

Herstellung keramischer Schichten über den Sol-Gel-Prozeß

H. Schmidt und G. Rinn

1. Einleitung

Schichten von keramischen Materialien auf verschiedenen Substraten sind von großem Interesse für verschiedene technische Anwendungen, wie z. B. Korrosionsschutzschichten, funktionelle Beschichtungen (Elektrokeramik, Hartbeschichtungen, anti-abrasive Beschichtungen, Oxidationsschutz) oder sogar auch dekorative Beschichtungen. Allerdings begrenzen hohe Sintertemperaturen häufig die Einsatzmöglichkeiten. CVD- und PVD-Verfahren, bei denen die Substrattemperaturen relativ niedrig gehalten werden können, bieten hier eine gute Alternative, bereiten jedoch bei Mehrkomponentensystemen Probleme. Eine interessante Möglichkeit, besonders im Hinblick auf die Anwendung mehr herkömmlicher Beschichtungstechniken, bietet der Sol-Gel-Prozeß [1], da man von einer flüssigen Phase ausgehen und Techniken wie Tauchen, Schleudern etc. anwenden kann.

2. Der Sol-Gel-Prozeß

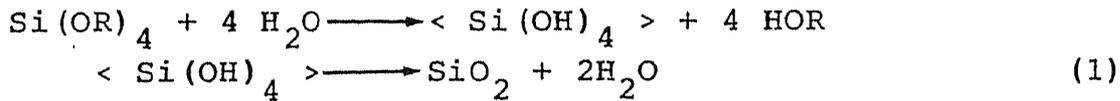
Unter dem Namen "Sol-Gel-Prozeß" verbirgt sich ein komplexer Reaktionsablauf, dessen Kernpunkt die Bildung eines anorganischen nichtmetallischen, polymeren Netzwerkes über eine chemische Reaktion in Lösung darstellt. Der Name rührt vom typischen Reaktionsverlauf her, bei dem über eine kolloidale Lösung (Sol) ein festes Gel gebildet wird. Als Ausgangssysteme können sowohl organische als auch wäßrige Lösungen dienen. Der Reaktionsweg als solcher ist in der Chemie als auch in der Keramik nichts

prinzipiell Neues [2]. Neu ist allerdings die intensive Bearbeitung der Grundlagen und der praktischen Möglichkeiten; diese hat zu einer explosionsartigen Zunahme der Aktivitäten auf diesem Gebiet geführt. Besonders intensiv werden dabei Reaktionen mit Alkoxiden als Ausgangsverbindungen untersucht [3 - 12]. Dabei gehen Entwicklungen sowohl in Richtung Glas als auch in Richtung keramischer Werkstoffe. Durch den Polykondensations-schritt lassen sich bestimmte anorganische Strukturen vorausbilden, so daß z. B. Gläser schon im Bereich um ihren T_g erhalten werden können, ohne eine Schmelzphase durchlaufen zu müssen. Auch keramische Phasen lassen sich bei z. T. erheblich tieferen Temperaturen erzeugen, als sie vergleichsweise aus einer Mischung entsprechender Oxide als Ausgangsmaterialien zugänglich sind. Zusammenfassend lassen sich die Eigenschaften des Sol-Gel-Prozesses wie folgt darstellen:

