

Michael Schubert

Die aerosolbasierte Kaltabscheidung von Aluminiumoxid:
Verfahren, Hintergründe,
Anwendungen

Die aerosolbasierte Kaltabscheidung von Aluminiumoxid: Verfahren, Hintergründe, Anwendungen

Der Fakultät für Ingenieurwissenschaften

der Universität Bayreuth

zur Erlangung der Würde eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Michael Schubert

aus

Bamberg

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Jürgen G. Heinrich

Tag der mündlichen Prüfung: 05.04.2019

Lehrstuhl für Funktionsmaterialien

Universität Bayreuth

2019

Bayreuther Beiträge zu Materialien und Prozessen

Band 11

Michael Schubert

**Die aerosolbasierte Kaltabscheidung von Aluminiumoxid:
Verfahren, Hintergründe, Anwendungen**

Shaker Verlag
Düren 2019

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Bayreuth, Univ., Diss., 2019

Copyright Shaker Verlag 2019

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-6725-5

ISSN 1866-5047

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren

Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Vorwort der Herausgeber

Mit dem Verfahren der aerosolbasierten Kaltabscheidung, das in der englischsprachigen Literatur auch als *Aerosol Deposition Method* (abgekürzt ADM) bekannt ist, können dichte keramische Schichten ohne Hochtemperaturprozesse direkt aus dem keramischen Pulver auf fast beliebige Substratmaterialien aufgebracht werden. Es handelt sich dabei um ein vollständig kaltes Verfahren, bei dem weder Trägergas noch Pulver oder Substrat beheizt werden müssen.

Bei der aerosolbasierten Kaltabscheidung wird aus einem Prozessgas und einem keramischen Ausgangspulver ein Pulver-Aerosol erzeugt, welches durch eine Druckdifferenz vom Aerosolherzeuger in eine Vakuumkammer befördert wird. Dort wird das Aerosol durch eine Düse auf nahezu Schallgeschwindigkeit beschleunigt und auf das zu beschichtende Substrat gelenkt. Damit können fest anhaftende, dichte Beschichtungen von etwa 1 µm bis 100 µm Dicke ohne jeglichen Sinterprozess erzeugt werden. Die Schichteigenschaften sind dabei ähnlich dem Ausgangsmaterial.

Diese Arbeit untersucht am Beispiel von Aluminiumoxidschichten, die auch eine hohe Anwendungsrelevanz haben, wie Pulver beschaffen sein müssen und welchen Prozessen sie unterworfen sein müssen, damit die Schichten erfolgreich abgeschieden werden können. Die Arbeit spannt einen weiten Parameterraum sowohl hinsichtlich der Pulverbeschaffenheit als auch hinsichtlich der verwendeten Substrate, Trägergase und anderer Prozessparameter auf und zeigt Wege auf, wie dichte Schichten prozesssicher mittels der aerosolbasierten Kaltabscheidung hergestellt werden können. Es wird demonstriert, wie hervorragend die erzeugten Schichten elektrisch isolieren, auch bis zu 900 °C. Schließlich kulminiert die Arbeit in der Anwendung der mittels der aerosolbasierten Kaltabscheidung hergestellten Aluminiumoxidschichten als Abdeckschichten für Platin-Temperatur Sensoren. Diese können höheren Temperaturbelastungen standhalten und sind temperaturwechselbeständiger als nach dem Stand der Technik hergestellte Sensoren.

Bayreuth im April 2019

Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos, Prof. Dr.-Ing. Gerhard Fischerauer

Zusammenfassung

Aluminiumoxid (Al_2O_3) ist einer der am weitesten verbreiteten Werkstoffe für die Herstellung hochisolierender Schichten, da dieses Material auch bei hohen Temperaturen einen hohen spezifischen elektrischen Widerstand aufweist. Typischerweise werden für die Herstellung von Al_2O_3 -Schichten Temperaturen weit über $1200\text{ }^\circ\text{C}$ benötigt, weshalb keine niedrigschmelzenden Substratwerkstoffe verwendet werden können. Zudem kommt es bei den standardmäßigen PVD-Prozessen (Physical Vapour Deposition) zur Bildung von Al_2O_3 in der γ -Phase anstatt der favorisierten, thermodynamisch stabilen α -Phase, die sich erst bei Temperaturen über $1000\text{ }^\circ\text{C}$ bildet. Ein relativ neues Beschichtungsverfahren, bei dem die genannten Probleme nicht auftreten, ist die aerosolbasierte Kaltabscheidung. Mit diesem Verfahren können dichte keramische Schichten direkt aus dem Pulver bei Raumtemperatur abgeschieden werden, ohne dass das Beschichtungsmaterial eine Phasenumwandlung erfährt. Der gesamte Prozess findet bei Raumtemperatur statt und es können somit auf fast beliebigen Substratmaterialien keramische Schichten hergestellt werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden mehrere Einflussparameter auf eine erfolgreiche Abscheidung der aerosolbasierten Kaltabscheidung untersucht. Im ersten Schritt wurden Kriterien für die Auswahl geeigneter Pulver gesucht. Dazu wurden an 15 Pulvern der mittlere Partikeldurchmesser d_{50} , die spezifische Oberfläche S_{BET} und der Carr-Index gemessen und die Pulver nach einer Mahlung auf zwei unterschiedliche Substratmaterialien abgeschieden. Es wurden die Abscheiderate, die Anhaftung an das Substrat und die Langzeitstabilität der Schichten untersucht. Es zeigte sich bei der Beschichtung von harten Al_2O_3 -Substraten, dass die Ausbildung einer ausreichenden Haftung an das Substrat der kritische Punkt der Abscheidung ist, da es bei den Schichten zu einer vermehrten Delamination nach der Abscheidung kam. Pulver mit einem kleinem mittleren Partikeldurchmesser d_{50} und gleichzeitig hoher spezifischer Oberfläche S_{BET} stellten sich als geeignet dafür heraus. Die Schichten, die eine gute Anhaftung zeigten, besaßen auch eine gute Langzeitstabilität. Auf den weicheren Glassubstraten wiederum ist die Ausbildung einer guten Anhaftung weniger kritisch, da durch die Duktilität des Substrates eine Verformung der Oberfläche stattfinden kann, wodurch es zu einer mechanischen Verklammerung der Schicht mit dem Substrat kommt. Als kritische Punkte sind hier das anschließende Schichtwachstum und die Langzeitstabilität der Schichten zu sehen.

Da das Substrat maßgeblichen Einfluss auf den Abscheideerfolg bei der aerosolbasierten Kaltabscheidung nimmt, wurden Untersuchungen zum Einfluss der Substrathärte und der Oberflächenrauheit durchgeführt. Es wurden dazu vier Substratmaterialien (LTCC, Saphir, 96 %iges und 99,6 %iges Al_2O_3) unterschiedlicher Härte mit variierender Oberflächenrauheit präpariert und beschichtet. Bei Auswertung der Abscheiderate zeigte sich bei allen Materialien ein Maximum in der Abscheiderate in Abhängigkeit der Substrathärte im Bereich des Mittenrauwertes R_a kleiner $0,2 \mu\text{m}$.

Der Einfluss des Trägergases auf den Prozess der aerosolbasierten Kaltabscheidung stellte eine weitere große Versuchsreihe dieser Arbeit da. Dazu wurden acht unterschiedliche Trägergase (N_2 , O_2 , He, Ne, Kr, Ar, SF_6 und CO_2) zur Abscheidung von Al_2O_3 -Schichten verwendet. Es zeigte sich dabei, dass mit steigender Schallgeschwindigkeit die Abscheiderate ansteigt. Es kommt bei Gasen mit hoher Schallgeschwindigkeit zu einer höheren Geschwindigkeit der Partikel, wodurch diese auch eine höhere kinetische Energie besitzen und somit mehr Energie für den Schichtbildungsmechanismus zur Verfügung steht. Weiterhin wurde der Einfluss des Trägergases auf die mechanischen Schichtspannungen untersucht. Bei Verwendung von He und N_2 entstanden dabei die größten, bei Ne und O_2 die geringsten Schichtspannungen. Durch eine Mischung von Sauerstoff und Helium kann die hohe Abscheiderate von Helium erreicht werden, wobei sich aber Schichtspannungen auf dem Niveau von reinem Sauerstoff einstellen. Ein Tempern der Schichten zeigt außerdem, dass es bereits bei einer moderaten Temperaturbehandlung von nur $300 \text{ }^\circ\text{C}$ zu einem vollständigen Abbau der mechanischen Spannungen kommt.

Ein weiteres großes Kapitel umfasst die Messung der Isolationseigenschaften von Al_2O_3 -Schichten aus der aerosolbasierten Kaltabscheidung. Dazu wurden Proben gemäß DIN EN 62631-3-1 im Schutzringaufbau hergestellt und vermessen. Dadurch kann der Einfluss von Oberflächenströmen ausgeschlossen werden. Der spezifische Widerstand der Al_2O_3 -Schichten wurde bis $900 \text{ }^\circ\text{C}$ gemessen. Die Proben zeigen bereits beim ersten Aufheizen einen sehr hohen spezifischen Widerstand von $2,2 \cdot 10^{11} \Omega\text{cm}$ bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$, der durch Tempern bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ sogar noch auf $1,8 \cdot 10^{12} \Omega\text{cm}$ erhöht werden konnte. Bei beiden Messzyklen ist im Arrhenius-artigen Diagramm des spezifischen Widerstandes ein Wechsel der Aktivierungsenergie von $0,9 \text{ eV}$ im Bereich niedriger Temperaturen zu $1,8 \text{ eV}$ bzw. $1,7 \text{ eV}$ im Bereich hoher Temperaturen vorhanden. Die Temperatur, bei der dieser Wechsel auftritt, kann durch Tempern der Probe von $750 \text{ }^\circ\text{C}$ hinunter zu $550 \text{ }^\circ\text{C}$ verschoben werden. Das lässt darauf schließen, dass der spezifische Widerstand, bzw. die elektrische Leitfähigkeit bei niedrigen Temperaturen auf einer elektrischen Leitung an den Korngrenzen basiert, während bei hohen Temperaturen das gesamte Korn an der Leitfähigkeit teilnimmt. Durch ein Kornwachstum bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ sinkt der Anteil der Korngrenzen in der Schicht, wodurch der spezifische Widerstand weiter zunimmt. Da weniger Korngrenzen zur

Verfügung stehen, sinkt auch die Temperatur des Wechsels im Mechanismus zu geringeren Temperaturen. Im Vergleich mit Werten aus der Literatur ist der spezifische Widerstand der kaltabgeschiedenen Al_2O_3 -Schichten sehr hoch und kann nur von einem hochreinen Al_2O_3 -Substrat überboten werden.

Des Weiteren wurden elektrische Impedanzspektroskopie-Messungen an den Al_2O_3 -Schichten vorgenommen. Hier zeigt sich, dass die Proben direkt nach der Abscheidung ein stark ungeordnetes Verhalten aufweisen, was durch eine nachfolgende Temperaturbehandlung deutlich verbessert werden kann. Die dielektrischen Verluste im Material nehmen dadurch ab. Die Ursache hierfür liegt möglicherweise im Schichtbildungsmechanismus, da durch das Aufbrechen in nanokristalline Bruchstücke eine große Anzahl ungeordneter Defekte entstehen, die durch die Temperaturbehandlung abgebaut werden können.

Im letzten Abschnitt dieser Arbeit wurde der mögliche Einsatz kaltabgeschiedener Al_2O_3 -Schichten als Passivierungsschichten zur Abdeckung von Platinstrukturen untersucht. Es wurde in einem standardmäßigen Aufbau eines Pt-Dünnschicht-Temperaturensors eine Diffusionssperrschicht aus einem PVD-Prozess durch eine Al_2O_3 -Schicht der aerosolbasierten Kaltabscheidung substituiert. Dadurch wird es möglich, eine Al_2O_3 -Schicht aufzubringen, die im Gegensatz zum PVD-Prozess ohne nachfolgendes Tempern bereits in der α -Phase vorliegt und somit keine Phasenumwandlung stattfindet. Es wurden Sensormuster mit einer solchen Diffusionssperrschicht aus Al_2O_3 hergestellt. Die hergestellten Schichten zeigten keine Delaminationen auf den Strukturen oder Risse innerhalb der Schicht. REM-Bilder zeigen außerdem, dass die Schicht dicht ist und eine sehr gute Anhaftung an das Substrat und die Pt-Struktur aufweist. An den Mustersensoren wurden zwei Testreihen durchgeführt. Zum einen eine 500-stündige bestromte Auslagerung der Sensoren bei $950\text{ }^\circ\text{C}$ und zum anderen ein Temperaturwechseltest, bei dem die Sensoren 12.000-mal schlagartig von $950\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt wurden. Im Anschluss an die beiden Versuche wurde die Widerstandskennlinie aufgenommen und mit der Kennlinie vor den Versuchen verglichen. Dabei zeigte sich bei beiden Versuchen, dass die Sensoren mit Schichten der aerosolbasierten Kaltabscheidung sowohl in der Widerstandsänderung als auch beim Widerstandsdrift besser oder zumindest gleichgut im Vergleich zu PVD-Schichten abgeschnitten haben. Vor allem beim Temperaturwechseltest konnte die Stabilität der Sensoren durch die Schicht der aerosolbasierten Kaltabscheidung deutlich verbessert werden.

Summary

Alumina (Al_2O_3) is one of the most widely used materials for the production of highly insulating coatings, as this material has a high specific electrical resistance even at high temperatures. Typically, Al_2O_3 coatings require temperatures well above $1200\text{ }^\circ\text{C}$, which is why low-melting substrate materials cannot be used. In addition, the standard PVD (Physical Vapour Deposition) processes result in the formation of Al_2O_3 in the γ -phase instead of the favored thermodynamically stable α -phase, which first forms at temperatures above $1000\text{ }^\circ\text{C}$. A relatively new coating process in which these problems do not occur is the Aerosol Deposition Method (ADM). With this process, dense ceramic layers can be deposited directly from the raw powder at room temperature without the coating material undergoing a phase transformation. The entire deposition process takes place at room temperature and ceramic coatings can thus be produced on almost any substrate material.

In the present work, several influencing parameters on a successful deposition of the Aerosol Deposition were investigated. In the first step, criteria for the selection of suitable powders were searched. The mean particle diameter d_{50} , the specific surface area S_{BET} , and the Carr-index were measured on 15 powders and after grinding, the powders were deposited on two different substrate materials. The deposition rate, the adhesion to the substrate, and the long-term stability of the layers were investigated. The coating of hard Al_2O_3 substrates showed that the formation of sufficient adhesion to the substrate is the critical point of deposition, as the layers were subject to increased delamination after deposition. Powders with a small mean particle diameter d_{50} and a simultaneously high specific surface area S_{BET} proved to be suitable for this purpose. The layers, which showed good adhesion, also had good long-term stability. On the softer glass substrates, the formation of good adhesion is less critical, since the ductility of the substrate can cause deformation of the surface, resulting in mechanical adhesion of the layer to the substrate. The critical points here are the subsequent layer growth and the long-term stability of the layers.

As the substrate has a significant influence on the deposition success in Aerosol Deposition, investigations were carried out into the influence of substrate hardness and

surface roughness. Four substrate materials (LTCC, sapphire, 96 % and 99.6 % Al_2O_3) of different hardness with varying surface roughness were prepared and coated. When evaluating the deposition rate, a maximum in the deposition rate was found for all materials in the range of the average roughness value R_a less than $0.2 \mu\text{m}$, depending on the substrate hardness.

The influence of the carrier gas on the Aerosol Deposition process was another major experimental series of this work. Eight different carrier gases (N_2 , O_2 , He, Ne, Kr, Ar, SF_6 , and CO_2) were used to deposit Al_2O_3 -layers. It turned out that the deposition rate increases with increasing sound velocity. In the case of gases with high sound velocity, the particles reach a higher velocity, which means that they also have a higher kinetic energy and thus more energy available for the film-formation mechanism. Furthermore, the influence of the carrier gas on the mechanical film stress was investigated. When He and N_2 were used, the highest stress was generated, the lowest stress was generated with Ne and O_2 . A mixture of oxygen and helium can achieve the high deposition rate of helium, but the film stress is at the level of pure oxygen. In addition, a moderate heat treatment of only $300 \text{ }^\circ\text{C}$ is sufficient to completely diminish the measurable stresses.

Another large section covers the measurement of the insulation properties of Al_2O_3 -layers from Aerosol Deposition. For this purpose, samples were produced and measured in a three-electrode setup with guard ring in accordance with DIN EN 62631-3-1. This allows the influence of surface currents to be excluded. The resistivity of the Al_2O_3 -layers was measured up to $900 \text{ }^\circ\text{C}$. The samples already show a very high specific resistance of $2,2 \cdot 10^{11} \Omega\text{cm}$ at $400 \text{ }^\circ\text{C}$, which can be even increased by tempering at $900 \text{ }^\circ\text{C}$ up to $1,8 \cdot 10^{12} \Omega\text{cm}$. Visible in the Arrhenius-like plot of the specific resistance of both measuring cycles, a change of the activation energy from $0,9 \text{ eV}$ in the range of low temperatures to $1,8 \text{ eV}$ and/or $1,7 \text{ eV}$ in the range of high temperatures. The temperature at which this change occurs shifts from $750 \text{ }^\circ\text{C}$ down to $550 \text{ }^\circ\text{C}$ by annealing the sample. This suggests that the resistivity or electrical conductivity at low temperatures is based on an electrical conduction at the grain boundaries, while at high temperatures the entire grain participates in the conductivity. Grain growth at $900 \text{ }^\circ\text{C}$ reduces the proportion of grain boundaries in the layer, further increasing the resistivity. As fewer grain boundaries are available, the temperature of the change also decreases to lower temperatures. Compared to values from literature, the resistivity of the aerosol deposited Al_2O_3 -films is very high and can only be surpassed by a high purity Al_2O_3 -substrate.

Electrical impedance measurements were also carried out on the Al_2O_3 -films. Here, it can be seen that the samples show a strongly disordered behavior after the deposition, which can be significantly improved by a subsequent heat treatment. The dielectric loss in

the material thus decreases. The reason for this may be the layer formation mechanism, since the break-up into nanocrystalline fragments results in a large number of disordered defects that can be eliminated by heat treatment.

In the last section of this thesis, the possible use of aerosol deposited Al_2O_3 -layers as passivation layers to cover platinum temperature sensor structures was investigated. A diffusion barrier layer from a PVD process was substituted with an Al_2O_3 -layer from the Aerosol Deposition Method in a standard platinum thin film temperature sensor. This makes it possible to apply an Al_2O_3 -layer which, in contrast to the PVD process, is already present in the α -phase without subsequent annealing and therefore no phase transformation takes place. Sensor patterns with a diffusion barrier layer made of Al_2O_3 were produced. The layers showed no delamination on the structures or cracks within the layer. SEM images also show that the layer is dense and has very good adhesion to the substrate and the Pt structure. Two series of tests were carried out on the sensors. The sensors were exposed to a measurement current for 500 hours at 950 °C. In addition, a temperature cycling test in which the sensors were abruptly cooled down from 950 °C for 12,000 times. Following the two tests, the resistance characteristic curve was recorded and compared with the characteristic curve before the tests. Both tests showed that the sensors with layers from the Aerosol Deposition Method performed better or at least equal to PVD layers both in terms of resistance change and resistance drift. Especially in the temperature cycling test, the stability of the sensors could be significantly improved when covering the sensor by a layer made with the Aerosol Deposition Method.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	i
Summary	v
Inhaltsverzeichnis	ix
1 Einleitung	1
2 Zielsetzung der Arbeit	7
3 Grundlagen der aerosolbasierten Kaltabscheidung	9
3.1 Prozessablauf und Aufbau einer Beschichtungsanlage	9
3.2 Abscheidemechanismus	12
3.3 Schichtstruktur und –morphologie	15
3.4 Modellierung des Aufprallvorganges	18
3.5 Materialien für die aerosolbasierte Kaltabscheidung und deren funktionellen Eigenschaften und Anwendungen	21
3.6 Co-Deposition unterschiedlicher Materialien	23
3.7 Aerosolbasierte Kaltabscheidung am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien	25
4 Untersuchungen zum Schichtbildungsmechanismus und Einfluss der Prozessparameter	29
4.1 Pulverauswahl, -vorbereitung und Einfluss der Pulvereigenschaften auf die Abscheiderate und Schichtstabilität	29
4.1.1 Pulverauswahl und –vorbereitung	31
4.1.2 Pulvercharakterisierung	32
4.1.3 Schichtabscheidung und Langzeitstabilität	37
4.1.4 Korrelation der Pulvereigenschaften mit dem Abscheideverhalten auf Al ₂ O ₃ -Substraten	39
4.1.5 Korrelation der Pulvereigenschaften mit dem Abscheideverhalten auf Glas-Substraten und die Schichtstabilität	41
4.2 Einfluss der Substrathärte und Oberflächenbeschaffenheit auf die Abscheidung	44
4.2.1 Vermessung der Substrathärte und Einstellung der Oberflächenrauheit	44
4.2.2 Abhängigkeit der Abscheiderate von der Substrathärte und der Oberflächenrauheit	46

4.2.3 Bewertung der Schichtanhaftung auf unterschiedlichen Substrathärten	47
4.3 Modularer Schichtaufbau mit zwei unterschiedlichen Pulvern	49
4.4 Variation der Pulvervorbereitung zur Vermeidung von Verunreinigungen	54
4.4.1 Identifikation der Pulververunreinigungen	54
4.4.2 Umstellung der Pulverpräparation zur Vermeidung von Verunreinigungen	57
4.5 Trägergasvariation und Einfluss auf die Schichteigenschaften	62
4.5.1 Einfluss auf die Abscheiderate	64
4.5.2 Mechanische Schichtspannungen	68
4.5.3 Mechanische Schichtspannungen bei der Mischung zweier Trägergase	71
4.5.4 Entwicklung der mechanischen Schichtspannungen bei einer Temperaturbehandlung bis 800 °C	73
4.5.5 Transmission	76
4.6 Berechnung der benötigten Pulvermenge zur Herstellung einer Beschichtung	81
5 Untersuchung der Isolationseigenschaften von Aluminiumoxid-Schichten	85
5.1 Grundlagen der dielektrischen Eigenschaften von Feststoffen	86
5.2 Grundlagen des spezifischen Widerstandes von Isolatoren	87
5.3 Prinzip der Schutzringanordnung: Widerstandsmessung von Isolatoren	89
5.4 Messung des spezifischen Widerstandes kaltabgeschiedener Al ₂ O ₃ -Schichten	91
5.4.1 Probenherstellung und Kontaktierung	92
5.4.2 Messaufbau	97
5.4.3 Polarisationsverhalten im Zeitbereich	99
5.4.4 Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes	100
5.4.5 Untersuchung zum Einfluss von Oberflächenströmen	102
5.4.6 Vergleich der Ergebnisse mit Literaturwerten	104
5.4.7 Einfluss von Verunreinigungen auf den spezifischen Widerstand	107
5.5 Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf den spezifischen Widerstand	110
5.5.1 Messprogramm der Sauerstoffpartialdruck-Messungen	110
5.5.2 Temperaturabhängige Messung des Einflusses des Sauerstoffpartialdruckes auf die elektrische Leitfähigkeit	111
5.5.3 Defektchemische Betrachtung der gewonnenen Ergebnisse	114
5.6 Impedanzspektroskopie an kaltabgeschiedenen Al ₂ O ₃ -Schichten	117
5.6.1 Grundlagen der Impedanzspektroskopie an dielektrischen Materialien	117
5.6.2 Auswirkung einer Temperaturbehandlung auf den Verlustfaktor	119
5.6.3 Vergleich des spezifischen Wechselstromwiderstandes mit dem spezifischen Gleichstromwiderstand	122

6 Kaltabgeschiedene Passivierungsschichten zur Abdeckung von Platinstrukturen	125
6.1 Herstellungsprozess von Pt-Dünnschicht Temperatursensoren	126
6.2 Aufbau von Sensormustern mit Diffusionssperrschichten aus der aerosolbasierten Kaltabscheidung	127
6.3 Vergleich der Sensorkennlinien	131
7 Zusammenfassung, Fazit und Ausblick	137
A Anhang	143
Abkürzungen und Symbole	147
Urheberrechtshinweise	153
Literaturverzeichnis	155
Verzeichnis eigener Publikationen	
Danksagung	

1 Einleitung

Der Markt für keramische Beschichtungsprozesse belief sich in den Jahren 2014 und 2015 auf 9,9 bzw. 9,8 Milliarden US-Dollar. Vor allem die Elektronikindustrie (Marktanteil von 17,6 %) aber auch chemische/mechanische Industrien (17,6 %) und der Energiesektor (16,3 %) haben daran den größten Anteil. Der Markt wird immer noch von klassischen chemischen und physikalischen Prozessen angeführt, wobei innovative Verfahren für die additive Herstellung stark an Bedeutung gewinnen. Für diese Verfahren war ein Wachstum von 33,6 % für 2016 berechnet worden [1].

Gestiegene Anforderungen an technische Produkte bei gleichzeitigem Kostendruck führen dazu, dass moderne Oberflächentechniken zur Herstellung von Beschichtungen immer wieder in den Fokus der Forschung und Entwicklung rücken. Vor allem keramische Beschichtungen sind aufgrund ihrer vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten für die Industrie weiter von großer Bedeutung. Typische Anwendungsbereiche keramischer Beschichtungen sind z.B. tribologische Schichten zur Verschleiß- (Al_2O_3 , SiC, WC) und Reibungsminderung (MoS_2 , BN, BaF_2), Korrosionsschutzschichten (Cr_2O_3 , Al_2O_3 , Si_3N_4 , MgO) oder auch Schichten zur elektrischen Isolation von Bauteilen (Al_2O_3 , SiO_2). Darüber hinaus können auch Schichten mit weiteren funktionellen Eigenschaften, wie etwa einer hohen Wärmeleitung (AlN), piezoelektrischen Eigenschaften (PZT, BT-BNT), optischen Eigenschaften (CeO_2 , CdS, SnO_2) oder unterschiedlichen Sensoreigenschaften (ZnO , ZrO_2) hergestellt werden [2].

Diese große Variationsbreite der funktionellen Eigenschaften von Keramiken beruht auf der Vielzahl der unterschiedlichen beteiligten Elementen, dem stöchiometrischen Verhältnis der Zusammensetzung und der Art deren chemischer Bindung [3]. In der Praxis besteht diese bei einer Keramik zumeist aus einer Mischung von ionischer und kovalenter Bindung, kann aber auch einen Anteil metallischer Bindung oder van-der-Waals-Bindung besitzen, was schlussendlich die Vielzahl der keramischen Eigenschaften erklärt. Daraus ergeben sich weitere typische Eigenschaften vieler keramischer Werkstoffe, wie etwa hohe Schmelz- oder Sublimationstemperaturen, große Elastizitätsmoduln, hoher spezifischer elektrischer Widerstand, aber auch eine hohe Sprödigkeit und geringere Bruchzähigkeit [2–4].

Möchte man eine dünne Schicht aus einem keramischen Material herstellen, so haben sich in der Dick- und Dünnschichttechnik (Schichtdicke größer oder kleiner $1\ \mu\text{m}$) einige Verfahren etabliert, die im Folgenden kurz vorgestellt werden sollen. In der Dickschichttechnik zählt der Siebdruck, aber auch das Flammsspritzen und mit Einschränkungen das Kaltgasspritzen (Cold-Spray-Verfahren, CS), zu den gängigen Verfahren. Beim Siebdruck wird das keramische Material in Pulverform durch Zugabe eines Lösemittels und organischer Zusätze in eine Paste überführt. Während des Druckvorganges wird diese mit einer Rakel über ein Sieb bewegt und somit strukturiert auf ein Trägersubstrat aufgebracht. Dabei sind die Bereiche des Siebes, die nicht gedruckt werden sollen, abgedeckt und somit nicht für die Paste durchgängig. Die aufgetragenen Strukturen müssen zuerst getrocknet werden, und im Anschluss werden die organischen Bestandteile der Paste bei Temperaturen bis $500\ \text{°C}$ ausgebrannt. Abschließend werden die Strukturen bei Temperaturen über $850\ \text{°C}$ gesintert. Während dieser Temperaturbehandlung kommt es bei Temperaturen bis $600\ \text{°C}$ durch das Ausbrennen der Organik zu einer Porenbildung innerhalb der Schicht, die auch durch den abschließenden Hochtemperatur-Sinterschritt nicht vollständig entfernt werden kann [5].

Beim Flammsspritzen liegt der Beschichtungswerkstoff in Pulver- oder Drahtform vor und wird in einem Brenner durch ein Brenngas-Sauerstoffgemisch an- bzw. aufgeschmolzen. Der erhitzte Werkstoff wird dann in Richtung Trägersubstrat beschleunigt und bildet dort nach dem Auftreffen Schichten mit lamellarer Schichtstruktur. Auch bei diesem Verfahren können keramische Schichten nur mit einem relativ hohen Anteil von Porosität hergestellt werden, und dabei ist meist auch eine zusätzliche Schicht aus einem Haftvermittler notwendig [6].

Auch das Kaltgasspritzen muss in diesem Kontext erwähnt werden [7]. Dort werden Pulverpartikel ($> 10\ \mu\text{m}$) durch ein heißes Trägergas ($300\ \text{°C}$ bis $1000\ \text{°C}$) beschleunigt und bei Atmosphärendruck auf ein Substrat gesprüht. Die Schichtbildung beruht dabei auf dem Auf- bzw. Anschmelzen der Partikel, die mit hoher Geschwindigkeit auf dem Substrat gesprüht werden, sich dort abscheiden und wieder verfestigen [7]. Zwar können damit bisher hauptsächlich metallische Werkstoffe abgeschieden werden, aber es war auch bereits möglich, keramische Materialien in einer metallischen Matrix abzuschneiden [8].

Die Verfahren der Dünnschichttechnologie können in Chemische Gasphasenabscheidung (Chemical Vapour Deposition, CVD) und Physikalische Gasphasenabscheidung (Physical Vapour Deposition, PVD) unterteilt werden. Bei CVD-Prozessen wird in einem Hochvakuum ein Gemisch reaktiver Ausgangsgase erzeugt, das unter aufwändiger Prozessführung zu einem Substrat transportiert wird, dort reagiert oder zersetzt wird und so eine Schicht ausbildet. Oftmals sind dabei hohe Prozesstemperaturen notwendig und es werden

hohe Ansprüche an die Substrate bezüglich chemischer Kompatibilität, thermischer Stabilität und Oberflächenqualität gestellt [6]. Auch PVD Prozesse, wie etwa das Aufdampfen oder das Aufstäuben (Sputtern), laufen im Hochvakuum ab. Beim Aufdampfen wird das Beschichtungsmaterial soweit erhitzt, dass es verdampft und auf dem Substrat wieder kondensiert. Hierfür benötigt man ein hochreines Ausgangsmaterial und die Temperaturführung des Substrates muss sehr genau erfolgen, um die gewünschte Mikrostruktur der Schicht zu erhalten. Gleiches gilt für das Aufstäuben, bei dem der Beschichtungswerkstoff jedoch von hochenergetischen Partikeln oder Ionen aus dem Ausgangswerkstoff herausgeschlagen und wieder auf dem Substrat abgeschieden wird [6,9].

Tabelle 1-1: Übersicht über die Vor- und Nachteile der vorgestellten Beschichtungsverfahren [10]

Verfahren	Vorteile	Nachteile
Siebdrucken	+ Hohe Automatisierbarkeit + Einfache Strukturierung	- Organik notwendig - Porosität - Hoch-Temperaturschritt notwendig
Flammspritzen	+ große Werkstoffvielfalt + gute Haftung + Eigenschaften über Werkstoff und Verfahren gezielt einstellbar	- Porosität - Spritzwirkungsgrad - Schichtstruktur - Bei mehreren hundert °C
PVD-Abscheidung	+ Dichte Schichten + niedrige Betriebstemperatur + Elemente, Verbindungen und Legierungen abzuscheiden	- Niedrige Abscheiderate - Teurer Vakuumprozess - Einschränkungen bezüglich Bauteilgeometrie
CVD-Abscheidung	+ hohe Härte + gute Schichthaftung	- Verzug - Scharfkantige Geometrien schwierig herzustellen - Entsorgung aggressiver Restgase - Komplizierte Prozessführung - Hohe Prozesskosten

Eine Übersicht der genannten (und weiterer) Vor- und Nachteile der gezeigten Verfahren sind in Tabelle 1-1 zusammengefasst. Das Kaltgasspritzen ist dort nicht aufgenommen, da damit bisher keine rein keramischen Schichten hergestellt wurden. Vergleicht man diese Herstellungsprozesse, so haben diese alle gemein, dass sowohl das Beschichtungsmaterial als auch das Substratmaterial hohen Temperaturen ausgesetzt werden, sei es durch Verdampfungs-, Reaktions- oder Sinterprozesse. Dadurch ergeben

sich Einschränkungen bei der Materialauswahl. So können z.B. komplexe Funktionskeramiken nicht abgeschieden werden, da diese sich z.B. zersetzen können, bevor es zur Ausbildung einer stabilen Schicht kommen kann. Es kann beispielsweise aber auch zu unerwünschten Phasenumwandlungen kommen, wie es etwa bei der Sputterbeschichtung von Al_2O_3 geschieht. Dabei entsteht $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, welches sich erst durch eine anschließende Temperaturbehandlung zu thermodynamisch stabilem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ umwandelt. Dabei kommt es jedoch zu einer Volumenschumpfung von ca. 8 %, was zu einer Rissbildung innerhalb der Schicht führt [11–13].

