

Sol-Gen-Techniken für neue Materialien der Mikrotechnik

Dr. rer. nat. **H. Schmidt**, Würzburg

Zusammenfassung

Der Sol-Gel-Prozeß ist ein Weg zur Herstellung von Gläsern, keramischen Werkstoffen und anorganisch-organischen Kompositen über chemische Synthesen. Es können komplexe Zusammensetzungen präpariert werden, und es sind Zwischenstufen herstellbar, die zu feinen Pulvern, Schichten und Fasern weiterverarbeitet werden können. In Verbindung mit neuen Formgebungstechniken, wie z. B. Prägen oder photolithographischen Verfahren, stellt der Prozeß ein sehr interessantes Potential für die Mikrotechnik dar, das noch lange nicht ausgeschöpft ist.

1. Einführung

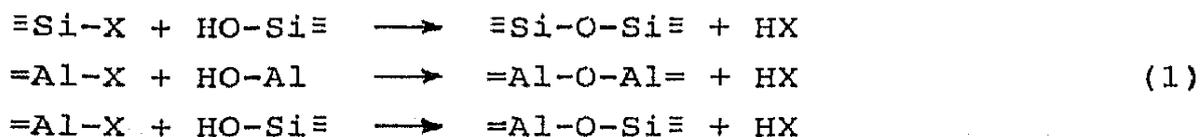
Der Sol-Gel-Prozeß ist eine Methode zur Synthese von nicht-metallischen anorganischen Werkstoffen. Im Unterschied zu Hochtemperaturprozessen, die für die Herstellung von Glas (Schmelze) oder Keramik (Entstehung der kristallinen Phasen) notwendig sind, werden chemische Reaktionen bei niedrigen Temperaturen zum Aufbau der gewünschten Bindungen genutzt. Allerdings entstehen dabei im Normalfall nicht schon die gewünschten Materialien, sondern mehr oder weniger

poröse Gele, die durch einen nachgeschalteten Prozeß in den beabsichtigten Werkstoff übergeführt werden müssen. In der Regel geschieht dies durch eine thermische Nachbehandlung, die bei Gläsern sehr deutlich unterhalb der Liquidustemperatur (T_l), etwa im Bereich der Transformationstemperatur (T_g), das heißt bis zu mehreren hundert Grad unterhalb T_l , liegt. Dies eröffnet neue Anwendungsbereiche für Glas als Werkstoff, z. B. im Verbund mit temperaturempfindlichen Substraten oder bei der Anwendung innerhalb temperaturempfindlicher Prozesse. Etwas komplizierter liegen die Verhältnisse bei keramischen Werkstoffen. Während bei Gläsern die Verdichtung vom Gel zum Glas durch viskoses Fließen als Verdichtungsmechanismus erfolgt, spielt bei der Keramik die Keimbildung für die Bildung der kristallinen Phasen und den Gefügebau eine entscheidende Rolle /1-2/. Hier bieten Sol-Gel-Techniken hervorragende Möglichkeiten, die bei weitem noch nicht ausgeschöpft sind. Darüber hinaus zeigen verschiedene Arbeiten /3-6/, daß über Sol-Gel-Techniken keramische Materialien bei z. T. deutlich niedrigeren Temperaturen herstellbar sind als mit herkömmlichen Technologien. Aus der Möglichkeit niedriger Prozeßtemperaturen zum Aufbau des anorganischen Gerüsts resultiert ein weiteres Potential: Das anorganische Netzwerk kann mit organischen Komponenten hybridisiert werden, und damit sind anorganisch-organische Komposite zugänglich, die in ihrer Bausteindimension bis auf die molekulare Ebene herabgehen (molecular composites). Über diesen Weg lassen sich bestimmte Eigenschaften von organischen Polymeren mit anorganischen Materialien kombinieren oder letztere organisch modifizieren /7-8/.

2. Prinzipien von Sol-Gel-Techniken

2.1. Reaktionsprinzipien

Der wesentliche Schritt im Ablauf von Sol-Gel-Reaktionen ist der Netzwerkaufbau über eine Kondensation (1):

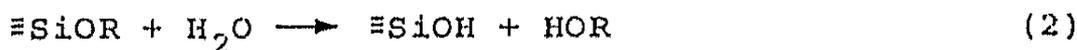


mit $X = \text{OR}, \text{NR}_2, \text{OCOR}, \text{Hal.}$

Ausgangsverbindungen mit X als Gruppen sind häufig monomer und löslich (z. B. Alkoxide, Halogenide) und können in flüssiger Phase umgesetzt werden. Dabei genügt bei gelösten Alkoxiden die Zugabe von Wasser (ggf. Reaktionskatalysatoren), bei wäßrigen Lösungen (z. B. Al-Salze) die Einstellung des geeigneten pH-Wertes zur Einleitung der Kondensationsreaktion. Die konsequente Nutzung chemischer Reaktionsprinzipien gestattet es nun, über die Wirkung bekannter Reaktionsparameter den Reaktionsablauf in weiten Grenzen zu steuern und damit an spezielle praktische Anforderungen anzupassen. Wichtige Einflußparameter sind: die Art der Ausgangsverbindungen /9-10/, Lösungsmittel, pH-Wert, Reihenfolge der Zugabe und Konzentration der Komponenten /11-12/. Während für SiO_2 in breitem Umfang versucht wurde, den Einfluß grundlegender Parameter auf Reaktionsablauf und Eigenschaften systematisch zu erfassen /13/, steht man bei anderen Systemen noch weitgehend am Anfang.

2.2. Materialgestaltung

Eine der wichtigsten anwendungsrelevanten "Eigenschaften" von Sol-Gel-Techniken ist die Eingriffsmöglichkeit in den Prozeßablauf und die Herstellung von "Zwischenstufen" auf dem Weg zum fertigen Material. Wie aus Gleichung (1) zu entnehmen ist, benötigt man für den Kondensationsschritt reaktive Ausgangsstufen. Greift man in die Reaktion zur Erzeugung dieser reaktiven Stufen, z. B. in die Hydrolyse eines Alkoxides, ein (2)



oder blockiert einen Teil der reaktiven Gruppen chemisch, so lassen sich verschiedene Kondensationsgrade mit gewünschten Molekulargewichten einstellen. Damit kann man lösliche Systeme herstellen, die z. B. sehr vorteilhaft für Beschichtungen /14/ oder zum Faserziehen /15/ eingesetzt werden können. Auf diese Weise sind keramische oder glasige Schichten über übliche Beschichtungstechnologien herstellbar (Tauchen, Sprühen etc.). Wichtig ist dabei die Erzielung geeigneter rheologischer Parameter. Dazu können verschiedene Wege eingeschlagen werden: Durch Beeinflussung des Kondensationsprozesses können z. B. kettenförmige SiO_2 -Polymere /15/ hergestellt werden, die sich besonders gut zum Faserziehen eignen. In diesem Fall muß man saure Reaktionsbedingungen wählen. Bild 1 zeigt eine SiO_2 -Faser, die über eine Sol-Gel-Technik hergestellt worden ist.