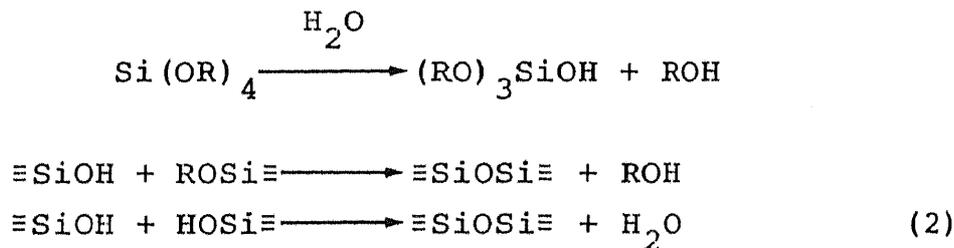
- Gläser und keramische Phasen lassen sich bei relativ niedrigeren Temperaturen herstellen.
- Die Ausgangsverbindungen lassen sich mit hoher Reinheit gewinnen und zur Herstellung sehr reiner Produkte nutzen.
- Durch die Mischung in flüssiger Phase läßt sich eine äußerst gleichmäßige Verteilung der Komponenten erzielen. Der homogene Einbau von Dotierungen oder Spurenkomponenten ist einfach.
- Vielkomponentensysteme bereiten wenig Schwierigkeiten.
- Durch Steuerung der Polykondensationsreaktion lassen sich Zwischenstufen beliebiger Viskosität einstellen und für Beschichtungsvorgänge nutzen.
- Durch Einbau organischer Komponenten lassen sich die Verarbeitungseigenschaften weiter verbessern.

3. Herstellung monolithischer Materialien und Schichten

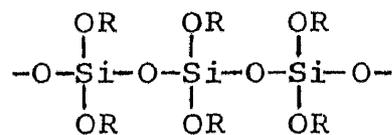
Der Polykondensationsprozeß und die daraus resultierenden Möglichkeiten seien kurz an zwei Beispielen erläutert: Die Umsetzung von Kieselsäureestern zu SiO_2 scheint eine sehr einfache Reaktion zu sein (1):



Die Reaktion stellt eine Abfolge von verschiedenen Schritten dar, wobei die einzelnen SiOR-Gruppen nacheinander hydrolysieren und Teilhydrolysate schon kondensieren können (2).



Dabei kann eine Vielfalt von oligomeren und polymeren Strukturen entstehen, wobei auf zwei Haupttypen hingewiesen werden soll: Wie von Sakka und Kamiya [13] gezeigt wurde, lassen sich durch geeignete Bedingungen lineare Teilpolymerisate des Typs

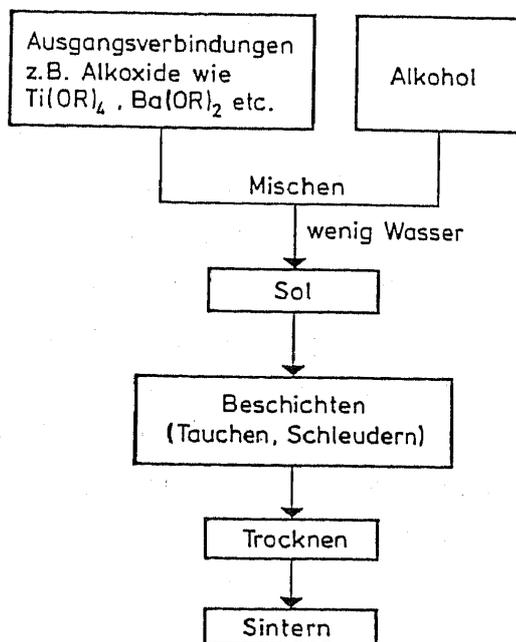


herstellen, deren rheologische Eigenschaften für lineare Polymere typisch sind. Solche Zwischenstufen sind für Beschichtungszwecke bzw. zum Versprühen geeignet. Derartige Strukturen bilden sich besonders gut unter sauren Hydrolyse- und Kondensationsbedingungen aus. Von Brinker et al. wurde gezeigt, daß als Funktion von Hydrolyse- und Kondensationsbedingungen sehr unterschiedliche Strukturen entstehen können [14], die sich mit Röntgenkleinwinkelstreuung unterscheiden lassen und die auch sehr unterschiedliche verarbeitungstechnische Eigenschaften

aufweisen können. Ein Spezialfall ist die schon seit langem bekannte Synthese nach Stüber [15], die unter ammoniakalischen Reaktionsbedingungen zu monodispersen Partikeln führt. Voraussetzung dabei ist, daß durch einen Übersättigungsvorgang eine quasi-homogene "Keimbildung" erzeugt wird (wobei natürlich keine Kristallisation auftritt, sondern amorphe Produkte entstehen) und es nach beginnendem Wachstum durch "Monomerenverbrauch" zu keiner Übersättigung mehr kommt. Inzwischen ist es gelungen, monodisperse Pulver über Sol-Gel-Prozesse auch in anderen Systemen herzustellen (z. B. TiO_2) [16].

