99] S. Kammer, K. Albinsky, B. Sandner, S. Wartewig, *Polymer* **1999**, 40, 1131.
- [KAN72] K. Kanaya, S. Okayama, (Keine Angabe), *Journal of Physics D: Applied Physics* **1972**, 5, 43.
- [KAN07] D. J. Kang, B.-S. Bae, *Accounts of Chemical Research* **2007**, 40, 903.
- [KIC01] G. Kickelbick, U. Schubert, *Monatshefte für Chemie* **2001**, 131, 13.
- [KIM97] S.-H. Kim, C.-E. Kim, Y.-J. Oh, *Thin Solid Films* **1997**, 305, 321.
- [KIM98] C. J. Kim, W. J. Lee, K. No, *Thin Solid Films* **1998**, 312, 130.
- [KIT12] H. Kitano, K. Ramachandran, A. B. Scranon, *International Journal of Photoenergy* **2012**, 213846-1-8.
- [KOG04] F. R. Kogler, M. Jupa, M. Puchberger, U. Schubert, *Journal of Materials Chemistry* **2004**, 14, 3133.
- [KOH96] F. Kohlrausch *Praktische Physik* 3, 24. Auflage, B. G. Teubner, Stuttgart, **1996**.
- [KOL04] T. Kololuoma, J. Hiltunen, M. Tuomikoski, J. Lappalainen, J. Rantala, *Proceedings of SPIE VOL. 5355 Integrated Optics: Devices, Materials, and Technologies VIII* **2004**, 33.
- [KRU94] H. Krug, H. Schmidt, *New Journal of Chemistry* **1994**, 18, 1125.
- [KWE01] S. Y. Kweon, S. K. Choi, S. J. Yeom, J. S. Roh, *Japanese Journal of Applied Physics* **2001**, 40, 5850.
- [LAF07] C. N. LaFratta, J. T. Fourkas, T. Baldacchini, R. A. Farrer, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, 46, 6238.
- [LAR94] P. K. Larsen, G. J. M Dormans, D. J. Taylor, P. J. van Veldhoven, *Journal of Applied Physics* **1994**, 76, 2405.

- [LEA89] A. Leautic, F. Babonneau, J. Livage, *Chemistry of Materials* **1989**, 1, 240.
- [LEC97] L. Lecamp, B. Youssef, C. Bunel, P. Lebaudy, *Polymer Papers* **1997**, 38, 6089.
- [LEC99(a)] L. Lecamp, B. Youssef, C. Bunel, P. Lebaudy, *Polymer* **1999**, 40, 6313.
- [LEC99(b)] L. Lecamp, B. Youssef, C. Bunel, P. Lebaudy, *Polymer* **1999**, 40, 1403.
- [LEE00] S.-G. Lee, K.-T. Kim, Y.-H. Lee, *Thin Solid Films* **2000**, 372, 45.
- [LEV75] E. M. Levin, H. F. McMurdie *Phase Diagrams for Ceramists - 1975 Supplement*, The American Ceramic Society, **1975**.
- [LÖB05] P. Löbmann, *From Sol-Gel Processing to Bio-inspired Materials Synthesis*, Habilitationsschrift, Julius-Maximilians-Universität, Würzburg, **2005**.
- [LOS08] M. D. Losego, J. F. Ihlefeld, J.-P. Maria, *Chemistry of Materials* **2008**, 20, 303.
- [LOV99] L. Lovelh, S. Newman, C. Bowman, *Journal of Dental Research* **1999**, 78, 1469.
- [LOV05] T. M. Lovestead, C. N. Bowman, *Macromolecules* **2005**, 38, 4913.
- [LOW01] D. Low, T. Sumii, M. Swain, *Journal of Oral Rehabilitation* **2001**, 28, 239.
- [LUK94] K. L. Luke, *Journal of Applied Physics* **1994**, 76, 1081.
- [MAD92] L. D. Madsen, L. Weaver, *Journal of Electronic Materials* **1992**, 21, 93.
- [MAD98] L. D. Madsen, L. Weaver, H. L. Jungcrantz, A. J. Clark, *Journal of Electronic Materials* **1998**, 27, 418.
- [MAI05] J. Maitland-Jones *Organic Chemistry*, 3. Auflage, W. W. Norton & Company, New York, **2005**.
- [MAK05] I. R. S. Makin, T. D. Mast, W. Faidi, M. M. Runk, P. G. Barthe, M. H. Slayton, *Ultrasound in Med. & Biol.* **2005**, 31, 1539.
- [MA94] L. Ma, D. A. Payne, *Chemistry of Materials* **1994**, 6, 875.
- [MAL88] T. Malavašič, U. Osredkar, I. Anžur, I. Vizovišek, *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* **1988**, 25, 55.
- [MAR03] O. Martinez, M. Akhnak, L. G. Ullate, F. M. de Espinosa, *NDT & E International* **2003**, 36, 57.
- [MEN99] M. Mennig, P. W. Oliveira, H. Schmidt, *2nd INM-ICCG Tagung*, **1999**, 168.
- [MEN08] C. R. Mendonca, D. S. Correa, T. Baldacchini, P. Tayalia, E. Mazur, *Appl. Phys. A* **2008**, 90, 633.
- [MER94] S. Merklein *Herstellung von ferroelektrischen Dünnschichten im System Blei-Zirkonat-Titanat über metallorganische Vorstufen*, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität, Würzburg **1994**.
- [MEY78] D. Meyerhofer, *Journal of Applied Physics* **1978**, 49, 3993.
- [MIL90] S. L. Miller, R. D. Nasby, J. R. Schwank, M. S. Rodgers, P. V. Dressendorf, *Journal of Applied Physics* **1990**, 68, 6463.
- [MON05] S. C. Mondal, P. D. Wilcox, B. W. Drinkwater, *AIP Conference Proceedings* **2005**, 760, 899.
- [MOR01] B. Moraru, G. Kickelbick, U. Schubert, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2001**, 1295.
- [MOR02] B. Moraru, N. Hüsing, G. Kickelbick, U. Schubert, P. Fratzl, H. Peterlik, *Chemistry of Materials* **2002**, 14, 2732.