Es bleibt festzuhalten, dass bei all den vorgestellten Beschichtungsverfahren eine Schicht mit geringer bis keiner Porosität nur schwer zu erreichen ist. Es erweist sich zudem als problematisch, niedrigschmelzende Metalle, Gläser oder Polymere als Trägersubstrate zu verwenden, da sie der Prozesstemperatur nicht standhalten, oder aber nicht in benötigter Oberflächenqualität zur Verfügung gestellt werden können. Dünnschichtprozesse sind zudem meist mit hohem prozesstechnischem Aufwand verbunden.

Betrachtet man die Nachteile der genannten Verfahren, so wäre es wünschenswert, ein Verfahren zu besitzen, bei dem ein beliebiges keramisches Beschichtungsmaterial ohne Notwendigkeit einer Temperaturbehandlung auf ein beliebiges Substratmaterial aufgebracht werden kann. Darüber hinaus sollten die Schichten poren- und rissfrei sein, nur geringe Schichtspannungen aufweisen und die funktionellen Eigenschaften des Ausgangsmaterials nicht verlieren. Idealerweise geschieht das auch noch in einem kostengünstigen Prozess ohne aufwändige Prozesssteuerung.

Ein erster Schritt in Richtung der perfekten, kostengünstigen keramischen Beschichtung wurde im Jahr 1984 erstmals publik gemacht. Kashu *et al.* [14] berichteten über die Möglichkeit, ultrafeine keramische Partikel in einer modifizierten Aufdampfanlage in ein Aerosol zu überführen, und eine gut haftende Schicht zu erzeugen. Diese Idee wurde von Akedo *et al.* [15] am japanischen National Institut of Industrial Science and Technology (AIST) in Tsukuba aufgegriffen, weiter modifiziert und später als sog. Jet Molding System veröffentlicht. Dabei war es möglich, aus einem keramischen Pulver unter Vakuumbedingungen eine flächige Beschichtung unterschiedlicher Materialien herzustellen und über den Einsatz von Abschattmasken sogar zu strukturieren. Diese später als Aerosol Deposition Method (ADM, oder zu Deutsch: Aerosolbasierte Kaltabscheidung) bezeichnete Beschichtungstechnik macht es nun möglich, direkt aus einem keramischen Pulver bei Raumtemperatur gut haftende und dichte keramische Schichten herzustellen, ohne dabei Einschränkungen bei Beschichtungs- oder Substratwerkstoff hinnehmen zu müssen.

Bei der aerosolbasierten Kaltabscheidung wird der Beschichtungswerkstoff in Form eines Pulvers, bestehend aus submikrometer großen Partikeln, in eine aerosolgenerierende

Einheit gegeben. Am gesamten System wird ein Grobvakuum (ca. 1 mbar) angelegt und ein Trägergas in die aerosolgenerierende Einheit eingeleitet. Dadurch entsteht dort zusammen mit dem Beschichtungswerkstoff ein Aerosol, welches durch die entstandene Druckdifferenz zwischen Beschichtungskammer und aerosolgenerierender Einheit in Richtung der Beschichtungskammer transportiert wird. Dort wird es über eine Düse beschleunigt und der Partikelstrahl auf ein Substrat gelenkt, wo sich eine dichte keramische Schicht ausbildet [16].

Wie bereits erwähnt, liegt der Hauptvorteil der aerosolbasierten Kaltabscheidung darin, dass sowohl Beschichtungswerkstoff als auch Substratwerkstoff zu keinem Zeitpunkt des Beschichtungsvorganges mit einer Temperatur beaufschlagt werden. Dadurch können bisher schwer zu beschichtende Substratwerkstoffe wie niedrigschmelzende Metalle oder Polymere beschichtet werden, ohne dass diese oxidieren oder thermisch zersetzt werden [17]. Auch können temperatursensitive Werkstoffe verarbeitet werden, ohne einer Zersetzung zu unterlaufen. Beispielsweise war es möglich, einen temperaturunabhängigen Sauerstoffsensor aus $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ herzustellen, ohne dass dieser eine zusätzliche Diffusionsspererschicht zwischen sensitiver Schicht und Al_2O_3 -Substrat enthalten muss. Diese ist normalerweise notwendig, da es bei Sintertemperaturen von 1200 °C zu einer Reaktion des Funktionswerkstoffes mit dem Substrat kommt, wodurch die temperaturunabhängigen Sensoreigenschaften verloren gehen [18].

Die Abscheiderate der aerosolbasierten Kaltabscheidung liegt dabei höher als bei konventionellen Dünnschichtverfahren. Zudem ergeben sich durch den relativ geringen apparativen Aufwand auch geringe Investitions- und Betriebskosten für den Aufbau und Betrieb einer Beschichtungsanlage. So lässt sich z.B. bei der Herstellung von Isolationschichten auf Siliziumwafern im Vergleich zu konventionellen Schichtprozessen eine Energieeinsparung von 82 % und eine Reduzierung der benötigten Zeit um 96 % erreichen [19].

Die meisten der zur aerosolbasierten Kaltabscheidung veröffentlichten Arbeiten beschäftigen sich mit speziellen Anwendungen und den dafür benötigten funktionellen Eigenschaften der hergestellten Schichten. Zum Beispiel wurden industrielle Abzugswalzen mit einer Abrasionsschutzschicht aus Al_2O_3 beschichtet, um die Standzeit erhöhen zu können [20]. In der Forschung der Festoxidbrennstoffzelle werden unterschiedliche Materialien abgeschieden, die als Festelektrolyt (z.B. Gd-dotiertes CeO_2 [21]), aber auch als Kathode (LSCF [22]) oder als Oxidationsschutzschicht (YSZ-LSM [23]) dienen können. Auch war es bereits möglich, einen Festkörperakkumulator nur aus Schichten, die ausschließlich mittels aerosolbasierter Kaltabscheidung hergestellt wurden, aufzubauen [24].

Da dieses Verfahren noch als relativ jung einzustufen ist, gibt es hier aber auch noch eine Vielzahl an ungeklärten Zusammenhängen und Herausforderungen. Bisher gibt es zwar

eine Hypothese über den Ablauf des Schichtbildungsmechanismus, welche aber noch nicht abschließend geklärt werden konnte [16,25]. Deswegen soll es Inhalt dieser Arbeit sein, den Einfluss unterschiedlicher Prozessparameter auf die Abscheidung und die funktionellen Eigenschaften der erzeugten Schichten zu untersuchen. Dazu sollen der Einfluss unterschiedlicher Pulverparameter, der Pulvervorbereitung und auch der Substrathärte und -rauigkeit auf die Abscheidung untersucht werden. Die Auswirkung unterschiedlicher Trägergase auf die Abscheiderate, die mechanischen Schichtspannungen und die optischen Eigenschaften soll ebenfalls ermittelt werden. Die elektrischen Eigenschaften von Al_2O_3 -Schichten sollen ausführlich charakterisiert werden und eine Eignung zum Einsatz als Diffusionsspererschichten bei der Herstellung von Temperatursensoren geprüft werden.

2 Zielsetzung der Arbeit

Wie bereits im vorausgegangenen Kapitel aufgezeigt wurde, gibt es momentan noch viele Aspekte der aerosolbasierten Kaltabscheidung, die nur unzureichend untersucht und erklärt sind. Vor allem die fehlenden Kenntnisse über den Schichtbildungs- und den Haftungsmechanismus erschweren eine zielgerichtete Verbesserung der Abscheidung. Daher ist es in der aktuellen Situation auch nur bedingt möglich, die aerosolbasierte Kaltabscheidung so zu entwickeln, dass diese in industrieller Anwendung einsetzbar wäre. Deswegen soll im Folgenden gezeigt werden, wie diese Arbeit dazu beitragen soll, das Verständnis über diesen Beschichtungsprozess zu verbessern.

Als wichtiges Kriterium für eine erfolgreiche Beschichtung sollen im ersten Schritt grundlegende Pulverkennwerte untersucht werden, anhand derer bereits im Vorfeld der Abscheidung eine geeignete Pulverauswahl vorgenommen werden kann. Dadurch kann zukünftig die Anzahl der Fehlversuche deutlich reduziert werden und es können Rückschlüsse auf den Schichtbildungsmechanismus gezogen werden. Weiterhin soll auch der Einfluss der zu beschichtenden Substrate untersucht werden. Dabei soll der Einfluss der Substrathärte und der Oberflächenbeschaffenheit auf eine erfolgreiche Abscheidung geprüft werden.

Neben der korrekten Wahl der verwendeten Materialien muss auch der Einfluss eines der wichtigsten Prozessparameter, dem Trägergas, auf die Abscheidung untersucht werden. Von Interesse sind dabei vor allem die Abscheiderate, aber auch die mechanischen Schichtspannungen bei Verwendung unterschiedlicher Prozessgase. Dies bietet die Möglichkeit, für unterschiedliche Anwendungsfälle die geeigneten Prozessparameter wählen zu können. Außerdem bieten diese Untersuchungen die Möglichkeit, den Schichtbildungsmechanismus besser zu verstehen.

In einem weiteren großen Abschnitt dieser Arbeit wird mit dem spezifischen elektrischen Widerstand der hergestellten Al_2O_3 -Schichten eine der wichtigsten funktionellen Eigenschaften von Isolationsschichten untersucht. Die Messung des spezifischen Widerstandes erfolgt gemäß DIN-Vorschriften in einem Schutzringaufbau mit Gleichstrom. Weiterhin wird auch der Einfluss einer Temperaturbehandlung auf die funktionellen Eigenschaften überprüft und deren Veränderung über die Analyse der

getemperten Schichten erklärt. Zusätzlich wird der Einfluss des Sauerstoffpartialdruckes auf die Leitfähigkeit untersucht und über ein defektchemisches Modell begründet.

Im letzten Abschnitt werden auf anwendungsnahe Strukturen isolierende Abdeckschichten aufgebracht. Dabei fließen alle zuvor gewonnenen Erkenntnisse in die Auswahl der Beschichtungsparameter ein und somit wird die Schichtqualität optimiert. Die hergestellten Bauteile werden anwendungsnahe vermessen und mit Beschichtungen aus konkurrierenden Beschichtungsverfahren verglichen.

3 Grundlagen der aerosolbasierten Kaltabscheidung

Mit dem Beginn der Entwicklung der aerosolbasierten Kaltabscheidung am AIST in Japan verbreitete sich das Verfahren von Asien aus Richtung Westen, wobei die Verbreitung und das wissenschaftliche Interesse, gemessen an publizierten Texten, im asiatischen Raum (v.a. Japan und Korea) immer noch am größten ist. Doch auch in Europa und den USA gibt es eine stetig wachsende Zahl an Forschungsgruppen auf diesem Gebiet [16]. Ein Vergleich innerhalb der unterschiedlichen Forschungsgruppen zeigt aber, dass der prinzipielle Aufbau der Beschichtungsanlagen und das theoretische Verständnis der Schichtbildungsvorgänge größtenteils identisch sind. Im Folgenden soll zunächst der Aufbau einer typischen Beschichtungsanlage und deren Prozessparameter gezeigt werden und im Anschluss das bisherige Verständnis über den Abscheidemechanismus vorgestellt werden.

3.1 Prozessablauf und Aufbau einer Beschichtungsanlage

Eine Anlage zur aerosolbasierten Kaltabscheidung besteht grundlegend aus drei Komponenten: Einer Beschichtungskammer, einer Aerosolkammer und einer Vakuumpumpe. Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 3-1 dargestellt. Zum Beschichten wird der Beschichtungswerkstoff in die Aerosolkammer eingefüllt, welche über ein Verbindungsrohr mit der Beschichtungskammer verbunden ist. Nach dem Evakuieren des Gesamtsystems über die Vakuumpumpe entsteht durch Einströmen eines Trägergases in den Aerosolgenerator eine Wirbelschicht. Um den in der Beschichtungskammer erforderlichen Prozessdruck aufrechterhalten zu können, muss der einströmende Trägergasvolumenstrom während des gesamten Prozesses durch die Vakuumpumpe abgesaugt werden. Durch die dabei entstehende Druckdifferenz zwischen Aerosol- und Beschichtungskammer wird das Aerosol aus der Aerosolkammer über das Verbindungsrohr in die evakuierte Beschichtungskammer transportiert. Am Ende des Verbindungsrohres werden die Pulverpartikel in einer konvergierenden Schlitzdüse auf mehrere hundert Meter pro Sekunde beschleunigt und treten an deren Ende als fokussierter Aerosolstrahl aus. Die Partikel innerhalb dieses fokussierten Strahles treffen oberhalb der Düse auf das Substrat auf und bilden dort durch Aufbrechen und plastische Verformung eine fest haftende und dichte keramische Schicht. Durch Verfahren des Substrates mittels Linearverfahrtschnecken senkrecht zur Düsenöffnung kann eine flächige Beschichtung hergestellt werden. Die

Schichtdicke kann über die Geschwindigkeit und die Anzahl der Überfahrten des Substrates über die Düsenöffnung variiert werden. [16,25].

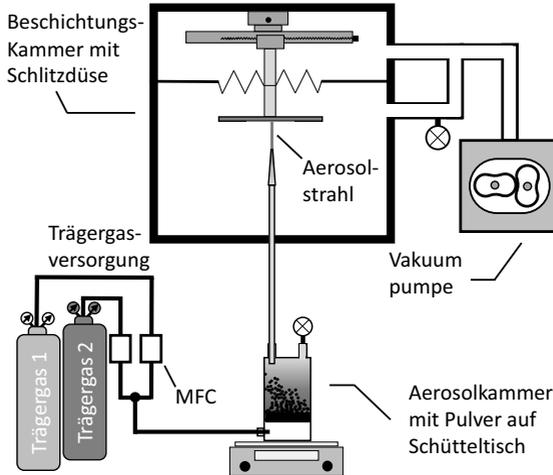


Abbildung 3-1: Schematischer Aufbau einer Anlage für die aerosolbasierte Kaltabscheidung. Modifiziert nach [16].

Die Abscheiderate r , die während des Beschichtungsvorganges erzielt werden konnte, wird über die gemessene Schichtdicke h als Volumen pro Zeiteinheit angegeben. Über die Länge der Beschichtung l , die Düsenbreite b und die Schichtdicke h kann das Volumen der Schicht berechnet werden. Über die Verfahrgeschwindigkeit v und die Länge der Beschichtung l kann die Beschichtungszeit t berechnet werden (siehe Gleichung (3-1)). Als typische Einheit wird in der vorliegenden Arbeit $(\text{mm}^2 \cdot \mu\text{m})/\text{min}$ verwendet.

$$r = \frac{l \cdot b \cdot h}{t} \quad (3-1)$$

Den größten Einfluss auf eine erfolgreiche Beschichtung haben die Art des verwendeten Trägergases, dessen Volumenstrom, und damit verbunden der Druck in der Beschichtungs- und der Aerosolkammer, die Düsengeometrie, der Abstand zwischen Düse und Substrat und die Verfahrgeschwindigkeit der Linearverfahrtische. Außerdem ist die Art und Weise der Aerosolgeneration in der Aerosolkammer von hoher Bedeutung für den Gesamtprozess.

Über die Art des verwendeten Trägergases kann, durch unterschiedliche Schallgeschwindigkeiten der Gase, die Geschwindigkeit der Partikel, aber auch die Atmosphäre während des Beschichtungsvorganges eingestellt werden. Typischerweise werden als

Trärgase getrocknete Luft, Stickstoff, Argon, Helium, Sauerstoff oder eine Mischung dieser Gase verwendet. So bildet z.B. Sauerstoff als Trärgas eine oxidierende Atmosphäre, was die Abscheidung und die resultierenden funktionellen Eigenschaften von oxidischen Keramiken verbessert [26].

Der Trärgasvolumenstrom bestimmt in Kombination mit der Düsengeometrie die Geschwindigkeit der Partikel und somit deren Impuls und kinetische Energie, die für den Schichtbildungsvorgang zur Verfügung steht [27]. Üblicherweise werden konvergierende Schlitzdüsen mit einer Düsenbreite von 2,5 mm bis 25 mm mit einem Volumenstrom von 1 l/min bis 30 l/min verwendet (in dieser Arbeit wird mit l/min immer das Gasvolumen bei Normalbedingungen bezeichnet). In der Beschichtungskammer stellt sich dadurch ein Druck im Bereich von 0,2 mbar bis 20 mbar ein. In der Literatur wird darüber hinaus auch der Einsatz von Laval-Düsen berichtet. Wie in Simulationen festgestellt werden konnte, maximieren konvergierend-divergierende Laval-Düsen die kinetische Energie der Partikel und optimieren die Strömungsverhältnisse sowie die Abscheideergebnisse im Vergleich zu konventionellen Schlitzdüsen [28,29]. Um größere Flächen im Bereich 1000 cm² zu beschichten, wird auch von Düsen mit einer Öffnung (Schlitzbreite) von 400 mm berichtet [21,30], oder von einem Aufbau mit mehreren Düsen hinter- oder nebeneinander [31]. Durch die korrekte Wahl des Abstandes zwischen Düse und Substrat sowie der Verfahrensgeschwindigkeit kann die Homogenität der Schicht optimiert werden. Typische Parameter, wie sie in Literatur gefunden werden können, sind nochmals in Tabelle 3-1 zusammengefasst.

Tabelle 3-1: Typische Beschichtungsparameter aus der Literatur für die aerosolbasierte Kaltabscheidung.

Parameter	Werte aus Literatur [21,32–38]
Trärgasart	Getrocknete Luft, N ₂ , O ₂ , Ar, He
Trärgasvolumenstrom	1 l/min – 30 l/min
Druck in Beschichtungskammer	0,2 mbar – 20 mbar
Druck in Aerosolkammer	60 mbar – 1066 mbar
Düsengeometrie	Schlitzdüse 2,5 x 0,2 mm ² bis 25 x 0,8 mm ²
Verfahrensgeschwindigkeit	0,05 mm/s – 10 mm/s
Abstand Düse – Substrat	0,5 mm – 50 mm

Bevor es zu einer Schichtbildung mit den oben genannten Parametern kommt, ist es zunächst notwendig, das Aerosol aus Trärgas und Beschichtungswerkstoff zu generieren.

Bei diesem entscheidenden Prozessschritt müssen submikrometer- bis wenige mikrometergroße Partikel in ein Aerosol überführt werden. Aufgrund der Partikelgröße und der damit verbundenen hohen Partikeloberfläche kommt es durch elektrostatische Oberflächenladungen und van-der-Waals-Kräfte zu starken Wechselwirkungen zwischen den Partikeln. Dadurch existieren sie in einer Pulverschüttung nur selten als einzelne Partikel, sondern neigen dazu, Agglomerate zu bilden. Es wird angenommen, dass diese Agglomerate die Abscheideeffizienz und die Beschichtungsqualität negativ beeinflussen [39]. Somit ist es bei der Erzeugung des Aerosols von großer Bedeutung, die Agglomerate zunächst aufzubrechen und eine Re-Agglomeration im weiteren Prozess zu verhindern, was jedoch aufgrund der hohen Brown'schen Bewegung kleiner Partikelgrößen begünstigt ist [40].

Damit erweisen sich vor allem die Pulverparameter, wie z.B. Partikelgrößenverteilung oder Partikelform als essentielle Parameter für eine erfolgreiche Beschichtung. Nach der Generation des Aerosols kommt es zur eigentlichen Schichtbildung auf dem Substrat. Im Folgenden soll der Abscheidemechanismus, wie er in der Literatur verstanden wird, dargestellt und die Eigenschaften einer erfolgreichen Beschichtung aufgezeigt werden.

3.2 Abscheidemechanismus

Nachdem das Aerosol, wie im vorherige Kapitel beschrieben, erzeugt wurde, wird es durch den Druckunterschied zu einer Düse am Ende des Verbindungsrohres transportiert. Dort wird es stark beschleunigt und trifft als fokussierter Strahl auf ein Substrat auf. Damit es dort zu einer Abscheidung einer Schicht kommt, benötigen die Partikel laut Akedo [27] eine kritische Geschwindigkeit von z.B. mindestens 150 m/s bei der Abscheidung von Al_2O_3 oder PZT. Nur so erhalten die Partikel genügend Energie, damit der Abscheidemechanismus erfolgreich stattfinden kann. Neben dieser kritischen Geschwindigkeit bestimmt auch die Masse, und somit auch die Partikelgröße, die kinetische Energie der Partikel. Abhängig von der Partikelgröße und dem Grad der Agglomeration kommt es zu unterschiedlichen Vorgängen an der Substratoberfläche, wie sie in Abbildung 3-2 schematisch dargestellt sind [16].

Treffen sehr kleine Partikel mit einer Größe < 100 nm auf das Substrat auf, sind diese aufgrund ihrer geringen kinetischen Energie nicht in der Lage, eine Schicht zu bilden. Stattdessen werden diese durch Druckwellen und dem Staudruck vor dem Substrat stark abgebremst, wodurch sie vor dem Substrat abgelenkt werden, oder elastisch vom Substrat zurückprallen.

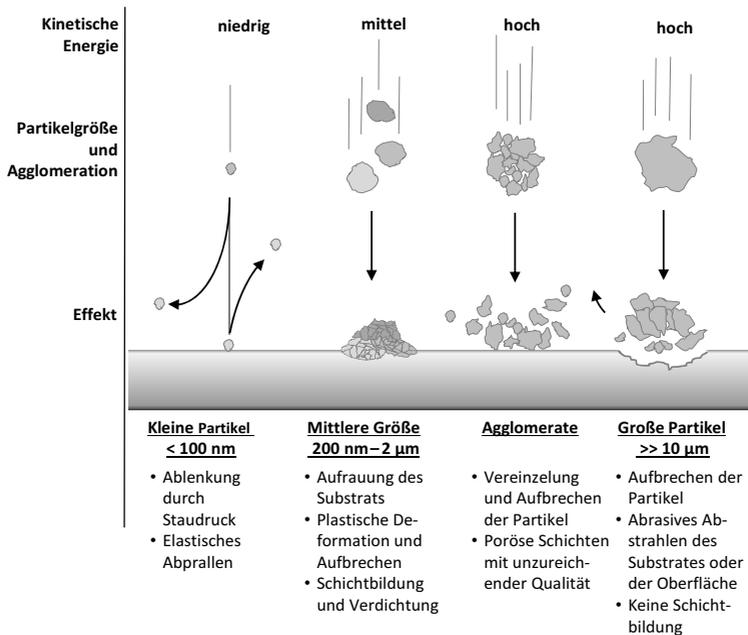


Abbildung 3-2: Veranschaulichung der möglichen Auftreffvorgänge von Partikeln unterschiedlicher kinetischer Energie und Agglomeration auf der Substratoberfläche. Modifiziert nach [16].

Partikel in der Größenordnung 200 nm – 5 µm werden durch die sog. Raumtemperatur-aufprallverfestigung (Room Temperature Impact Consolidation oder RTIC-Mechanismus) auf dem Substrat abgeschieden. Bei Aufprall auf das Substrat kommt es hierbei zum Aufbrechen und/oder zu einer plastischen Verformung der Partikel, wobei sich die Kristallitgröße stark verringert. Dadurch kommt es laut Akedo [25,27] zur Ausbildung dichter Strukturen. Ein Teil der kinetischen Energie soll dabei auch in Bindungsenergie umgewandelt werden. Es wurde auch gezeigt [41], dass sich zu Beginn der Beschichtung eine initiale Schicht, die sog. Anchoring Layer (im Weiteren als Ankerschicht bezeichnet) ausbildet, bei der es durch plastische Deformation der Partikel, bei einem zeitgleichen Aufrauhern der Substratoberfläche zu einer starken Verbindung der Schicht mit dem Substrat kommt. Weiterer Partikel-Beschuss dieser Schicht führt zum Aufwachsen der restlichen Schicht, wobei nachfolgende Partikel die bereits gebildete Schicht durch den sog. Hammering-Effekt weiter verdichten. Diese These wird durch Untersuchungen der Kristallitgröße und einfachen Simulationen bestätigt [27]. Der in dieser Arbeit angegebene Bereich der geeigneten Partikelgröße beruht auf empirischen Ergebnissen aus der

Literatur, wobei die tatsächlich geeignete Partikelgröße vom verwendeten Material und dessen Eigenschaften wie Härte, Bruchzähigkeit und Dichte abhängig ist.

Besitzt ein Pulver eine geeignete Partikelgröße, neigt aber zu einer vermehrten Agglomeration, so wird ein Teil der verfügbaren Energie für das Aufbrechen der Agglomerate verwendet, wodurch für den eigentlichen Abscheidemechanismus nicht mehr ausreichend Energie zur Verfügung steht. Dadurch kommt es zu Bildung von porösen Schichten mit geringerer Anhaftung. Es kann außerdem vorkommen, dass sich lediglich eine kreideartige Schicht aus Partikeln mit losem Zusammenhalt ohne Verdichtung bildet, die nur sehr geringe Anhaftung zum Substrat aufweist. Treffen noch größere Partikel mit einer Größe $> 10\ \mu\text{m}$ auf das Substrat auf, kommt es teilweise zu einem Aufbrechen der Partikel, jedoch ohne plastische Verformung. Dadurch kommt es zu einem abrasiven Schicht- bzw. Substratabtrag, vergleichbar mit dem Sandstrahlen einer Probe [16].

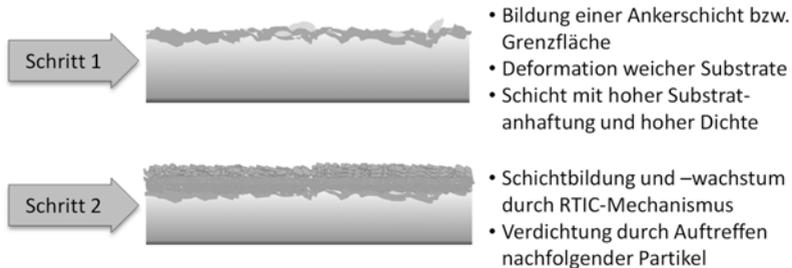


Abbildung 3-3: Schematische Darstellung der ablaufenden Schritte zur Ausbildung einer Schicht; Schritt 1: Bildung einer Ankerschicht und Schritt 2: Schichtwachstum durch den RTIC-Mechanismus. Modifiziert nach [16].

Der Schichtbildungsmechanismus der aerosolbasierten Kaltabscheidung kann folglich in zwei nacheinander ablaufende Schritte unterteilt werden. Als erster Schritt erfolgt die Bildung einer Ankerschicht und als zweiter Schritt kommt es durch nachfolgende Partikel zu einem Schichtwachstum durch den RTIC-Mechanismus, bei dem es zu einem Aufbrechen und einer plastischen Verformung der Partikel kommt (Abbildung 3-3). Die Bildung der Ankerschicht ist der entscheidende Vorgang für die Haftung und Stabilität der Schicht [42].

Die Ausbildung der Ankerschicht wird neben den Eigenschaften des Beschichtungsmaterials und den Prozessparametern vor allem durch die Substrateigenschaften bestimmt. So beeinflusst die Substrathärte die Ausbildung der Ankerschicht. Bei Verwendung von duktilen bzw. niedrigschmelzenden Substratmaterialien kommt es zu einer starken Deformation der Substratoberfläche und somit zu einer starken mechanischen Verzahnung zwischen Schicht und Substrat. Substratmaterialien mit hoher Härte zeigen

hingegen nur eine geringe Ausbildung dieser Ankerschicht, es wird jedoch angenommen, dass es dadurch zu einem effizienteren Aufbrechen der Partikel und folglich zu einer besseren Verdichtung der Partikel kommt. Durch die hohe Substrathärte kann es aber auch notwendig sein, die Geschwindigkeit der Partikel zu erhöhen, damit mehr Energie für die Ausbildung einer initialen Ankerschicht zur Verfügung steht [16].

Neben der Substrathärte spielt auch die Oberflächenrauheit der verwendeten Substrate eine entscheidende Rolle für die Ausbildung einer gut haftenden Schicht. So konnte gezeigt werden, dass mit steigender Rauheit die Abscheiderate zunächst abnimmt und es zu keiner Abscheidung mehr kommt, wenn die Größe der Oberflächenunebenheiten größer als die Partikelgröße des Beschichtungswerkstoffes wird [43,44].

Es gibt weitere Untersuchungen, bei denen neben der Ausbildung einer Ankerschicht auch der Nachweis eines weiteren Bindungsmechanismus zwischen Substrat und aufgebrachtener Schicht erbracht werden konnte. Naoe *et al.* [45] berichten von einer direkten chemischen Bindung zwischen einer Al_2O_3 -Beschichtung und einem Kupfersubstrat. Es konnte über Elektronenenergieverlustspektroskopie zwischen dem Kupfer und den Sauerstoff-Ionen aus der Al_2O_3 -Schicht die Ausbildung von kovalenter und ionischer Bindung gezeigt werden.

Nach Ausbildung der Ankerschicht kommt es durch den RTIC-Mechanismus, unter Aufbrechen und plastischer Deformation der Partikel, zu einem Schichtwachstum. Untersuchungen an Einzelpartikeln aus Al_2O_3 mit einer Größe von $0,7\mu\text{m}$ zeigen, dass eine mittlere Spannung von $2,9\text{GPa}$ notwendig ist, um die Partikel aufzubrechen [46]. Auch eine plastische Verformung von Partikeln konnten Sarobol *et al.* [47] bei Kompressionsversuchen an Einzelpartikeln aus Al_2O_3 nachweisen. Während Partikel mit einer Größe von $3\mu\text{m}$ und einer hohen Defektanzahl unter Last spröde in eine hohe Anzahl von Bruchstücken zerbrachen, kam es bei nur $0,3\mu\text{m}$ großen, defektfreien Partikeln aus einem Einkristall zu einer plastischen Verformung bei gleichzeitig hohem Anstieg der summierten Spannungen. Dabei konnte eine Bildung von Versetzungen festgestellt werden. Schlussendlich brachen aber auch diese Partikel unter Bildung polykristalliner Strukturen auf.

3.3 Schichtstruktur und –morphologie

Die Schichten, die bei der aerosolbasierten Kaltabscheidung durch den zuvor beschriebenen Schichtbildungsmechanismus entstehen, weisen aufgrund des Aufbrechens der Partikel eine nanokristalline Struktur auf. Abbildung 3-4 zeigt zwei exemplarische REM-Aufnahmen von Schichten, die mittels der aerosolbasierten Kaltabscheidung hergestellt wurden. Vergleicht man in Abbildung 3-4 a) die Struktur der oben befindlichen Schicht mit

der Kornstruktur des Substrates darunter, weist die Schicht die typische nanokristalline Struktur auf, wohingegen das Substrat eine grobe Kornstruktur im Bereich mehrerer μm aufweist.

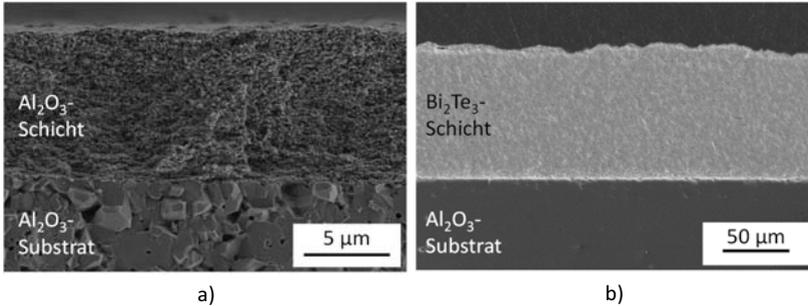


Abbildung 3-4: REM-Aufnahmen von Schichten, hergestellt mit der aerosolbasierten Kaltabscheidung auf Al_2O_3 -Substraten. a) Bruchbild einer $8 \mu\text{m}$ dicken Al_2O_3 -Schicht, modifiziert nach [26]. b) Schliff einer $80 \mu\text{m}$ dicken Bi_2Te_3 -Schicht, modifiziert nach [48].

Bei Betrachtung eines Schliffbildes einer solchen Schicht (Abbildung 3-4 b)) zeigt sich die hohe Dichte und Homogenität der abgeschiedenen Schicht. In beiden Aufnahmen ist außerdem eine starke Anbindung an das Substrat zu erkennen. Verwendet man eine relativ weiche Keramik als Beschichtungswerkstoff, dann kann es auch dazu kommen, dass sich aufgrund der plastischen Deformation der Partikel Strömungslinien oder Wellen innerhalb der Schicht zeigen, wie es in [25,49,50] genauer beschrieben wird.