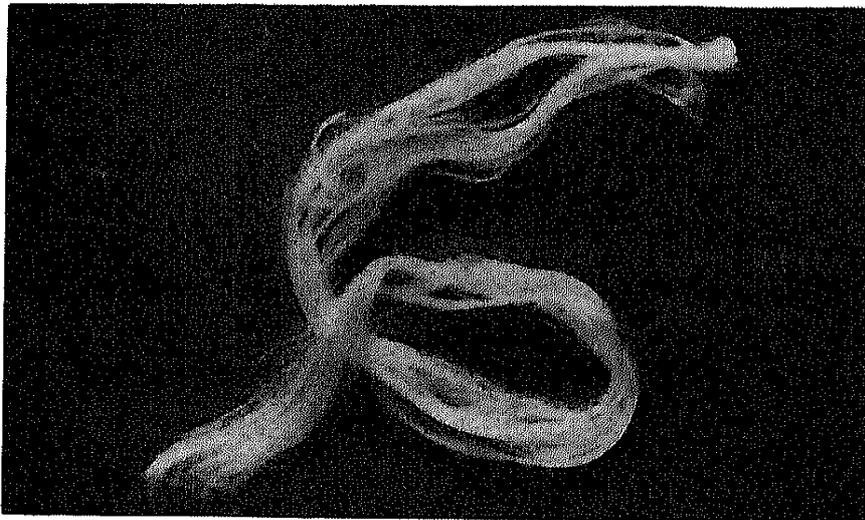


Bild 1. SiO_2 -Faser, hergestellt durch einen kontinuierlichen Faserziehprozeß aus einem Sol /16/.

Bei anderen Materialien ist die Steuerung der Kondensationsreaktion in bezug auf die Struktur der Oligomeren deutlich schwieriger. Hier ist es jedoch möglich, durch viskositätsbeeinflussende Zusatzstoffe zu den notwendigen rheologischen Parametern zu gelangen (z. B. mit löslichen organischen Polymeren).

Im Falle von SiO_2 erhält man bei der Kondensation von Kieselsäureestern im Basischen kugelförmige Aggregate, die auch monodispers hergestellt werden können und deren Größe variabel ist /17/. Ähnliche Ergebnisse wurden bei weiteren Systemen erzielt /18-20/. Damit steht eine effektive Möglichkeit zur Verfügung, Partikel gewünschter Größen, z. B. für keramische Pulver, herzustellen. Die Partikelgröße läßt sich in weiten Bereichen variieren, beginnend im Nanometerbereich bis hinauf zu $100 \mu\text{m}$ /21-22/. Solche Pulver können mit einer guten Sinteraktivität ausgestattet und bei deutlich erniedrigten Temperaturen gesintert werden. Sehr feine Pulver können als Schlicker, aufbereitet für Tape-casting-Prozesse, eingesetzt werden, z. B. für die Herstellung dünner Substratmaterialien /23/.

Die Kombination von organischen Materialien mit Sol-Gel-Kondensaten führt zu neuen Kompositen, die nach ihren strukturellen Prinzipien unterschieden werden können. Geht man von einer anorganischen Struktur, z. B. einem amorphen Glasnetzwerk aus (Bild 2), so können organische Komponenten

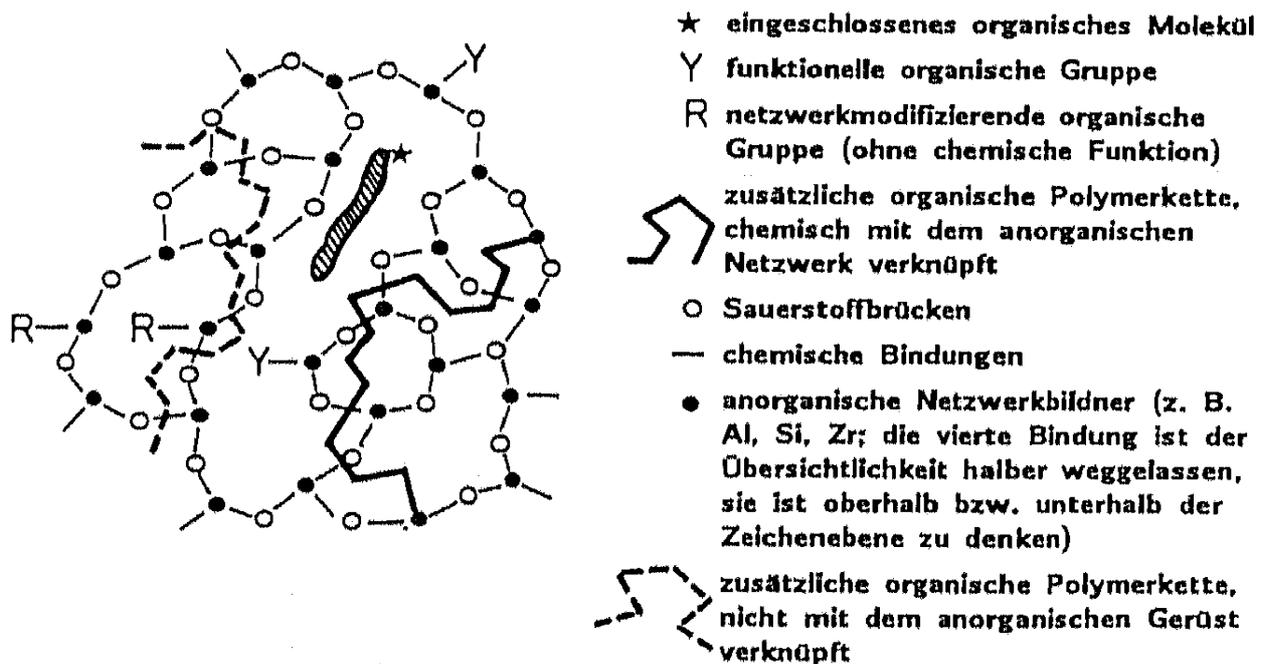
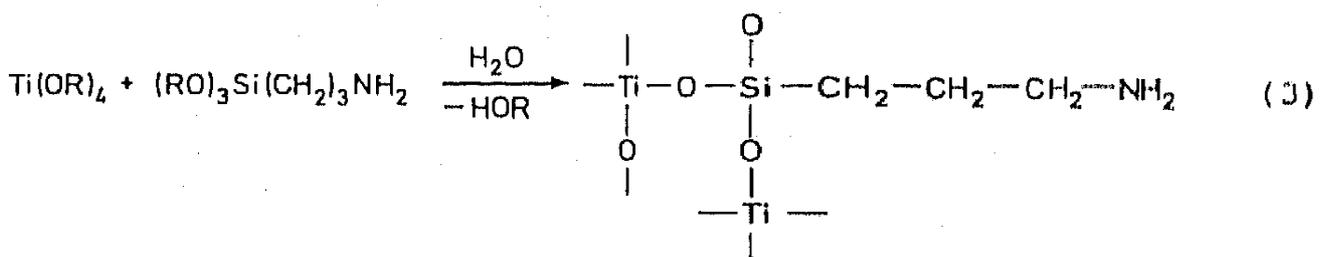