- [NAK93] Y. Nakao, T. Nakamura, K. Hoshiba, K. Sameshima, A. Kamisawa, K. Abe, *Japanese Journal of Applied Physics* **1993**, 32, 4141.
- [NAS99] K. Nashimoto, K. Haga, M. Watanabe, S. Nakamura, E. Osakabe, *Applied Physics Letters* **1999**, 75, 1054.
- [ODI70] G. Odian *Principles of Polymerization*, McGraw-Hill, New York, **1970**.
- [OKO10] U. Okoroanyanwu *Chemistry and Lithography*, John Wiley and Sons, Hoboken, **2010**.
- [ONO97] S. Ono, S.-I. Hirano, *Journal of the American Ceramic Society* **1997**, 80, 2533.
- [OZA02] N. Ozawa, T. Yao, *Solid State Ionics* **2002**, 151, 79.
- [PAC12] G. Pacchioni, S. Valeri *Oxide Ultrathin Films*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [PAM02] V. Pamedytyt, M. J. M. Abadie, R. Makuska, *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, 86, 579.
- [PAP01] L. Papula *Mathematik für Ingenieure und Naturwissenschaftler* 3, 4. Auflage, Vieweg Verlag, Braunschweig/Wiesbaden, **2001**.
- [PAV07] W. Pavel, R. Winkler *Mathematik für Naturwissenschaftler*, Pearson Studium, München, **2007**.
- [PUR12] P. S. Purohit, R. Kulkarni, P. Somasundaran, *Journal of Colloid and Interface Science* **2012**, 383, 49.
- [RAD08] L. Radonjić, M. Todorović, J. Miladinović, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2008**, 45, 125.
- [RÄH11] T. Rähler (Fa. Simat), persönliche Mitteilung, **2011**.
- [RAN98] J. T. Rantala, P. Äyräs, S. Honkanen, M. R. Descour, N. Peyghambarian, *Optics Letters* **1998**, 23, 1939.
- [REI98] U. Reinöhl, T. S. Ertel, W. Hörner, A. Weber, H. Bertagnolli, *Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie* **1998**, 102, 144.
- [REM08] D. Rémiens, R. Liang, D. Troadec, D. Deresmes, C. Soyer, A. Dacosta, R. Desfeux, *Integrated Ferroelectrics* **2008**, 100, 16.
- [REN03] T.-L. Ren, H.-J. Zhao, L.-T. Liu, Z.-J. Li, *Materials Science and Engineering: B* **2003**, 99, 159.
- [RIE02] E. Riedel *Moderne Anorganische Chemie*, Walter-deGruyter, Berlin, **2002**.
- [ROY11] D. Roy, H. Raghuvanshi, *J. Non-Crystalline Solids* **2011**, 357, 1701.
- [RUB98] F. Rubio, J. Rubio, J. L. Oteo, *Journal of Materials Science Letters* **1998**, 17, 1839.
- [SAC65] W. Sack, *Chemie Ingenieur Technik* **1965**, 37, 1154.
- [SAF95] V. F. Janas, A. Safari, *Journal of the American Ceramic Society* **1995**, 75, 2945.
- [SAF96] A. Safari, R. Panda, V. Janas, *Key Engineering Materials* **1996**, 122-124, 35.
- [SAN88] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Baboneau, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1988**, 100, 65.
- [SAN96] B. Sandner, S. Kammer, S. Wartewig, *Polymer* **1996**, 37, 4705.
- [SAN05] C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, M. Popall, *Journal of Materials Chemistry* **2005**, 15, 3559.
- [SAY95] H. Sayilkan, S. Sener, E. Sener, E. Arpac, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers* **1995**, 5, 409.