Für Beschichtungszwecke spielt die "Struktur" des Sols eine erhebliche Rolle, da die rheologischen und die kolloidchemischen Eigenschaften beschichtungstechnisch wichtige Parameter darstellen.

Die Vorteile des Sol-Gel-Prozesses bei Mehrkomponentensystemen, die keramische Phasen bilden, liegen vor allem in der höheren Reaktivität von synthetisierten Pulvern. So lassen sich z. B. PZT-Formkörper mit guter Dichte und Gefügeausbildung bei Temperaturen um $100\text{ }^\circ\text{C}$ erzeugen. Die PZT-Struktur erscheint dabei ab $600\text{ }^\circ\text{C}$ [17]. Von Dosch [18] und Mackenzie [19] wurden PZT- und weitere Beschichtungen mit elektrokeramischen Eigenschaften über Sol-Gel-Techniken hergestellt. Prinzip dabei ist immer die Herstellung eines beschichtungsfähigen Sols durch den Sol-Gel-Prozeß nach etwa dem folgenden Schema:



Dem Trocknungsprozeß kommt dabei eine wichtige Bedeutung zu, da Gele (dies ist einer der größten Nachteile) sehr voluminös sind und bei Verdichtung daher stark schrumpfen. Erfolgt diese Schrumpfung z. B. bei einem dreidimensionalen Körper gleichmäßig, ist sie "nur" mit einer Dimensionsänderung zu verbuchen. Die Schrumpfung durch Trocknung wird in der Regel jedoch durch Kapillarkräfte verursacht, die in einem endlichen Körper ortsabhängig unterschiedlich sind, weil Konzentrationsgradienten von Wasser und anderen Lösungsmitteln die treibende Kraft für deren Transport und damit für den Trocknungsprozeß überhaupt sind. Dies führt zu einer Anisotropie der wirkenden Kapillarkräfte und damit zu Spannungen, die sowohl bei kompakten Körpern als auch bei Schichten Risse verursachen können, wenn das Relaxationsvermögen des Systems nicht ausreicht (Bild 1).

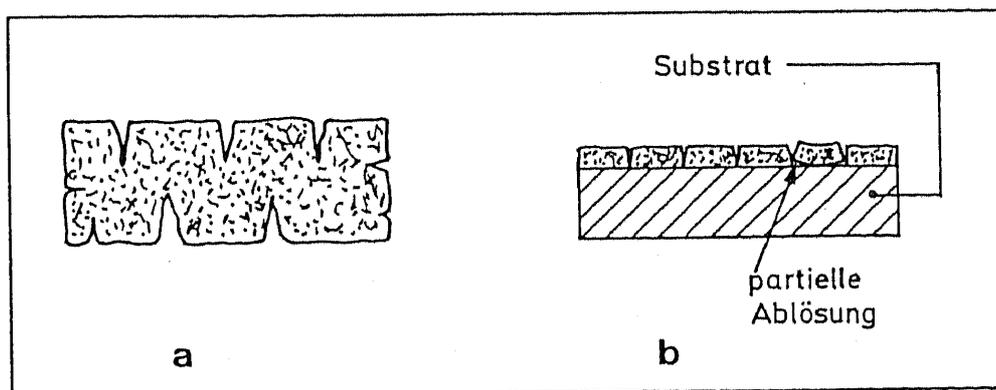


Bild 1. Schema einer typischen Trocknungsrißbildung bei einem kompakten Gel und bei einer Gel-Beschichtung