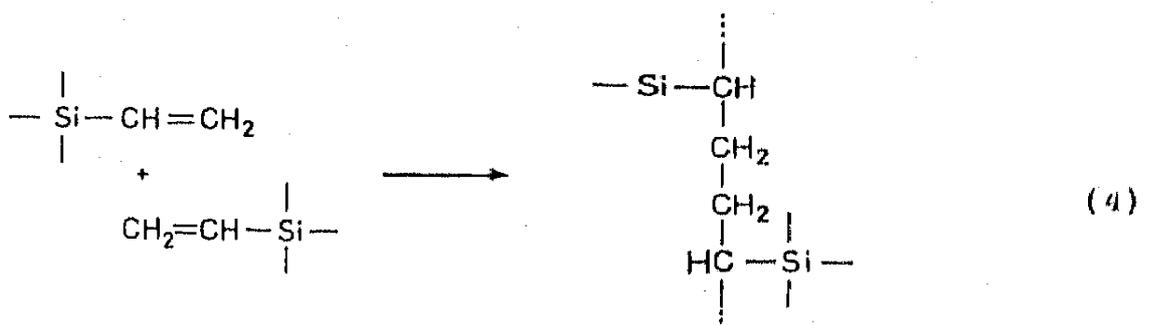
Bild 2. Strukturelle Möglichkeiten anorganisch-organischer Komposite.

in verschiedener Weise diese Struktur modifizieren oder ergänzen und viele neue Eigenschaften in anorganische Matrices integrieren, die u. U. für Mikrotechniken interessante Aspekte bieten, wie z. B. Photostrukturierbarkeit, dielektrische Eigenschaften, Ionenleitfähigkeit, Sensoreigenschaften, optische Eigenschaften (nichtlinear optisches Verhalten) u. a.

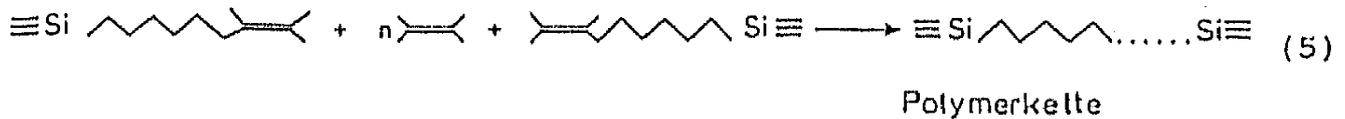
Die Herstellung solcher Komposite kann über verschiedene Wege erfolgen. Sie hängen im wesentlichen von der Reaktivität der Ausgangsverbindungen sowie von den geforderten Verarbeitungseigenschaften ab. Eine gut durchführbare Methode zur Einführung organischer Komponenten in ein anorganisches Gerüst stellen substituierte Kieselsäureester des Typs $(RO)_3SiR'$ ($R = \text{Alkyl}$, $R' = \text{beliebige funktionelle Gruppe}$) dar. Damit ist der Aufbau einer anorganischen Struktur, auch in Verbindung mit weiteren Netzwerkbildnern, möglich, da die $\equiv Si-C$ -Bindung unter den Reaktionsbedingungen stabil ist und am Kohlenstoffatom weitere Reaktionen durchgeführt werden können. Organofunktionelle Gruppen lassen sich ebenfalls über entsprechend substituierte Ausgangsverbindungen einbauen (3).



Reaktionsfähige organische Gruppen können weiter reagieren (4)



und organische Polymerketten bilden. Zusätzlich lassen sich noch organische Monomere verwenden (5)



Es stehen praktisch alle Prinzipien zur Synthese von organischen Polymeren in Verbindung mit Sol-Gel-Techniken zur Verfügung. Der Einbau von organischen Komponenten hat in der Regel eine "Aufweichung" der starren anorganischen Struktur zur Folge. Dies findet seinen Niederschlag in im Vergleich zum anorganischen Pendant stark erniedrigten T_g -Werten oder in einer reduzierten Härte. Ein wichtiger Vorteil ist daher aber, daß die Materialien in der Regel bei niedrigen Temperaturen verdichtet werden (z. B. zwischen 90 und 130 °C) und bei diesem Verdichtungsschritt Spannungen abbauen können. Dadurch sind wesentlich einfacher kompakte Körper herstellbar als mit rein anorganischen Produkten. Während es im anorganischen Sol-Gel-Prozeß immer noch sehr schwierig ist, Formkörper direkt aus dem Sol herzustellen und bei Beschichtungsprozessen Schichtdicken über 1 µm Dicke nur sehr schwer rißfrei zu erhalten sind, ist dies bei organisch modifizierten Materialien weitgehend problemfrei. Hier können Formkörper von einigen cm Durchmesser (z. B. als Stange) oder Schichtdicken bis zu 100 µm realisiert werden (Bild 3) /24/.

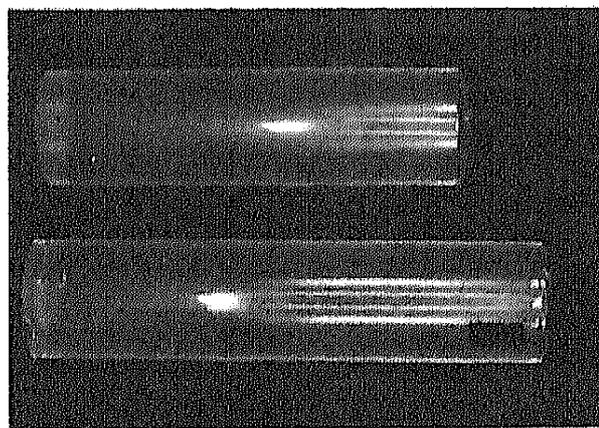


Bild 3. Fotografie einer ORMOCER-Stange (organically modified ceramic); Balkenbreite: 1 cm.

3. Anwendungspotential

Aus der Vielzahl der aufgezeigten Möglichkeiten gilt es nun solche Wege bzw. Werkstoffe zu entwickeln, die neue Problemlösungen ermöglichen. Anhand einiger Beispiele soll dies näher erläutert werden. Aus der Tatsache, daß beim Sol-Gel-Prozeß Zwischenstufen mit einstellbarer Viskosität hergestellt werden können, haben sich interessante Beschichtungstechniken entwickelt, die z. B. bei Flachglas seit langem Eingang in die industrielle Praxis gefunden haben. Im Bereich der Mikroelektronik sind die sogenannten Spin-on-Gläser (SOG) im Einsatz /25/. Sie beruhen auf Methyl-Polysiloxan-Polymeren mit eingestelltem Molekulargewicht und Viskosität und können je nach Temperaturbehandlung zu Schichten verdichtet werden, die entweder noch organische Gruppen enthalten oder die thermisch zu reinem SiO_2 umgesetzt worden sind. SOG können mit Dotierungskomponenten versetzt werden, die entweder (bei Anwendung auf Si) elektronische Funktionen haben oder z. B. als Ionenfänger wirken. Eine wichtige Anwendung ist die Planarisierung. Dabei wird über eine Struktur ein SOG aufgezogen und in einem nachfolgenden Ätzschrift solange Material abgetragen, bis entsprechende Kontaktierungen wieder möglich sind (Bild 4).