- [SAY99] H. Sayilkan, S. Sener, E. Sener, E. Arpac, *Journal of Materials Science* **1999**, *34*, 5325.
- [SCH92] U. Schubert, E. Arpac, W. Glaubitt, A. Helmerich, C. Chau, *Chemistry of Materials* **1992**, *4*, 291.
- [SCH97] R. W. Schwartz, *Chemistry of Materials* **1997**, *9*, 2325.
- [SCH01(a)] U. Schubert, *Chemistry of Materials* **2001**, *13*, 3487.
- [SCH01(b)] U. Schubert, T. Völkel, N. Moszner, *Chemistry of Materials* **2001**, *13*, 3811.
- [SCH04(a)] U. Schubert, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2004**, *31*, 19.
- [SCH05] U. Schubert, *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 3701.
- [SCH07] U. Schubert, *Accounts of Chemical Research* **2007**, *40*, 730.
- [SCO02] T. F. Scott, W. D. Cook, J. S. Forsythe, *Polymer* **2002**, *43*, 5839.
- [SEI04] S. Seifert, D. Sporn, T. Hauke, G. Müller, H. Beige, *Journal of the European Ceramic Society* **2004**, *24*, 2553.
- [SER03] J. Serbin, B. N. Chichkov, R. Houbertz, G. Domann, J. Schulz, C. Cronauer, *Optics Letters* **2003**, *28*, 301.
- [SHI94] K. Shinmou, N. Tohge, T. Minami, *Japanese Journal of Applied Physics* **1994**, *33*, L1181-L1184.
- [SKO96] D. A. Skoog, J. J. Leary *Instrumentelle Analytik*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1996**.
- [SMA74] R. M. Smart, F. P. Glasser, *Journal of the American Ceramic Society* **1974**, *57*, 378.
- [SNI06] V. Snitka, A. Ulcinas, K. Nemciauskas, V. Lendraitis, *Microelectronic Engineering* **2006**, *83*, 1456.
- [SON02] S. Song, H. J. Shin, Y. H. Jang, *Nuclear Engineering and Design* **2002**, *214*, 151.
- [SPO95] D. Sporn, S. Merklein, W. Grond, S. Seifert, S. Wahl, A. Berger, *Microelectronic Engineering* **1995**, *29*, 161.
- [SPO99] D. Sporn, W. Watzka, K. Pannkoke, A. Schönecker, *Ferroelectrics* **1999**, *224*, 1.
- [SRI00] N. Sripang, D. Kaewchinda, J. D. Kennedy, S. J. Milne, *Journal of the American Ceramic Society* **2000**, *83*, 1914.
- [SRI12] S. Sriram, *Piezoelectric Ceramics* **2012**, 1.
- [STA06] V. Stancu, I. Boerasu, M. Lisca, L. Pintilie, M. Popescu, F. Sava, *Journal of Optoelectronics and advanced Materials* **2006**, *8*, 1492.
- [SUB83] M. A. Subramanian, G. Aravamudan, G. V. Subba Rao, *Progress in Solid State Chemistry* **1983**, *15*, 55.
- [SUM98(a)] K. Sumi, H. Qiu, H. Kamei, S. Moriya, M. Murai, M. Shimada, *Thin Solid Films* **1998**, *315*, 77.
- [SUM98(b)] K. Sumi, H. Qiu, H. Kamei, M. Moriya, M. Shimada, T. Nishiwaki, *Thin Solid Films* **1998**, *330*, 183.
- [SUR94] Z. Surowiak, D. Czekaj, V. P. Dudkevich, A. A. Bakirov, I. M. Sem, E. V. Sviridov, *Thin Solid Films* **1994**, *245*, 157.
- [SUZ04] H. Suzuki, T. Mori, T. Fujinami, T. Ota, M. Fuji, M. Takahashi, *Ceramics International* **2004**, *30*, 1811.
- [SWA82] S. L. Swartz, T. R. Shrout, *Materials Research Bulletin* **1982**, *17*, 1245.