Dies kann bis zur vollkommenen Zerstörung des Formkörpers bzw. zum Abfallen oder Abbröckeln einer Beschichtung führen. Das Relaxationsvermögen ist system- und präparationsabhängig. Während sogenannte "Polymerisations"-Gele, d. h. Gele mit einem endlosen, polymeren Netzwerk, infolge ihrer, in der Regel strukturbedingten, sehr kleinen Poren zu sehr starken Kapillareffekten und den damit verbundenen Nachteilen neigen, ist dieser Effekt bei "kolloidalen" mit globulärer Struktur (s. Bild 2) weniger ausgeprägt. Wenn die Partikel sich berühren, wird die Schrumpfung erschwert. Außerdem sind die Zwischenpartikelporen größer und die resultierenden Kapillarkräfte damit kleiner.

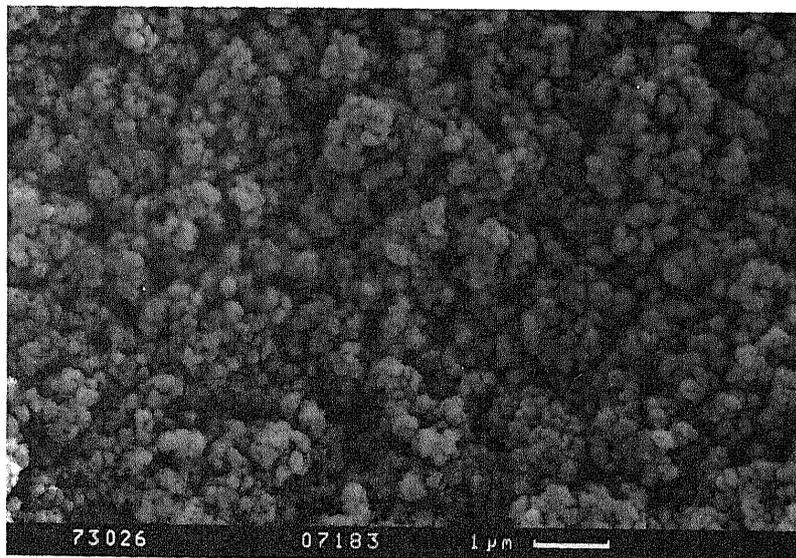


Bild 2. REM-Aufnahme von Aluminiumhydroxid mit globulärer Struktur; der Balken im Bild entspricht einer Länge von 1 µm

Den Vorteil bei der Trocknung muß man jedoch in der Regel mit höheren Sintertemperaturen bezahlen: Polymerisationsgele sind infolge ihrer Mikroporosität sinteraktiver als kolloidale Gele, sie sind aber, wie oben schon angedeutet, praktisch kaum monolithisch herstellbar, und wenn, nur unter sehr schwierigen und langwierigen experimentellen Bedingungen [20, 21].

Die genannten Probleme nehmen mit abnehmender Schichtdicke ab. Bei Beschichtungsdicken bis zu etwa 0,5 µm (gelegentlich auch 1 µm) sind Schrumpfungen gut beherrschbar [18, 19]. Für viele Anwendungen sind jedoch dickere Schichten notwendig, besonders wenn es sich um Antikorrosionsschutz oder mechanische Schutzwirkung handeln soll. Hier bleibt letztendlich nur eine (technisch aufwendige) Mehrfachbeschichtung übrig.

5. Beispiele

Im folgenden sind einige konkrete Beispiele für die Entwicklung keramischer Beschichtungen über den Sol-Gel-Prozeß aufgeführt.

Aluminiumsilicate (Mullit)

Aluminiumsilicate haben aufgrund ihres hohen Schmelzpunktes und der chemischen Stabilität gute Eigenschaften als Korrosionsschutz für Metalle und andere Substrate.