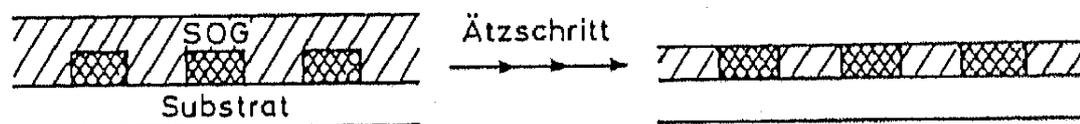


Bild 4. Planarisierung mit SOG.

Die Ätzraten von SOG sind in gewissen Grenzen variabel einstellbar und können an die Prozeßtechnik angepaßt werden. Das Potential in bezug auf Eigenschaften, Zusammensetzung und Technologie ist noch nicht erschöpft. Dies betrifft besonders Zusammensetzungen außerhalb von Si als Netzwerkbildner, die kaum untersucht sind.

Der Sol-Gel-Prozeß bietet auch bei der Herstellung von rein anorganischen Gläsern mit komplexer Zusammensetzung Vorteile für mikroelektronische Anwendungen. Besonders bei schwer schmelzbaren, alkalifreien Gläsern lassen sich unter Umgehung des Schmelzvorganges feinpulverige Fritten herstellen, die aufgrund ihres Gefügebau mit Primärkorngröße im Nanometerbereich bei deutlich niedrigeren Temperaturen dicht sintern als die erschmolzene Fritte /26/, Bild 5.

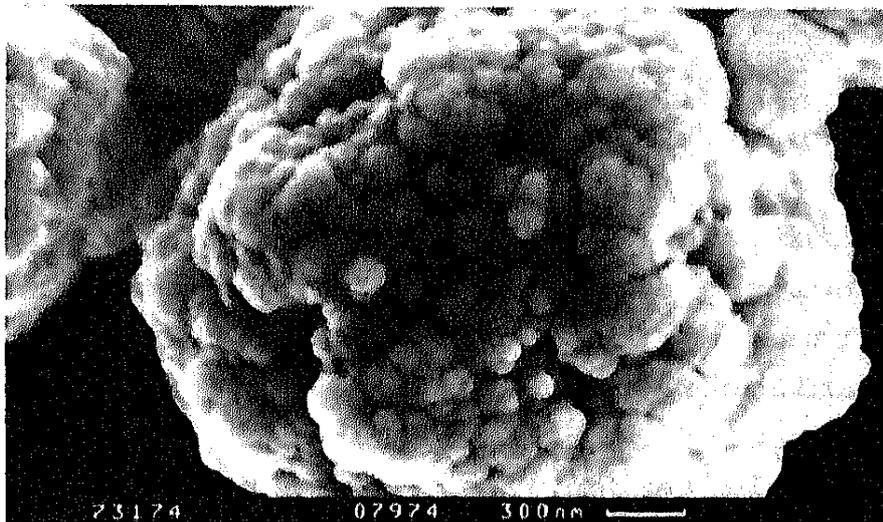


Bild 5. Kornaufbau eines $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Glases für Fritten für die Dickschichttechnik.

Solche Fritten lassen sich z. B. als Matrix für Dickschicht-Leiterbahnen verwenden, aber auch für Beschichtungsprozesse.

Sol-Gel-Schichten sind sehr homogen und, wie in Bild 6 gezeigt ist, bei optimierter Beschichtungstechnik mit extrem geringem "Pin-hole"-Anteil auftragbar.

Aber auch keramische Schichten lassen sich über Sol-Gel-Techniken herstellen. 1984 wurden von Mackenzie et al. /27/ Niobate, Titanate and Tantalate über Sol-Gel-Verfahren als dünne Filme präpariert und die elektrischen Eigenschaften

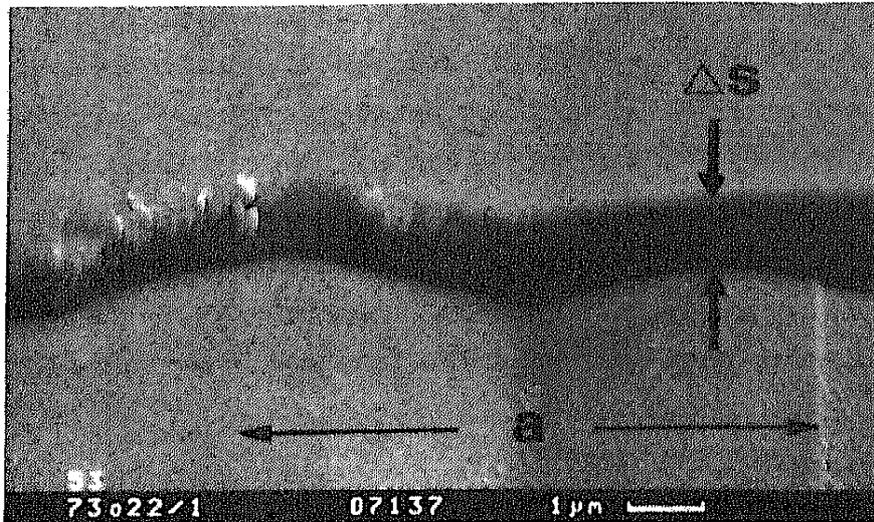


Bild 6. Sol-Gel-Natrium-Borosilikat-Schicht aus einem Tauchprozeß. ΔS : Schichtdicke; a : Breite einer beschichteten Kerbe.

schaften bestimmt. Der Vorteil von Sol-Gel-Techniken ist dabei die Einhaltung einer exakten Stöchiometrie auch bei komplexen Systemen und die Möglichkeit zur Erzeugung gewünschter keramischer Gefüge im Zusammenhang mit Filmen und Fasern. Hier wird z. Z. besonders die Herstellung von keramischen supraleitenden Fasern untersucht /28/.

Von besonderem Interesse ist der Sol-Gel-Prozeß in Zusammenhang mit speziellen Formgebungstechniken. Von Zelinski /29/ und Lukosch /30/ wurden mechanische Prägeprozesse gezeigt, bei denen das noch "weiche" Gel strukturiert und anschließend thermisch verfestigt wird (Bild 7).