- [TAG95] A. K. Tagantsev, M. Landivar, E. Colla, N. Setter, *Journal of Applied Physics* **1995**, *78*, 2623.
- [TAN08(a)] K. Tanaka, Suzuki K., K. Kato, *Japanese Journal of Applied Physics* **2008**, *47*, 7480.
- [TAN08(b)] N. Tangboriboon, A. Jamieson, A. Sirivat, S. Wongkasemjit, *Applied Organometallic Chemistry* **2008**, *22*, 104.
- [TAN99] T. Tang, C. Zheng, L. Ning, Z. Si-Xun, *Ferroelectrics* **1999**, *232*, 47.
- [TEM11] C. G. Templeman, A. B. Scranton, B. A. Ficek, C. Hoppe Method for Determining the Production Parameters for a Substrate Coatin Process, WO2011/085099 A1 **14.07.2011**.
- [TOH99] N. Toghe, Y. Takama, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **1999**, *10*, 273.
- [TOR07] R. N. Torah, S. P. Beeby, M. J. Tudor, N. M. White, *Journal of Electroceramics*, **2007**, *19*, 95.
- [TRIO0] G. Trimmel, P. Fratzl, U. Schubert, *Chemistry of Materials* **2000**, *12*, 602.
- [TRIO1] G. Trimmel, B. Moraru, S. Gross, V. Di Noto, U. Schubert, *Macromolecular Symposium* **2001**, *175*, 357.
- [TRO95] S. Trolrier-KcKinstry, J. Chen, K. Vedam, R. E. Newnham, *Journal of the American Ceramic Society* **1995**, *78*, 1907.
- [TRY79] G. R. Tryson, A. R. Shultz, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1979**, *17*, 2059.
- [TUB11] V. Tuboltsev, A. Savin, W. Sakamoto, A. Hieno, T. Yogo, J. Räisänen *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 781.
- [VAS11] D. C. L Vasconcelos, V. C. Costa, E. H. M Nunes, A. C. S Sabioni, M. Gasparon, W. L. Vasconcelos, *Materials Sciences and Applications* **2011**, *2 (10)*, 1375.
- [VEL99] M. J. Velasco, F. Rubio, J. Rubio, J. L. Oteo, *Spectroscopy Letters* **1999**, *32*, 289.
- [WAL00] B. Waldron, B. Krautkramer, G. Kauth, *ZfP-Zeitung* **2000**, *69*, 50.
- [WAN00] S. W. Wang, H. Wang, S. X. Shang, J. Huang, Z. Wang, M. Wang, *Journal of Crystal Growth* **2000**, *217*, 388.
- [WAN09] J. Wang, T. Zhang, J. Xiang, W. Li, S. Duo, M. Li, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2009**, *20*, 44.
- [WAR96] W. L. Warren, J. Robertson, D. Dimos, B. A. Tuttle, G. E. Pike, D. A. Payne, *Physical Review B* **1996**, *53*, 3080.
- [WAT04] H. Watanabe, N. Yamada, M. Okaji, *International Journal of Thermophysics* **2004**, *25 (1)*, 221.
- [WAT88] D. N. Waters, J. L. Paddy, *Analytical Chemistry* **1988**, *60*, 53.
- [WEI02] Z. Wei, H. Xu, M. Noda, M. Okuyama, *Journal of Crystal Growth* **2002**, *237-239*, 443.
- [WEI03] Z. Weihua, Z. Gaoyang, C. Zhiming, *Materials Science and Engineering: B* **2003**, *99*, 168.
- [WEL06] P. N. T. Wells, *Physics in Medicine and Biology* **2006**, *51*, R83–R98.
- [WER07] K. Werde, G. Vanhoyland, D. Mondelaers, H. Rul, M. K. Bael, J. Mullens, L. C. Poucke, *Journal of Materials Science* **2007**, *42*, 624.
- [WER09] Werkstoffdatenblatt, Thermo Feurungsbau **22.06.2009**.