Wie sich beim Vergleich der aerosolbasierten Kaltabscheidung mit etablierten Beschichtungsverfahren in Kapitel 1 bereits gezeigt hat, liegt der Hauptvorteil dieses Beschichtungsverfahrens neben der Prozesstemperatur in der hohen Dichte der hergestellten Schichten. Mit der aerosolbasierten Kaltabscheidung können Schichten mit einer theoretischen Dichte von $> 95 \%$ erreicht werden [51]. Die wenigen in der Schicht verbleibenden Poren sind mit einer Größe von 15 nm bis 100 nm klein, verglichen mit Poren in gesinterten Probekörpern mit teilweise mehreren μm Größe [49,52]. Aufgrund dieser hohen Dichte, des nanokristallinen Gefüges und der geringen Porengröße sind die Schichten gasdicht [31] und besitzen eine hohe optische Transmission [53,54].

Die Kristallstruktur des verwendeten Ausgangsmaterials findet sich im Allgemeinen auch in der abgeschiedenen Schicht wieder. Es findet während der Abscheidung durch den RTIC-Mechanismus also keine Phasenumwandlung statt [26,55,56]. Als Ausnahmen davon gibt es Berichte über die abscheidungsinduzierte Umwandlung von AlN von hexagonal nach kubisch [57,58] sowie die Ausbildung einer amorphen Phase bei der Abscheidung von TiO_2

in der Anatas-Modifikation [59]. Das Auffinden einer amorphen Phase kann möglicherweise aber auch auf einen extremen Effekt der bereits beschriebenen Abnahme der Kristallitgröße zurückgeführt werden.

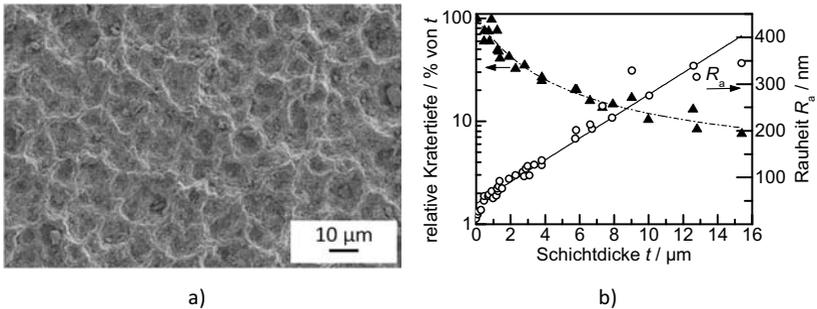


Abbildung 3-5: a) REM-Aufsicht einer Schichtoberfläche hergestellt mit der aerosolbasierten Kaltabscheidung auf Al_2O_3 -Substraten [60]; b) Rauheit und relative Kratertiefe als Funktion der Schichtdicke. Modifiziert nach [16] und [61].

Die Oberflächenmorphologie einer typischen Schicht ist in Abbildung 3-5 a) dargestellt. Deutlich erkennbar ist eine kraterartige Struktur mit Kraterbreite, -abstand und -tiefe im Größenbereich weniger µm. Dieses Phänomen wird in der Literatur als "cratering effect" bezeichnet [41]. Bei der Entstehung dieser Oberflächenstruktur sind zwei Effekte ursächlich. Zum einen kann die Oberfläche, wie bereits gezeigt, durch Einschlag größerer Partikel oder Agglomerate geschädigt werden. Zum anderen kann diese Oberflächenstruktur durch das Aufbrechen größerer Partikel innerhalb der Ankerschicht kommen. So kommt es beim Aufbrechen zur Bildung von Überhöhungen am Rand der Auftrefffläche, die das aufgeplatzte Partikel einnimmt. An den Spitzen dieser Überhöhungen kommt es aufgrund eines verminderten Abstandes zur Düse zu einer höheren Abscheiderate und durch Ausbildung zum Aerosolstrahl hin verkippter Flanken an den Kraterwänden zu einer verminderten Abscheiderate an diesen Flanken [61].

Durch den eben erläuterten Krater-Effekt wird auch die Oberflächenrauheit der hergestellten Schichten beeinflusst. In Abbildung 3-5 b) sind zwei Kennwerte der dabei entstehenden Oberfläche, die relative Kratertiefe und der Mittenrauwert R_a in Abhängigkeit der Schichtdicke gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die Rauheit mit steigender Schichtdicke steigt, wogegen die relative Kratertiefe bezogen auf die Schichtdicke abnimmt. Es zeigt sich außerdem, dass die Rauheit zu Beginn im Bereich einer Schichtdicke unter $0,3 \mu\text{m}$ stark zunimmt, was auf den Wechsel zwischen Ankerschichtbildung und Schichtwachstum zurückzuführen sein soll [49]. Eine zusätzliche Untersuchung der Kristallitgröße durch Henon *et al.* [61] in diesem Bereich zeigt eine Zunahme von 20 nm zu Beginn der Beschichtung auf bis

zu 200nm im weiteren Verlauf. Diese drei Parameter und deren Veränderung mit der Schichtdicke lassen darauf schließen, dass auch der Abscheidemechanismus wechselt. So scheint es zu Beginn zu einem sprödem Aufbrechen der Partikel zu kommen, was sich nach Ausbildung einer Ankerschicht im weiteren Verlauf immer mehr hin zu einer plastischen Deformation der Partikel wandelt.

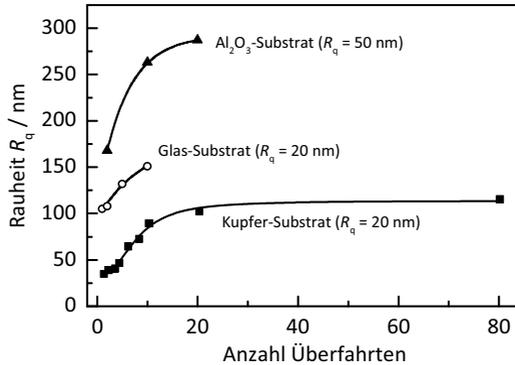


Abbildung 3-6: Rauheit R_q von Al_2O_3 -Beschichtungen als Funktion der Anzahl der Überfahrten auf unterschiedlichen Substratmaterialien. Modifiziert nach [16].

Betrachtet man die Entwicklung der Oberflächenrauheit in Abhängigkeit der Substrathärte, so steigt die Oberflächenrauheit mit steigender Anzahl der Überfahrten und somit mit steigender Schichtdicke bei allen in Abbildung 3-6 veranschaulichten Substratmaterialien. In dieser Abbildung ist der Rauheitswert R_q über der Anzahl der Überfahrten aufgetragen. Im Gegensatz zum Mittenrauwert R_a , der das arithmetische Mittel der absoluten Rauheit beschreibt, wird R_q über den quadratischen Mittelwert berechnet. Aufgrund der unterschiedlichen Berechnung der Oberflächenrauheit fällt der Wert des R_q ungefähr 10 % größer aus als R_a [62]. Während bei relativ weichem Kupfer die Rauheit R_q auf maximal 100nm ansteigt, zeigt sich beim härteren Glassubstrat bereits bei nur 10 Überfahrten eine Rauheit von 150nm und bei einem Al_2O_3 -Substrat nach 20 Überfahrten sogar über 250 nm [16,50].

3.4 Modellierung des Aufprallvorganges

Die bisher vorgestellten Mechanismen des Aufbrechens und der plastischen Deformation von Partikeln beruhen auf empirischen Ergebnissen und Modellvorstellungen. Zur Verifizierung dieser Modelle wurden mehrere Simulationen auf unterschiedlichen Größenskalen und somit unterschiedlichen Simulationsmechanismen durchgeführt. Bereits durch einfache Finite Elemente (FEM) Simulationen des Aufprallvorganges eines Einzelpartikels auf eine starre Wand konnte der bisher propagierte Abscheidemechanismus

bestätigt werden [27]. Bei einer Aufprallgeschwindigkeit von 300 m/s wurden die lokale Temperatur an der Aufprallstelle sowie die auftretenden Spannungen simuliert. Dabei zeigte sich, dass die Temperatur beim Aufprall des Partikels nicht über 500 K steigt. Diese geringe Temperatur bestätigt die Annahme, dass es bei der Schichtbildung nicht zu lokalen Sintervorgängen oder sogar zum Aufschmelzen des Materials kommt. Des Weiteren wird eine mechanische Spannung von maximal 2,5 GPa berechnet. Damit übersteigt sie z.B. die Bruchzähigkeit von Al_2O_3 und ist somit ausreichend hoch, dass es zu einem Aufbrechen der Partikel kommen kann [46]. Diese Ergebnisse einer Simulation eines Einzelpartikels konnten auch bei der Simulation des Aufprallvorganges zweier Partikel mit Werten von 600 K und 5 GPa bestätigt werden [63].

Weiterführende Simulationen wurden mittels Molecular Dynamics (MD) vorgenommen [64–66]. Es wurde der Aufprallvorgang eines 10 nm großen Einzelpartikels aus ZrO_2 bestehend aus 60 000 Atomen simuliert. Dabei zeigte sich, dass während des Aufpralls innerhalb der Partikel ab einer Aufprallgeschwindigkeit von 500 m/s Gleitebenen aktiviert werden können. Dabei zerbrechen die Partikel in einige wenige einzelne Körner. Mit steigender Aufprallgeschwindigkeit wird dieser Mechanismus weiter verstärkt, bis theoretisch sogar die ursprüngliche Kristallstruktur zerstört wird und amorphe Phasen entstehen.

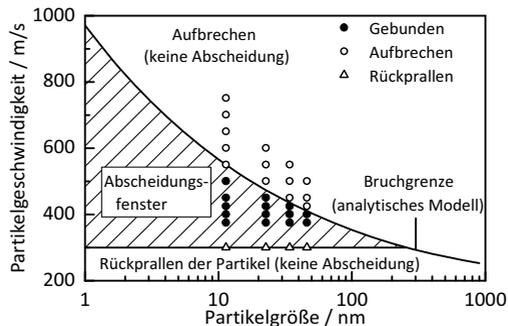


Abbildung 3-7: Abscheidewindgeschwindigkeit als Funktion der Partikelgröße und Partikelgeschwindigkeit für spröde Materialien aus einer Molecular Dynamics Simulation im Vergleich zu einem analytischen Modell. Modifiziert nach [16] und [67].

Eine weitere Simulation des Aufprallvorganges von Partikel in einem Größenbereich weniger Nanometer bis einiger Mikrometer mit unterschiedlicher Aufprallgeschwindigkeit wurde von Daneshian *et al.* [67] durchgeführt. Hier zeigt sich, dass die Partikel bei Unterschreiten einer kritischen Partikelgröße beim Auftreffen auf das Substrat auf- bzw. -anbrechen, sich jedoch aber nicht abscheiden. Erst wenn die Bruchzähigkeit des

Materials überschritten wird, kommt es auch zu einer Abscheidung der aufbrechenden Partikel. Bei diesem Vorgang wird gleichzeitig auch die Kristallitgröße herabgesenkt und eine Anbindung an das Substrat hergestellt. Sinkt die Geschwindigkeit der Partikel, unabhängig von deren Größe, jedoch unter eine kritische Geschwindigkeit von ca. 300 m/s, kommt es in diesem Modell zu einem Abprallen der Partikel von der Substratoberfläche und somit zu keiner Abscheidung. Aus den gewonnenen Ergebnissen wurde ein Abscheidefenster in Abhängigkeit der Partikelgröße und -geschwindigkeit definiert, wie es in Abbildung 3-7 dargestellt ist.

Um eine genauere Vorstellung der Vorgänge innerhalb der Partikel während des Aufpralles zu bekommen, wurden am Sandia National Laboratory zwei unterschiedliche Einzelpartikel mittels Molecular Dynamics Simulation nachgebildet [68]. Simuliert wurden zwei unterschiedliche Partikelarten mit einer Größe von jeweils ca. 50 nm: Einerseits ein Einkristall, sowie andererseits ein Partikel mit einer einzelnen, senkrecht orientierten Korngrenze in der Mitte des Partikels. Mit Hilfe des Einkristalls sollen nahezu defektfreie, kleine Partikel ($< 1 \mu\text{m}$) und durch das Partikel mit einer Korngrenze größere Partikel mit mehr Defekten (Korngrenzen, Versetzungen) simuliert werden. Um den Aufprall zu simulieren, wurden zwei Wände aus einem Abstand von 3 \AA mit einer Geschwindigkeit von 200 m/s von unten und oben gleichzeitig auf das Partikel zubewegt. Der Partikel wurde dabei um maximal $1/3$ seines Ausgangsdurchmessers komprimiert und anschließend die Wände wieder vom Partikel wegbewegt. Die Ergebnisse zeigen, dass beide Partikel plastisch deformiert werden, aber unterschiedliche Effekte zu einem Aufbrechen der Partikel führen. So kommt es beim Einkristall, ausgehend von den Wand-Partikel Kontaktpunkten, zur Bildung von Versetzungen, die sich auf rhomboedrischen Ebenen im Partikel ausbreiten. Mit zunehmender Kompression kommt es zu einer weiteren Bildung von sekundären Versetzungen, die sich auch ausgehend von den Partikelwänden ausbreiten, bis sie auf die primären Versetzungen treffen. Dabei kommt es dann zu einer Porenbildung und der Partikel bricht auf. Bei dem Partikel mit einer Korngrenze hingegen bewegen sich einzelne Atome unter Kompression von der Oberfläche ins Innere zur Korngrenze. Mit steigender Kompression kommt es auch hier zu einer Porenbildung und zum Aufbrechen des Partikels.

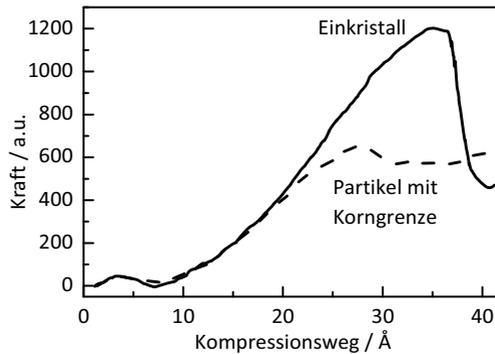


Abbildung 3-8: Simulierte Kraft-Kompressionswegkurve für einen Al_2O_3 -Einkristall und ein Al_2O_3 -Partikel mit Korngrenze. Modifiziert nach [68].

Für beide Fälle wurde eine Kraft-Kompressionsweg-Kurve berechnet, wie sie in Abbildung 3-8 dargestellt ist. Für beide Partikel steigt die Kraft mit zunehmender Kompression an, bis sie ein Maximum erreicht, und dann schlagartig abnimmt. Die Maximalkraft beim Einkristall ist dabei deutlich höher als bei dem Partikel mit Korngrenze. Diese Ergebnisse zeigen, dass mobile Versetzungen für eine plastische Deformation vor dem Aufbrechen notwendig sind. Im Gegensatz dazu kann es durch immobile Defekte wie die Korngrenze nicht zu einer plastischen Deformation kommen, wodurch der Partikel direkt aufbricht, ohne sich vorher zu verformen. Diese Ergebnisse spiegeln auch die Beobachtungen von in-situ-Kompressionstests (siehe Kapitel 3.2) wieder. Dies stellt eine interessante Grundlage für die Auswahl von Pulvern für die aerosolbasierte Abscheidung dar und kann helfen, den Abscheidemechanismus zu verstehen.

3.5 Materialien für die aerosolbasierte Kaltabscheidung und deren funktionellen Eigenschaften und Anwendungen

Die aerosolbasierte Kaltabscheidung hat sich in der kurzen Zeit bereits als ein Prozess mit großem Marktpotenzial herausgestellt, mit dem eine große Anzahl unterschiedlicher Keramiken abgeschieden werden kann. Das führt zu einem großen Spektrum möglicher Anwendungen, basierend auf den jeweiligen funktionellen oder passivierenden Eigenschaften. Dieses Spektrum wird durch die große Anzahl unterschiedlicher Materialien in wissenschaftlichen Publikationen widerspiegelt. Es finden dabei sowohl Nichtoxidmaterialien (z.B. AlN [69], MgB_2 [70], $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [71] oder $\text{NiMn}_2\text{O}_{4+\delta}$ [72]) als auch oxidische Materialien (z.B. Al_2O_3 [73], Y_2O_3 [74], $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ [75], TiO_2 [18], $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ [18], CuFeO_2 [76]) Verwendung. Eine ausführliche Übersicht über verwendete Materialien,

deren funktionellen Eigenschaften und mögliche Anwendungen finden sich im Übersichtsartikel von Hanft *et al.* [16]. Im Folgenden werden kurz einige Untersuchungsergebnisse der bisher am meisten verwendeten Materialien Al_2O_3 und PZT vorgestellt und weitere Anwendungsgebiete von Schichten der aerosolbasierten Kaltabscheidung gezeigt.

Die größte Anzahl von Grundlagenversuchen zur aerosolbasierten Kaltabscheidung wurden mit Al_2O_3 [16,25,26,42,77–79] durchgeführt. Gründe dafür sind die große Verfügbarkeit, der geringe Preis und das große Anwendungsgebiet des Materials. Die vielen Anwendungsmöglichkeiten beruhen u.a. auf der hervorragenden chemischen Inertheit des Materials, aber auch auf den guten mechanischen und Isolationseigenschaften [80]. Mit über 50 wissenschaftlichen Publikationen in Bezug auf die aerosolbasierte Kaltabscheidung ist Aluminiumoxid das meist untersuchte Beschichtungsmaterial. Die aus Al_2O_3 hergestellten Schichten eignen sich aufgrund der hohen Härte zwischen 1100 HV und 1800 HV [20,62,77,81] und einer hervorragenden Anhaftung [82] an das Substrat z.B. für den Einsatz als kratzresistente Schichten [83] oder als Verschleißschichten [20]. Auch die elektrischen Isolationseigenschaften der Schichten wurden untersucht. Dabei wurde eine hohe Durchschlagsfestigkeit von > 60 kV/mm [84] und ein niedriger Leckstrom [85] der Schichten festgestellt. Zudem war es möglich, hochtransparente Schichten mit einer Transmission bis hin zu 80 % in einem Wellenlängenbereich von 350 nm bis 900 nm zu erzeugen [51].

Ein weiteres Material, das für viele Grundlagenuntersuchungen herangezogen wurde, ist Blei-Zirkonat-Titanat (PZT) [86–88]. Dieses piezoelektrische Material ist von großem Interesse, da es sehr hohe piezoelektrische Konstanten und eine hohe Curie-Temperatur besitzt, aber auch durch gezielte chemische Veränderungen leicht in seinen Eigenschaften verändert werden kann [89]. Um die Werte der funktionellen Eigenschaften des Bulk-Materials erreichen zu können, ist es aber notwendig, dass nach der Abscheidung der Schichten ein Tempern bei mindestens 600 °C stattfindet [86]. Es konnte dadurch z.B. eine remanente Polarisation von bis zu $40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [88] und eine dielektrische Konstante von bis zu 2000 [90] erreicht werden. Diese Schichten können z.B. als berührungsempfindlicher Sensor [91] im Bereich Energy Harvesting [36,92,93] oder als optischer Mikroskanner [94,95] Anwendung finden. Problematisch erweist sich dabei jedoch, dass ab einer Kristallitgröße unter $0,1 \mu\text{m}$ keine 90° -Domänen mehr festgestellt werden können, wodurch die elektromechanischen Eigenschaften stark abnehmen [96].

Weitere in der Literatur untersuchte Anwendungsfelder der aerosolbasierten Kaltabscheidung sind z.B. poröse Schichten aus TiO_2 als photokatalytisch aktives Material zur Herstellung einer Grätzel-Zelle [97,98]. Die Herausforderung dabei besteht darin, eine poröse Schicht zu erzeugen [37,99,100], obwohl die Schichten der aerosolbasierten Kaltabscheidung eigentlich hochdicht sind (mehr zu diesem Thema in Kapitel 3.6). Bereits

kommerziell erhältlich sind Y_2O_3 -Schichten als plasmaresistente Schutzschichten auf Glas [31]. Weitere aktuell stark untersuchte Anwendungsfelder für kaltabgeschiedene Schichten sind die Batteriezellen- und Brennstoffzellenforschung. In beiden Forschungsfeldern ist eine gute Anhaftung gepaart mit einem elektrischen Kontakt unterschiedlicher Schichten notwendig. In der Batterietechnologie konzentriert sich die Forschung auf die Implementierung neuer Materialien, die mit konventionellen Methoden in der benötigten Form bisher nicht herzustellen waren. So wird als Anodenmaterial der Einsatz von z.B. nickelbeschichteten Si-Nanopartikeln [101] und $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) [102], als Kathodenmaterial z.B. $LiFePO_4$ (LFP) [103] und $LiMn_2O_4$ [104] und als Elektrolytmaterial $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$ (LATP) [105] und $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO) [106] untersucht. Es war bereits möglich, eine Feststoffbatterie mit der aerosolbasierten Kaltabscheidung herzustellen, welche aber noch keine ausreichende Leistung erbringen konnte [24]. In der Brennstoffzellenforschung ist sowohl die Abscheidung von Kathodenmaterial (z.B. LSM-YSZ [107] oder LSCF [108]) als auch Elektrolytmaterial (z.B. LSGMC [38] oder SDC [109]) oder von oxidationsbeständigen Schutzschichten und Pufferschichten (z.B. $(La,Sr)MnO_3$ (LSM) [110] oder $(Gd,Ce)O_{2-\delta} - Gd_2O_3$) [30]) Thema wissenschaftlicher Untersuchungen.

Ein weiteres Forschungsfeld der aerosolbasierten Kaltabscheidung ist die Herstellung von Schichten aus Sensormaterialien. Durch die Möglichkeiten der aerosolbasierten Kaltabscheidung wird es möglich, bestehende Sensorsysteme zu verbessern, neue Systeme zu etablieren und aber auch bisher undenkbare Systeme überhaupt herstellen zu können [16]. So wurde z.B. von Sahner *et al.* [18] erfolgreich ein resistiver, im Bereich 700 °C bis 800 °C temperaturunabhängiger Sauerstoffsensoren aus $SrTi_{0,7}Fe_{0,3}O_{3-\delta}$ mittels aerosolbasierter Kaltabscheidung hergestellt. Die Neuheit dabei war, dass auf eine Diffusionsbarriere zwischen dem Al_2O_3 -Trägersubstrat und der Sensorschicht verzichtet werden konnte, da es ohne den üblichen Hochtemperaturschritt zur Verdichtung des Sensormaterials auch nicht zu einer Interdiffusion an der Grenzschicht kommen konnte. Ähnliche Ergebnisse konnten mit einem im Bereich 700 °C bis 900 °C temperaturunabhängigen Sauerstoffsensoren mit $BaFe_{0,7}Ta_{0,3}O_{3-\delta}$ als Sensormaterial von Bektas *et al.* [111] erzielt werden. Ebenso konnte ein Temperatursensoren aus dem Halbleitermaterial $NiMn_2O_{4+\delta}$ hergestellt werden, der bereits nach einer moderaten Temperaturbehandlung die Werte des Bulkmaterials erreicht [112].

3.6 Co-Deposition unterschiedlicher Materialien

Eine besondere Form der aerosolbasierten Kaltabscheidung ist die Co-Deposition (auch Aerosol Co-Deposition, kurz AcD) unterschiedlicher Materialien oder Materialklassen, wodurch die Möglichkeiten dieses Beschichtungsprozesses nochmals erweitert werden. Während sich die aerosolbasierte Kaltabscheidung auf die Abscheidung eines einzelnen

keramischen Pulvers beschränkt, werden bei der Co-Deposition zwei oder mehrere Materialien gleichzeitig abgeschieden. Diese Materialmischung kann aus unterschiedlichen keramischen Materialien [27,55,113–116], aber auch aus Mischungen eines keramischen Materials mit einer metallischen [117,118] oder polymeren [91,99,119] Komponente bestehen. Dabei wurden auch bisher wenig beachtete Materialien, wie z.B. Graphen [120,121], Kohlenstoff-Nanoröhrchen [122] oder Chitosan [123] als zweite Phase verwendet. Die Materialmischungen werden bei dieser Methode vor dem Beschichtungsvorgang gemischt und zusammen, analog zur Abscheidung einer einzelnen Phase, abgeschieden. Je nach Mischungsverhältnis und der jeweiligen Partikelgröße können so entweder Schichten mit einer gleichmäßigen Verteilung einer Zweitphase in einer Matrix, oder Schichten mit einer homogenen Verteilung beider Komponenten hergestellt werden [115]. Eine Besonderheit ergibt sich bei der Abscheidung zweier keramischer Materialien mit stark unterschiedlicher Härte. Hier wird das weichere Material gemäß RTIC Mechanismus abgeschieden, wogegen das harte Material dazu neigt, in der weichen Matrix eingebettet zu werden, ohne dass die Partikel dabei aufbrechen. Dies kann aber auch dazu führen, dass die Verdichtung der Schicht durch einen verstärkten Hammering-Effekt verbessert wird [115].

Durch die Herstellung von Kompositschichten ergibt sich die Möglichkeit, die Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten gezielt zu beeinflussen. So kann z.B. der spezifische elektrische Widerstand durch die Beimischung von isolierenden Material gezielt eingestellt werden [116,124]. Auch mechanischen Eigenschaften, wie die Härte [125] oder die Anhaftung an das Substrat [126], können beeinflusst werden.

Es ist außerdem möglich, durch eine spätere Temperaturbehandlung der Kompositschicht in situ eine neue Phase zu bilden. Dafür wird jedoch eine hochgenaue Einstellung der Stöchiometrie in der Materialmischung benötigt. Weiterhin ist es notwendig, dass beide Pulver mit der gleichen Effizienz abgeschieden werden. Kommt es zu einem unterschiedlichen Abscheideverhalten der beiden Phasen, verschiebt sich die Stöchiometrie in der gebildeten Schicht und die anschließende In-situ-Kalzination bildet nicht die gewünschte Phase [115]. Eine weitere Möglichkeit ist das gezielte Einbringen von Porosität in die abgeschiedene Schicht. Dazu kann z.B. eine polymere Phase zusammen mit dem keramischen Material abgeschieden werden, die anschließend herausgelöst [127] oder ausgebrannt [107] werden kann. Außerdem können durch die polymere Zweitphase die mechanischen Schichtspannungen aufgrund der Elastizität des Polymers verringert [128], und die Kristallitgröße der keramischen Matrix durch das Abdämpfen des Aufprallvorganges erhöht werden [129,130].

3.7 Aerosolbasierte Kaltabscheidung am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien

Am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien gibt es vier Beschichtungsanlagen, die alle nach eigenen Vorgaben gefertigt wurden und auf ihre unterschiedlichen Verwendungen maßgeschneidert sind. Drei dieser Anlagen sind in Abbildung 3-9 auf gezeigt. Die erste und kleinste Beschichtungsanlage (Abbildung 3-9 a)) hat ein sehr kleines Innenvolumen, was durch die außenliegenden Verfahrtsche oberhalb der Kammer realisiert wird. Der Verfahrweg des Substrates, der über Magneten von den Verfahrtsichen auf einen Substrathalter in der Kammer übertragen wird, beträgt maximal 20 mm in x- und y-Richtung. Die außenliegenden Verfahrtsche haben den Vorteil, dass hier relativ günstige Verfahrtsche verwendet werden können, allerdings sinkt durch die indirekte Übertragung der Bewegung die Positioniergenauigkeit des Substrates. Die zweite und größte Beschichtungsanlage (Abbildung 3-9 b)) besitzt einen deutlich größeren Verfahrweg von 100 mm in x- und y-Richtung. Die Verfahrtsche befinden sich im Innenraum der Beschichtungskammer und übertragen den Verfahrweg direkt an den Substrathalter. Nachteil bei dieser Lösung ist, dass sich die Verfahrtsche im pulverbelasteten Teil der Anlage befinden, und somit vor einer zu großen Exposition gegenüber Pulverpartikeln geschützt werden müssen. Zusätzlich verfügt die Anlage auf der rechten Seite über eine große Durchführung mit direktem Anschluss an eine Handschuhbox. Dadurch können Pulver und Proben feuchtfrei gehandhabt werden, wodurch auch Materialien und Substrate verarbeitet werden können, die sich bei Kontakt mit Luftfeuchtigkeit zersetzen oder mit dieser reagieren würden.

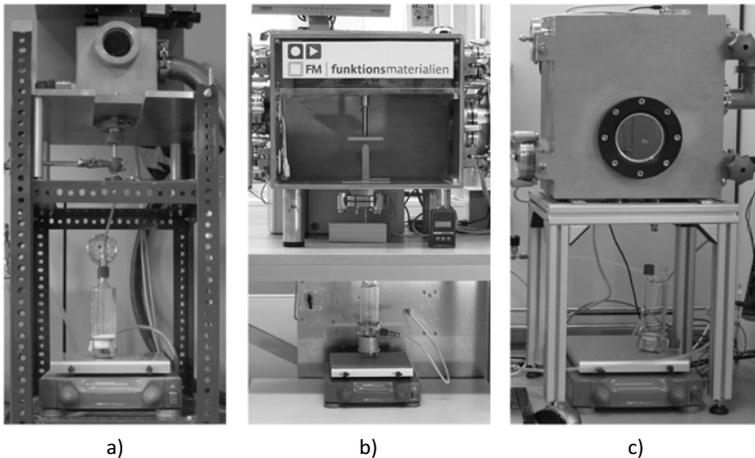


Abbildung 3-9: Beschichtungsanlagen zur aerosolbasierte Kaltabscheidung am Lehrstuhl Funktionsmaterialien.

Für die Durchführung dieser Arbeit wurde vom Autor eine dritte Beschichtungsanlage (Abbildung 3-9 c)) konzipiert und gebaut, obgleich auch Beschichtungsversuche an den ersten beiden Anlagen durchgeführt wurden. Diese wurde speziell für die Handhabung sensibler, z.B. toxischer oder reaktiver Materialien, ausgelegt. Dafür wurde der Bauraum gegenüber der zweiten Anlage verkleinert, um das pulverbelastete Kammervolumen möglichst klein zu halten. Deswegen wurde der Verfahrensweg auf 50 mm in x-Richtung reduziert. Ein Verfahren in y-Richtung ist hier nicht möglich. Die vierte Anlage ist Baugleich zu Anlage drei, wurde aber mitsamt der aerosolerzeugenden Einheit in einer Handschuhbox gekapselt. Dadurch kann auch die Befüllung der Aerosolerzeugung komplett unter Ausschluss von Feuchtigkeit stattfinden.

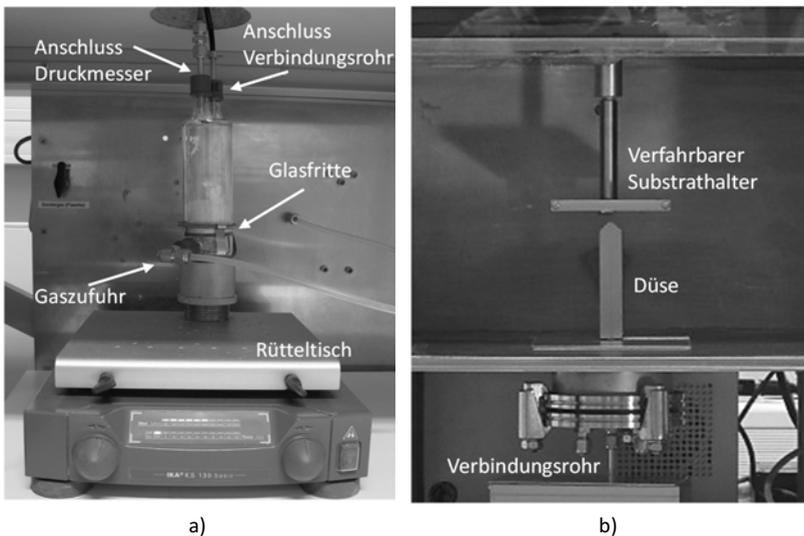


Abbildung 3-10: a) Aerosolerzeugung über einen Rütteltisch mit Glasflasche. Diese besitzt eine poröse Glasfritte und drei Anschlüsse für die Gaszufuhr, einen Druckmesser und ein Verbindungsrohr zur Aerosoldüse in der Kammer. b) Innenraum der Beschichtungskammer mit Aerosoldüse und verfahrbarem Substrathalter.

Die Anlagen eins bis drei besitzen eine identische Aerosolerzeugung. Hierfür wird eine, wie in Abbildung 3-10 a) gezeigte, speziell angefertigte Glasflasche verwendet. Diese Flasche verfügt über drei Anschlüsse, zwei am oberen Ende der Flasche, an denen zum einen das Verbindungsrohr zur Aerosoldüse in der Kammer und zum anderen ein Druckmesser zur Überwachung des Druckes in der Aerosolflasche angeschlossen werden. Am unteren Anschluss wird das Trägergas zugegeben. Das Pulver wird vor der Beschichtung über einen der oberen Anschlüsse auf einer porösen Glasfritte (Porosität P1) im unteren

Bereich der Flasche platziert. Nach dem Evakuieren der Flasche wird diese über den darunter befindlichen Rütteltisch in eine Rüttelbewegung versetzt und das Trägergas unter das Pulver eingeleitet. Dadurch entsteht innerhalb der Flasche ein gleichmäßiges Wirbelbett. Durch den Druckunterschied zur Beschichtungskammer wird dieses Aerosol über das Verbindungsrohr zur Düse abgesaugt (Abbildung 3-10 b)).