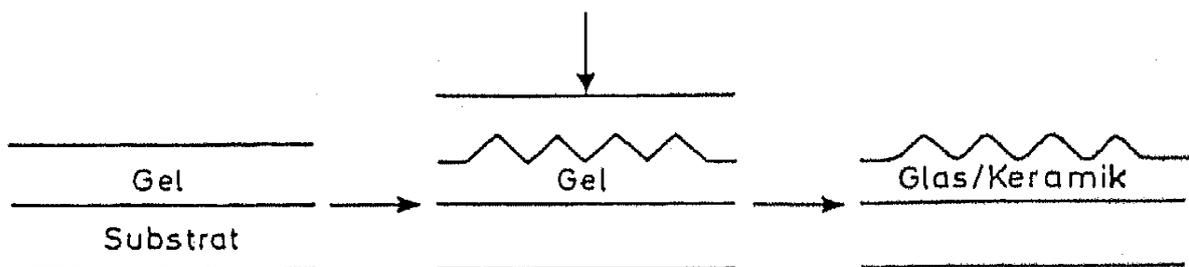
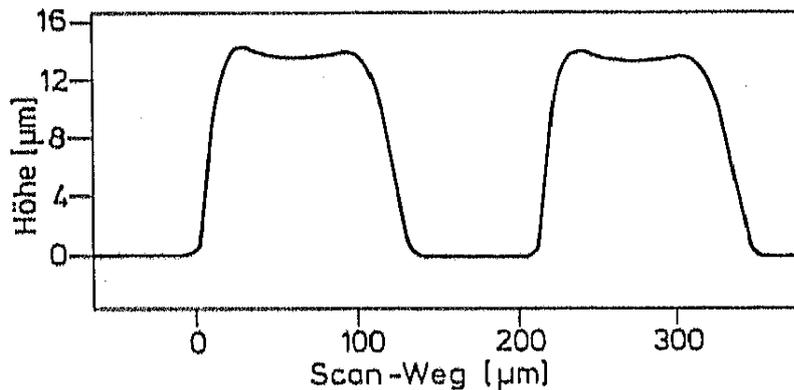


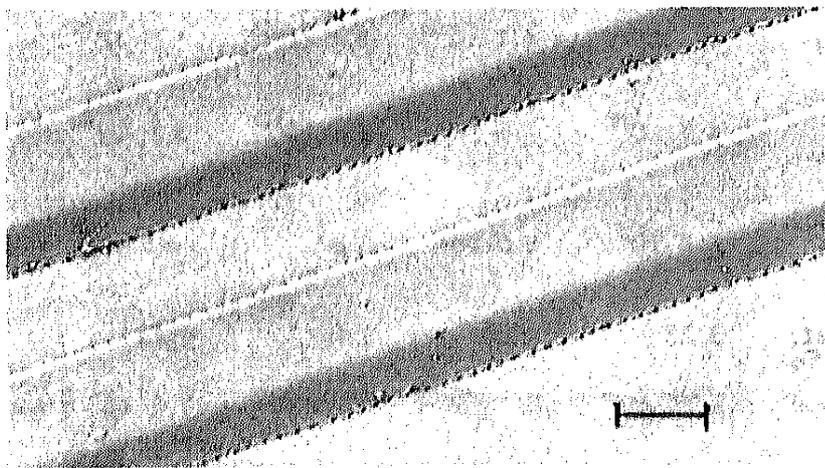
Bild 7. Prägetechnik für Sol-Gel-Schichten.

Damit lassen sich z. B. Licht in Wellenleiter einkoppeln oder optische Gitter herstellen. Inzwischen kann man Strukturierungen auch über photolithographische Prozesse durchführen, wie am Beispiel von LiNbO_3 gezeigt wurde /31/.

Eigene Arbeiten zeigen, daß verschiedene Möglichkeiten zur photolithographischen Strukturierung von Sol-Gel-Schichten möglich sind. Einmal können dazu reaktive organische Gruppen benutzt werden, die unter Lichteinwirkung reagieren und belichtete Teile werden unlöslich (Negativresistverhalten). Die Anwesenheit des anorganischen Netzwerkes erlaubt die Kontrolle der UV-initiierten Polymerisations-Kettenreaktion und gekoppelt damit die Erzielung guter Flankensteilheiten (Bilder 8a und 8b).



8a



8b

Bild 8a. Strukturierung eines ORMOCERs über einen Belichtungsschritt (Balkenlänge entspricht $200 \mu\text{m}$).

Bild 8b. Querschnitt über das Profil nach der Entwicklung (REM-Aufnahme eines ORMOCERs, belichtet durch LASER-Schreiben).

Eine andere Möglichkeit besteht in der Steuerung der Sol-Gel-Reaktion: Erzeugt man photochemisch Katalysatoren für den Kondensationsschritt, so läßt sich gezielt der anorganische Vernetzungsschritt erreichen. Bedingt durch die Vielfalt an Werkstoffvarianten sind auf diese Weise Gläser, keramische Materialien und ORMOCERe strukturierbar. Sie können eingesetzt werden als dielektrische Materialien (z. B. Aufbau- und Verbindungstechnik), als aktive Komponenten, Sensoren und als Passivierungsmaterialien.

Ein Beispiel für die Leistungsfähigkeit von Sol-Gel-Techniken ist die Entwicklung eines Schichtsystems für Metallkern-Leiterplatten /32/. Solche Leiterplattensysteme zeichnen sich durch eine gute Wärmedissipation aus. Vom Beschichtungssystem werden hohe Anforderungen in bezug auf die elektrischen Eigenschaften gestellt. Dazu wurde ein Polymer synthetisiert (siehe Gleichung (6), Seite 13), dessen Eigenschaften in Tabelle 1 angegeben sind /32/.