Williams und Interrante [22] beschreiben ein Verfahren, um homogene Schichten von Mullit, mit Dicken von 100 - 300 nm, herzustellen: Aluminiumdialkoholatmonoacetylacetonat wird in den stöchiometrischen Verhältnissen mit Trimethylacetoxysilan umgesetzt. Durch den Einsatz dieser Siliciumverbindung wird eine Homokondensation der Einzelkomponenten vermieden. Die Methylgruppen und sonstige organische Substanzen werden bei ca. 450 °C pyrolysiert. Die stöchiometrische Zusammensetzung der Versuchsansätze bleibt auch im Endprodukt erhalten. Die zunächst amorphen Aluminiumsilicate mit molaren Verhältnissen Al:Si = 3:1 kristallisieren bei ca. 1300 °C zu Mullit.

Al₂O₃ (Korund)

Ausgehend von den grundlegenden Arbeiten von Yoldas |5| gibt es verschiedene Verfahren zur Herstellung von Al₂O₃-Keramiken und -Beschichtungen: Aluminiumalkoholate wurden mit Wasser hydrolysiert und in geeigneten Lösungsmitteln peptisiert. Den auf diese Weise hergestellten Solen (evtl. nach Verdampfen der Lösungsmittel) wird eine Pseudo-Boehmit-Struktur (ALOOH) zugeschrieben.

Die Ausbildung von dichten, rißfreien Beschichtungen wird durch die großen Hydrolyse- und kleinen Polykondensationsgeschwindigkeiten der Aluminiumalkoholate erschwert; in den Solen sind noch keine typischen Polymerstrukturen ausgebildet |23|.

Ein weiteres, eine breitere Anwendung einschränkendes, Problem ist die hohe Brenntemperatur (≥ 1200 °C) zur Bildung von α -Al₂O₃ (Korund), die nur für wenige Substratmaterialien geeignet ist. Obwohl Korund die einzige stabile Modifikation ist, bilden sich beim Aufheizen der Gele zunächst verschiedene metastabile Modifikationen. Zum breiten Einsatz von Al₂O₃-Beschichtungen zum Schutz gegen Korrosion und Erosion von Substraten wären wesentlich niedrigere Brenntemperaturen von Vorteil.

Elektrokeramische Materialien (BaTiO₃, PZT, PLZT) |18, 19, 24|

Verbindungen mit perowskitischer Struktur haben eine hohe Dielektrizitätskonstante und sind auch als polykristallines Material nach Polarisierung bei höheren Temperaturen piezoelektrisch. Materialien dieses Typs werden z. B. als Schwingungsgeber, Kaltleiter und speziell in dünne Schichten auch als Speicherelement oder Lichtmodulator verwendet.

Die elektrischen Eigenschaften lassen sich durch Mischkristallbildungen und Dotierungen (z. B. Lanthan, Niob) in weiten Bereichen variieren. Die Titan- und Zirkonkomponenten werden in der Regel in Form ihrer Alkoholate (Ethylate oder Propylate) eingesetzt. Da die Alkoholate von Barium und Blei

entweder eine geringe Löslichkeit haben oder nicht langzeitstabil sind, werden meist Acetate der entsprechenden Metalle eingesetzt. Einige Autoren [24] synthetisieren vor der Hydrolyse zunächst binäre, komplexe Alkoholate, indem sie Blei- bzw. Bariumacetate und Titan- oder Zirkonalkoholate in einem geeigneten Lösungsmittel lösen (z. B. Methoxyethanol) und die bei der Komplexbildung freiwerdenden Alkylacetate in der Siedehitze austreiben.

Die Verarbeitbarkeit der Sole kann durch eine kontrollierte Wasserzugabe, die Alterung zur Bildung größerer Kondensate und den Lösungsmittelanteil eingestellt werden.

Die Kristallisation der auf diese Weise hergestellten Gele erfolgt in Abhängigkeit der Zusammensetzung im Bereich von 450 - 600 °C. Demgegenüber sind zur Herstellung der entsprechenden Verbindungen aus den Oxiden Temperaturen von ca. 1000 °C erforderlich.