Über das Verbindungsrohr gelangt das Aerosol zu einer Schlitzdüse, in der das Aerosol auf mehrere hundert m/s beschleunigt wird. Die Düse besteht aus zwei verschraubbaren Halbschalen, die auf das Rohr aufgeschoben werden und eine gasdichte Verbindung zum Verbindungsrohr herstellen. Die Düse besitzt am Auslass einen rechteckigen Querschnitt ($10 \times 0,5 \text{ mm}^2$ bzw. $25 \times 0,3 \text{ mm}^2$). Durch die Bewegung des Substrathalters kann so eine flächige Beschichtung hergestellt werden.

4 Untersuchungen zum Schichtbildungsmechanismus und Einfluss der Prozessparameter

Im Folgenden werden Untersuchungen unterschiedlicher Pulver- und Prozessparameter auf eine erfolgreiche Schichtabscheidung vorgestellt. Es werden zunächst Untersuchungen bezüglich der Pulverauswahl und -vorbereitung vorgestellt. Aufbauend darauf werden Prozessparameter für die Abscheidung qualitativ hochwertiger Schichten untersucht und versucht, Rückschlüsse auf den zugrundeliegenden Schichtbildungsmechanismus zu ziehen.

4.1 Pulverauswahl, -vorbereitung und Einfluss der Pulvereigenschaften auf die Abscheiderate und Schichtstabilität

Der erste Schritt, um erfolgreich Schichten mittels der aerosolbasierten Kaltabscheidung herzustellen, ist es, ein Pulver oder besser eine größere Auswahl an Pulvern zu identifizieren, mit denen qualitativ hochwertige Schichten hergestellt werden können. Wird ein ungeeignetes Pulver gewählt, so ist es auch durch eine Variation von Prozessparametern meist nicht möglich, den gewünschten RTIC-Effekt zu erzielen und es bilden sich stattdessen entweder nur kreideartige Schichten, die aus einer losen Ansammlung komprimierten Pulvers bestehen, oder es kommt zu einem abrasiven Abtragen des Substrates. Die Pulverauswahl stellt somit den ersten kritischen Schritt der aerosolbasierten Kaltabscheidung dar. Wünschenswert wäre es, wenn man anhand weniger Parameter im Vorfeld der Abscheidung bereits eine Vorauswahl geeigneter Pulver treffen könnte.

In der Literatur wird für eine erfolgreiche Abscheidung ein mittlerer Partikeldurchmesser d_{50} im Bereich von 80 nm bis 2 μm als geeignet angegeben [16,25]. Dieser weite Größenbereich liefert jedoch nur einen ersten Anhaltspunkt zur Pulverauswahl, gibt aber noch keine ausreichende Aussage über die Abscheidbarkeit eines Pulvers. Weitere Parameter wie z.B. Partikeldichte, Form und Oberflächenbeschaffenheit der Partikel, Agglomerationsneigung etc. werden nicht genauer beschrieben. Um die Eignung eines Pulvers zur Abscheidung mittels aerosolbasierter Kaltabscheidung im Vorhinein besser bewerten zu können, werden im Folgenden Untersuchungen verschiedener Pulverparameter und

deren Einfluss auf die Abscheidbarkeit der Pulver vorgestellt. Dazu wurde der Einfluss des mittleren Partikeldurchmessers d_{50} , der spezifischen Oberfläche S_{BET} und des Carr-Index [131] auf die Abscheidbarkeit eines Pulvers auf zwei unterschiedlichen Substraten untersucht. Die hergestellten Schichten werden bezüglich ihrer Schichtgüte und der Langzeitstabilität der Schichten hin untersucht.

Für die Bestimmung der mittleren Partikelgröße wurden die Pulver zusammen mit einem Benetzungsmittel in Wasser dispergiert und vor der Messung (Malvern Mastersizer 2000) 30 s lang durch Ultraschall homogenisiert und die Agglomerate aufgebrochen. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche beruht auf der Anlagerung eines Adsorptives (hier flüssiger Stickstoff) an das Pulver in Abhängigkeit des Druckes. Die adsorbierte Menge ist dabei proportional zur Pulveroberfläche. Für die Messung wurden die Pulverproben zunächst unter Vakuum bei 100 °C an einer Vakuumtrocknungsanlage (Micromeritics VacPrep 061) getrocknet und anschließend mit Stickstoff die Oberfläche gemessen (Micromeritics gemini). Weiterführende Informationen bezüglich der Oberflächenbestimmung finden sich in [132].

Der Carr-Index der Pulver ist ein Maß für deren Fließfähigkeit und somit der Wechselwirkungen der Partikel untereinander und wurde erstmals 1965 zur Beurteilung von Fließeigenschaften von Feststoffen von R.L. Carr vorgestellt [131]. Seitdem wird er häufig eingesetzt um z.B. die Fließeigenschaften feuchter Pulver [133], die Kompressibilität pharmazeutischer Pulver für die Tablettenherstellung [134] zu bestimmen, oder einen Sprühtrocknungsprozess zu optimieren [135]. Er wird durch den Vergleich der Schüttdichte und der Klopfdichte der Pulver bestimmt. Dazu wurden die Pulver als lose Schüttung in einen konischen Zylinder eingefüllt und das Volumen der losen Schüttung V_B bestimmt. Anschließend wurde der gefüllte Zylinder kontinuierlich geklopft, wodurch sich das Volumen der Schüttung durch die Verdichtung der Pulverschüttung verringert. Dies wurde erst beendet, nachdem sich ein konstantes Volumen V_T eingestellt hatte. Aus den beiden gewonnenen Werten konnte nach Gleichung (4-1) der Carr-Index (CI) berechnet werden [131]. Die Messungen wurden in einer Handschuhbox mit geringer Luftfeuchtigkeit durchgeführt, um den Einfluss von Feuchtigkeit auf die Messung minimieren zu können.

$$CI = \frac{V_B - V_T}{V_B} \cdot 100\% \quad (4-1)$$

4.1.1 Pulverauswahl und –vorbereitung

Für die folgenden Untersuchungen¹ wurden insgesamt 15 Pulver von drei Herstellern ausgewählt. Die Pulverbezeichnung, der Hersteller und die Pulvereigenschaften sind in Tabelle 4-1 aufgeführt. Die Herstellerangaben sind dort als „unbehandelt“ aufgeführt. Durch diese Pulver, mit einem mittleren Partikeldurchmesser d_{50} im Bereich von 200 nm bis 34 μm , kann ein weiterer Bereich des Literaturwertes abgedeckt werden. Die spezifische Oberfläche liegt in einem Bereich zwischen 0,36 m^2/g und 9,00 m^2/g . Um einen Einfluss der Kristallstruktur ausschließen zu können, bestehen die Pulver vornehmlich aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Die Pulver eins bis elf wurden nach dem Bayer-Prozess hergestellt und besitzen eine Reinheit > 99 %. Die Hauptverunreinigung des Pulvers ist Na_2O mit weniger als 0,1 % Massenanteil. Die Pulver zwölf bis 15 stammen aus einem Fällungsprozess mit einer Reinheit > 99,9 %. Deren Hauptverunreinigungen sind ca. 20 ppm Si und ca. 10 ppm Na.

Die ausgewählten Pulver wurden zur Verbesserung der Abscheidbarkeit in einer Planetenkugelmühle gemahlen. Jeweils 40 g Pulver wurden in einem 250 ml Mahlgefäß aus stabilisiertem Zirkoniumdioxid mit ca. 70 Mahlkugeln, ebenfalls aus stabilisiertem Zirkoniumdioxid, mit einem Durchmesser von 10 mm vermischt. Als Mahlmedium wurde ca. 175 ml Cyclohexan zugegeben, und die Suspension insgesamt vier Stunden lang gemahlen. Der Mahlprozess wurde jeweils nach 15 min Mahldauer unterbrochen und 30 min lang pausiert, damit die Mahlgefäße wieder abkühlen können und der Druck innerhalb der Mahlgefäße nicht zu stark ansteigt. Anschließend wurde die flüssige Komponente der Suspension in einem Rotationsverdampfer, bei einer Badtemperatur von 40 °C und einem Kolbendruck von 210 mbar, abgezogen. Um letzte Lösemittelreste zu entfernen, wurde das behandelte Pulver in einem Umluftofen bei 120 °C mindestens 24 h lang getrocknet. Abschließend wurde das Pulver durch ein 90 μm Sieb gesiebt, um große Agglomerate aufzubrechen, und anschließend mindestens 48 h lang bei 200 °C getrocknet.

¹ Die Messungen zur Pulverauswahl, -vorbereitung und den Einfluss auf die Abscheiderate und Schichtstabilität wurden im Rahmen der Studienarbeit von Herrn Manuel Hahn unter meiner Anleitung und Betreuung am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien an der Universität Bayreuth durchgeführt [136]. An dieser Stelle vielen Dank für die Unterstützung, auch an Dr.-Ing. Jörg Exner, der diese Arbeit zusammen mit mir betreut hat.

Tabelle 4-1: Verwendete Pulver mit Angabe des Herstellers, der Bezeichnung und der Pulverparameter S_{BET} und d_{50} vor (unbehandelt, Herstellerangaben) und nach der Pulvervorbereitung (gemahlen).

Nummer	Hersteller	Bezeichnung	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2/\text{g}$		$d_{50} / \mu\text{m}$	
			unbehandelt	gemahlen	unbehandelt	gemahlen
1	Almatis	CL 3000	0,66	3,4	2,1	4,1
2	Almatis	CL 2500	0,98	2,1	1,6	3,3
3	Almatis	CT 3000 SG	7,71	9,9	0,5	0,6
4	Almatis	CL 4400 FG	0,53	2,3	5,9	4
5	Almatis	CL 5000	0,37	2,1	3,7	4,6
6	Almatis	CT 1200 SG	2,95	1,7	1,2	1,5
7	Almatis	CL 3000 FG	0,98	3,7	3,9	3,0
8	Almatis	CL 4400	0,36	1,7	3,8	4,0
9	Almatis	CT 530 SG	5,39	6,9	11,6	1,8
10	Almatis	CT 1200	1,08	3,0	1,5	2,9
11	Almatis	CL 3000 SG	0,94	1,5	3,5	2,7
12	Baikowski	GE1	<3	5,6	10,0	2,6
13	Baikowski	CR10	7,00	7,1	0,5	0,6
14	Taimei	TM 5D	9,00	8,0	0,2	0,3
15	Sasol	Ceralox APA6	5,30	7,3	34,0	1,2

4.1.2 Pulvercharakterisierung

Nach der Pulvervorbereitung wurde erneut der mittlere Partikeldurchmesser d_{50} und die spezifische Oberfläche S_{BET} der Pulver bestimmt. Zusätzlich wurde der Carr-Index der Pulver bestimmt, welcher jedoch erst bei den abgeschiedenen Schichten diskutiert wird. Die ermittelten Werte des mittleren Partikeldurchmessers d_{50} und der spezifischen Oberfläche S_{BET} sind in Tabelle 4-1 als „gemahlen“ aufgetragen. Generell kann eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche festgestellt werden, wogegen es beim mittleren Partikeldurchmesser d_{50} nur bei Pulvern mit groben Ausgangspartikeln zu einer Abnahme kommt, während sich kleinere Ausgangspartikel durch die Mahlung nur geringfügig ändern. Diese Veränderungen werden in Abbildung 4-1 verdeutlicht.

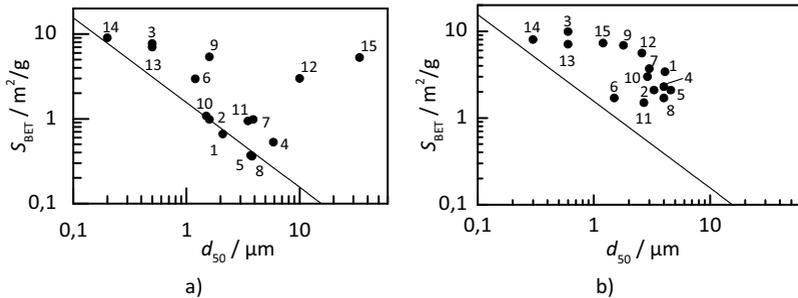


Abbildung 4-1: Doppellogarithmische Darstellung der spezifischen Oberfläche S_{BET} über den mittleren Partikeldurchmesser d_{50} a) vor der Pulvervorbereitung und b) nach der Pulvervorbereitung. Die Diagonale beschreibt die ideale Kugeloberfläche des jeweiligen Partikeldurchmessers.

In dieser Abbildung ist die spezifische Oberfläche S_{BET} über dem mittleren Partikeldurchmesser d_{50} doppellogarithmisch aufgetragen. Abbildung 4-1 a) zeigt die Pulvereigenschaften vor der Pulvervorbereitung, Abbildung 4-1 b) die Eigenschaften nach der Pulvervorbereitung. In beiden Diagrammen ist eine Diagonale eingezeichnet, die ein ideal sphärisches Modell der Partikel darstellt, und somit die kleinste mögliche Oberfläche für die jeweilige Partikelgröße veranschaulicht. Abweichungen von der Diagonalen implizieren eine von der Kugelform abweichende Form der Partikel und/oder einer Agglomeration. Agglomerate können trotz Ultraschallbehandlung vor der Messung nicht ausgeschlossen werden und die Laserbeugung kann anschließend nicht zwischen Primär- und Sekundärpartikeln (Agglomeraten) unterscheiden. Vor der Pulvervorbereitung sind die Datenpunkte über das gesamte Diagramm verteilt und teilweise liegen die Punkte direkt auf oder sogar unter der Diagonalen. Letzteres lässt auf ungenaue Angaben der Hersteller schließen. Nach der Pulvervorbereitung liegen alle Pulver oberhalb der Diagonale und befinden sich in einem Größenbereich von $1 \mu\text{m}$ bis $5 \mu\text{m}$. Die Oberfläche der Pulver nimmt, wie zu erwarten zu, da das Mahlen zu einer Abnahme der Partikelgröße führt und es zudem zu einer Deformation der Partikel führt. Dies wird auch durch REM-Aufnahme der jeweiligen Pulver unterstützt.

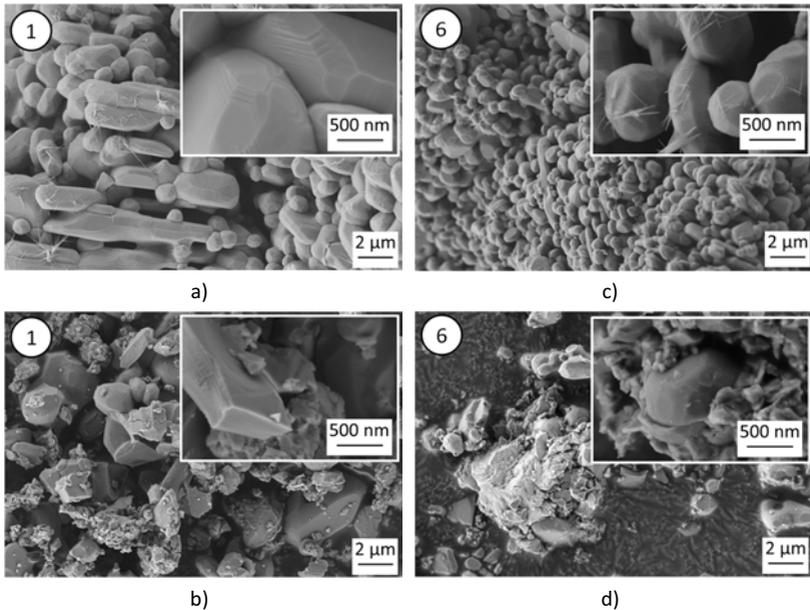


Abbildung 4-2: REM-Aufnahmen von Pulver Nummer 1 a) vor, und b) nach der Pulvervorbereitung. REM-Aufnahme von Pulver Nummer 6 c) vor, und d) nach der Pulvervorbereitung. Insets: Vergrößerte Aufnahmen.

In Abbildung 4-2 bis Abbildung 4-4 sind exemplarisch sechs Pulver dargestellt, um die Unterschiede der Pulver zu veranschaulichen und den Einfluss der Pulvervorbereitung zu verdeutlichen. In Abbildung 4-2 sind REM-Aufnahmen der Pulver Nummer 1 (Abbildung 4-2 a) und b)) und 6 (Abbildung 4-2 c) und d)) dargestellt. Pulver Nummer 1 besteht vor der Vorbereitung aus großen, stängelförmigen Primärpartikeln im Größenbereich von $2\ \mu\text{m}$ ohne erkennbare Agglomeration der Partikel. Durch die Vorbereitung kommt es bei einem Großteil der Partikel zu einer deutlichen Abnahme der Partikelgröße und Abrundung der Partikel. Diese beiden Veränderungen führen folgerichtig zu einer Zunahme der spezifischen Oberfläche S_{BET} . Außerdem findet eine verstärkte Agglomeration der Partikel statt, was auch durch einen Anstieg des gemessenen mittleren Partikeldurchmessers d_{50} bestätigt wird. Ein geringer Teil der Primärpartikel bleibt aber auch nach der Vorbereitung in seiner ursprünglichen Form und Größe erhalten. Pulver Nummer 6 (Abbildung 4-2 c) und d)) zeigt vor der Vorbereitung ein sehr gleichmäßiges Erscheinungsbild mit einer homogenen Partikelgrößenverteilung im Bereich $1\ \mu\text{m}$. Nach der Vorbereitung nimmt die mittlere Größe ebenfalls ab und der nun vorhandene Feinanteil bildet Agglomerate, die sich an den verbliebenen Primärpartikeln anlagern.

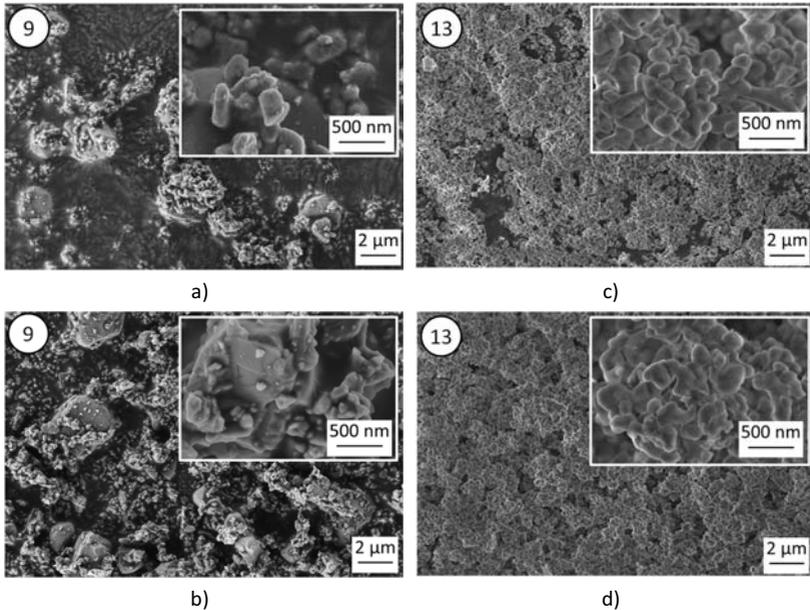


Abbildung 4-3: REM-Aufnahme von Pulver Nummer 9 a) vor, und b) nach der Pulvervorbereitung. REM-Aufnahme von Pulver Nummer 13 c) vor, und d) nach der Pulvervorbereitung. Insets: Vergrößerte Aufnahmen.

Pulver Nummer 9 (Abbildung 4-3 a) und b)) zeigt im Ausgangszustand eine bi-modale Verteilung der Partikelgröße, die auch nach der Pulvervorbereitung weiterhin erkennbar ist. Nach dem Mahlen zeigen sich Partikel mit einer Größe von 2 µm bis 3 µm und ein Feinanteil im Größenbereich von 300 nm. Die Pulvervorbereitung hat bei diesem Pulver somit einen vernachlässigbaren Einfluss. Ebenso verhält sich Pulver Nummer 13. Sowohl vor als auch nach der Pulvervorbereitung zeigen sich fast identische Pulverkennwerte. Auch in den REM-Aufnahmen ist keine Veränderung erkennbar.

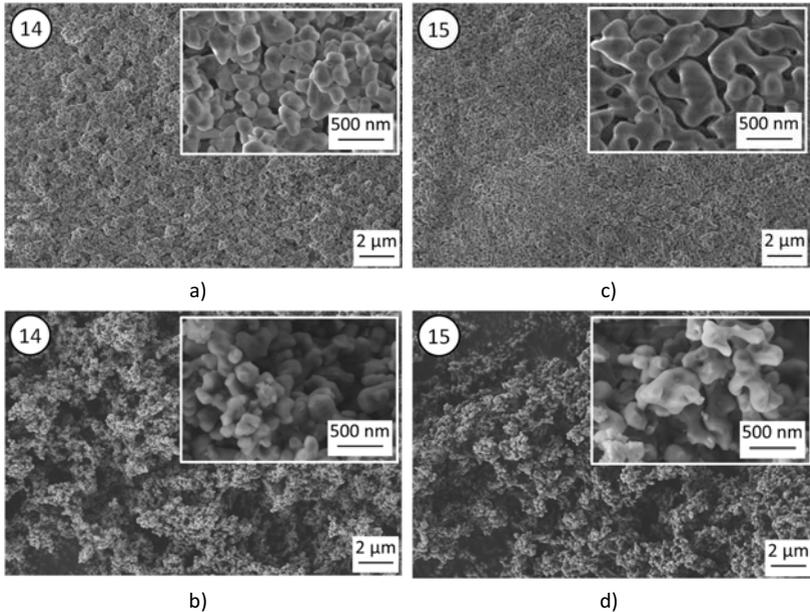


Abbildung 4-4: REM-Aufnahme von Pulver Nummer 14 a) vor, und b) nach der Pulvervorbereitung. REM-Aufnahme von Pulver Nummer 15 c) vor, und d) nach der Pulvervorbereitung. Insets: Vergrößerte Aufnahmen.

Die REM-Aufnahmen von Pulver Nummer 14 und 15 sind in Abbildung 4-4 dargestellt. Pulver Nummer 14 ist ein nanoskaliges Pulver mit hoher spezifischer Oberfläche S_{BET} und einem entsprechend kleinen mittleren Partikeldurchmesser d_{50} von 200 nm. Die Nähe zur Diagonalen in Abbildung 4-1 zeigt, dass es hier keine bzw. nur lose Agglomerate der Partikel gibt, was auch durch die REM-Aufnahmen bestätigt wird. Auch bei diesem Pulver kommt es durch die Pulvervorbereitung zu keiner nennenswerten Veränderung der Partikelgröße. Im Kontrast dazu zeigt Pulver Nummer 15 große Partikel mit einer hohen spezifischen Oberfläche. Die REM-Aufnahmen lassen eine starke Agglomeration der Partikel erkennen, die teilweise auch über Sinterhalse verbunden sind, wodurch ein zusammenhängendes Netzwerk der Partikel entsteht. Durch die Pulvervorbereitung kommt es zu einem teilweisen Aufbrechen dieses Netzwerkes, wodurch die Oberfläche der Partikel aufgeraut wird und die Oberfläche ansteigt. Generell zeigt dieses Pulver Ähnlichkeit mit Pulver Nummer 12, besteht aber aus größeren Partikeln mit einer geringeren spezifischen Oberfläche.

4.1.3 Schichtabscheidung und Langzeitstabilität

Im Anschluss an die Pulvervorbereitung und Charakterisierung wurden alle zuvor charakterisierten Pulvern mittels aerosolbasierter Kaltabscheidung abgeschieden. Dazu wurde die Anlage Nummer 1 am Lehrstuhl Funktionsmaterialien verwendet. Das jeweilige Pulver wurde in eine Aerosolflasche aus Glas eingefüllt und an die Anlage, wie in Kapitel 3.7 gezeigt, angeschlossen. Das gesamte System wurde über die Vakuumpumpe evakuiert. Anschließend wurde die Rüttelbewegung des Tisches gestartet, das Trägergas aufgedreht und das Substrat zur Herstellung einer flächigen Beschichtung verfahren. Der Abstand der Düse (Düsenöffnungsquerschnitt 10 mm x 0,5 mm) zum Substrat betrug dabei 2 mm. Als Trägergas wurde Sauerstoff mit einem Gasvolumenstrom von 5 l/min verwendet und das Substrat mit einer Geschwindigkeit von 0,5 mm/s über eine Strecke von jeweils 10 mm bewegt. Insgesamt wurden 40 Überfahrten über die Beschichtungsfläche durchgeführt und somit eine Fläche von 10 mm x 10 mm beschichtet. Als Substrat wurden Kalk-Natronglas (1 mm Dicke) und Al₂O₃ (CeramTec Rubalit 708s, Dicke 630 µm) verwendet.

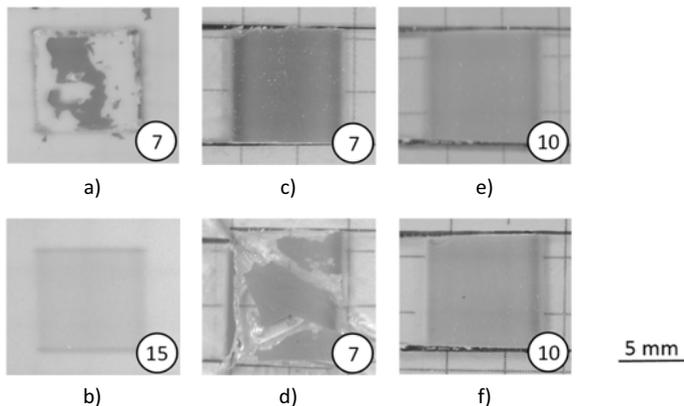


Abbildung 4-5: Beispielbilder der hergestellten Schichten direkt nach der Abscheidung auf Al₂O₃ mit a) Pulver 7 und b) Pulver 15. Schichten auf Kalk-Natronglas direkt nach der Abscheidung mit c) Pulver 7 und e) Pulver 10. Schichten auf Kalk-Natronglas nach einer Auslagerung von zwei Monaten mit d) Pulver 7 und f) Pulver 10. Die Beschichtungsfläche beträgt jeweils 10 x 10 mm².

Beispiele für die auf Glas und Al₂O₃ hergestellten Schichten sind in Abbildung 4-5 aufgezeigt. Bei der Beschichtung von Al₂O₃-Substraten konnte mit den meisten Pulvern (Pulver Nummer 1 bis 11) lediglich eine inhomogene Schicht mit geringer Anhaftung, wie in Abbildung 4-5 a) gezeigt, hergestellt werden. Durch die geringe Anhaftung kam es zu einer vermehrten Delamination der Schichten. Die Partikel brechen dort zwar gemäß dem RTIC Mechanismus auf, es bildet sich jedoch keine ausreichende Ankerschicht aus, wodurch es

zur Delamination der Schicht kommen kann. Dies kann z.B. durch die ähnliche Härte von Beschichtungsmaterial und Substratmaterial bedingt sein. Auch besitzen die hergestellten Schichten eine hohe innere mechanische Spannung (Untersuchungen dazu finden sich in Kapitel 4.5.2 und 4.5.3), wodurch Rissbildung und Delamination begünstigt wird. Ausnahmen bilden die Schichten, die mit den Pulvern Nummer 12 bis 15 hergestellt wurden. Diese bilden homogene und gut anhaftende Schichten aus, wie sie in Abbildung 4-5 b) gezeigt sind.

Im Gegensatz zu den Schichten auf Al_2O_3 -Substraten war die Beschichtung von Glassubstraten mit fast allen Pulvern möglich. Beispielsweise sind in Abbildung 4-5 c) und e) Schichten auf Glas direkt nach der Abscheidung gezeigt. Diese zeigen keine Unregelmäßigkeiten oder Delaminationen. Nach einer zweimonatigen Auslagerung bei Laborbedingungen entstehen bei den meisten Schichten jedoch Risse oder sogar Delaminationen. In Abbildung 4-5 d) ist beispielhaft eine Schicht, hergestellt mit Pulver Nummer 7, gezeigt, die aufgrund der hohen mechanischen Spannungen gebrochen ist und zudem aufgrund der guten Anhaftung an das Substrat auch dieses geschädigt hat. Lediglich die Pulver 6, 9 und 10 zeigen eine gute Langzeitstabilität der Schichten auf Glas, wie sie in Abbildung 4-5 e) und f) gezeigt ist.

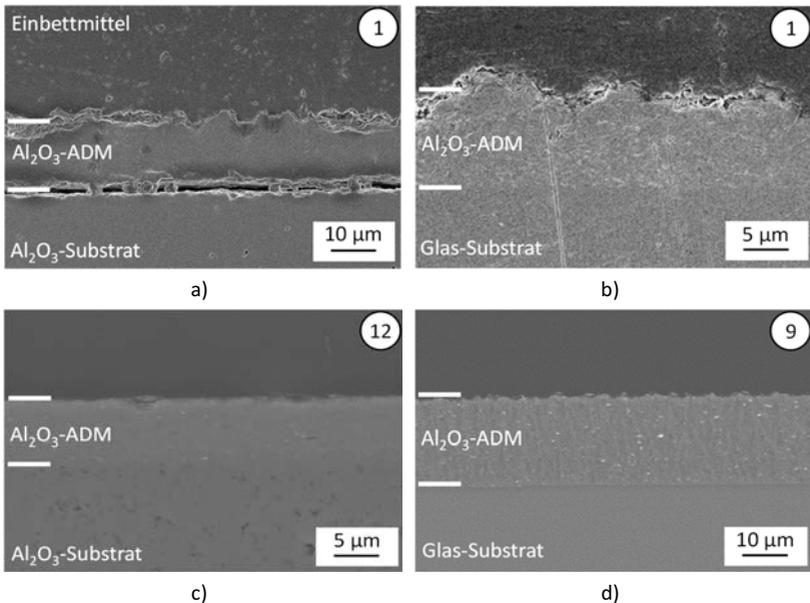


Abbildung 4-6: REM-Aufnahmen von a) Pulver Nummer 1 auf Al_2O_3 , b) Pulver Nummer 1 auf Kalk-Natronglas, c) Pulver Nummer 12 auf Al_2O_3 , und d) Pulver Nummer 9 auf Glas.

Zur Untersuchung der Ursachen für den stark unterschiedlichen Abscheidungserfolg auf den beiden Substrattypen wurden beispielhaft Schichten im REM untersucht. Die aufgenommenen Schichten sind in Abbildung 4-6 gezeigt. Dort ist bei allen Schichten erkennbar, dass die Partikel gemäß dem RTIC-Mechanismus aufgebrochen sind und eine dichte Schicht entstanden ist. Alle Schichten sind ohne erkennbare Risse und Poren. Abbildung 4-6 a) zeigt eine Schicht von Pulver Nummer 1 auf Al_2O_3 -Substrat, welche eine schlechte Anbindung an das Substrat und eine hohe Oberflächenrauheit zeigt. Vergleicht man diese Schicht mit einer Schicht des selben Pulvers auf Kalk-Natronglas in Abbildung 4-6 b), so erkennt man dort eine sehr gute Anbindung. Ein Übergang zwischen Substrat und Schicht ist dabei nur schwer erkennbar. Es zeigt sich hier ebenfalls eine hohe Oberflächenrauheit der Schicht. Die Schicht aus Pulver Nummer 12 in Abbildung 4-6 c) zeigt, im Gegensatz zu den Schichten aus Pulver Nummer 1, auf Al_2O_3 -Substrat nur eine sehr geringe Rauheit und eine sehr gute Anhaftung an das Substrat. Eine Schicht aus Pulver Nummer 9 auf Kalk-Natronglas, die auch eine sehr gute Anhaftung an das Substrat und eine geringe Oberflächenrauheit zeigt, ist in Abbildung 4-6 d) dargestellt. Somit muss der Ursprung der unterschiedlichen Abscheideergebnisse in den Pulvereigenschaften begründet sein, was im Folgenden untersucht werden soll.

4.1.4 Korrelation der Pulvereigenschaften mit dem Abscheideverhalten auf Al_2O_3 -Substraten

Um den Einfluss der Pulvereigenschaften auf die Abscheidung zu verstehen, wird versucht, eine Korrelation zwischen den Abscheideergebnissen und den Pulverparametern herzustellen. Dazu ist es notwendig, die beiden Substratarten getrennt voneinander zu betrachten, da die unterschiedlichen Substrateigenschaften, wie z. B. die Härte, auch einen Einfluss auf die Abscheidung nehmen können. Im ersten Schritt wird die Abscheiderate in Zusammenhang mit dem mittleren Partikeldurchmesser d_{50} , der spezifischen Oberfläche S_{BET} und dem Carr-Index der Pulver gesetzt. Anschließend wird eine Klassifizierung der Schichtgüte mit in die Ergebnisse aufgenommen, indem unterschiedliche Symbole für unterschiedliche Schichtgüten in den Abbildungen verwendet werden. Dadurch wird es möglich, Parameterbereiche zu identifizieren, bei denen qualitativ hochwertige Schichten entstehen.