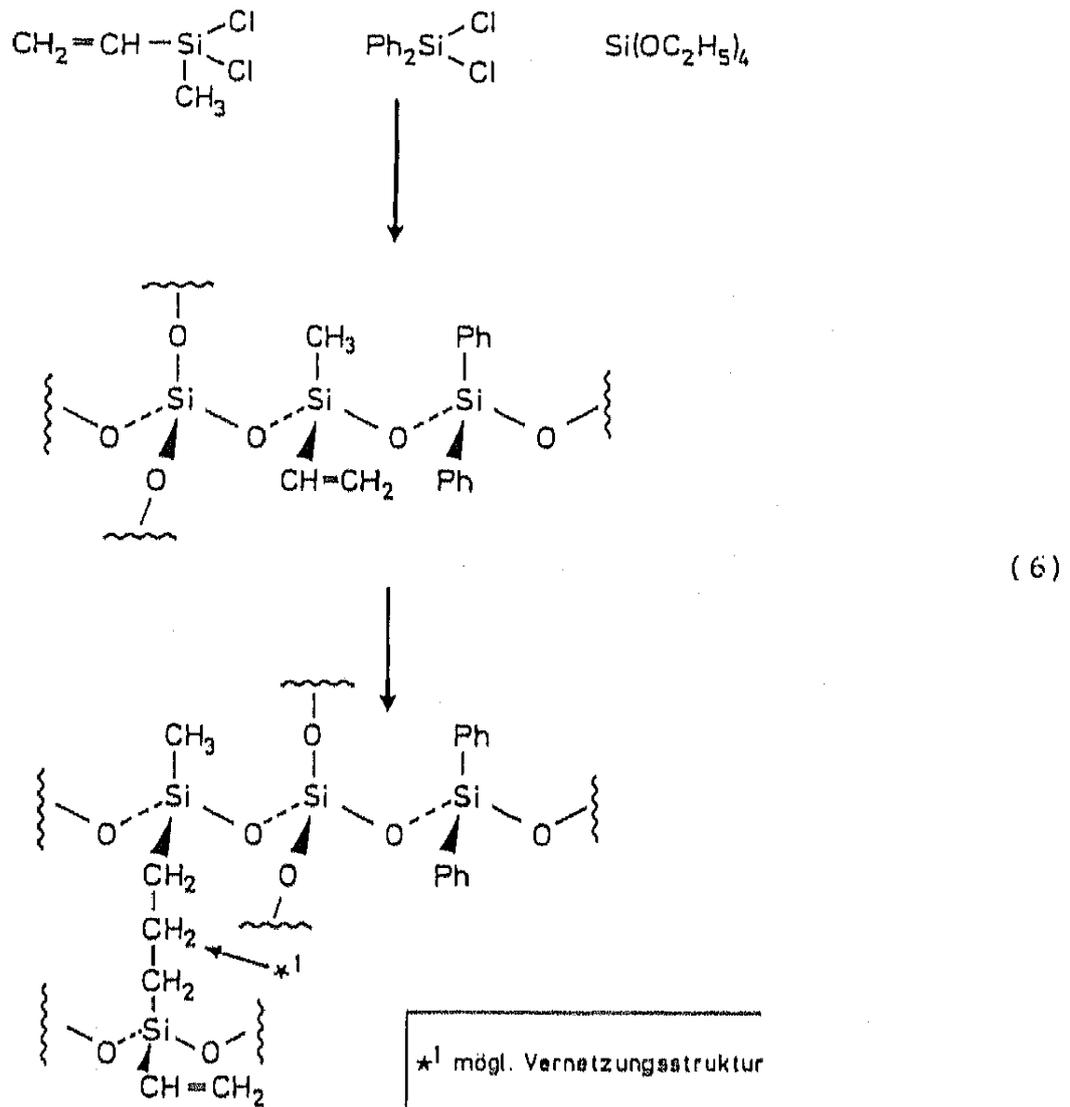
Tabelle 1. Elektrische Eigenschaften von ORMOCER-Schichten auf Al

	ORMOCER-Schichten			
	ohne Amino- gruppen	Klima I mit Amino- gruppen	Klima II ohne Amino- gruppen	mit Amino- gruppen
Oberflächen- widerstand R_0 (Ω)	$> 10^{14}$	$4,2 \cdot 10^{13}$	$4,4 \cdot 10^{12}$	$5,5 \cdot 10^{12}$
spez. Durchgangs- widerstand R_D ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$4,5 \cdot 10^{16}$	$7,6 \cdot 10^{15}$	$6,8 \cdot 10^{15}$	$3,1 \cdot 10^{15}$
Durchbruch- feldstärke E_D (V/cm)	$8,7 \cdot 10^5$	$8,5 \cdot 10^5$	n.b.	n.b.
Permittivitäts- Konstante ϵ_R	3,23	2,85	3,45	2,71
Verlustwinkel $\tan \delta$	$3,97 \cdot 10^{-3}$	$7,7 \cdot 10^{-3}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$

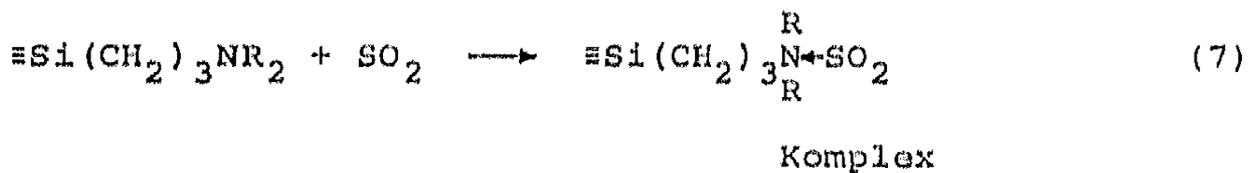
I Trockenklima: 30 % und 50 % rel. Feuchte und 24 °C (4 Tage)

II Feuchtklima: 92 % rel. Feuchte und 40 °C (4 Tage)

n.b.: nicht bestimmt



Die Funktionalisierung von ORMOCERen eröffnet weitere Möglichkeiten. In /33/ wird gezeigt, wie durch den Einbau von bestimmten Aminogruppen in anorganische Gerüste ein Material hergestellt werden könnte, das reversibel SO_2 aufnimmt (7)



Die elektrischen Eigenschaften der Materialien ändern sich durch diese Komplexbildung, und die Änderung kann mit einem

Interdigitalkondensator oder FET verfolgt werden. Auf beiden ist das ORMOCER als Schicht aufgetragen und das System wirkt als SO_2 -Sensor (Bild 9).

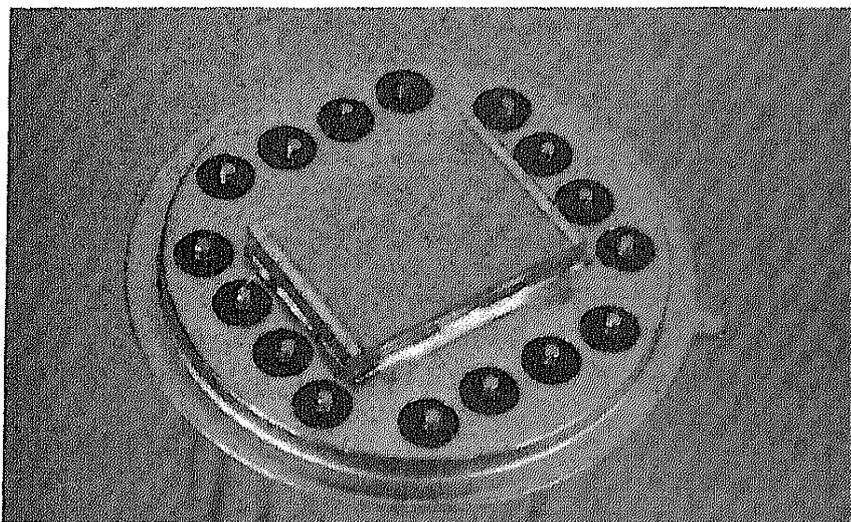


Bild 9. Interdigital-Struktur als Sensor für SO_2 .