- [WIL94] A. P. Wilkinson, J. S. Speck, A. K. Cheetham, *Chemistry of Materials* **1994**, 6, 750.
- [WOR11] H. Worch, W. Pompe, W. Schatt *Werkstoffwissenschaften*, 10. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [WRI98] J. S. Wright, L. F. Francis, *Journal de Physique* **1998**, 8, 9-27-31.
- [WU12] H. Wu, M. Liang, C. Lu, *Thermochimica Acta* **2012**, 545, 148.
- [YAN11] M. Yang, H. Yu, X. Sun, J. Li, X. Li, L. Ke et al., *Solid State Communications* **2011**, 151, 127.
- [YI88] G. Yi, Z. Wu, M. Sayer, *Journal of Applied Physics* **1988**, 64, 2717.
- [YOG95] T. Yogo, Y. Takeichi, K. Kikuta, S.-I. Hirano, *Journal of the American Ceramic Society* **1995**, 78, 1649.
- [ZHA97] Q. Zhang, R. W. Whatmore, M. E. Vickers, Z. Huang, *IEEE* **1997**, 7/1-6.
- [ZHA98] Q. Zhang, M. E. Vickers, A. Patel, R. W. Whatmore, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1998**, 11, 141.
- [ZHA99(a)] Q. Zhang, Z. Huang, M. E. Vickers, R. W. Whatmore, *Journal of the European Ceramic Society* **1999**, 19, 1417.
- [ZHA99(b)] Q. Zhang, Z. Huang, M. E. Vickers, R. W. Whatmore, *Integrated Ferroelectrics* **1999**, 23, 215.
- [ZHA99(c)] Q.-Q. Zhang, H. L.-W. Chan, Q.-F. Zhou, C. L. Chory, *Ferroelectrics* **1999**, 230, 31.
- [ZHA03(a)] M. Zhang, M. M. Salvado, P. M. Vilarinho, *Journal of the American Ceramic Society* **2003**, 86, 775.
- [ZHA03(b)] H.-J. Zhao, T.-L. Ren, J.-S. Liu, L.-T. Liu, Z.-J. Li, *Nanotech* **2003**, 1.
- [ZHA05] X. D. Zhang, X. J. Meng, J. L. Sun, T. Lin, J. H. Chu, *Applied Physics Letters* **2005**, 86, 252902.
- [ZHA06] X. Zhang, R. H. Hill, *Journal of Photopolymer Science and Technology* **2006**, 19, 477.
- [ZHA07] M. Zhang, I. M. Miranda Salvado, P. M. Vilarinho, A. J. D. Silvestre, A. M. S. Silva, *Journal of the American Ceramic Society* **2007**, 90, 358.
- [ZHA10] X. Zhang, Y. Sui, X. Wang, Y. Wang, Z. Wang *Journal of Alloys and Compounds* **2010**, 507, 157.
- [ZHO12] X. Zhou, H. Zhou, Z. Zhao, R. Liu, Y. Zhou, *Journal of Alloys and Compounds* **2012**, 539, 210.

8. Publikationen

1. D. Collin, R. Houbertz, U. Helbig, G. Sextl, *Photopatterned PZT Thin-Films from a new Photosensitive PZT Sol*, **in Vorbereitung**.
2. D. Collin, R. Houbertz, G. Sextl *Photoinduced Polymerization Reaction of a Methacrylated PZT Sol: Influence of Photoinitiator Concentration, Reaction Temperature and Dilution with Reactive Agent*, **in Vorbereitung**.
3. D. Collin, R. Houbertz, U. Helbig, G. Sextl *In Situ X-ray Diffraction Study of a photopatternable PZT Sol*, **in Vorbereitung**.
4. R. Houbertz-Krauß, D. Trötschel, *Production of shaped piezoelectric ceramics comprising structured layers composed of crosslinked or crosslinkable metal-organic compounds*, **Priorität** 25.05.2010, **Erteilung** 01.11.2011, *Offenlegungsschriften* 1020100241466 A1, WO 2011147854 A1.
5. D. Trötschel, R. Houbertz, M. Popall, G. Sextl, *Photopatternable Piezoelectric 0-3 Composites For Microsystems Technology*, Poster, Hybrid Materials, **2011**, Straßburg, Frankreich.