Abbildung 4-7 zeigt die Abscheiderate bei der Beschichtung von Al_2O_3 -Substraten als Funktion a) der spezifischen Oberfläche S_{BET} , b) dem Carr-Index und c) dem mittleren Partikeldurchmesser d_{50} . Zudem ist durch die Symbole der Datenpunkte die Qualität der Schicht bzw. der Anhaftung der Schicht gekennzeichnet. Die Datenpunkte, die mit einem Punkt (●) markiert sind, stehen für eine schlechte Anhaftung der Schicht, die Datenpunkte mit einem offenen Dreieck (Δ) für eine homogene Schicht mit guter Anbindung. Auffällig

ist, dass bei allen drei Auftragungen eine erfolgreiche Abscheidung (hier die Pulver Nummer 12 bis 15) jeweils gehäuft bei einem bestimmten Bereich der Pulvereigenschaften auftritt. So entstehen bei der Beschichtung von Al_2O_3 -Substraten in einem Bereich der spezifischen Oberflächen S_{BET} zwischen $5,5 \text{ m}^2/\text{g}$ und $8 \text{ m}^2/\text{g}$ qualitativ hochwertige Schichten, wobei nur Pulver Nummer 9 eine Ausnahme bildet. Dieses besitzt als einziges Pulver eine bi-modale Größenverteilung mit einer starken Fraktion bei $2,8 \mu\text{m}$, wodurch die Ergebnisse mit diesem Pulver nicht eindeutig zugeordnet werden dürfen. Pulver mit einer noch höheren spezifischen Oberfläche S_{BET} (Pulver Nummer 3) enthalten Partikel mit einer Meso- oder Nano-Porosität und erreichen eventuell nicht die notwendige Geschwindigkeit für ein erfolgreiches Aufbrechen an der Substratoberfläche. Auch Pulver mit einer hohen Abscheiderate zeigen eine schlechtere Schichtqualität, da durch die höhere Schichtdicke auch höhere innere mechanische Spannungen entstehen, wodurch die Schichten delaminieren.

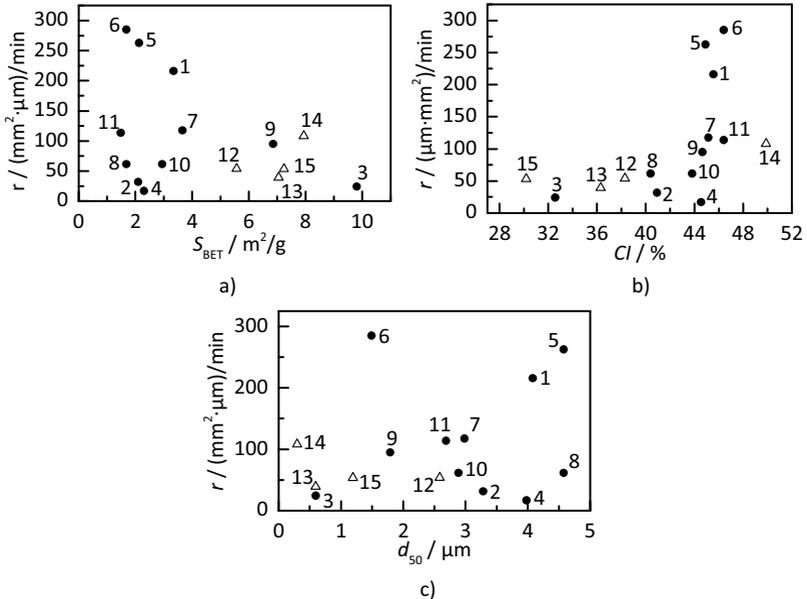


Abbildung 4-7: Abscheiderate der untersuchten Al_2O_3 -Pulver auf Al_2O_3 -Substraten aufgetragen gegen a) die spezifische Oberfläche S_{BET} , b) den Carr-Index und c) den mittleren Partikeldurchmesser d_{50} . Die Datenpunkte markiert mit einem Punkt (●) stehen für eine schlechte Anhaftung der Schicht, Datenpunkte mit einem Dreieck (Δ) für eine homogene Schicht mit guter Anbindung.

Der zweite Schritt des Abscheidemechanismus, bekannt als Hammering-Effekt, besteht aus einer Verdichtung der bisher gebildeten Schicht durch das Auftreffen nachfolgender Partikel. Dafür können Pulver mit einer guten Kompressibilität als besonders geeignet angesehen werden. Bei der Abscheidung auf Al_2O_3 -Substraten scheint der Carr-Index jedoch im Allgemeinen kein guter Indikator für eine erfolgreiche Abscheidung zu sein, da sowohl Pulver mit niedriger Kompressibilität (z. B. Pulver Nummer 15) als auch Pulver mit hoher Kompressibilität (Pulver Nummer 14) erfolgreich abzuschcheiden sind. Bei Betrachtung des mittleren Partikeldurchmessers d_{50} in Abbildung 4-7 c) kann beobachtet werden, dass ein geringer mittlerer Partikeldurchmesser unterhalb von $2,5 \mu\text{m}$ für eine erfolgreiche Abscheidung notwendig scheint. Eine geringe Partikelgröße in Verbindung mit einer hohen spezifischen Oberfläche scheint die Bildung einer Ankerschicht und den anschließenden Schichtaufbau zu begünstigen. Es zeigt sich insgesamt, dass für die Beschichtung eines harten Substratwerkstoffes wie Al_2O_3 ein Pulver mit einem kleinen mittleren Partikeldurchmesser d_{50} und einer hohen, aber auf Al_2O_3 -Substraten evtl. nicht zu hohen, spezifischen Oberfläche S_{BET} besser geeignet ist.

4.1.5 Korrelation der Pulvereigenschaften mit dem Abscheideverhalten auf Glas-Substraten und die Schichtstabilität

Die Ergebnisse der Beschichtung von Glas-Substraten zeigen deutliche Unterschiede gegenüber der Beschichtung von Al_2O_3 -Substraten. So war es mit allen Pulvern möglich, Schichten herzustellen. Diese wiesen alle ein homogenes Erscheinungsbild auf und widerstanden einem Abzugstest mit Scotch-Tape. Während einer Lagerung der Proben über zwei Monate bei Raumtemperatur kam es jedoch bei einer Vielzahl der Proben zu Rissen und/oder Delaminationen. Zehn der 15 beschichteten Substrate sind aufgrund der hohen inneren mechanischen Spannungen in mehrere Bruchstücke zerbrochen (vergleiche Abbildung 4-5 d)). Bei vier Proben blieben die Schichten auf den Substratbruchstücken intakt (mit dem Symbol ● in Abbildung 4-8 gekennzeichnet), wogegen bei den weiteren sechs zerbrochenen Substraten die Schicht zusätzlich vom Substrat delaminiert ist (mit dem Symbol ○ in Abbildung 4-8 gekennzeichnet). Bei zwei Substraten kam es ohne Brechen des Substrates zur Delamination der Schichten (mit dem Symbol ◊ in den Abbildungen gekennzeichnet). Lediglich drei Schichten (vergleiche Abbildung 4-5 f)) zeigten eine Langzeitstabilität über den Zeitraum von zwei Monaten (mit dem Symbol ★ in den Abbildungen gekennzeichnet).

Korreliert man die Schichtqualität nach zweimonatiger Auslagerung mit den Pulvereigenschaften analog zu Kapitel 4.1.4, können hier Bereiche erhöhter Langzeitstabilität ermittelt werden (siehe Abbildung 4-8). Im Gegensatz zur Abscheidung auf Al_2O_3 scheint eine geringe spezifische Oberfläche S_{BET} (Abbildung 4-8 a)) bei der Abscheidung auf dem

weicheren Glassubstrat von Vorteil. Es kann jedoch keine zuverlässige Aussage getroffen werden, da es doch zu einer relativ großen Streuung bei den unversehrten Schichten kommt. Ebenso scheint ein höherer mittlerer Partikeldurchmesser d_{50} (Abbildung 4-8 c) im Bereich von $1,5 \mu\text{m}$ bis $4,5 \mu\text{m}$ Vorteile zu bieten, aber auch hier kommt es zu einer relativ großen Streuung. Der Carr-Index liefert diesmal hingegen eine deutliche Tendenz. So kommt es im Bereich von 45 % zu einer verstärkten Abscheidung qualitativ hochwertiger Schichten. Vor allem die Pulver Nummer 6 und 9 zeigen eine gute Langzeitstabilität, bei zeitgleich hoher Abscheiderate. Diese beiden Pulver zeigten auffällig schlechte Abscheideeigenschaften auf dem Al_2O_3 -Substrat. Die Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten kann in der Härte der Substrate begründet sein. Mit einer Mohs-Härte von 6 (Al_2O_3 hat eine Mohs-Härte von 9 [137]) kann auf dem weicheren Kalk-Natronglas deutlich einfacher eine Ankerschicht durch plastische Deformation des Substrates gebildet werden. Größere Partikel mit einer geringen spezifischen Oberfläche S_{BET} können beim Auftreffen auf die Substratoberfläche die für eine Ankerschicht notwendige Rauheit ausbilden und eingebettet werden. Darauf kann dann die eigentliche Schichtbildung beginnen, die wiederum unabhängig von der Substrathärte sein sollte. Diese wird wiederum vom Carr-Index beeinflusst, denn bei einer guten Kompressibilität kann die Schichtbildung besser und schneller vonstattengehen.

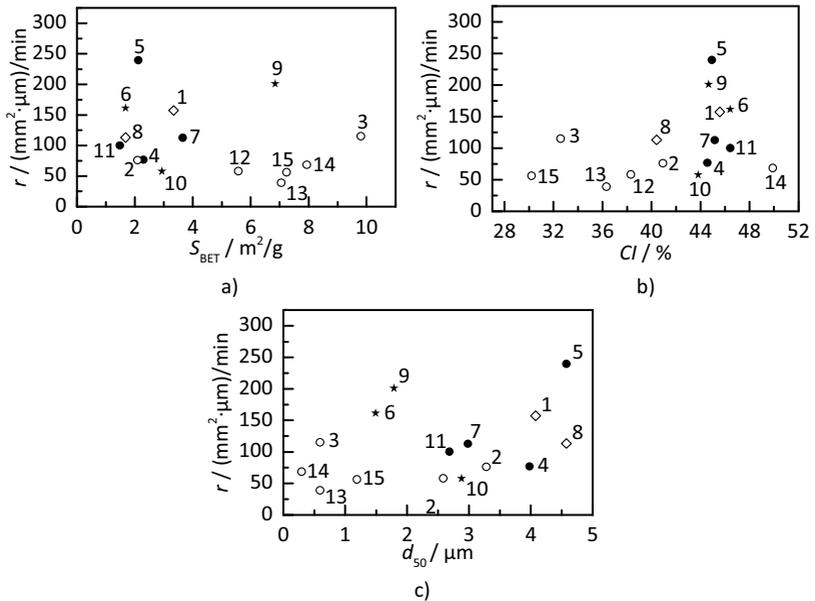


Abbildung 4-8: Abscheiderate der untersuchten Al_2O_3 -Pulver auf Kalk-Natronglas-Substraten aufgetragen gegen a) die spezifische Oberfläche S_{BET} , b) den Carr-Index und c) den mittleren Partikeldurchmesser d_{50} . Die Symbole der Datenpunkte stehen für die Schichtqualität nach einer zweimonatigen Auslagerung bei Raumtemperatur. Datenpunkte markiert mit einem (★) stehen für eine intakte Schicht, mit einem (◊) für eine delaminierte Schicht mit intaktem Substrat, mit einem (●) für intakte Schicht auf gebrochenem Substrat und mit einem (○) für eine delaminierte Schicht auf gebrochenem Substrat.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Pulvereigenschaften bereits im Vorfeld einen guten Anhaltspunkt für eine erfolgreiche Abscheidung liefern können. Die Pulverauswahl muss jedoch stets in Abhängigkeit des Substratwerkstoffes getroffen werden. Bei harten Substraten ist der kritische Punkt der Abscheidung die Bildung einer Ankerschicht. Es wurden Indizien dafür gefunden, dass Pulver mit einem geringen mittleren Partikeldurchmesser d_{50} und einer hohen spezifischen Oberfläche S_{BET} geeignet sind. Auf weicheren Substraten hingegen könnte die Bildung einer Ankerschicht aufgrund der besseren plastischen Verformung des Substrates einfacher stattfinden. Stattdessen ist dort die nachfolgende Schichtbildung für eine qualitativ hochwertige und vor allem langzeitstabile Schicht notwendig. Dafür sind Pulver mit einer hohen Kompressibilität besonders geeignet, da der Schichtaufbau dadurch schneller und einfacher vonstattengehen kann.

4.2 Einfluss der Substrathärte und Oberflächenbeschaffenheit auf die Abscheidung

Bei den Untersuchungen bezüglich der Pulverauswahl hat sich gezeigt, dass die Pulverparameter auf die Härte des Substrates abgestimmt sein müssen, um eine erfolgreiche Schichtabscheidung durchführen zu können. Um eine noch bessere Vorhersage über den Abscheideerfolg treffen zu können, muss somit neben dem Einfluss der Pulverparameter auch der Einfluss der Substratparameter bekannt sein. Dafür ist es notwendig, den Einfluss der Härte, aber auch der Oberflächenbeschaffenheit des Substrates auf die Abscheidung zu untersuchen. Dadurch wird es vielleicht auch möglich, einen weiteren Schritt hin zum Verständnis über den Abscheideprozess zu machen. Vor allem die Anhaftung der Schicht an das Substrat kann hier genauer untersucht werden. Die folgenden Untersuchungen beschäftigen sich mit dem Haftmechanismus und Schichtaufbau bei der Verwendung von ausschließlich keramischen Materialien. Es gibt bereits Studien über den Effekt einer co-abgeschiedenen Polymerphase (z.B. PMMA oder PI) [125] bzw. von polymerbeschichteter Partikel [99,138] auf den Abscheidemechanismus. Es wurde gezeigt, dass dadurch die Abscheidung verbessert werden kann, jedoch sind die dabei entstehenden Schichten nicht hochtemperaturstabil, da die Polymerphase ausbrennt und eine poröse Schicht hinterlässt. Da der typische Verwendungsfall der aerosolbasierten Kaltabscheidung aber die Herstellung dichter, rein keramischer Schichten ist, finden die folgenden Untersuchungen ausschließlich mit keramischen Materialien statt.

4.2.1 Vermessung der Substrathärte und Einstellung der Oberflächenrauheit

Für diese Untersuchungen² wurden vier Substrate unterschiedlicher Härte verwendet. LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramics, DuPont 951), Saphir (CrysTec (1102)K) und zwei Aluminiumoxid-Substrate mit unterschiedlicher Reinheit von 96 % und 99,6 % (CeramTec Rubalit 710FC und Rubalit 708SC). Die Härte der Substrate wurde als Vickershärte bei einer Prüfkraft von 0,408 kp (Zeiss LSM 510) bestimmt. Die gemessenen Härtewerte sind in Abbildung 4-9 a) aufgetragen. Das LTCC-Substrat zeigt die mit Abstand geringste Härte von 946 HV gefolgt von Saphir mit 2130 HV, 96 %igen Al_2O_3 mit 2276 HV und 99,6 %igen Al_2O_3 mit 2710 HV.

² Die Messungen zum Einfluss der Substrathärte und Oberflächenrauheit auf die aerosolbasierte Kaltabscheidung wurden im Rahmen der Diplomarbeit von Herrn Manuel Hahn unter meiner Anleitung und Betreuung am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien an der Universität Bayreuth durchgeführt [139]. An dieser Stelle vielen Dank für die Unterstützung.

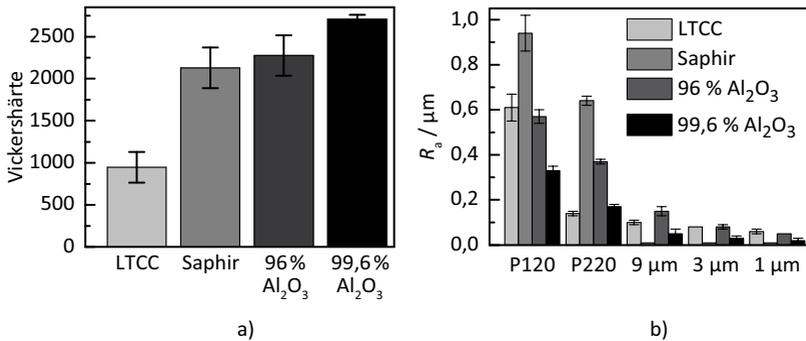


Abbildung 4-9: a) Vickershärte der gemessenen Substrate LTCC, Saphir, 96 % Al₂O₃ und 99,6 % Al₂O₃, gemessen bei einer Prüfkraft von 0,408 kp; b) Mittenrauwert R_a der Oberfläche der verwendeten Substrate nach den einzelnen Vorbehandlungsschritten.

Da die Abscheidung nicht nur von der Substrathärte, sondern auch von der Rauheit der Oberfläche bestimmt wird, wurden von allen Substrattypen Proben mit unterschiedlicher Oberflächenrauheit hergestellt. Dazu wurden die Proben bis zu fünf Präparationsschritten unterzogen, wobei nach jedem Präparationsschritt Proben zur Beschichtung beiseitegelegt wurden, um schlussendlich von jedem Substrattyp Proben mit fünf unterschiedlicher Oberflächenrauheit beschichten zu können. Die Proben wurden zunächst in zwei Schritten geschliffen (P120 und P220) und anschließend mit Diamantsuspension unterschiedlicher Körnung von 9 μm , 3 μm und 1 μm behandelt. Von diesen Proben wurde der arithmetische Mittenrauwert R_a mit einem Tastschnittgerät PKG/S2 (Firma Mahr) bestimmt. Die dadurch erhaltenen Rauheitswerte R_a sind in Abbildung 4-9 b) dargestellt. Wie zu erwarten, sinkt der Mittenrauwert R_a bei allen Substraten mit zunehmender Präparation von über 0,9 μm bis hinunter zu 0,04 μm . Saphir zeigt nach dem Schleifen jeweils die höchsten Werte (0,94 μm und 0,64 μm), aber auch den niedrigsten Wert von 0,01 μm nach nur einem Polierschritt mit 9 μm Suspension. Bei den beiden folgenden Polierschritten blieb dieser Wert unverändert. Bei der Präparation von LTCC hingegen sinkt der Mittenrauwert R_a nach dem ersten Schritt durch den zweiten Schleifschritt stark von 0,61 μm hinunter auf 0,14 μm , wogegen durch die Schleifschritte im Anschluss nur noch eine kleine Veränderung bis hinunter auf 0,06 μm auftritt. Dieses unterschiedliche Verhalten kann durch den großen Härteunterschied der beiden Substrate erklärt werden. Die Al₂O₃-Substrate zeigen während der Oberflächenbehandlung eine nahezu konstante Abnahme der Oberflächenrauheit. Der Mittenrauwert R_a des 96 %igen Al₂O₃-Substrates startet mit einem Wert von 0,57 μm und sinkt bis auf 0,05 μm , wogegen beim 99,6 %igen Al₂O₃-Substrat der Mittenrauwert R_a mit 0,33 μm startet und auf 0,02 μm absinkt.

4.2.2 Abhängigkeit der Abscheiderate von der Substrathärte und der Oberflächenrauheit

Nach der Präparation der Substratproben wurden darauf Schichten aus Al_2O_3 mittels aerosolbasierter Kaltabscheidung aufgebracht. Verwendet wurde dafür Pulver Nummer 13, da es in Kapitel 4.1 sehr gute Abscheideergebnisse auf Al_2O_3 gezeigt hat. Das Pulver wurde analog zu Kapitel 4.1 vorbereitet und mit den dort genannten Anlagenparametern an Anlage Nummer 2 abgeschieden. Für alle Proben wurde ein konstanter Trägergasstrom von 6 l/min verwendet, wodurch die Gasgeschwindigkeit bei allen Versuchen konstant gehalten wurde und somit eine Beeinflussung durch eine unterschiedliche Partikelgeschwindigkeit ausgeschlossen werden kann. Nach der Abscheidung wurde die Schichtdicke mittels Tastschnittverfahren (Perthometer PKG/S2, Mahr) gemessen und die Abscheiderate gemäß Gleichung (3-1) berechnet. Durch einen positiv verlaufenen Tape-Test konnte die gute Anhaftung der Schichten bestätigt werden.

In Abbildung 4-10 ist die Abscheiderate für die unterschiedlichen Substrattypen über den Mittenrauwert R_a aufgetragen. Die Kurve in Abbildung 4-10 a) kann in zwei Bereiche mit unterschiedlichem Kurvenverlauf unterteilt werden. Im Bereich von 0 μm bis 0,2 μm gibt es für alle Substrattypen eine starke Abhängigkeit der Abscheiderate von der Oberflächenrauheit. Es zeigt sich für jeden Substrattyp ein rauheitsabhängiges Maximum der Abscheiderate. Im weiteren Verlauf der Kurve zwischen 0,2 μm und 1 μm gibt es nunmehr nur noch eine minimale Abhängigkeit von der Oberflächenrauheit und der Substrathärte. Beim weicheren LTCC-Substrat zeigt sich keine weitere Veränderung der Abscheiderate ($200 \text{ } (\mu\text{m}\cdot\text{mm}^2)/\text{min}$), wenn die Mittenrautiefe über einen Wert von 0,16 μm ansteigt. Ein ähnliches Verhalten zeigt sich beim 96 %igen Al_2O_3 -Substrat (Abscheiderate von $285 \text{ } (\mu\text{m}\cdot\text{mm}^2)/\text{min}$), sowie beim Saphirsubstrat (Abscheiderate von $250 \text{ } (\mu\text{m}\cdot\text{mm}^2)/\text{min}$). Der Kurvenverlauf beim 99,6 %igen Al_2O_3 -Substrat kann in diesem Bereich nicht zweifelsfrei bestimmt werden, da in diesem Bereich des Mittenrauwertes nur ein Datenpunkt vorliegt.

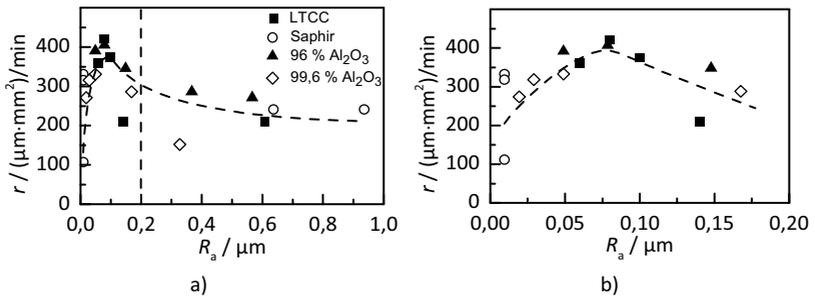


Abbildung 4-10: Abscheiderate der aerosolbasierten Kaltabscheidung als Funktion des arithmetischen Mittenrauwertes R_a abgeschieden auf LTCC, Saphir und 96 %igen und 99,6 %igen Al_2O_3 -Substrat a) im Bereich R_a von 0 μm bis 1,0 μm , und b) im Bereich R_a von 0 μm bis 0,2 μm .

Für eine genauere Beurteilung der maximalen Abscheiderate wurde der Kurvenbereich des Mittenrauwertes bis 0,2 μm in Abbildung 4-10 b) vergrößert dargestellt. Es zeigt sich für alle Substrathärten ein Maximum der Abscheiderate zwischen 0,04 μm und 0,12 μm im Mittenrauwert R_a . Dieses Maximum verschiebt sich in Abhängigkeit der Substrathärte. Die höchste Abscheiderate von ca. 400 ($\mu\text{m}\cdot\text{mm}^2$)/min kann bei der Beschichtung von LTCC und 96 %igen Al_2O_3 -Substraten bei einem Mittenrauwert R_a von 0,08 μm erzielt werden. Bei der Beschichtung des härteren 99,6 %igen Al_2O_3 -Substrates sinkt die maximale Abscheiderate auf 325 ($\mu\text{m}\cdot\text{mm}^2$)/min bei einem Mittenrauwert R_a von 0,05 μm . Das Verhalten auf Saphirsubstrat kann in diesem Bereich aufgrund der geringen Streuung der Probenrauheit in diesem Bereich nicht analysiert werden. Es kann jedoch festgehalten werden, dass selbst kleine Unterschiede des Mittenrauwertes R_a im Bereich von $R_a = 0,01 \mu\text{m}$ einen großen Einfluss auf die Abscheiderate nehmen, da die Abscheiderate mit geringer Erhöhung des Mittenrauwertes R_a stark ansteigt.

4.2.3 Bewertung der Schichtanhaftung auf unterschiedlichen Substrathärten

Um die bisher gewonnenen Ergebnisse besser einordnen zu können und eventuell Rückschlüsse auf den Mechanismus der Schichtanhaftung von kaltabgeschiedenen Schichten ziehen zu können, wurden von allen Substrattypen REM-Aufnahmen angefertigt. Dazu wurden Proben verwendet, die vor der Beschichtung alle Präparationschritte bis hin zur Präparation mit einer Diamantsuspension mit einer Körnung von 1 μm durchlaufen haben. Die erhaltenen Querschliffe sind in Abbildung 4-11 dargestellt.

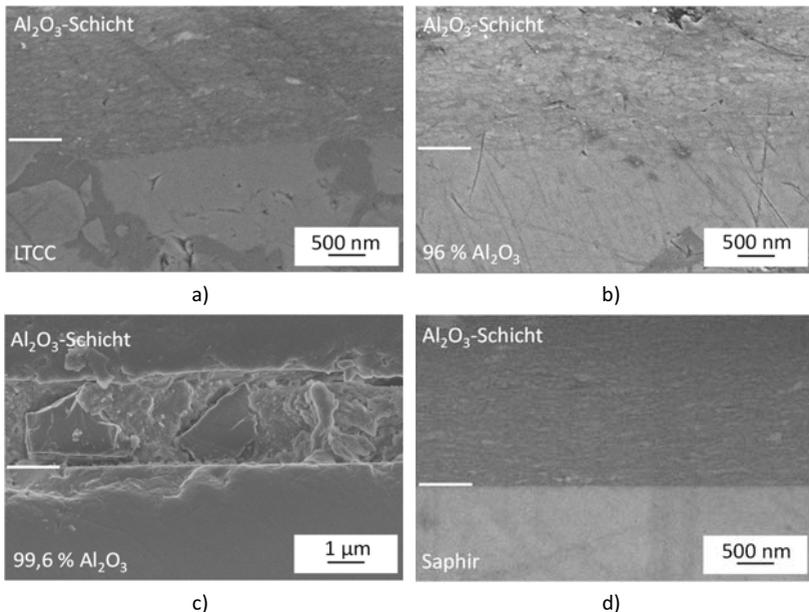


Abbildung 4-11: REM-Aufnahmen von Querschliffen der unterschiedlichen Substrattypen a) LTCC-Substrat, b) 96 %iges Al_2O_3 -Substrat, c) 99,6 %iges Al_2O_3 -Substrat und d) Saphir-Substrat beschichtet mit einer kaltabgeschiedenen Al_2O_3 -Schicht. Alle Proben wurden auf Substrate gesprüht, die zuvor mit Diamantsuspension mit einer Körnung von 1 μm präpariert wurden.

Alle hergestellten Schichten zeigen eine dichte Al_2O_3 -Schicht und auch, bis auf die Probe auf 99,6 %igen Al_2O_3 -Substrat, eine sehr gute Anhaftung an das Substrat. Die Schicht auf dem 99,6 %igen Al_2O_3 -Substrat delaminierte während der Probenpräparation (Einbetten und Schleifen), was auf eine geringere Anhaftung an das Substrat schließen lässt. Vergleicht man alle Schichten miteinander, so ist erkennbar, dass die von Akedo [25] postulierte Ankerschicht nur auf dem weichen LTCC-Substrat erkennbar ist. Bei allen anderen Substraten ist kein Aufrauen an der Substratoberfläche erkennbar. Dies widerspricht somit der Theorie einer mechanischen Verzahnung durch eine ca. 200 nm dicke Ankerschicht. Diese scheint sich nur auf weichen Substraten wie etwa Polymeren, Stahl bis hin zu LTCC auszubilden. Steigt die Härte des Substrates weiter an, ist keine derartige Grenzschicht mehr erkennbar. Am besten wird dies bei der Schicht auf dem Saphir-Substrat in Abbildung 4-11 d) erkennbar. Auf dem extrem glatten Substrat schließt sich ohne erkennbares Aufrauen die kaltabgeschiedene Al_2O_3 -Schicht an. Das gleiche Verhalten zeigt sich auch auf den beiden Al_2O_3 -Substraten. Es scheint, als wäre die Härte der Substrate zu hoch, damit eine plastische Verformung der Substratoberfläche stattfinden kann. Trotzdem zeigen die

Schichten eine gute Anhaftung an das Substrat, da sie sowohl einen Tape-Test bestehen als auch während der Probenpräparation nicht delaminieren. Somit müssen andere Mechanismen für die Anhaftung der kaltabgeschiedenen Schichten vorhanden sein.

Eine mögliche Erklärung für die dennoch auftretende gute Anhaftung an das Substrat liefern Naoe *et al.* [45]. Dort wird neben einer Ankerschicht über Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) eine zusätzliche Haftung einer kaltabgeschiedenen Al_2O_3 -Schicht auf Kupfersubstrat über ionische und kovalente Bindung nachgewiesen. Es zeigen sich Kupfer-Sauerstoff-Wechselwirkungen zwischen Substrat und Schicht im EELS-Spektrum. Diese Wechselwirkungen wären auch bei den von uns untersuchten Substraten zwischen Aluminium und Sauerstoff möglich. Eine weitere mögliche Erklärung wäre, dass die Härte der verwendeten Substrate so hoch ist, dass die Ankerschicht deutlich schmaler als 200 nm ausfällt und bei der verwendeten Vergrößerung in den REM-Aufnahmen nicht mehr sichtbar ist. Folglich kann festgehalten werden, dass sich bei Verwendung keramischer Substrate die Oberfläche nicht ausreichend duktil verhält, um eine plastische Verformung der Grenzfläche zu ermöglichen.

4.3 Modularer Schichtaufbau mit zwei unterschiedlichen Pulvern

Wie in den vorausgegangenen Kapiteln festgestellt wurde, hängt die Schichtqualität vor allem von einer guten Anhaftung der kaltabgeschiedenen Schicht an das Trägersubstrat ab. Es konnte gezeigt werden, dass die Härte und die Oberflächengüte Einfluss auf die Ausbildung einer gut haftenden Schicht haben. Außerdem wurde gezeigt, dass erst durch die korrekte Pulverwahl die Erzeugung einer gut haftenden Schicht möglich wird. Ein weiterer Ansatz, um den komplexen Schichtbildungs- und Haftmechanismus weiter zu untersuchen, ist es, durch eine Trennung der Herstellung einer Haftschrift und des folgenden Schichtaufbaues einen modularen Schichtaufbau realisieren zu können. So wäre es möglich, zuerst eine gute Haftschrift herzustellen, indem man ein Pulver verwendet, welches auf dem Trägersubstrat eine gute Adhäsion bei einer eventuell sogar geringen Abscheiderate gezeigt hat. Nach dem Aufbringen der dünnen Haftschrift könnte dann mit einem Pulver, welches eine hohe Abscheiderate bei womöglich geringer Adhäsion zeigt, ein schneller Schichtaufbau stattfinden. Dadurch könnten die Vorteile beider Pulver kombiniert werden und auch schwierige Materialsysteme in einer ausreichend dicken Schichtdicke abgeschieden werden.

Für diese Untersuchungen wurden zwei Pulver aus Materialien unterschiedlicher Härte für die Herstellung einer initialen Haftschrift ausgewählt. Dadurch kann zusätzlich untersucht werden, ob ein Härteunterschied der beiden Beschichtungswerkstoffe einen Einfluss auf einen möglichen modularen Aufbau hat. Das Al_2O_3 -Pulver Nummer 12 aus

Kapitel 4.1 sowie ein TiO_2 -Pulver (TM-1, Fuji, Mohs-Härte 6,5-7 [140]) wurden für das Aufbringen der Haftschrift verwendet. Für den Schichtaufbau wurde das Al_2O_3 -Pulver Nummer 5 verwendet. Alle drei Pulver wurden analog zur Vorbereitungsroute aus Kapitel 4.1.1 präpariert. Als Substrat wurde 99,6%iges Al_2O_3 ausgewählt, da es durch seine hohe Härte die Bildung einer gut haftenden Schicht erschwert, wodurch die Untersuchungen an Aussagekraft gewinnen.