Eine weitere gezielte Funktionalisierung kann zu Feststoff-Ionenleitern führen. Erste innerhalb des Sol-Gel-Prozesses dargestellte protonenleitende Elektrolyte /34/ enthalten als funktionelle Gruppen Amino-Substituenten. Ein entscheidender Vorteil dieser Materialien für die Feststoff-Ionenleitung ist entsprechend ihres glasartigen anorganischen Netzwerks ihr amorpher Charakter, welcher bis in hohe Temperaturbereiche erhalten bleibt. Durch organische funktionelle Gruppen (z. B. säure-, basen-, hydrophile oder komplexbildende Gruppen wie $-\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{NH}_2$, $-\text{NR}_2$ oder $-\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}-$) wird zum einen Löslichkeit und Transport des gewünschten Ions im Polymer und zum anderen eine gezielte Blockierung unerwünschter Gegenionen erreicht. Erste Ergebnisse zeigen, daß bei Protonenleitern mit $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}$ -Gruppen Leitfähigkeiten von $10^{-5} \text{ s}\cdot\text{cm}^{-1}$ bei Raumtemperatur bis $10^{-2} \text{ s}\cdot\text{cm}^{-1}$ bei 120°C erreichbar sind /35/. Cyclovoltametrische Messungen zeigen bisher eine Reversibilität im Bereich zwischen 0.0 und 1.2 V sowie eine reversible Reduktion der Protonen bei negativen Potentialen. Bild 10 zeigt temperaturabhängig die Leitfähigkeit

eines Systems mit $-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ Funktionalitäten, welche gezielt mittels $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ protoniert wurden. Für diesen Ionenleiter ist eine thermische Stabilität bis etwa 220°C gegeben, welche aus einer Oxidationsempfindlichkeit der Aminogruppen resultiert.

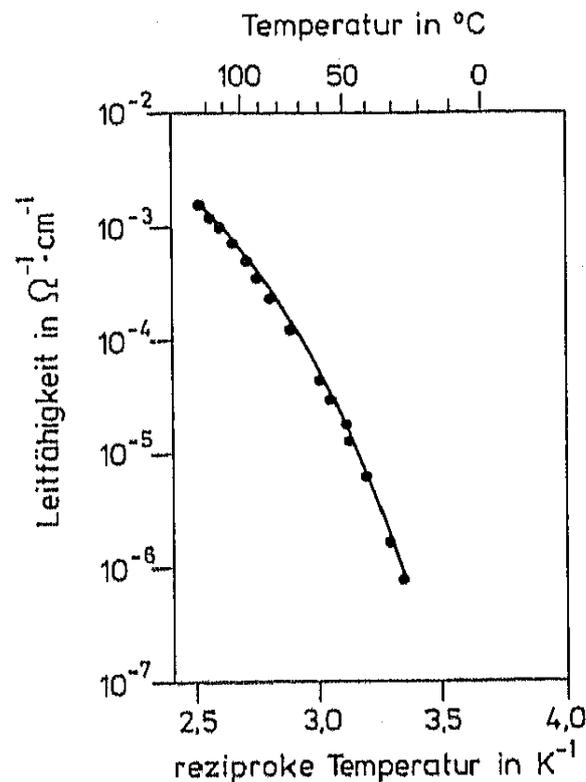


Bild 10. Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit des Feststoff-Ionenleiters $\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2/\text{H}^+\text{CF}_3\text{SO}_3$

Applikationen wie Mini- und Mikro-Batterien, ionenleitende Membrane für Brennstoffzellen und elektrochrome Fenster bieten sich an. Dies sind sicher nur einige Aspekte aus einer Vielzahl zukünftiger Anwendungen.

Bei den bisher beschriebenen ORMOCERen wurde als Bauprinzip entweder die Modifizierung des organischen Netzwerkes oder die zusätzliche Verknüpfung organischer Komponenten genutzt. Aber auch der "einfache" Einbau von nicht ans Netzwerk gebundenen Molekülen eröffnet interessante Aspekte. So wurden

von Reisfeld et al. Methoden beschrieben, Fluoreszenz-Farbstoffe in Sol-Gel-Matrices einzubauen und als neue Farbstofflaser weiter zu entwickeln /36/. Analoge Arbeiten werden zur Fixierung von NLO-Molekülen mit ORMOCERen durchgeführt /37-38/. Hier bietet die steife anorganische Matrix ebenfalls einen wichtigen Vorteil. Durch die stark eingeschränkte Netzwerksrelaxation werden einmal eingestellte Zustände stabilisiert und die Gefahr der strukturellen Veränderung, die in organischen Polymeren groß ist, wird erniedrigt.

4. Schlußfolgerung

Die hier beschriebenen Prinzipien und Beispiele zeigen das interessante Potential, das die Verbindung von Sol-Gel-Techniken mit Methoden der Mikrotechnik aufweist. Unbestreitbares Plus von Sol-Gel-Techniken ist die breite Gestaltungsmöglichkeit von Materialeigenschaften, besonders in komplexen Systemen und unter Einbeziehung komplizierter organischer Komponenten. Hierin sind sie anderen Techniken überlegen. Aufgabe ist es nun, dieses Potential in wesentlich größerem Umfang für Mikrotechniken zu nutzen. Hier steht man erst am Anfang.

5. Literatur

- /1/ Messing, G. L.: Seeding of Ceramic Reactions and Processes. In: Proceedings of the Second International Conference on Ceramic Powder Processing Science. Oktober 1988, Berchtesgaden (im Druck).
- /2/ Huling, J. C. und Messing, G. L.: Hybrid gels for homoepitactic nucleation of mullite. In: Proceedings of the Fifth International Workshop on Glasses and Ceramics from Gels. August 1989, Rio de Janeiro/Brasilien. J. Non-Cryst. Solids (im Druck).
- /3/ Bernier, J. C.: Sol-Gel processing for the synthesis of powders for dielectrics. Powder metall. int. Bd. 18 (1986) Nr. 3, S. 164/68.