Im Gegensatz zur vielfach eingesetzten Herstellung von Gelen durch Hydrolyse von Alkoxiden beschreibt Livage [25] die Bildung von V_2O_5 -Gelen aus wäßrigen Salzlösungen. Vorteile sind die billigeren Ausgangsverbindungen und die rein anorganischen Gele.

In Abhängigkeit von den Konzentrationen und dem pH-Wert von Vanadatlösungen kommt es zur Kondensation von Polyvanadatanionen. Stabile kolloidale Spezies oder auch Gele können bei pH-Werten etwas höher als 2 hergestellt werden.

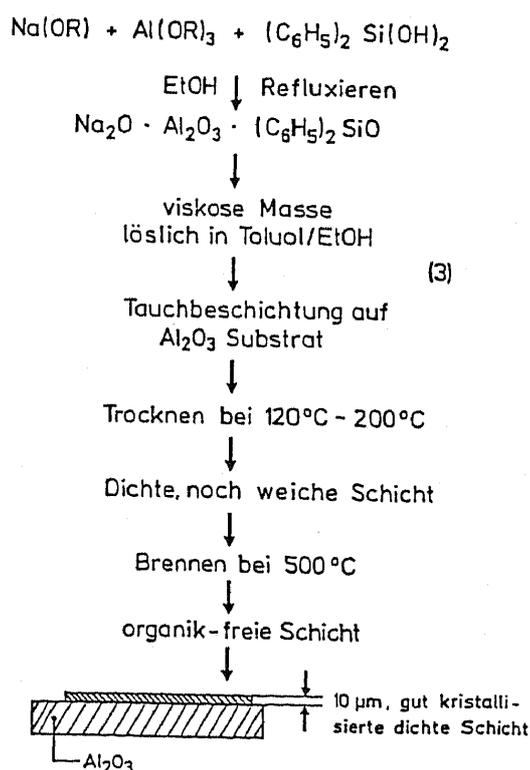
Vanadiumpentoxidschichten können auf einfache Weise durch Tauchen oder Sprühen aufgetragen werden. Nach dem Trocknen bei 100 °C bildet sich eine ziemlich harte Schicht der Zusammensetzung $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Kristallisation zu orthorhombischen V_2O_5 erfolgt oberhalb von 300 °C.

In Abhängigkeit vom Wassergehalt und dem Verhältnis von V^{5+}/V^{4+} lassen sich die elektrischen Eigenschaften der V_2O_5 -Schichten in weiten Bereichen variieren. Im einzelnen werden Ionen- und Protonenleitfähigkeit sowie Halbleitereigenschaften beschrieben. Weiterhin zeigen V_2O_5 -Gele ein erhebliches Kationenaustauschvermögen für Alkali-, Erdalkali- und Alkylammoniumionen. Die Einlagerung der Kationen führt zu einer deutlichen Aufweitung der V_2O_5 -Schichten.

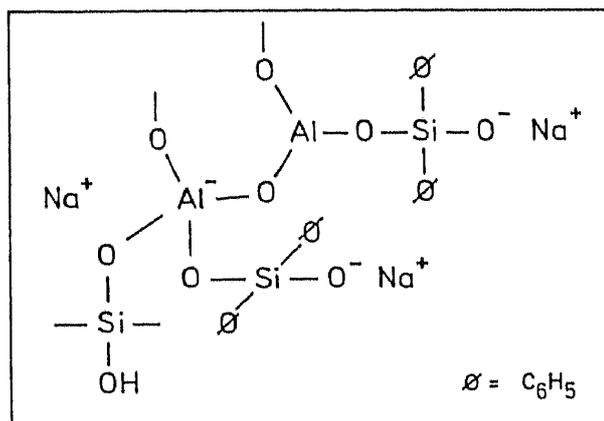
Bei den geschilderten Entwicklungen standen dünne Schichten im Vordergrund. Ziel für die Entwicklung dickerer Schichten muß die Erhöhung des Relaxationsvermögens der trocknenden Beschichtung sein, damit Ribbildung verhindert wird. Zur Erzielung niedriger Sinter- oder Verdichtungstemperaturen sollten geeignete mikroporöse Gefüge vorliegen.