Danksagung

Zu allererst danke ich Herrn Prof. Dr. Gerhard Sextl für die Möglichkeit diese Arbeit am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung durchführen zu können. Darüber hinaus möchte ich mich bei Frau Dr. Ruth Houbertz für die ausgezeichnete Betreuung, die fachlichen Diskussionen sowie das sorgfältige Korrekturlesen dieser Arbeit bedanken. Dem Verband der Chemischen Industrie danke ich für die Möglichkeit diese Dissertation im Rahmen eines Stipendiums des Fonds der Chemischen Industrie durchzuführen.

Mein weiterer Dank gilt vor allem auch Frau Dr. Uta Helbig, die mir ebenfalls in zahlreichen Diskussionen und mit einem stets offenen Ohr weiter geholfen hat. Außerdem danke ich der gesamten Arbeitsgruppe OE 240-Optik und Elektronik für das angenehme Arbeitsklima. Bei Anne, Daniela, Kerstin, Matthias und Sebastian sowie allen anderen „Studenten“ möchte ich mich darüber hinaus auch für die zahllosen Gespräche fachlicher und nichtfachlicher Natur bedanken. Frau Heidi Martin, Carola Cronauer und Sigrid Arzuman danke ich für die Einweisung in die zahlreichen Geräte und Prozesse in unserer Arbeitsgruppe.

Darüber hinaus möchte ich auch allen anderen Kollegen des Fraunhofer Instituts ISC danken, die mir durch ihren Rat und Einweisungen in die verschiedensten Messmethoden geholfen haben. Dabei danke ich besonders Manfred Römer und Marion Nube für die Hilfestellung am Rasterelektronenmikroskop bzw. EDX, Peter Tur und Stefan Götzendörfer für die Einweisung und Fehlerbehebung am Röntgendiffraktometer, Richard Olsowski für die Betreuung des Photo-DSC-Geräts und für die DTA-TG-Messungen, Somchith Nique für die NMR-Messungen, Doris Hanselmann für die Betreuung des IR-Spektrometers, sowie Johannes Prieschl als Geräteverantwortlichen des Malvern Zetasizers.

Joachim Bahr danke ich vor allem für die zahlreichen Diskussionen, z. B. über die erstarrten Schmelzen und für die zahlreichen Phasendiagramme. Für die Diskussionen und Messungen der ferroelektrischen Eigenschaften danke ich Bernhard Brunner, Pascal Engel und Ralf Steinhausen. Matthias Gerhard danke zudem ich für die freundliche Bereitstellung der Heizplatte. Natürlich gilt mein Dank auch den Sekretariaten des Instituts und dem Logen-Team sowie Werner Hopp für die stets schnelle Beschaffung der von mir angefragten Literaturstellen.

Darüber hinaus danke ich dem Deutschen Elektronensynchrotron (DESY) in Hamburg für die Möglichkeit meine Experimente durchführen zu können. Insbesondere danke ich Herrn Wroblewski für die tatkräftige Unterstützung und Betreuung am Messplatz F3 und Andre für stetige Hilfestellung auch zu ungewöhnlichen Arbeitszeiten und die von ihm erstellten zusätzlichen Auswerteprogramme. In diesem Zusammenhang danke ich auch sehr herzlich Veronika Schmitt für

ihre Anwesenheit und ihre Hilfe am DESY sowie für die restliche Zeit in Hamburg. Sabine Rupp und Marion Straßer danke ich für die tatkräftige Hilfe beim Korrekturlesen.

Abschließend möchte ich natürlich auch meiner Familie danken, die mich stets unterstützt und gefördert hat. Ohne sie stünde ich heute nicht an diesem Punkt. Last but not least möchte ich mich auch noch bei Tobias bedanken, meinen Fels in der Brandung, der mich immer ohne Zögern unterstützt und mir in stressigen Zeiten immer den Freiraum gibt, den ich brauche. Vielen Dank.

Erklärung

Hiermit erkläre ich ehrenwörtlich, daß ich die Dissertation „Untersuchungen zu photostrukturierbaren piezo- und ferroelektrischen Dünnschichten“ selbständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, daß diese Dissertation weder in gleicher oder anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Ort, Datum

Daniela Collin