- /4/ Tomandl, G., Stiegelschmitt, A. und Boehner, R.: Lowering the sintering temperature of PZT ceramic by sol-gel processing. *Sci. Ceram. Bd. 14* (1988) S. 305/8.
- /5/ Mosset, A., Gautier-Luneau, I., Galy, J., Strehlow, P. und Schmidt, H.: Sol-Gel processed BaTiO₃: structural evolution from the gel to the crystalline powder. *J. Non-Cryst. Solids Bd. 100* (1988) S. 339/44.
- /6/ Ostertag, R., Rinn, G., Tünker, G. und Schmidt, H.: Preparation and properties of sol-gel derived PZT powders. *British Ceramic Proceedings: Electroceramics* (1989) Nr. 41, S. 11/20.
- /7/ Schmidt, K.: Organically modified silicates as inorganic-organic polymers. *ACS Symposium Series Nr. 360* (1988) S. 333/44.
- /8/ Schmidt, H.: The use of chemistry for the synthesis of inorganic-organic hybrid materials. In: *Proceedings of Seventh Seminar on Frontier Technology "Nano-hybridization of Ceramics and Creation of New Functions"*, Hrsg.: The Association for the Progress of New Chemistry, Tokio (1989) S. 1/36.
- /9/ Mehrotra, R. C.: Synthesis and reactions of metal alkoxides. *J. Non-Cryst. Solids Bd. 100* (1988) S. 1/15
- /10/ Guglielmi, M. und Carturan, G.: Precursors for sol-gel preparation. *J. Non-Cryst. Solids Bd. 100* (1988) S. 16/30.
- /11/ Schmidt, H.: Chemistry of material preparation by the sol-gel process. *J. Non-Cryst. Solids Bd. 100* (1988) S. 51/64.
- /12/ Schmidt, H. und Seiferling, B.: Chemistry and applications of inorganic-organic polymers (organically modified silicates). *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Bd. 73* (1986) S. 739/50.
- /13/ Scherer, G. und Brinker, C. J.: *Science and Technology*. Bd. 6: *Glass*, Academic Press, New York, 1989.
- /14/ Dislich, H.: Neue Wege zu Mehrkomponentenoxidgläsern. *Angew. Chem. Bd. 83* (1971) S. 428/35.
- /15/ Sakka, S. und Kozuka, H.: Rheology of sols and fiber drawing. *J. Non-Cryst. Solids Bd. 100* (1988) S. 142/53.
- /16/ Sakka, S.: Fibers from the sol-gel process. In: *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Speciality Shapes*. Hrsg. Klein, L. C., Noyes Publications, Park Ridge/New Jersey 1988, S. 140/61.

- /17/ Stöber, W., Fink, A. und Bohn, E.: Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. J. Colloid and Interface Sci. Bd. 26 (1968) S. 62/69.
- /18/ Barringer, E. A. und Bowen, H. K.: Formation, packing, and sintering of monodisperse TiO_2 powders. J. Amer. Ceram. Soc. Bd. 65 (1982) Nr. 12, ²C-199-201.
- /19/ Matijevic, E.: Preparation and interactions of colloids of interest in ceramics. In: Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics. Hrsg. Mackenzie, J. D. und Ulrich, D. R., John Wiley & Sons, New York 1988, S. 429/42.
- /20/ Rinn, G. und Schmidt, H.: Preparation of monodispersed zirconia powders from solution. In: Ceramic Transactions, Bd. 1, Part A: Ceramic Powder Science. Hrsg.: The American Ceramic Society, Westerville 1988, S. 23/30.
- /21/ Naß, R. und Schmidt, H.: Synthesis of an alumina coating from chelating aluminalkoxides. In: Proceedings of the Fifth International Workshop on Glasses and Ceramics from Gels. August 1989, Rio de Janeiro/Brasilien. J. Non-Cryst. Solids (im Druck).
- /22/ Masuda, R., Takahashi, W. und Ishii, M.: Particle size distribution of spherical silica gel produced by sol-gel method. In: Proceedings of the Fifth International Workshop on Glasses and Ceramics from Gels. August 1989, Rio de Janeiro/Brasilien. J. Non-Cryst. Solids (im Druck).
- /23/ Ono, M.: Sol-gel processing of advanced ceramics for electronic applications. In: Proceedings of the Second International Conference on Ceramic Powder Processing Science. Oktober 1988, Berchtesgaden (im Druck).
- /24/ Philipp, G. und Schmidt, H.: New materials for contact lenses prepared from Si- and Ti alkoxides by the sol-gel process. J. Non-Cryst. Solids Bd. 63 (1984) S. 283/92.
- /25/ Bagley, B. G., Quinn, W. E. und Chang, C. C.: The preparation from organometallic precursors, of oxide thin films for electronic and photonic applications. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Bd. 73 (1986) S. 287/92.
- /26/ Strehlow, P., Schmidt, H. und Birkhahn, M.: Characterization of baria-alumina-silica glasses and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconducting films prepared by the sol-gel process. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Bd. 121 (1988) S. 791/96.

- /27/ Wu, E., Chen, K. C. und Mackenzie, J. D.: Ferroelectric ceramics - The sol-gel method versus conventional processing. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Bd. 32 (1984) S. 169/74.
- /28/ Sakka, S.: Sol-gel processing of insulating, electroconductive and superconducting oxide fibers. In: Proceedings of the Fifth International Workshop on Glasses and Ceramics from Gels. August 1989, Rio de Janeiro/Brasilien. J. Non-Cryst. Solids (im Druck).
- /29/ Dale, G. W., Fox, H. H., Zelinski, Brian J.J. und Weller-Brophy, L.: Sol-gel synthesis of thin films for use as planar waveguides. In: Proceedings of the Fourth International Conference on Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, Tucson 1989. J. Non-Cryst. Solids (im Druck).
- /30/ Lukosz, W.: Preparation of optical waveguides by sol-gel techniques. Vortrag anlässlich des 52. WE-Heraeus-Seminars "Sol-Gel Processing for Glasses, Ceramics and Inorganic-Organic Polymers", Bad Honnef, Mai 1989.
- /31/ Falco, C.: Optical properties of artificially structured Materials. In: Proceedings of the Fourth International Conference on Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, Tucson 1989. J. Non-Cryst. Solids (im Druck).
- /32/ Schmidt, H.: Ormocers and application. In: Proceedings of the Fifth International Workshop on Glasses and Ceramics from Gels. August 1989, Rio de Janeiro/Brasilien. J. Non-Cryst. Solids (im Druck).
- /33/ Mutter, F., Haas, K. H. und Schmidt, H.: ORMOSILES - A new class of materials for sensitive layers in the development of gas sensors. In: Proceedings of the 2nd International Meeting on Chemical Sensors. Hrsg.: Aucouturier, J.-L. et al., Bordeaux/Frankreich 1986, S. 443/46.
- /34/ Ravaine, D., Seminel, A., Charbouillot, Y. und Vincens, M.: A new family of organically modified silicates prepared from gels. J. Non-Cryst. Solids Bd. 82 (1986) S. 210/19.
- /35/ Rousseau, F., Popall, M., Schmidt, H., Poinsignon, C. und Armand, M.: ORMOLYTES (ORGanically MODified ceramic electroLYTES): Solid state protonic materials by the sol-gel process. In: Proceedings of the Second International Symposium on Polymer Electrolytes. Juni 1989, Siena/Italien, Elsevier Applied Science Publishers Ltd., UK (im Druck).

- /36/ Reisfeld, R.: Optical behaviour of molecules in glasses prepared by the sol-gel method. In: Proceedings of the Fifth International Workshop on Glasses and Ceramics from Gels. August 1989, Rio de Janeiro/Brasilien. J. Non-Cryst. Solids (im Druck).
- /37/ Knobbe, E. T., Dunn, B. und Zink, J. I.: The development of optical properties in organic-doped sol-gel materials. In: Proceedings of the Fourth International Conference on Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, Tucson 1989. J. Non-Cryst. Solids (im Druck).
- /38/ Prasad, Paras N.: Nonlinear optical processes in polymers and sol-gel composites. In: Proceedings of the Fourth International Conference on Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, Tucson 1989. J. Non-Cryst. Solids (im Druck).