Eigene Arbeiten

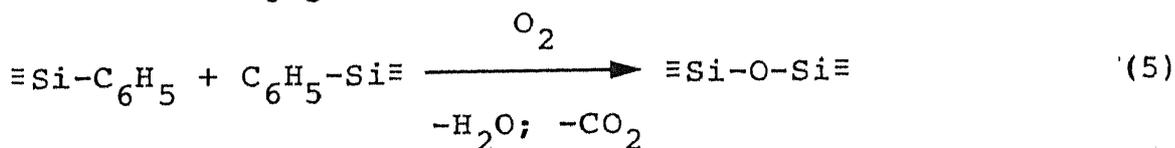
Eigene Untersuchungen zur Erhöhung der Netzwerkrelaxation zeigen, daß es prinzipiell gangbare Wege gibt: Zur Herstellung einer keramischen Beschichtung im System $Na_2O/SiO_2/Al_2O_3$ (10:30:60; Stoffmengengehalte) wurde über eine Sol-Gel-Synthese der Siliciumanteil in Form von $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$ eingeführt (3)



Die Verwendung von Si(OR)_4 anstelle von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si(OH)}_2$ führt beim Trocknen zum Abplatzen und Zerbröckeln. Der Effekt der guten Schichtbildung läßt sich folgendermaßen interpretieren: Die Verwendung des linear verknüpfenden Diphenylsilandiols führt schon bei relativ niedrigen Temperaturen zu einem lösungsmittelfreien dichten Material mit folgender Struktur:



Dies wird durch Na und $-\text{C}_6\text{H}_5$ als Netzwerkwandler erzielt. Bei höheren Temperaturen wird $-\text{C}_6\text{H}_5$ durch zwei Reaktionen entfernt (4, 5).



Wie das Experiment zeigt, läuft dieser Prozeß bei 500 °C ohne Nebenerscheinungen wie Kohlenstoffbildung ab und ist nach ca. 1 h beendet. Gleichzeitig erfolgt die Kristallisation. Dies läßt sich damit erklären, daß Poren nur durch den Oxidationsprozeß von $-\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppen entstehen. Diese sind jedoch klein und können sich bei hohen Temperaturen einfach schließen. Untersuchungen zum Sintermechanismus wurden noch nicht durchgeführt.

Die Untersuchungen zeigen, daß sich hier eine Möglichkeit bietet, organische Netzwerkmodifikatoren zur Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften heranzuziehen.

6. Schluß

Die Herstellung von keramischen Schichten ist über den Sol-Gel-Prozeß möglich und von den Zusammensetzungen her fast unbegrenzt. Dünne Schichten lassen sich problemlos erzielen, wobei allerdings geeignete Synthese-, Trocknungs- und Sinterbedingungen erarbeitet werden müssen. Problematisch ist die Herstellung dickerer Schichten, da Ribbildung durch Schrumpfung nur schwer verhindert werden kann. Eine interessante Möglichkeit bietet hier die Verwendung organischer Modifikatoren zur Erhöhung der Netzwerksrelaxation. Hier liegen allerdings noch wenig Untersuchungen vor.

Die Autoren möchten sich bei Herrn Dipl.-Min. G. Tünker für die Mithilfe bei den experimentellen Arbeiten und beim Bundesminister für Forschung und Technologie für die finanzielle Unterstützung bedanken.