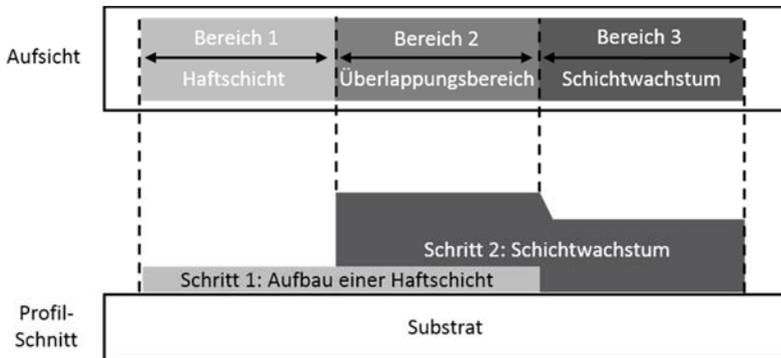


Abbildung 4-12: Schematische Aufsicht und Profilschnitt des Probenaufbaues zur Überprüfung des modularen Schichtaufbaues. In Bereich 1 wird nur die Haftschrift, in Bereich 3 nur die Schicht zum Schichtwachstum aufgebracht. Im Bereich 2 überlappen sich die beiden Schichten und zeigen, ob ein modularer Aufbau möglich ist.

Der Probenaufbau ist in Abbildung 4-12 skizziert. Die beiden Schichten, je eine zur Erzeugung der Ankerschicht und dem Schichtwachstum, werden versetzt zueinander auf dem Substrat aufgebracht. Im ersten Schritt wird im Bereich 1 und 2 des Substrates die initiale Haftschrift aufgebracht. Im zweiten Schritt wird dann, versetzt zu der ersten Beschichtung, in Bereich 2 und 3 die Schicht zum Schichtwachstum aufgebracht. Dadurch können in Bereich 1 die Schichtdicke und die Qualität der reinen Haftschrift, und in Bereich 3 die Schichtdicke und die Qualität der Schicht zum Schichtaufbau beurteilt werden. Im Bereich 2 überlappen sich die beiden Schichten und zeigen im Idealfall eine gut haftende und vergleichsweise dicke kaltabgeschiedene Schicht. Die Schichtdicke im Bereich 2 sollte der Summe der Schichtdicken aus den Bereichen 1 und 3 entsprechen.

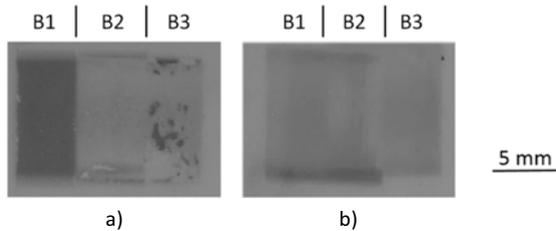


Abbildung 4-13: Beispielhafte Aufnahme zweier Proben für den modularen Schichtaufbau mit a) TiO_2 als Haftschicht und b) Al_2O_3 als Haftschicht. Die Bereiche 1 bis 3 (s. Abbildung 4-12) sind entsprechend gekennzeichnet.

Die Schichten wurden mit den gleichen Parametern, wie in Kapitel 4.1 aufgelistet, an Anlage Nummer 2 hergestellt. Die Haftschichten wurden jeweils mit drei unterschiedlichen Schichtdicken hergestellt. Für den Schichtaufbau wurde versucht, eine konstante Schichtdicke abzuschneiden. Die Proben 1 bis 3 wurden mit TiO_2 als Haftschicht hergestellt, die Proben 4 bis 6 mit Al_2O_3 als Haftschicht.

In Abbildung 4-13 sind beispielhaft zwei Proben mit dem versuchten modularen Schichtaufbau gezeigt. Beide Bilder zeigen im linken Drittel den Bereich 1, in der Mitte den Bereich 2 und im rechten Drittel den Bereich 3. Die in Abbildung 4-13 a) gezeigte Probe besitzt eine gut sichtbare Haftschicht aus TiO_2 im Bereich 1. Im Überlappungsbereich ist keine Schicht erkennbar und im Bereich 3 sind Überreste einer delaminierten Schicht zum Schichtwachstum zu erkennen. In Abbildung 4-13 b) ist eine Probe mit Al_2O_3 als Haftschicht gezeigt. Dort sind die einzelnen Bereiche nicht so eindeutig erkennbar wie bei der Probe mit einer Haftschicht aus TiO_2 . Es zeigt sich aber im Vergleich, dass dort sowohl im Bereich 2 als auch im Bereich 3 eine Schicht entstanden ist.

Abbildung 4-14 a) zeigt eine dreidimensionale Ansicht und b) das Höhenprofil der in Abbildung 4-13 a) gezeigten Probe, wie es zur Auswertung der Proben gemessen wurde. Hier wurde im Bereich 1 der Haftschicht mit TiO_2 -Pulver eine Schichtdicke von ca. $18 \mu\text{m}$ aufgebracht. Im Bereich 3 sind nur Spitzen einzelner Schichtfragmente erkennbar, da es, wie zu erwarten, zu einem Ablösen der Schicht kam, weil dort ein Al_2O_3 -Pulver mit schlechter Haftung an das Substrat verwendet wurde. Im Überlappungsbereich 2 ist eine ca. $2 \mu\text{m}$ dicke, sehr raue Schicht zu erkennen. Dort wurde also durch die zweite Beschichtung die vorher aufgebraute Haftschicht abgestrahlt.

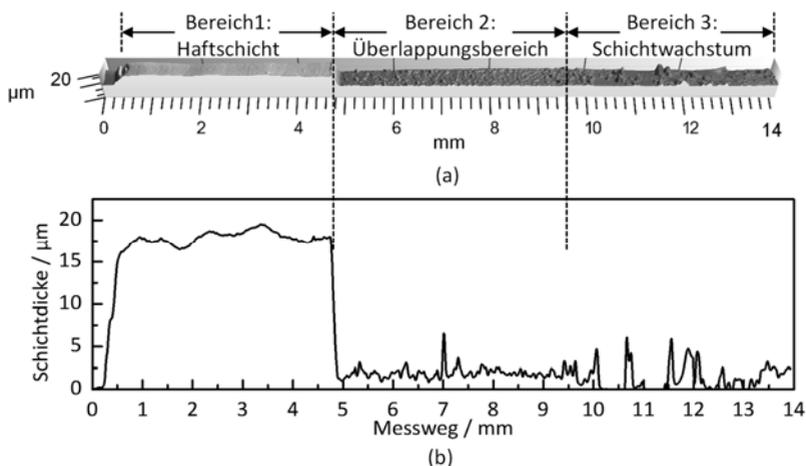


Abbildung 4-14: a) Dreidimensionale Aufnahme einer Probe zum modularen Schichtaufbau mit einer Haftschicht aus TiO_2 , b) Höhenprofil zur Auswertung der Schichtdicke entlang der in a) gezeigten dreidimensionalen Aufnahme.

Die Auswertung der Schichtdicken der einzelnen Bereiche der Proben mit einer Haftschicht aus Al_2O_3 ist in Abbildung 4-15 a) aufgetragen. Auf den drei Proben konnte die Haftschicht in unterschiedlichen Schichtdicken von 0,5 μm (Probe 1), 2,8 μm (Probe 2) und 3,3 μm (Probe 3) hergestellt werden. Diese waren homogen und zeigten keine Delaminationen. Die Schichtdicken der Schicht für den Schichtaufbau im Bereich 3 betragen 1 μm (Probe 1), 4 μm (Probe 2) und 4,8 μm (Probe 3). Interessanterweise steigt die Schichtdicke der Haftschicht mit der Probenzahl, obwohl alle drei Schichten mit identischen Parametern hergestellt wurden und somit die gleiche Schichtdicke besitzen müssten. Dieses Verhalten kann nur durch Veränderungen im Pulver bei der Lagerung zwischen den jeweiligen Versuchen erklärt werden. Die aufgetragenen Haftschichten zeigen, wie auch in Abbildung 4-13 b) erkennbar, einzelne Delaminationen und Inhomogenitäten, was durch die schlechte Anhaftung an das Substrat zu erklären ist. Im Überlappungsbereich B2 der beiden Schichten sind ebenfalls Schichten vorhanden, die jedoch nicht der Summe der beiden aufgetragenen Schichten entsprechen. Am besten stehen die Schichtdicken von Probe 1 mit den niedrigsten Schichtdicken im Einklang zu einander, da dort eine 1,25 μm dicke Schicht im Bereich 2 entstanden ist und die Summe der beiden anderen Bereiche 1,5 μm beträgt. Dieser Unterschied kann auch im Bereich der Messgenauigkeit liegen. Bei Probe 2 ist die Abweichung jedoch deutlich größer. So ist eine Schichtdicke von 3 μm im Bereich 2 messbar, wogegen die Summe aus Bereich 1 und 3 bei 5,8 μm liegt. Somit muss es hier zu einem

teilweisen Abtrag der Haftschrift oder zu einem deutlich verlangsamt Schichtaufbau gekommen sein. Für das Abtragen der Haftschrift bei Probe 2 spricht auch das Ergebnis von Probe 3. Dort wurde im Überlappungsbereich die Haftschrift vollständig abgetragen und es wurde auch keine Schicht durch den zweiten Beschichtungsvorgang aufgebracht. Ein möglicher Grund dafür sind die hohen mechanischen Schichtspannungen (siehe Kapitel 4.5.2 und 4.5.3), die mit steigender Schichtdicke ansteigen und zur Delamination der Schichten führen kann. Zusammengefasst kann festgehalten werden, dass bei der Verwendung von Pulvern mit gleicher Härte die Idee des modularen Schichtaufbaus, wenn überhaupt, nur mit geringen Schichtdicken < 1 µm realisierbar ist.

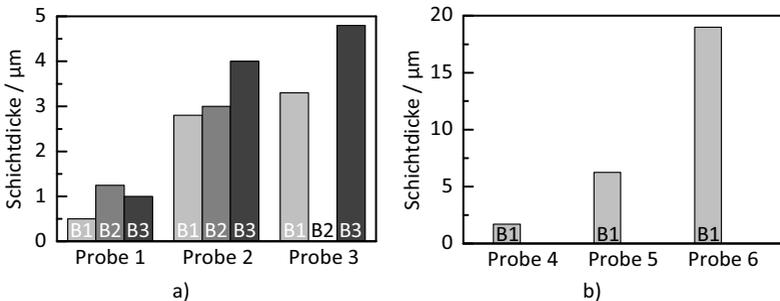


Abbildung 4-15: Auswertung der Schichtdicken der einzelnen Bereiche bei den Versuchen zum modularen Schichtaufbau mit einer Haftschrift aus a) Al₂O₃ und b) TiO₂. Bereich 1 ist als B1, Bereich 2 als B2 und Bereich 3 als B3 bezeichnet.

Ein weiterer Ansatz zur Realisation eines modularen Schichtaufbaues ist die Verwendung eines weicheren Materials zur Ausbildung einer Haftschrift, da weichere Materialien im Allgemeinen durch die leichtere plastische Deformation besser abgeschieden werden können und meist eine gute Anhaftung an das Substrat besitzen. Außerdem kann durch die weichere Haftschrift womöglich eine bessere Verankerung der darauf aufgetragenen zweiten Schicht erfolgen. Die Schichtdicken der Versuche mit TiO₂ als Haftschrift sind in Abbildung 4-15 b) dargestellt. Auch hier wurden im Bereich 1 Haftschriften unterschiedlicher Schichtdicke hergestellt. Probe 4 zeigt eine Schichtdicke der Haftschrift von 1,7 µm, Probe 5 von 6,3 µm und Probe 6 von 19 µm. Darauf wurde analog zu den vorherigen Proben versetzt eine Schicht aus Al₂O₃ zum Schichtwachstum aufgebracht. Diese delaminierte bei allen drei Proben vollständig vom Substrat, wie die Messungen im Bereich 3 ergeben. Auch im Überlappungsbereich 2 ist keine Schichtdicke messbar. Es kommt also durch die Beschichtung mit Al₂O₃ zu einem vollständigen Abtragen der zuvor aufgetragenen Haftschrift. Dieses Ergebnis ist auch in Abbildung 4-14 zu sehen. Die vom TiO₂-Pulver ausgebildete Haftung an das Substrat ist folglich schwächer als die Haftkräfte der darüber aufgetragenen Al₂O₃-Schicht und/oder der mechanischen Schichtspannungen der Al₂O₃-Schicht.

Auch könnte das weichere TiO_2 durch das härtere Al_2O_3 -Pulver noch vor der Beschichtung wie bei einem Sandstrahlprozess abgetragen worden sein. Somit zeigt sich auch bei der Verwendung eines weicheren Pulvers das gleiche Verhalten, das es auch bei der Verwendung von Al_2O_3 als Haftschrift sichtbar wurde. Ein modularer Schichtaufbau mit Schichten dicker als $1\ \mu\text{m}$ scheint somit nicht direkt möglich zu sein. Eventuell kann durch gezielten Spannungsabbau durch Tempern (vergleiche Kapitel 4.5.4) zwischen den Beschichtungsschritten das Abscheideergebnis verbessert werden.

4.4 Variation der Pulvervorbereitung zur Vermeidung von Verunreinigungen

Wie aus der Literatur bekannt ist [105,141–143], kann durch Mahlen des Pulvers die Abscheiderate deutlich erhöht werden. Dadurch sollen, neben der Reduktion der Partikelgröße, Spannungen und Versetzungen in die Partikel eingebracht werden. Diese können beim Abscheiden als eine Art Sollbruchstelle der Partikel dienen [142,144]. Auch die funktionellen Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten können durch Mahlen und optionalem Tempern des Pulvers vor dem Mahlen verbessert werden [142,145]. Wie bereits in 4.1.1 beschrieben, wurden auch die in dieser Arbeit verwendeten Pulver vor der Abscheidung gemahlen und getrocknet. Die damit abgeschiedenen Schichten hatten ein homogenes Erscheinungsbild und waren dicht, wie in den Schlibfbildern sichtbar wurde. Betrachtet man diese Schlibbe jedoch genauer (z.B. Abbildung 4-5 b) - d) oder Abbildung 4-11 a), b), d)), so sind in allen Aufnahmen helle Einschlüsse in der dunkleren Al_2O_3 -Schicht erkennbar.

4.4.1 Identifikation der Pulververunreinigungen

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit dieser Einschlüsse wurde eine weitere Schicht hergestellt, von der ein Schliff angefertigt und im REM betrachtet wurde.

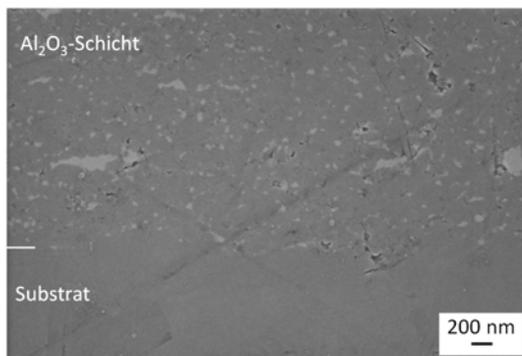


Abbildung 4-16: REM-Aufnahme einer Al_2O_3 -Schicht mit deutlich erkennbaren hellen ZrO_2 -Einschlüssen.

Das Schlibbild dieser Schicht ist in Abbildung 4-16 gezeigt. Auch bei dieser Schicht zeigen sich deutlich erkennbare, helle Einschlüsse in einer dunkleren Matrix. Durch eine Binarisierung des Bildes konnte ein Volumenanteil von 4,6 % der hellen Phase berechnet werden. EDX-Messungen an dieser Probe zeigten das Vorkommen von ZrO_2 in der untersuchten Schicht. Das würde darauf schließen lassen, dass es beim Mahlen in ZrO_2 -Mahlteiegeln (teilstabilisiertes ZrO_2 mit einem Stoffmengenanteil von 9,8 % MgO) mit ZrO_2 -Mahlkugeln (teilstabilisiertes ZrO_2 mit einem Stoffmengenanteil von 5 % Y_2O_3) zu einem ZrO_2 -Abrieb kommt, welches bei der Abscheidung als zweite Phase, analog zu der in Kapitel 3.6 vorgestellten Co-Deposition, mit abgeschieden wird. Zur weiteren Überprüfung und genauen Analyse des Phasenanteils der Verunreinigungen wurde eine Probe für XRD-Messungen hergestellt. Dazu wurde auf einem 1 mm dicken Si-Wafer (Orientierung 110) eine 8 μm dicke Schicht aus Al_2O_3 abgeschieden. An dieser Probe wurden XRD-Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Röntgendiffraktogramme der Schicht, des verwendeten Pulvers und des reinen Substrates sind in Abbildung 4-17 vergleichend dargestellt.

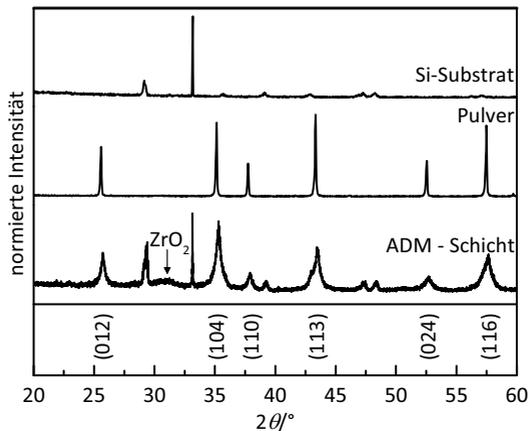


Abbildung 4-17: Röntgendiffraktogramme einer ADM-Schicht auf Si-Substrat. Zum Vergleich sind die Diffraktogramme des Si-Substrates und des verwendeten Pulvers vor der Pulverpräparation ebenfalls aufgetragen. Zusätzlich sind die Indizes von Al_2O_3 angegeben.

Betrachtet man das Röntgendiffraktogramm der Schicht, so ist zunächst eine starke Verbreiterung der Reflexe gegenüber der Pulvermessung erkennbar. Diese Reflexverbreiterung entsteht durch das nanokristalline Gefüge sowie durch die Verspannung der Elementarzelle [55,59,91,146–148]. Die Si-Reflexe bei 29°, 32,5° und 38° von 2θ sowie der Doppelpeak bei ca. 47° von 2θ hingegen bleiben unverändert. Das spricht für eine gewisse

Röntgentransparenz der dünnen Schicht. Alle vorhandenen Reflexe der gemessenen Probe können entweder dem Substrat oder dem verwendeten Pulver zugeordnet werden. Einzig eine geringe, sehr breite Erhöhung im Bereich von $30,5^\circ$ von 2θ liegt nicht in den beiden Referenzkarten vor. In diesem Bereich liegt ein markanter Reflex von ZrO_2 , was bei dieser Messung aufgrund der geringen Intensität nicht zweifelsfrei zugeordnet werden kann. Dieser Reflex tritt bei der Messung des Ausgangspulvers vor der Pulverpräparation nicht auf, wodurch die Reinheit des Pulvers bestätigt wird. Aufgrund dessen wurde an der Probe nochmals eine Hochtemperatur XRD-Messung durchgeführt. Dabei wurde die Probe, nach einer erneuten Messung bei Raumtemperatur, in 100°C -Schritten bis auf 800°C aufgeheizt und bei jedem Temperaturschritt ein Röntgendiffraktogramm aufgenommen.

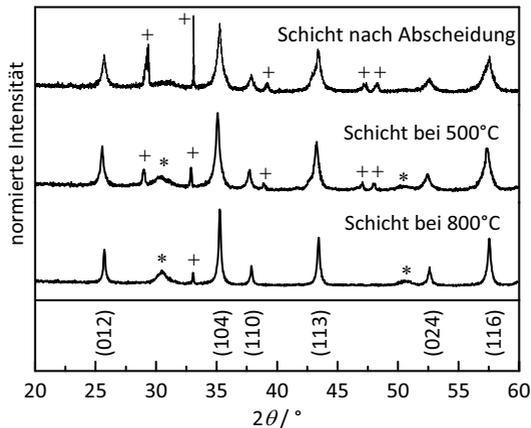


Abbildung 4-18: Hochtemperatur-Röntgendiffraktogramme einer Al_2O_3 -Schicht auf einem Si-Substrat, gemessen bei Raumtemperatur, 500°C und 800°C . Die Reflexe gekennzeichnet durch (+) werden vom Si-Substrat, durch (*) von den ZrO_2 -Verunreinigungen hervorgerufen.

Abbildung 4-18 zeigt die erneute Messung der Probe bei Raumtemperatur, bei 500°C und 800°C . Betrachtet man zunächst die Si-Reflexe bei 29° und $32,5^\circ$ von 2θ , so ist erkennbar, dass diese mit steigender Temperatur in ihrer Höhe deutlich abnehmen. Die Röntgentransparenz der abgeschiedenen Schicht nimmt somit ab. Das kann auf ein Kornwachstum innerhalb der Al_2O_3 -Schicht zurückgeführt werden, da auch die Farbe der Schicht von einem halbtransparenten Grau hin zu einem hellen Weiß wechselt [149]. Die Al_2O_3 -Reflexe bleiben in ihrer Intensität erhalten, die Breite der Reflexe nimmt jedoch mit steigender Temperatur deutlich ab, was wiederum für ein Kornwachstum innerhalb der Al_2O_3 -Schicht spricht. Das Hauptaugenmerk dieser Messung liegt jedoch auf der Entwicklung des ZrO_2 -Reflexes bei $30,5^\circ$ von 2θ . Im Vergleich zu der Messung bei Raumtemperatur nimmt dieser

Reflex bereits bei einer Temperatur von 500 °C in seiner Intensität deutlich zu. Zusätzlich dazu zeigt sich auch bei 50,5° von 2θ ein weiterer ZrO_2 -Reflex mit niedriger Intensität. Bei einer Temperatur von 800 °C sind die beiden ZrO_2 -Reflexe dann bereits so stark ausgebildet, dass an dieser Messung eine zuverlässige Berechnung des ZrO_2 -Anteils in der Schicht über eine Rietveld-Analyse vorgenommen werden kann. Diese Analyse liefert einen Massenanteil von 6 %, bzw. einen Stoffmengenanteil von 4 % ZrO_2 in der abgeschiedenen Al_2O_3 -Schicht. Somit kann nun nicht nur zweifelsfrei ZrO_2 als Verunreinigung in der abgeschiedenen Schicht identifiziert werden, sondern auch der Anteil bestimmt werden. Ursache für diese Verunreinigung kann nur das Mahlen des Pulvers teilstabilisierten Zirkoniumdioxid-Gefäßen sein, da dies den einzigen Kontaktpunkt des Pulvers mit ZrO_2 darstellt.

4.4.2 Umstellung der Pulverpräparation zur Vermeidung von Verunreinigungen

Da für das erfolgreiche Abscheiden der Pulver ein Mahlen weiterhin notwendig ist, wurde als Reaktion auf diese Verunreinigungen versucht, die Mahlparameter so anzupassen, dass die Verunreinigungen minimiert bzw. komplett beseitigt werden können. Als erste Maßnahme wurde die Umdrehungsgeschwindigkeit der Mühle von 180 1/min auf 400 1/min erhöht. Dadurch kann mehr Energie während des Mahlprozesses eingebracht werden und die Mahldauer dadurch auch entsprechend reduziert werden [150]. Ein weiterer Effekt ist die Veränderung der Laufwege der Mahlkugeln im Tiegel. Bei höherer Geschwindigkeit folgen die Kugeln dem Verlauf der Behälterwand nur kurz, um sich dann von dieser, durch die Rotationsbewegung des Tiegels ausgelöst, zu lösen und an der gegenüberliegenden Seite des Behälters aufzuschlagen [151]. Dadurch wird die Mahlergie erhöht und die Verweildauer der Kugeln an der Behälterwand verringert. Dadurch wird auch der ZrO_2 -Abrieb, der durch Reibung der Kugeln an der Behälterwand hervorgerufen wird, reduziert und somit werden auch weniger Verunreinigungen in das Mahlgut eingebracht. Als weitere Maßnahme wurden Tiegel und Mahlkugeln aus Al_2O_3 mit einer Reinheit von 99,97 % angeschafft. Dadurch sollte es möglich sein, die Verunreinigungen zu minimieren, da die durch Abrieb eingebrachten Verunreinigungen fast ausschließlich aus dem gleichen Material wie auch das Mahlgut bestehen. Als letzte Maßnahme wurde die Pulvermenge im Tiegel erhöht, um eine Suspension mit höherer Viskosität zu erwirken, wodurch die Partikel einer sich annähernden Mahlkugeln nicht mehr so leicht ausweichen können. Dadurch wird die Energie besser in das Mahlgut eingebracht, die Mahlleistung erhöht und der Abrieb verringert.

Um die Auswirkungen der Parameterveränderung sowie des Materialwechsels der Mahltiegel zu ermitteln, wurden die Tiegel inklusive Kugeln vor und nach dem Mahlvorgang gewogen und die an das Pulver abgegebene Masse berechnet. Im ZrO_2 -Tiegel wurden

Pulver mit 400 1/min mit unterschiedlichen Zeiten gemahlen. Dabei wurde jeweils nach fünf Minuten eine 20-minütige Pause eingelegt, damit der Tiegel ausreichend abkühlen kann. Es wurden Ansätze mit 30 min, 25 min, 15 min und 10 min Dauer gemahlen. Ebenfalls mit 400 1/min wurde ein Pulveransatz im Al_2O_3 -Tiegel 30 min lang, jeweils mit einer 20-minütigen Pause nach fünf Minuten Mahldauer, gemahlen. Die Pulvermenge wurde für diese Versuche auf 85 g erhöht, bei der Referenzmahlung bei 180 1/min jedoch bei 40 g belassen. Als Referenz wurde ein Pulver im ZrO_2 -Tiegel mit den Ausgangsparametern, wie in Kapitel 4.1.1 verwendet, hergestellt. Die Lösemittelmenge sowie die Kugelanzahl wurde zu der ursprünglichen Präparation nicht verändert.

Tabelle 4-2: Mahlparameter und Tiegelmateriale zur Ermittlung des Abriebs und des Massenanteils des Abriebs im Pulver. Außerdem ist die Abscheiderate der damit hergestellten Schichten angegeben.

Umdrehungszahl / 1/min	Tiegel- material	Mahldauer / min	Abrieb / g	Massenanteil Abrieb / %	Abscheiderate / ($\mu\text{m}\cdot\text{mm}^2$)/min
180	ZrO_2	240	2,5	5,8	100
400	ZrO_2	30	0,2	0,2	100
400	ZrO_2	25	0	0	90
400	ZrO_2	15	0	0	60
400	ZrO_2	10	0	0	0
400	Al_2O_3	30	3,5	3,9 (0,1)	300

In Tabelle 4-2 sind die Ergebnisse der Mahlversuche angegeben. Die Messung der Referenzmahlung bei 180 1/min für 240 min zeigt einen Abrieb der ZrO_2 -Tiegel und –Kugeln von 2,5 g, was einem Massenanteil von 5,8 % (Verhältnis des gemessenen Abriebs zur Gesamtpulvermenge) im Gesamtpulver entspricht. Dieses Ergebnis korreliert sehr gut zu dem in Kapitel 4.4.1 ermittelten Wert von 6 % ZrO_2 in der abgeschiedenen Schicht. Vergleicht man damit das Ergebnis des 30 min bei 400 1/min gemahlene Pulvers, so zeigt sich eine deutliche Abnahme des Abriebs auf nur noch 0,2 g, bzw. 0,2 % im Gesamtpulver. Bei noch geringerer Mahldauer im ZrO_2 -Tiegel war der Abrieb so gering, dass mit der Auflösung der Waage von 0,1 g kein Abrieb mehr ermittelt werden konnte. Bei Verwendung des Al_2O_3 -Tiegels hingegen stellte sich ein hoher Abrieb von 3,5 g, bzw. 3,9 % im Gesamtpulver ein. Berücksichtigt man in diesem Massenanteil jedoch die Reinheit des Tiegels von 99,97 %, so ergibt sich eine reale Verunreinigung des Pulvers von nur 0,1 %. Der hohe Abrieb des Tiegels beruht auf der geringeren Härte des Al_2O_3 -Tiegels gegenüber dem ZrO_2 -Tiegel. Dadurch kommt es bei dessen Verwendung generell zu einem höheren Abrieb durch das harte keramische Pulver (hier sogar dem gleichen Material und somit gleicher Härte). Durch

die geringere Dichte von Al_2O_3 gegenüber ZrO_2 kommt es außerdem zu einem geringeren Energieeintrag in das Mahlgut und somit zu einer geringen Mahlwirkung.

Zur Überprüfung dieser relativ simplen Messmethode wurde von den hergestellten Pulvern XRD-Messungen durchgeführt. Analog zu den Messungen an der kaltabgeschiedenen Schicht aus Kapitel 4.4.1 wurden die Pulver vor der Messung bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ 30 min lang getempert, damit der ZrO_2 -Anteil quantitativ bestimmt werden kann.

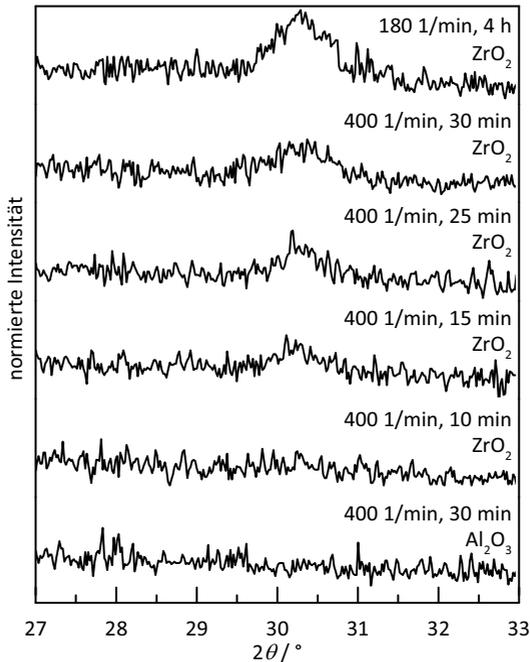


Abbildung 4-19: Röntgendiffraktogramme der Al_2O_3 -Pulver präpariert mit unterschiedlichen Mahldauern und Tiegelmaterialien. Zur besseren Sichtbarkeit des ZrO_2 -Reflexes (111) bei $2\theta \approx 30,5^\circ$ ist nur der Bereich zwischen 27° und 33° von 2θ dargestellt.

Die Röntgendiffraktogramme der präparierten Pulver sind in Abbildung 4-19 dargestellt. Zur besseren Sichtbarkeit des ZrO_2 -Reflexes (111) bei 2θ wird nur der Bereich zwischen 27° und 33° von 2θ gezeigt. Das Pulver gemahlen mit 180 1/min weist die bekannte deutliche Reflexbildung auf. Auch bei den für 30 bzw. 25 Minuten im ZrO_2 -Tiegel gemahlene Pulver zeigen ist noch ein deutlicher Reflex zu erkennen. Bei einer Mahldauer von nur 15 Minuten ist der Reflex bereits sehr klein und bei einer Mahldauer von 10 Minuten ist er nicht mehr vom Untergrundrauschen zu unterscheiden. Aufgrund der

geringen Intensität der Reflexe konnte an diesen Messungen keine Rietveldanalyse des ZrO_2 -Anteils mit ausreichender Genauigkeit vorgenommen werden. Es kann somit nur qualitativ gezeigt werden, dass der ZrO_2 -Anteil im Pulver sinkt. Die Messungen des 30 min lang im Al_2O_3 -Tiegel gemahlten Pulvers zeigt in diesem Bereich keine Reflexbildung. Da sich auch im restlichen Diffraktogramm keine Reflexe von Fremdphasen zeigen, kann bei diesem Pulver von hochreinem Al_2O_3 ausgegangen werden.

Da für die aerosolbasierte Kaltabscheidung, wie in Kapitel 4.1 gezeigt, vor allem der mittlere Partikeldurchmesser d_{50} der Pulver einen großen Einfluss auf die Abscheidung nimmt, wurde die Partikelgrößenverteilung der Pulver nach den unterschiedlichen Mahlprozeduren bestimmt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 4-20, zusammen mit dem ungemahlene Pulver als Referenz, aufgetragen. Es zeigt sich, dass durch das Mahlen mit 180 1/min ein hoher Feinanteil im Größenbereich von 100 nm in das Pulver eingebracht wurde. Beim Mahlen mit 400 1/min hingegen ist bei beiden Tiegelmaterialein ein deutlich geringerer Feinanteil im Pulver, wobei dieser beim Mahlen im ZrO_2 -Tiegel höher ausfällt als im Al_2O_3 -Tiegel. Dies kann auf die geringere Dichte des Al_2O_3 -Tiegels und somit der insgesamt geringeren Mahlenergie zurückzuführen sein.

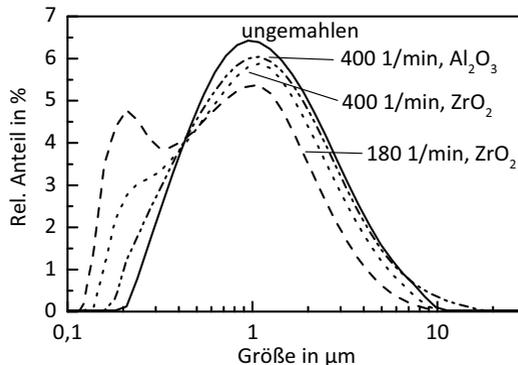


Abbildung 4-20: Partikelgrößenverteilung des ungemahlene Pulvers, des Referenzpulver gemahlen mit 180 1/min im ZrO_2 -Tiegel und die 30 min lang bei 400 1/min gemahlene Pulver im ZrO_2 - und Al_2O_3 -Tiegel.