7. Literatur

- | 1 | Dislich, H.: Neue Wege zu Mehrkomponentenoxidgläsern. *Angew.Chem.* 83 (1971) 428-435.
- | 2 | Mazdiyasni, K. S., Dolloff, R. T. und Smith, J. S. II: Preparation of high-purity submicron barium titanate powders. *J.Amer.Cer.Soc.* 52 (1969) 523-526.
- | 3 | Roy, R.: Gel route to homogeneous glass preparation. *J.Amer.Cer.Soc.* 52 (1969) 344.
- | 4 | Mukherjee, S. P., Zarzycki, J. und Traverse, J. P.: A comparative study of gels and oxide mixtures as starting materials for the nucleation and crystallization of silicate glasses. *J.Mat.Sci.* 11 (1976) 341-355.
- | 5 | Yoldas, B. E.: Preparation of glasses and ceramics from metal-organic compounds. *J.Mat.Sci.* 12 (1977) 1203-1208.
- | 6 | Kamiya, K. und Sakka, S.: Preparation of glass fibers of the zirconium oxide-silicon dioxide system from metal alcoholates. *Yogyo Kyokai Shi* 85 (1977) 308-309.
- | 7 | Nogami, M. und Moriya, Y.: Glass formation through hydrolysis of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ with NH_4OH and HCl solution. *J.Non-Cryst.Solids* 37 (1980) 191-201.

- | 8 | Mackenzie, J. D.: Glasses from melts and glasses from gels, a comparison. *J.Non-Cryst.Solids* 48 (1982) 1-10.
- | 9 | Gottardi, V. (ed.): Glasses and glass ceramics from gels. I. *J.Non-Cryst.Solids* 48 (1982).
- | 10 | Scholze, H. (ed.): Glasses and glass ceramics from gels. II. *J.Non-Cryst.Solids* 63 (1984).
- | 11 | Zarzycki, J. (ed.): Glasses and glass ceramics from gels. III. *J.Non-Cryst.Solids* 82 (1986).
- | 13 | Sakka, S. und Kamiya, K.: The sol-gel transition in the hydrolysis of metal-alkoxides in relation to the formation of glass fibers and films. *J.Non-Cryst.Solids* 48 (1982) 31-46.
- | 14 | Brinker, C. J., Drotning, W. D. und Scherer, G. W.: A comparison between the densification kinetics of colloidal and polymeric silica gels. *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.* 32 (1984) 25-32.
- | 15 | Stöber, W., Fink, A. und Bohren, E.: Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J.Colloid Interface Sci.* 26 (1968) 62-69.
- | 16 | Barringer, E. A. und Bowen, H. K.: High-purity, monodisperse TiO_2 powders by hydrolysis of titanium tetraethoxide. *Langmuir* 1 (1985) 414-428.
- | 17 | Escher, H.: Diplomarbeit 1982 und Czemetschka, S.: Diplomarbeit 1984, Fachhochschule Nürnberg, Fachbereich Werkstofftechnik.
- | 18 | Dosch, R. G.: Preparation of barium titanate films using sol-gel techniques. *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.* 32 (1984) 157-161.
- | 19 | Wu, E., Chen, C. und Mackenzie, J. D.: Ferroelectric ceramics - The sol-gel method versus conventional processing. *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.* 32 (1984) 169-173.
- | 20 | Klein, L. C. und Garvey, G. J.: Monolithic dried gels. *J.Non-Cryst.Solids* 48 (1982) 97-104.
- | 21 | Orcel, G. und Hench, L. L.: Physico-chemical variables in processing $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ gel monoliths. *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.* 32 (1984) 79-84.
- | 22 | Williams, A. G. und Interrante, L. V.: Design and synthesis of metal-organic precursors to aluminosilicates. *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.* 32 (1984) 151-156.
- | 23 | Dynys, F. W., Ljungberg, M. und Halloran, J. W.: Microstructural transformations in alumina gels. *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.* 32 (1984) 321-326.

- [24] Gurkovich, S. R. und Blum, J. B.: Preparation of monolithic lead-titanate by a sol-gel process. In: Hench, L. L., D. R. Donald (eds.): Ultrastructure processing of ceramics, glasses and composites. J. Wiley & Sons, New York (1984).
- [25] Livage, J.: Structure and properties of vanadium pentoxide gels. Mat.Res.Soc.Symp.Proc. 32 (1984) 125-134.