Zum Abschluss der Untersuchungen musste noch festgestellt werden, ob und wie sich die Abscheidung der Pulver mit der veränderten Pulverpräparation bei der aerosolbasierte Kaltabscheidung verändert. Dazu wurden die Pulver, wie zuvor in Kapitel 4.1 beschrieben, gesiebt, getrocknet und auch mit den gleichen Anlagenparametern an Anlage Nummer 2 abgeschieden. Von den erhaltenen Schichten wurde, soweit es möglich war, die Schichtdicke bestimmt und die Abscheiderate berechnet.

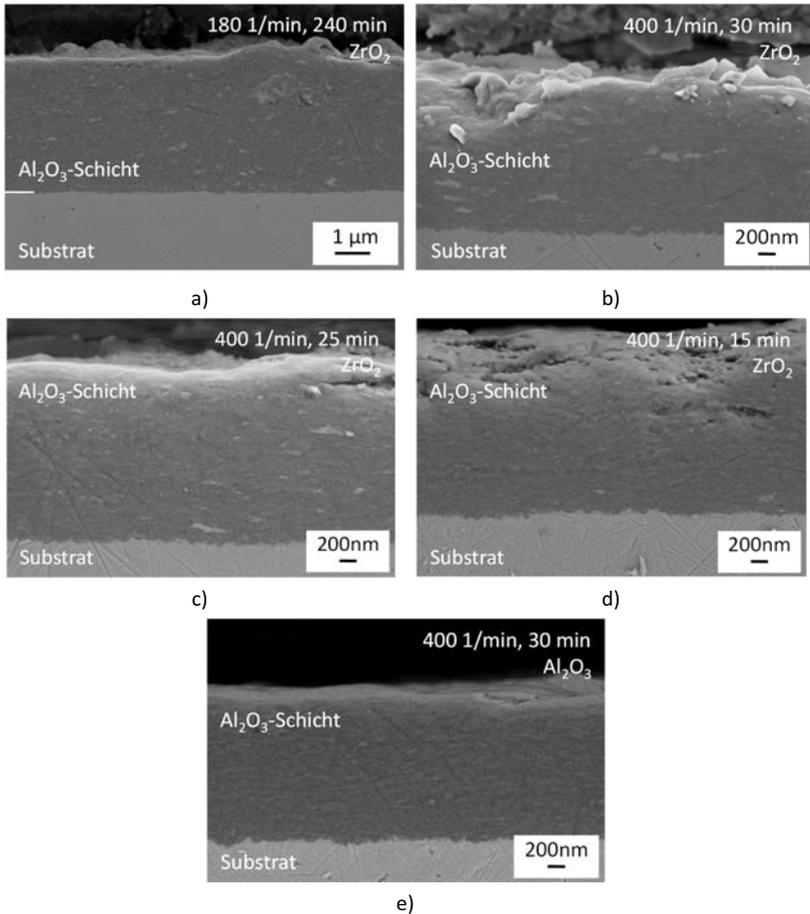


Abbildung 4-21: REM-Aufnahmen der abgeschiedenen Schichten unter Verwendung des a) mit 180 1/min 240 min lang, b) mit 400 1/min 30 min lang, c) mit 400 1/min 15 min lang, d) mit 400 1/min 5 min lang im ZrO₂-Tiegel gemahlene und d) mit 400 1/min 30 min lang im Al₂O₃-Tiegel gemahlene Pulvers.

Die erzielten Abscheideraten der Pulver finden sich in Tabelle 4-2. Beim Pulver, welches mit 180 1/min gemahlene wurde, konnte die Abscheiderate von 100 (μm·mm²)/min gegenüber den vorherigen Versuchen reproduziert werden. Auch beim 30 minütigen Mahlen mit 400 1/min im ZrO₂-Tiegel konnte eine Abscheiderate von 100 (μm·mm²)/min erzielt werden. Mit noch weiter sinkender Mahldauer sinkt auch die Abscheiderate der Pulver, so dass bei einer Mahldauer von nur 10 Minuten keine Abscheidung mehr möglich ist. Durch den Wechsel der Mahlparameter konnte also die Verunreinigung durch ZrO₂

deutlich gesenkt werden und zeitgleich die Abscheiderate konstant gehalten werden. Das Pulver, welches im Al_2O_3 -Tiegel gemahlen wurde, zeigt mit $300 (\mu\text{m}\cdot\text{mm}^2)/\text{min}$ sogar eine höhere Abscheiderate als das Referenzpulver. Eine mögliche Erklärung ist der geringere Feinanteil des Pulvers, wodurch die Fraktion der abscheidbaren Partikelgröße gestiegen sein kann. Im Vergleich zum Referenzpulver, welches gar keinen Feinanteil aufweist, verfügen die Partikel nun aber über interne Spannungen und Versetzungen, die als Sollbruchstellen dienen.

Die mit diesen Pulvern hergestellten Schichten wurden abschließend noch als Schliff im REM untersucht. Damit wird überprüft, ob der im Pulver gebildete Anteil an ZrO_2 -Verunreinigung auch in der abgeschiedenen Schicht gefunden werden kann. Die Aufnahmen sind in Abbildung 4-21 dargestellt. Alle Schichten sind homogen, ohne Risse oder Ausbrüche. Vergleicht man nun den Anteil der hellen Phase, so ist bei dem mit 180 1/min gemahlene Pulver der höchste Anteil der hellen ZrO_2 -Phase enthalten. Dieser nimmt dann bei den mit 400 1/min gemahlene Pulvern, wie bereits auch die XRD-Messungen am Pulver zeigten, mit sinkender Mahldauer im ZrO_2 -Tiegel merklich ab. Bei der Schicht aus 15 Minuten gemahlene Pulver ist fast keine helle Phase mehr erkennbar. Die Schicht mit Pulver aus dem Al_2O_3 -Tiegel zeigt in dieser Arbeit nun erstmals eine Schicht ohne Verunreinigungen.

Es kann somit festgehalten werden, dass durch Veränderung der Mahlparameter hin zu einer Umdrehungszahl von 400 1/min bei einer Mahldauer von 30 min eine deutliche Reduzierung der Verunreinigungen im Pulver erzielt werden konnte. Durch die Wahl von Al_2O_3 als Tiegelmateriale konnte die Gesamtverunreinigung nochmals gesenkt werden und zeitgleich die Abscheiderate um den Faktor drei erhöht werden. Somit steht für die weiteren Versuche ein hochreines Al_2O_3 -Pulver zur Verfügung, welches eine ausreichende Abscheiderate für die Herstellung von Proben zur Untersuchung der aerosolbasierten Kaltabscheidung besitzt.

4.5 Trägergasvariation und Einfluss auf die Schichteigenschaften

In den vorausgehenden Kapiteln konnte gezeigt werden, dass es durch eine geeignete Pulverwahl, durch Berücksichtigung der Substrathärte und durch die korrekte Pulvorbereitung bereits möglich ist, qualitativ hochwertige Schichten herzustellen. Der nächste Ansatzpunkt zur weiteren Optimierung der Schichtqualität ist die Variation von Prozessparametern. Dadurch soll im Weiteren die Abscheiderate verbessert werden, der Einfluss auf die Schichteigenschaften überprüft und eventuell Rückschlüsse auf den zugrundeliegenden Abscheidemechanismus gezogen werden. Die drei wichtigsten Bestandteile des Prozesses der aerosolbasierten Kaltabscheidung sind das verwendete Pulver, das Trägergas und die Tatsache, dass der Prozess im Vakuum stattfindet. Der Einfluss des Pulvers und auch des Substrates wurde in den vorausgegangenen Kapiteln bereits beleuchtet. Der

Einfluss des Drucks in der Vakuumkammer steht in enger Korrelation zur Geometrie der verwendeten Düse. Dieser Sachverhalt ist in seiner Komplexität jedoch in dieser Arbeit nicht zu beschreiben. Somit bleibt mit dem Trägergas ein Prozessparameter mit mutmaßlich großem Einfluss auf den Prozess der aerosolbasierten Kaltabscheidung. Dabei ist nicht nur der Volumenstrom des Trägergases, der dem System zugegeben wird, von Interesse, sondern auch die Art des Trägergases. Je nach Art des Gases verfügen diese über unterschiedliche physikalische (wie z.B. die Viskosität) und chemische Eigenschaften (wie z.B. die Reaktivität), die wiederum den Prozess und die resultierenden Schichteigenschaften beeinflussen können. Darum soll im folgenden Kapitel der Einfluss des Trägergases auf die Abscheiderate, auf die mechanischen Schichtspannungen und auf die Transmission der erzeugten Schichten untersucht werden.

Für die Versuche wurden insgesamt acht unterschiedliche Trägergase verwendet. Dies waren Stickstoff (N_2), Sauerstoff (O_2), Helium (He), Neon (Ne), Krypton (Kr), Argon (Ar), Schwefelhexafluorid (SF_6) und Kohlenstoffdioxid (CO_2). Diese Gase wurden ausgewählt, weil Sie einen großen Bereich interessanter physikalischer Eigenschaften abdecken. Eine Zusammenfassung der physikalischen Eigenschaften ist in Tabelle 4-3 gezeigt.

Tabelle 4-3: Schallgeschwindigkeit, Dichte und dynamischer Viskosität der verwendeten Gase mit Daten aus [152,153].

Gas	Schallgeschwindigkeit / m/s	Dichte / kg/m^3	Dynamische Viskosität / $10^{-5} \cdot Pa \cdot s$
He	1005	0,164	1,99
Ne	461	0,828	3,10
N_2	351	1,15	1,74
O_2	328	1,31	2,02
Ar	319	1,64	2,25
CO_2	268	1,81	1,44
Kr	221	3,44	2,56
SF_6	133	6,07	1,55

Vor allem bei der Schallgeschwindigkeit der Gase kann mit diesen Gasen ein großer Bereich zwischen 133 m/s bei SF_6 bis zu 1005 m/s bei Helium abgedeckt werden. Ebenso ist die Dichte der Gase angegeben, auch wenn die Schallgeschwindigkeit c über die nachfolgende Gleichung (4-2) mit der Dichte ρ über den adiabatischen Kompressionsmodul K

verbunden ist [152]. Als weitere physikalische Eigenschaft ist die dynamische Viskosität angegeben. Diese ist bei Gasen ein Maß für die Fähigkeit des Fluides, einen Impuls zu übertragen [154].

$$c = \sqrt{\frac{K}{\rho}} \quad (4-2)$$

Für die folgenden Versuche wurde das Al_2O_3 -Pulver Nummer 13 verwendet. Es wurde vor der Abscheidung gemäß der weiterentwickelten Pulverpräparation aus Kapitel 4.4.2 vorbereitet und getrocknet. Als Abscheideparameter wurden, bis auf den Volumenstrom, die Parameter aus Kapitel 4.1.3 verwendet. Als Beschichtungsanlage wurde Anlage Nummer 2 verwendet.

4.5.1 Einfluss auf die Abscheiderate

Im ersten Schritt wurden die im vorherigen Kapitel genannten Gase verwendet, um den Einfluss der Trägergasart auf die Abscheiderate zu untersuchen. Diese Versuche stellen die Grundlage für alle weiteren Versuche zur Gasspezies dar. Der Volumenstrom wurde für jedes Gas zwischen 4 l/min und 10 l/min variiert. Als Substrate wurden 99,6 %iges Al_2O_3 -Substrate und feuerpolierte Stahlsubstrate verwendet. Die Schichtdicke der hergestellten Proben wurde mittels Tastschnittverfahren ermittelt und daraus die Abscheiderate berechnet. Die Ergebnisse für die Abscheidung auf Al_2O_3 -Substrat sind in Abbildung 4-22 gezeigt.

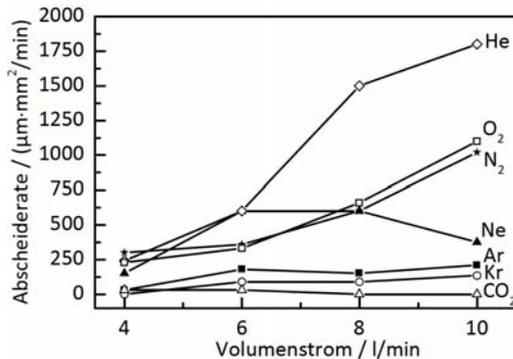


Abbildung 4-22: Abscheiderate der verschiedenen Trägergase bei der Abscheidung auf 99,6 %iges Al_2O_3 -Substrat in Abhängigkeit des Volumenstroms.

Die höchste Abscheiderate auf Al_2O_3 -Substrat wird bei der Verwendung von He als Trägergas erzielt. Ist die Abscheiderate bei 4 l/min und 6 l/min noch im Bereich anderer Gase, so steigt diese ab 8 l/min stark an und erreicht bei 10 l/min fast einen Wert von

2000 ($\mu\text{m}\cdot\text{mm}^2$)/min. Einen fast identischen Verlauf zeigen die Gase N_2 und O_2 . Ähnlich wie bei He zeigen auch diese Gase eine moderate Abscheiderate bei einem Gasfluss von 4 l/min und 6 l/min und einen deutlichen Anstieg ab 8 l/min bis hin zu 1100 ($\mu\text{m}\cdot\text{mm}^2$)/min bei 10 l/min. Die hohen Werte von He werden dabei aber nicht erreicht. Diese drei Gase besitzen die höchsten Schallgeschwindigkeiten, wobei die Geschwindigkeit bei N_2 und O_2 fast identisch ist und die Schallgeschwindigkeit von He nochmals deutlich höher liegt. Ne zeigt einen anderen Kurvenverlauf als die zuvor genannten Gase. Dort steigt die Abscheiderate von 4 l/min auf 6 l/min auf demselben Niveau wie bei He an (600 ($\mu\text{m}\cdot\text{mm}^2$)/min), jedoch sinkt die Abscheiderate bei 8 l/min wieder leicht ab und erreicht dort in etwa die Abscheiderate von N_2 und O_2 . Bei einer weiteren Erhöhung des Flusses auf 10 l/min sinkt die Abscheiderate stark und erreicht Werte wie etwa beim Ausgangswert bei 4 l/min von 150 ($\mu\text{m}\cdot\text{mm}^2$)/min. Ar und Kr zeigen einen ähnlichen Verlauf bei relativ geringer Abscheiderate im Bereich von 100 bis 180 ($\mu\text{m}\cdot\text{mm}^2$)/min. Eine Erhöhung des Volumenstroms erzielt hier keine Erhöhung der Abscheiderate. Bei der Verwendung von CO_2 konnten nur äußerst geringe Schichtdicken hergestellt werden und somit sehr kleine Abscheideraten im Bereich von 30 ($\mu\text{m}\cdot\text{mm}^2$)/min berechnet werden. Bei der Verwendung von SF_6 konnten keine Schichten hergestellt werden. Das Pulver wurde zwar zum Substrat beschleunigt, prallte jedoch am Substrat ab, ohne dass der RTIC-Mechanismus stattfinden konnte. Es wird vermutet, dass die Energie der Partikel aufgrund der geringen Geschwindigkeit nicht ausreichend war, damit diese an der Substratoberfläche aufbrechen können.

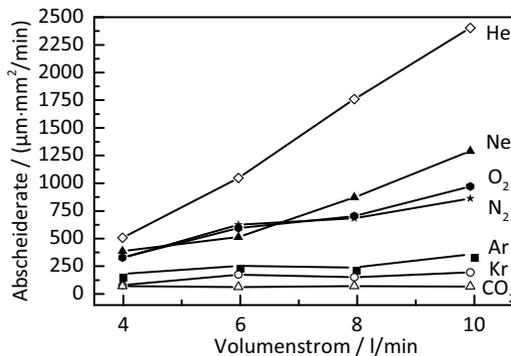


Abbildung 4-23: Abscheiderate der verschiedenen Gase bei der Abscheidung auf feuerpoliertem Stahlsubstrat in Abhängigkeit des Volumenstroms.

Die erzielten Abscheideraten auf feuerpoliertem Stahlsubstrat sind in Abbildung 4-23 dargestellt. Auch hier sind die höchsten Wert mit He erreicht worden und die Abscheiderate steigt bei dessen Verwendung nahezu linear mit steigendem Volumenstrom. Die Werte bei den jeweiligen Volumenströmen sind dabei aber höher als bei der Abscheidung

auf Al_2O_3 . Bei einer Abscheidung mit 10 l/min wird sogar eine Abscheiderate von 2400 ($\mu\text{m}\cdot\text{mm}^2$)/min erreicht. Auch N_2 und O_2 verhalten sich sehr ähnlich zur Abscheidung auf Al_2O_3 . Auch hier steigt die Abscheiderate mit steigendem Volumenstrom und die beiden Gase zeigen dabei fast identische Abscheideraten. Im Gegensatz zu Helium ist hier der höchste Wert der Abscheiderate mit 950 ($\mu\text{m}\cdot\text{mm}^2$)/min bei 10 l/min O_2 etwas niedriger als bei der Abscheidung auf Al_2O_3 . Bei der Abscheidung mit Neon kommt es zu deutlich anderen Ergebnissen als bei der Abscheidung auf Al_2O_3 -Substraten. So steigt die Abscheiderate nun mit steigendem Volumenstrom über den gesamten Untersuchungsbereich an und die absoluten Werte liegen ab 8 l/min sogar über den Werten von N_2 und O_2 . Mit Ar als Trägergas ist auf dem Stahlsubstrat auch eine erhöhte Abscheiderate gegenüber dem Al_2O_3 -Substrat erkennbar. Zwar gibt es auch hier keinen steilen Anstieg der Abscheiderate, aber die maximale Abscheiderate steigt auf 330 ($\mu\text{m}\cdot\text{mm}^2$)/min bei einem Volumenstrom von 10 l/min. Bei Kr ist kein Unterschied gegenüber der Abscheidung auf Al_2O_3 erkennbar. Die Abscheiderate steigt nur leicht mit dem Volumenstrom und bleibt im Bereich zwischen 100 und 165 ($\mu\text{m}\cdot\text{mm}^2$)/min. Bei CO_2 und SF_6 gibt es keine Veränderung. Auch hier kann mit CO_2 nur mit sehr geringer Rate eine Schicht abgeschieden werden. Bei SF_6 findet keine Abscheidung statt. Insgesamt ist auch hier, wie bereits in Kapitel 4.2 untersucht, der Einfluss der Substrathärte auf die Abscheiderate der aerosolbasierten Kaltabscheidung erkennbar.

Um nun eine Beziehung zwischen den erzielten Abscheideraten und den physikalischen Eigenschaften herstellen zu können, wird die maximale Abscheiderate jedes Gases über die jeweilige Schallgeschwindigkeit und Dichte aufgetragen. Die dabei entstehenden Kurven sind in Abbildung 4-24 gezeigt. In Abbildung 4-24 a) ist die maximale Abscheiderate über die Schallgeschwindigkeit der Gase bei der Abscheidung auf Edelstahl und Al_2O_3 -Substraten aufgetragen. Gase mit niedriger Schallgeschwindigkeit bis ca. 300 m/s zeigen eine relativ geringe Abscheiderate. Ab einer Geschwindigkeit von 300 m/s steigt die Abscheiderate jedoch merklich an und nimmt mit steigender Schallgeschwindigkeit weiter zu. Insgesamt zeigt sich über den untersuchten Bereich ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen der Abscheiderate und der Schallgeschwindigkeit. Helium mit einer Schallgeschwindigkeit über 1000 m/s zeigt die höchste Abscheiderate, während CO_2 mit einer kleineren Schallgeschwindigkeit fast keine Abscheidung bzw. SF_6 mit nur 133 m/s gar keine Abscheidung zeigten. Partikelgeschwindigkeit in SF_6 ist somit zu gering, um ein Aufbrechen der Partikel gemäß dem RTIC-Mechanismus zu ermöglichen.

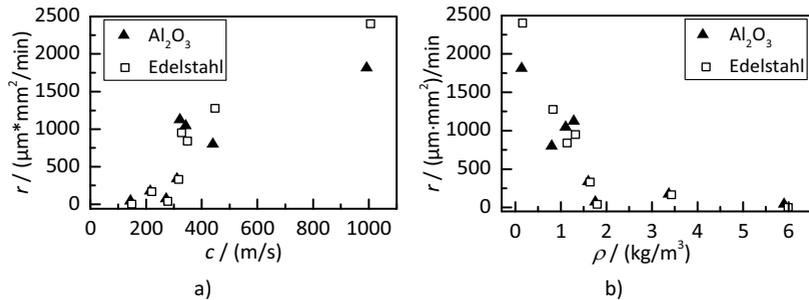


Abbildung 4-24: Maximale Abscheiderate der verwendeten Gase aufgetragen über a) der Schallgeschwindigkeit und b) der Dichte der Gas bei der Abscheidung auf Al_2O_3 (▲) und Edelstahl (□).

Betrachtet man die Abscheidung von einem energetischen Standpunkt, so wird über die Geschwindigkeit die kinetische Energie der Partikel bestimmt. Diese kinetische Energie steht dann beim Auftreffen auf das Substrat auch für das Aufbrechen der Partikel zur Verfügung. Durch die Verwendung einer rein konvergenten Düse ist die Geschwindigkeit der Partikel auf die Schallgeschwindigkeit begrenzt [155]. Für ein Überschreiten der Schallgeschwindigkeit wäre eine divergent-konvergente Düse (Laval-Düse) [155,156] notwendig. Die Partikelgeschwindigkeit in dieser Arbeit bewegt sich somit in einem Bereich nahe der Schallgeschwindigkeit des verwendeten Gases. Verwendete man nun ein Gas mit höherer Schallgeschwindigkeit, würde die kinetische Energie der Partikel erhöht und es stünde somit mehr Energie für das Aufbrechen der Partikel an der Substratoberfläche zur Verfügung. Einzig das Verhalten von Ne bei der Abscheidung auf Al_2O_3 passt nicht in die aufgestellte Theorie, da dort die Abscheiderate mit steigendem Volumenstrom wieder abnimmt, obwohl dadurch die Geschwindigkeit der Partikel erhöht wird und folglich eine höhere Abscheiderate erzielt werden könnte. Eventuell ist das mit der hohen Viskosität des Gases zu erklären (höchste Viskosität der verwendeten Gase). Dadurch könnte das Strömungsprofil der Düse derart verändert werden, dass die Partikel der abscheidbaren Größenfraktion, z.B. durch Schockwellen zu stark abgelenkt werden. Auch könnte durch die hohe Viskosität die Energie der Partikel, aufgrund vermehrter Stöße untereinander, wieder abgesenkt werden. Für eine genaue Betrachtung dieses Falles müssten detaillierte Strömungssimulationen angestellt werden, die den Umfang dieser Arbeit jedoch übersteigen.

Ein weiterer interessanter Zusammenhang der Abscheiderate ist in Abbildung 4-24 b) gezeigt. Dort ist die maximale Abscheiderate der Gase über die jeweilige Dichte der Gase bei einem Druck von 1 mbar aufgetragen. Es ist erkennbar, dass mit steigender Dichte die Abscheiderate stark abnimmt. Dieses Verhalten kann über Gleichung (4-2) erklärt werden. Wie bereits gezeigt, steigt die Abscheiderate mit steigender Schallgeschwindigkeit. Somit

muss gemäß Gleichung (4-2) auch bei steigender Dichte die Abscheiderate sinken, da die Quadratwurzel der Dichte dort reziprok zur Schallgeschwindigkeit eingeht. Interessant ist aber, dass ab einer Dichte von ca. 2 kg/m^3 keine Abscheidung mehr möglich scheint.

Es kann abschließend festgehalten werden, dass durch die Schallgeschwindigkeit des verwendeten Gases auch die kinetische Energie der Partikel bestimmt wird. Durch eine höhere kinetische Energie steht mehr Energie für das Aufbrechen der Partikel zur Verfügung und die Abscheiderate steigt. Außerdem kann durch die höhere kinetische Energie eventuell auch eine größere Partikelfraktion abgeschieden werden. Überschreitet die Dichte einen Wert von 2 kg/m^3 , ist keine Abscheidung mehr möglich.

4.5.2 Mechanische Schichtspannungen

Die Untersuchungen in den vorausgegangenen Kapiteln haben gezeigt, dass es immer wieder zu Delaminationen der Schichten vom Substrat kommt, die von hohen mechanischen Spannungen innerhalb der abgeschiedenen Schichten stammen müssen. Dies konnte bisher nur qualitativ gezeigt werden. Um eine gezielte Optimierung durchführen zu können, ist es jedoch notwendig, die Schichtspannungen quantitativ zu analysieren. Eine Möglichkeit, die mechanischen Schichtspannungen zu messen, ist die indirekte Berechnung über die Durchbiegung eines dünnen Substrates, das sich nach der Beschichtung aufgrund der Schichtspannungen der aufgetragenen Schicht verformt. Anschließend kann nach Stoney [157] die Spannung innerhalb der Schicht berechnet werden.

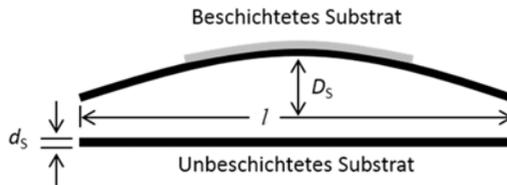


Abbildung 4-25: Skizze des Probenaufbaus zur Berechnung der Schichtspannungen.

Eine Skizze des Probenaufbaus ist in Abbildung 4-25 dargestellt. Vor der Abscheidung der Schicht liegt das Substrat (in der Skizze schwarz dargestellt) mit der Länge l und der Substratdicke d_s flach auf dem Untergrund auf. Nach dem Aufbringen einer Beschichtung (in der Skizze grau dargestellt) biegt sich das Substrat durch die Durchbiegung D_s kann gemessen werden. Über die Stoney-Gleichung (4-3) [157] kann dann die mechanische Schichtspannung σ_{mech} berechnet werden.

$$\sigma_{\text{mech}} = \frac{4E \cdot d_s^2}{3(1-\nu) \cdot l} \cdot \frac{D_s}{h} \quad (4-3)$$

In dieser Gleichung bezeichnet E den E-Modul des verwendeten Substratmaterials, d_s die Dicke des Substrates, ν die Querkontraktionszahl (oder auch Poissonzahl genannt), l die Länge des Substrates, D_s die Durchbiegung des Substrates und h die Schichtdicke der aufgetragenen Schicht.

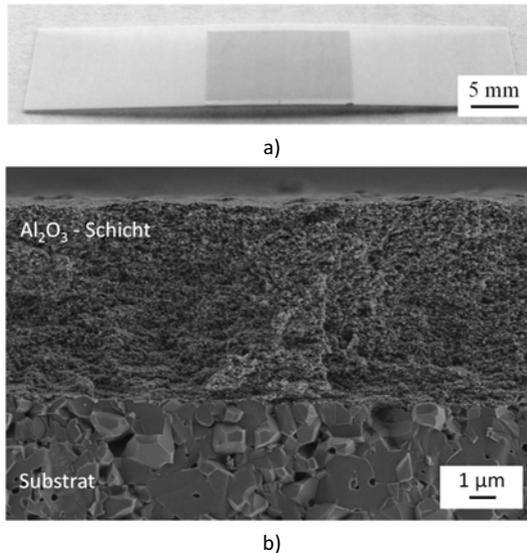


Abbildung 4-26: a) Beispielhafte Aufnahme einer Probe zur Vermessung der mechanischen Schichtspannung. Auf ein 150 µm dickes Al₂O₃-Substrat wurde eine ca. 9 µm dicke Schicht mittels aerosolbasierter Kaltabscheidung aufgebracht. b) Bruchbild-Aufnahme einer Probe zur Bestimmung der mechanischen Schichtspannungen im REM mit einer ca. 8 µm dicken Al₂O₃-Schicht auf Al₂O₃-Substrat.

Für die folgenden Versuche wurde das Al₂O₃-Pulver Nummer 13 verwendet. Es wurde vor der Abscheidung, gemäß der weiterentwickelten Pulverpräparation aus Kapitel 4.4.2, vorbereitet und getrocknet. Als Abscheideparameter wurden die Parameter aus Kapitel 4.1.3 verwendet. Die Beschichtungen wurden an der Beschichtungsanlage Nummer 2 durchgeführt und es wurden Schichten unterschiedlicher Schichtdicke zwischen 1,2 µm und 5,2 µm hergestellt. Als Substrate wurden Glas-Substrate (Dicke 150 µm, Querkontraktionszahl 0,22, E-Modul 70 GPa) und Al₂O₃-Substrate (Dicke 150 µm, Querkontraktionszahl 0,23, E-Modul 380 GPa) verwendet. Beispielhaft ist ein zur Auswertung verwendetes Al₂O₃-Substrat in Abbildung 4-26 a) gezeigt. In der Mitte des Substrates ist die Al₂O₃-Schicht aufgebracht, die hier grau erscheint. Das Substrat hebt sich durch die mechanischen Spannungen der Schicht merklich vom Untergrund ab. Zur Vermessung wurden die Proben hochkant im Lichtmikroskop vermessen. Abbildung 4-26 b) zeigt eine der Proben

als Bruch im Rasterelektronenmikroskop. Hier ist erkennbar, dass die Anhaftung an das Substrat sehr gut ist, da es durch das Brechen zu keinerlei Abhebungen der Schicht vom Trägersubstrat gekommen ist. In dieser Aufnahme ist auch der Korngrößenunterschied zwischen dem gesinterten Substrat und der kaltabgeschiedenen Schicht gut erkennbar. Das Substrat zeigt Körner im Bereich von 1 μm , die kaltabgeschiedene Schicht hingegen sehr fein verteilte Körner im Größenbereich weniger Nanometer. Außerdem besitzt die kaltabgeschiedene Schicht in diesem Bildausschnitt eine höhere Dichte als das Trägersubstrat, bei dem vereinzelt Porosität auftritt.

Tabelle 4-4: Mechanische Schichtspannungen σ_{mech} bei Verwendung unterschiedlicher Trägergase bei der Beschichtung von Al_2O_3 -Biegestreifen.

Trägergas	$\sigma_{\text{mech}} / \text{GPa}$
Ne	0,97
O ₂	1,16
Ar	1,46
Kr	1,81
N ₂	2,32
He	2,67

Es wurden Schichten zur Bestimmung der mechanischen Schichtspannungen unter Verwendung von N₂, O₂, Ne, Ar, Kr und He als Trägergas hergestellt. Als Substrat diente das zuvor beschriebene Al_2O_3 -Substrat. Die Durchbiegung der Proben wurde bestimmt und die Schichtspannungen mit obenstehender Formel berechnet. Die Schichtspannung bei Verwendung der jeweiligen Gase sind in Tabelle 4-4 in aufsteigender Reihenfolge aufgelistet. Bei Neon und Sauerstoff als Trägergas treten mit 0,97 GPa bzw. 1,16 GPa die geringsten Schichtspannungen auf, während die Spannungen bei Stickstoff und Helium mit 2,32 GPa bzw. 2,67 GPa mehr als doppelt so hoch sind.

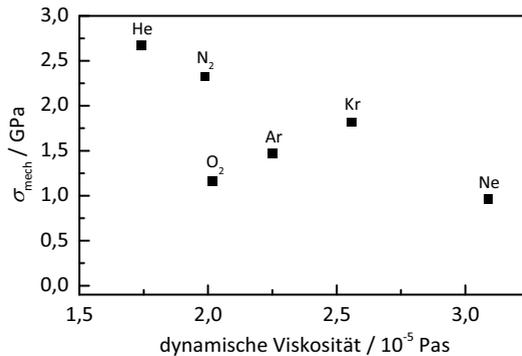


Abbildung 4-27: Mechanische Schichtspannungen σ_{mech} unterschiedlicher Gase als Funktion der dynamischen Viskosität der Gase.

Versucht man die mechanischen Schichtspannungen in Korrelation mit den physikalischen Eigenschaften der verwendeten Gase zu bringen, so ist kein zweifelsfreier Zusammenhang festzustellen. Lediglich die dynamische Viskosität der Gase könnte eventuell in Zusammenhang mit den mechanischen Schichtspannungen stehen. Betrachtet man die Werte für Helium, Stickstoff, Krypton und Neon in Abbildung 4-27, so könnte man auf einen monotonen Zusammenhang schließen, da mit steigender Viskosität die mechanischen Schichtspannungen abzunehmen scheint. Eventuell könnte im Rahmen des Messfehlers auch der Wert der Spannungen bei Argon in dies Bild passen. Der Wert der Schicht, die mittels Sauerstoff hergestellt wurde, fällt jedoch sehr deutlich aus diesem Bild, vor allem da Stickstoff eine fast identische Viskosität aufweist, die Schichtspannungen jedoch stark unterschiedlich ausfallen. Daher ist es nicht möglich, eine geeignete Theorie über den Einfluss der dynamischen Viskosität des Trägergases auf die mechanischen Schichtspannungen aufzustellen. Es bleibt jedoch festzuhalten, dass durch Verwenden von Neon und Sauerstoff als Trägergas eine deutlich geringere mechanische Schichtspannung gegenüber den restlichen Gasen erreicht werden kann.

4.5.3 Mechanische Schichtspannungen bei der Mischung zweier Trägergase

Im vorausgegangenen Kapitel konnte gezeigt werden, dass die Trägergaswahl einen entscheidenden Einfluss auf die entstehenden mechanischen Schichtspannungen nimmt. Darauf aufbauend stellt sich die Frage, ob es möglich ist, durch die Mischung zweier Gase die Schichtspannungen zu beeinflussen und insbesondere, ob die gezielte Mischung zweier Gase die Herstellung einer Schicht mit möglichst geringen Schichtspannungen bei möglichst hoher Abscheiderate ermöglicht. Um dies zu untersuchen, wurden zwei unterschiedliche Trägergasmischungen verwendet, um Proben zur Auswertung der mechanischen Schichtspannungen herzustellen. In einer ersten Versuchsreihe wurden Stickstoff und Sauerstoff

in Schritten von 20 % ausgehend von reinem Stickstoff bis hin zu reinem Sauerstoff als Trägergas Mischung verwendet. In der zweiten Versuchsreihe wurden die Versuche analog mit Helium und Sauerstoff durchgeführt. Die Schichten wurden, bis auf das verwendete Trägergas, mit den gleichen Anlagenparametern wie in Kapitel 4.5.2 hergestellt.

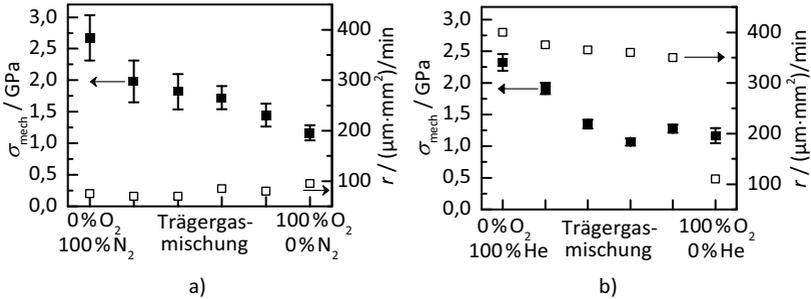


Abbildung 4-28: Mechanische Schichtspannungen σ_{mech} und Abscheiderate r in Abhängigkeit der a) N₂/O₂- und b) He/O₂-Trägergas Mischung. Die Fehlerbalken zeigen die Messungenauigkeit unter Verwendung einer Fehlerrechnung an.

Abbildung 4-28 a) veranschaulicht den Effekt einer schrittweisen Mischung von N₂ und O₂ auf die mechanischen Schichtspannungen und die Abscheiderate. Ausgehend von einer Spannung von 2,6 GPa bei der Verwendung von reinem Stickstoff sinkt die Schichtspannung durch den steigenden Sauerstoffanteil im Trägergas nahezu linear bis auf 1,2 GPa. Die Abscheiderate bleibt dabei im Bereich von etwa 100 ($\mu\text{m}\cdot\text{mm}^2$)/min, was auch den Werten der Abscheidung der reinen Gase entspricht. Die Fehlerbalken geben den Einfluss von Messungenauigkeiten auf Gleichung (4-3) an. Somit kann gezeigt werden, dass die Schichtspannungen durch die Mischung zweier Trägergase gezielt verringert werden können. Die Frage, ob gleichzeitig auch die Abscheiderate verändert werden kann, wird durch die Mischung von Helium und Sauerstoff in Abbildung 4-28 b) beantwortet. Auch hier sinkt die Schichtspannung mit steigendem Sauerstoffanteil im Trägergas ausgehend von 2,3 GPa bei 100 % He. Bereits bei einer Mischung von 40 % He und 60 % O₂ kann die Schichtspannung mit einem Wert von 1,2 GPa um die Hälfte reduziert werden, und das Niveau von reinem Sauerstoff erreicht werden. Die Abscheiderate reagiert ebenfalls auf die Veränderungen in der Trägergas Mischung. Die hohe Abscheiderate von fast 400 ($\mu\text{m}\cdot\text{mm}^2$)/min von Helium bleibt dabei bei einer Mischung von 80 % He und 20 % O₂ fast unbeeinflusst und sinkt nur bis auf 350 ($\mu\text{m}\cdot\text{mm}^2$)/min ab und bleibt bis zu einer Mischung aus 20 % He und 80 % O₂ konstant. Somit können im Bereich der Mischung mit einem He-Anteil von 20 % bis 60 % He mit einer hohen Abscheiderate auf He-Niveau Schichten mit geringen Schichtspan-

nungen auf O₂-Niveau hergestellt werden. Dieses Ergebnis ist vor allem für spätere Anwendungen dieses Verfahrens von enormer Bedeutung, können doch damit die Durchlaufzeiten bei gleichbleibender Schichtqualität deutlich verkürzt werden.



Abbildung 4-29: Beispiel einer 8 µm dicken, kaltabgeschiedenen Al₂O₃-Schicht auf Al₂O₃-Substrat bei Verwendung von 100 % O₂ als Trägergas.

Eine mögliche Erklärung für diese Ergebnisse kann die oxidierende Atmosphäre innerhalb der Beschichtungskammer bei der Verwendung von O₂ bieten. Dadurch kann die Stöchiometrie von Al₂O₃ während des Schichtbildungsprozesses leichter eingestellt werden als bei der Verwendung von, je nach Gasreinheit, fast sauerstofffreien Gasen wie N₂ und He. Bei diesen beiden Gasen kann es somit zur Bildung von unterstöchiometrischem Al₂O_{3-δ} kommen. Grund dafür ist die Annahme (wie in Kapitel 3.2 diskutiert), dass während des Schichtbildungsprozess durch das Aufbrechen der Partikel ungesättigte und somit reaktive Oberflächen entstehen [25]. Die Anwesenheit von O₂ kann somit die Bildung von stöchiometrischem Al₂O₃ unterstützen. Diese These wird auch durch den Vergleich der beiden Schichten aus Abbildung 4-26 a) und Abbildung 4-29 unterstützt. Die Schicht in Abbildung 4-29 wurde unter Verwendung von 100 % O₂ hergestellt und ist bei einer Schichtdicke von 8 µm hochtransparent, weshalb diese in der Abbildung kaum vom Al₂O₃-Substrat zu unterscheiden ist. Die Schicht in Abbildung 4-26 a) wurde hingegen unter Verwendung von 80 % N₂ und 20 % O₂ hergestellt. Die 9 µm dicke Schicht erscheint dabei gräulich auf dem Substrat. Die dunkle Verfärbung der Schicht spricht dafür, dass unterstöchiometrisches Al₂O_{3-δ} entstanden ist, da dieses typischerweise gräulich bis schwarz erscheint [137,158].

4.5.4 Entwicklung der mechanischen Schichtspannungen bei einer Temperaturbehandlung bis 800 °C

Wie in den vorherigen Kapiteln gezeigt, weisen die mit der aerosolbasierten Kaltabscheidung hergestellten Schichten hohe Schichtspannungen auf und sie liegen teilweise nicht in der gewünschten Stöchiometrie vor. Ein übliches Mittel, um diesen Problemen zu begegnen, ist eine Temperaturbehandlung im Anschluss an die Schichtabscheidung. Im Folgenden sollen über ein Tempern von Schichten, die per aerosolbasierter Kaltabscheidung hergestellt wurden, Erkenntnisse über einen möglichen Spannungsabbau und einem eventuellen Ausgleich einer Substöchiometrie erhalten werden. Dazu wird eine Probe, bei der mit N₂ als Trägergas eine ca. 9 µm dicke Al₂O₃-Schicht auf einem Al₂O₃-Substrat hergestellt wurde, einer 30-minütigen Temperaturbehandlung von 200 °C bis 800 °C in 100 °C Schritten unterzogen. Die Schichtspannungen wurden nach jedem Schritt

gemessen und die Stöchiometrie über Veränderungen der Schichtfarbe (siehe Kapitel 4.5.3) beurteilt.

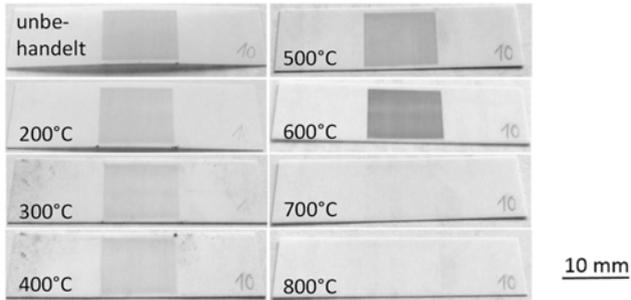


Abbildung 4-30: Al_2O_3 -Substrat mit einer $9\ \mu\text{m}$ dicken, kaltabgeschiedenen Al_2O_3 -Schicht bei Verwendung von $100\ \%$ N_2 als Trägergas. Gezeigt wird die Probe nach der Abscheidung sowie einer Temperaturbehandlung von $200\ \text{°C}$ bis $800\ \text{°C}$ in Schritten von $100\ \text{°C}$.

Abbildung 4-30 zeigt exemplarisch ein getempertes Substrat zur Untersuchung des Temperaturverhaltens nach den jeweiligen Temperaturschritten. Die mit der aerosolbasierten Kaltabscheidung in N_2 abgeschiedene Schicht ist im unbehandelten Zustand auf dem Al_2O_3 -Substrat durch die Graufärbung der Schicht gut zu erkennen. Auch die durch die Schichtspannungen verursachte Durchbiegung ist klar erkennbar. Nach einer Temperaturbehandlung bei $200\ \text{°C}$ ist die Graufärbung unverändert, die Schichtspannungen haben dagegen aber schon merklich abgenommen, wie an der deutlich verringerten Durchbiegung des Substrates zu erkennen ist. Zeigte die Schicht nach der Abscheidung noch Spannungen von $2,1\ \text{GPa}$, können durch das moderate Tempern der Schicht die Schichtspannungen auf $0,9\ \text{GPa}$ reduziert werden. Nach der Temperaturbehandlung bei $300\ \text{°C}$ liegt das Substrat flach auf dem Untergrund auf und besitzt somit keine Schichtspannungen mehr, die mit diesem Messverfahrens noch bestimmt werden können. Die Graufärbung bleibt bis zu einer Temperatur von $400\ \text{°C}$ erhalten. Bei $500\ \text{°C}$ und $600\ \text{°C}$ nimmt die Intensität der Graufärbung zu, wobei die Schicht nach einer Temperaturbehandlung von $600\ \text{°C}$ fast schwarz erscheint. Nach der Behandlung bei $700\ \text{°C}$ nimmt die Färbung jedoch schlagartig ab und die Schicht zeigt nur noch eine sehr geringe dunkle Färbung. Nach der Temperaturbehandlung von $800\ \text{°C}$ erscheint die Schicht in der gleichen Farbe wie das darunterliegende Al_2O_3 -Substrat, bzw. kann durch ihre Transparenz nicht mehr von diesem unterschieden werden.

Um dieses Temperverhalten besser beurteilen zu können, wurde an einer Probe Hochtemperatur-XRD-Untersuchungen durchgeführt. Dafür wurde eine Schicht unter Verwendung von N_2 als Trägergas auf einem PSZ-Substrat (partially stabilized zirconia, teilstabilisiertes Zirkonoxid) abgeschieden. PSZ wurde verwendet, da es im Röntgendiffraktogramm sehr scharfe Reflexe zeigt, die sehr gut von den Al_2O_3 -Reflexen zu unterscheiden sind. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 4-31 dargestellt. Es sind die Diffraktogramme des Ausgangspulvers sowie der abgeschiedenen Schicht vor der Temperaturbehandlung bei Raumtemperatur und während einer Temperaturbehandlung bei 500 °C und 800 °C, jeweils nach einer Haltezeit von 30 min, dargestellt. Die Reflexe des PSZ-Substrates sind mit * gekennzeichnet und liegen bei ca. 30° und 50° von 2θ . Alle weiteren Reflexe sind $\alpha-Al_2O_3$ zuzuordnen. Die Reflexe der Schicht sind, wie auch bei den vorherigen Messungen gesehen, durch das nanoskalige Gefüge stark verbreitert. Diese Verbreiterung nimmt jedoch mit steigender Temperatur ab, was durch eine Zunahme der Kristallitgröße zu erklären ist. Zur quantitativen Analyse der Kristallitgröße und der Mikrodehnung der Schicht wurde an den Messungen eine Rietveld-Analyse durchgeführt.

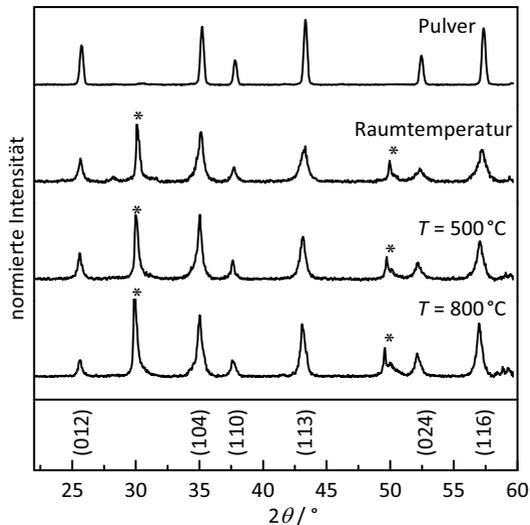


Abbildung 4-31: Röntgendiffraktogramme des Al_2O_3 -Ausgangspulvers und einer Al_2O_3 -Schicht nach der Abscheidung sowie während einer Temperaturbehandlung von 500 °C und 800 °C.

Ausgehend von einer Kristallitgröße von 34 nm nach der Abscheidung wächst diese durch die Temperaturbehandlung auf 42 nm bei 500 °C und 48 nm bei 800 °C. Die Mikrodehnung sinkt von 0,49 % direkt nach der Abscheidung auf 0,33 % bei 500 °C und 0,28 % bei 800 °C. So kann ein Teil der Dehnungsabnahme, und damit des Spannungsabbaus, durch ein Kristallitwachstum und den Abbau der Mikrodehnung erklärt werden, da diese Effekte bereits bei einer Temperatur von 500 °C auftreten. Die Mikrodehnung, und somit auch die Verzerrung der Elementarzelle, kann aber selbst nach einer Temperaturbehandlung bei 800 °C nicht komplett abgebaut werden. Daher müssen für den mit der Methode nach Stoney ermittelbaren Spannungsabbau weitere Effekte innerhalb der Schicht verantwortlich sein. Die Dichte der Schicht sollte dabei keinen Einfluss auf den Spannungsabbau nehmen, da durch das Bruchbild in Abbildung 4-26 b) bereits eine Dichte von bis zu 99 % gezeigt werden konnte.

Ein Effekt, der für einen weiteren Spannungsabbau verantwortlich sein kann, ist das Ausheilen von Mikrorissen [159,160]. Solche Ausheilungsprozesse basieren grundsätzlich auf drei unterschiedlichen Mechanismen. Zum einen kann es durch chemische Reaktionen zu Veränderungen der Beschaffenheit der Risse kommen. Adhäsionsmechanismen, v.a. unter dem Gesichtspunkt intermolekularer Bindungskräfte, oder auch eine Temperaturbehandlung, bei der Diffusionsmechanismen die bestimmende Kraft sind [161], können ebenfalls zu einer solche Ausheilung führen. Veränderungen von Mikrorissen durch chemische Reaktionen und durch Adhäsionsmechanismen können nicht genauer untersucht werden, da die Nachweisgrenze mit der vorhandenen Messtechnik nicht erreicht werden kann. Der Einfluss durch eine Temperaturbehandlung passt jedoch sehr gut zu den hier gemachten Beobachtungen. Verschiedene Studien [162–164] haben gezeigt, dass eine Ausheilung von Mikrorissen auch deutlich unterhalb der Sintertemperatur des Materials auftreten kann. Im Falle von Al_2O_3 wurde dies auch schon für eine Temperatur von 800 °C gezeigt [163,165]. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass mit sinkender Risslänge und –breite auch die Temperatur sinkt, bei der diese ausgeheilt werden können [162,164].

Betrachtet man die Erkenntnisse aus der Literatur, so könnte man im Falle einer Schicht der aerosolbasierten Kaltabscheidung vermuten, dass die Mikrorisse hier im Größenbereich der nanometergroßen Korngrenzen vorliegen. Diese Risse könnten auch bei noch geringeren Temperaturen ausgeheilt werden. Dies könnte für den Abbau von Spannungen bei derart niedrigen Temperaturen von 300 °C sprechen.

4.5.5 Transmission

Ein weiterer interessanter Punkt bei der Bewertung des Trägergaseinflusses ist die Transmission der erzeugten Schichten. Wie im vorherigen Kapitel gezeigt wurde, kommt es bei der Abscheidung von Al_2O_3 mit Stickstoff als Trägergas zu einer dunklen Verfärbung der

Schicht. Deswegen wird in diesem Kapitel der Einfluss unterschiedlicher Trägergase und Trägergasgemischungen auf die Transmission von Al_2O_3 -Schichten untersucht.

Zur Untersuchung der Transmission wurden Al_2O_3 -Schichten unter Verwendung unterschiedlicher Trägergase auf einem Glasträger aufgebracht. In einem UV-Vis-Spektrometer (Agilent Technologies, Cary 60 UV-Vis) wurde die Transmission im Wellenlängenbereich von 250 nm bis 850 nm gemessen³. Um den Einfluss des Glasträgers auf die Messung auszuschließen, wurde zunächst die Transmission eines unbeschichteten Glasträgers vermessen. Diese Messung wurde jeweils als Grundlinie von den nachfolgenden Messungen abgezogen und somit der Einfluss des Glasträgers herausgerechnet. Da die Schichtdicke Einfluss auf die Transmission der Probe nimmt und die hergestellten Schichten unterschiedliche Schichtdicken im Bereich 0,5 bis mehr als 5 μm besitzen, musste zusätzlich eine Normierung der Transmission bezüglich der Schichtdicke vorgenommen werden.

Die Transmission T bezeichnet das Verhältnis aus transmittierter Intensität I zur einfallenden Intensität I_0 [166]:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (4-4)$$

Daraus lässt sich die Absorption A der Probe berechnen [166]:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\log(T) \quad (4-5)$$

Das Lambert-Beersche-Gesetz beschreibt den relativen Intensitätsabfall in einer Probe der Dicke L und eines molaren Absorptionskoeffizienten ε . Diese Beziehung wird in der Regel für flüssige Lösungen verwendet und hängt daher auch von der Konzentration c des gelösten Stoffes ab. Für Feststoffe wird die Konzentration als konstant angenommen und kann somit in einen Absorptionskoeffizienten α überführt werden [166,167]:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot L = \alpha \cdot L \quad (4-6)$$

Der Absorptionskoeffizient α ist gleichzusetzen mit einer auf die Schichtdicke normierten Absorption \tilde{A} [167,168]. Dadurch wird es möglich, Proben unterschiedlicher Schichtdicke direkt miteinander zu vergleichen.

³ Die theoretische Betrachtung zur Normierung der Transmission, die Probenherstellung und die Messungen der Transmission von Al_2O_3 -Schichten wurden im Rahmen eines Praktikums für das Modul Werkstoffe für Sensorik, Katalyse und Energiewandlung von Herrn Sebastian Weiß unter meiner Anleitung und Betreuung am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien an der Universität Bayreuth durchgeführt. An dieser Stelle vielen Dank für die Unterstützung.

$$\tilde{A} = \alpha = \frac{A}{L} = \frac{-\log(T)}{L} \quad (4-7)$$

Die normierte Transmission erhält man durch die Rückrechnung der normierten Absorption gemäß Gleichung (4-5). Diese gesamte Rechnung setzt voraus, dass sogenannte Fresnel-Reflexionsverluste vernachlässigbar sind und somit keine Reflexion vorliegt. Diese Annahme ist für transparente Schichten zulässig [167,169–172]. Dadurch kann im Folgenden die normierte Transmission von Schichten unterschiedlicher Schichtdicke verglichen werden.

Die Schichten wurden, wie bereits in den vorausgegangenen Kapiteln, mit Pulver Nummer 13 hergestellt. Das Pulver wurde zuvor gemäß der neuen Vorbereitungsroute aus Kapitel 4.4 in Al_2O_3 -Mahlbehältern gemahlen. Als Trägersubstrate wurde hochreines Kalk-Natron-Glas (Thermofisher) mit einer Dicke von 1 mm verwendet. Die Abscheideparameter waren bis auf das verwendete Trägergas identisch zu den Parametern aus Kapitel 4.5.2. Es wurden insgesamt drei Messreihen zur Bestimmung der Transmission durchgeführt. Im ersten Teil wurden Proben mit Sauerstoff als Trägergas in unterschiedlicher Schichtdicke hergestellt, um den zuvor theoretisch gezeigten Einfluss der Schichtdicke auf die Transmission verifizieren zu können. Im zweiten Teil wurde die Transmission bei Verwendung der Gase O_2 , N_2 , Ar, He, Ne, und Kr untersucht. Im letzten Teil wurde der Einfluss von Trägergasmischungen aus O_2/N_2 bzw. O_2/He , analog zu den Untersuchungen zur Schichtspannung aus Kapitel 4.5.3, untersucht. Der Trägergasfluss wurde konstant bei 6 l/min gehalten, damit dieser Parameter keinen Einfluss auf die optischen Eigenschaften der Schicht nehmen kann.

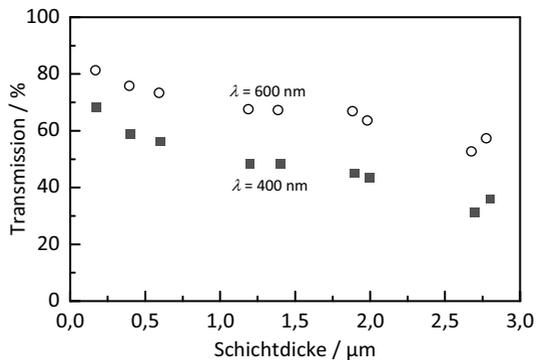


Abbildung 4-32: Abhängigkeit der Transmission T von der Schichtdicke kaltabgeschiedener Al_2O_3 -Schichten bei einer Wellenlänge von $\lambda = 400 \text{ nm}$ und $\lambda = 600 \text{ nm}$. Als Trägergas bei der aerosolbasierten Kaltabscheidung wurde Sauerstoff verwendet.

Die Ergebnisse der Untersuchung zum Einfluss der Schichtdicke auf die Transmission sind in Abbildung 4-32 dargestellt. Es ist die Transmission der jeweiligen Probe bei 400 nm und 600 nm in Abhängigkeit der Schichtdicke aufgetragen. Beträgt die Transmission bei einer Schichtdicke von nur 0,17 μm 68 % (400 nm) bzw. 81 % (600 nm), sinkt diese bereits bei einer 0,6 μm dicken Schicht auf 56 % bzw. 73 %. Steigt die Schichtdicke weiter an, so bleibt die Transmission im Bereich zwischen 1,2 μm und 1,9 μm relativ stabil bei Werten von ca. 45 % bzw. 66 %. Bei weiterer Zunahme der Schichtdicke nimmt die Transmission wieder stärker ab und zeigt bei 2,7 μm nur noch Werte von 31 % bzw. 53 %. So ist im gesamten Bereich eine fast stetige, nahezu lineare Abnahme der Transmission mit steigender Schichtdicke erkennbar. Die Normierung der Transmission ist somit bei den weiteren Untersuchungen zwingend notwendig, um die Proben bei unterschiedlicher Schichtdicke korrekt vergleichen zu können.

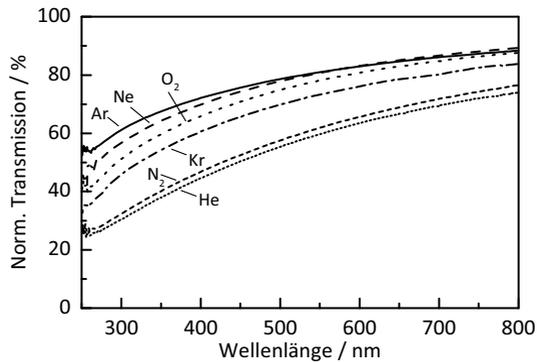


Abbildung 4-33: Einfluss der Trägergase auf die normierte Transmission von Al_2O_3 -Schichten.

In der zweiten Messreihe wurde die Transmission von Al_2O_3 -Schichten bei Verwendung unterschiedlicher Trägergase untersucht. Hier wurde, gemäß der oben gezeigten Gleichungen, die normierte Transmission berechnet. Diese ist in Abbildung 4-33 über der Wellenlänge aufgetragen. Die Ergebnisse lassen sich in zwei Bereiche einteilen. Der erste Bereich enthält die Schichten, die mit Ar, Ne, O_2 und Kr hergestellt wurden. Diese zeigen eine normierte Transmission im Bereich von 35 % bis 80 %. Die höchsten Transmissionswerte werden bei der Verwendung von Argon erzielt, die geringsten Werte in dieser Gruppe von Krypton. Die Werte für die Gase Neon und Sauerstoff liegen zwischen den anderen beiden genannten. Deutlich geringer hingegen ist die Transmission von Schichten, die mit Stickstoff oder Helium gesprüht wurden. Diese zeigen lediglich Transmissionswerte zwischen 25 % und 65 %. Der Unterschied gegenüber den anderen Gasen kann mit folgenden beiden Modellvorstellungen erklärt werden. Bei der Verwendung der beiden

Trärgase ist eine deutliche dunkle Verfärbung der Schichten erkennbar, was auf eine unterstöchiometrische Zusammensetzung der Schicht hindeutet [137,158].

Bei der Verwendung von Stickstoff kann dies durch die dabei entstehende sauerstoffarme Atmosphäre bedingt sein. Bei Helium liegt dies ebenso vor und die Schallgeschwindigkeit von Helium ist deutlich höher als bei den anderen Gasen, weshalb auch die Partikel mit einer deutlich höheren Energie und höheren Geschwindigkeit auf dem Substrat aufschlagen. Dabei kann es dazu kommen, dass die frisch gebildeten Oberflächen nicht vollständig abgebunden werden können und sich dadurch Fehler in der Stöchiometrie ergeben. Zudem kommt es bei Stickstoff und Helium zur Ausbildung eines sichtbaren Plasmas zwischen Düse und Substrat. Dieses Plasma kann die Stöchiometrie ebenso negativ beeinflussen, da dadurch die Energie auf der Substratoberfläche während des Abbindens der Oberflächen zusätzlich erhöht ist.

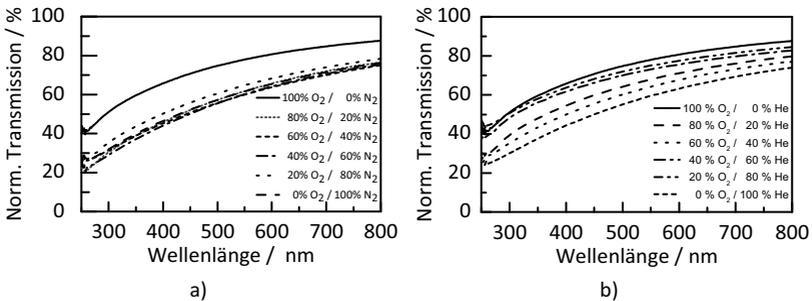


Abbildung 4-34: Einfluss von Trärgasmischungen aus a) O₂ und N₂ bzw. b) O₂ und He auf die normierte Transmission von Al₂O₃-Schichten.

In der letzten Messreihe wurde der Einfluss von Trärgasmischungen auf die Transmission untersucht. Die Versuche wurden analog zu den Versuchen zur Schichtspannungen bei Trärgasuntersuchungen aus Kapitel 4.5.3 durchgeführt. In Abbildung 4-34 a) ist die normierte Transmission bei der Mischung von Sauerstoff und Stickstoff dargestellt. Die Transmission in reinem Sauerstoff erzeugten Schichten zeigt eine deutlich höhere Transmission als die Schichten, bei denen dem Trärgas Stickstoff zugemischt wurde. Bereits die Zugabe von 20 % N₂ verringert die Transmission deutlich um mehr als 10 % im gesamten Wellenlängenbereich. Eine weitere Erhöhung des Stickstoffanteils ändert die gemessene Transmission nicht weiter, so dass die Kurven mit einer Trärgasmischung im gleichen Bereich der reinen Stickstoffmessung liegen. Damit ergibt sich hier kein Zusammenhang zwischen Stickstoffanteil und der Transmission, wie er bei den Schichtspannungen gesehen wurde, sondern bereits eine geringe Zugabe von Stickstoff senkt die Transmission auf das Niveau von reinem Stickstoff ab. Die Mischung von Sauerstoff mit Helium ist in Abbildung 4-34 b) gezeigt. Auch hier liegt die Transmission bei reinem Sauerstoff bei den höchsten

Werten. Durch Zugabe von Helium kommt es zur Abnahme der Transmission, jedoch kann kein klarer Trend zwischen Heliumkonzentration und Transmission erkannt werden. So liegt die Transmission bei der Mischung von 80 % Helium mit 20 % Sauerstoff im Bereich der Transmission bei reinem Sauerstoff. Die Transmission von in reinem Helium gesprühten Schichten zeigt aber die geringsten Werte der Transmission. Es ist somit davon auszugehen, dass die Transmissionsänderung bei Stickstoff und Helium durch die sauerstoffarme Atmosphäre hervorgerufen wird. Bei Helium könnte es sein, dass zusätzliche Effekte vorliegen, die auf der hohen Schallgeschwindigkeit des Gases und somit der kinetischen Energie der Partikel beruht. Durch die Mischung mit Sauerstoff wird die Geschwindigkeit der Partikel herabgesenkt, so dass die Effekte geringer ausfallen als bei der Verwendung von reinem Helium. Die genaue Ursache hierfür kann im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht gefunden werden.

4.6 Berechnung der benötigten Pulvermenge zur Herstellung einer Beschichtung

Eine interessante Frage zum Abschluss dieses ersten großen Teiles der Untersuchungen zur aerosolbasierten Kaltabscheidung ist, ob die benötigte Pulvermenge zur Herstellung einer Schicht bereits im Vorfeld abgeschätzt werden kann. Dafür müssen vor der Berechnung zwei wichtige Kenngrößen der abgeschiedenen Schicht bekannt sein: Die Porosität der abgeschiedenen Schicht und die Abscheideeffizienz des verwendeten Pulvers. Die Porosität der Schicht kann mithilfe eines Querschliffes im REM bestimmt werden. Die Abscheideeffizienz kann über die Messung des Gewichtes der Aerosolflasche und des Trägersubstrates vor und nach der Abscheidung bestimmt werden. Abschließend benötigt man nur noch die geometrischen Informationen der Schicht, um die benötigte Pulvermenge zu berechnen. Im Folgenden soll die benötigte Pulvermenge am Beispiel eines REM-Bildes mit dazugehöriger Abscheideeffizienzmessung berechnet werden.

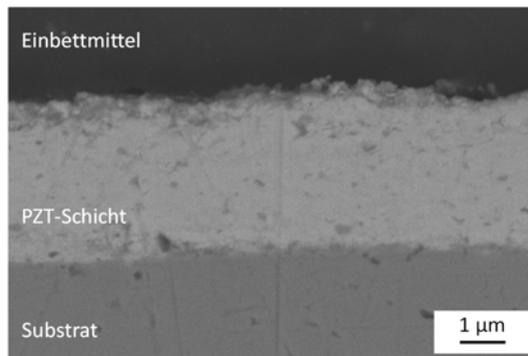


Abbildung 4-35: Kaltabschiedene PZT-Schicht mit einer Schichtdicke von 4 µm

Als Material zur Herstellung dieser Schichten wurde piezoelektrisches PZT (Dichte von 8 g/cm^3) verwendet, welches einen mittleren Partikeldurchmesser d_{50} von $2,7 \mu\text{m}$ besitzt. Das Pulver wurde vor der Beschichtung mit einem $90 \mu\text{m}$ Sieb gesiebt und bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet. Damit wurden insgesamt 37 Schichten unter Verwendung einer 10 mm breiten Düse mit einer Schichtlänge von 22 mm auf einem Eisen-Nickel-Substrat hergestellt und die Abscheideeffizienz gemessen. Die mittlere Effizienz betrug hier $0,73 \%$. Im Anschluss wurde beispielhaft von einer Schicht ein Querschliff angefertigt und im REM untersucht (Abbildung 4-35). Durch eine Binarisierung des Bildes kann eine Porosität von $3,7 \%$ ermittelt werden. Mit diesen Angaben kann, wie folgt, die benötigte Pulvermenge berechnet werden.

Als erster Schritt wird das Schichtvolumen V_s berechnet. Dabei ist b die Düsenbreite, l die Schichtlänge und h die Schichtdicke.

$$V_s = b \cdot l \cdot h = 10 \text{ mm} \cdot 22 \text{ mm} \cdot 4 \mu\text{m} = 0,88 \text{ mm}^3 \quad (4-8)$$

Danach kann über die Porosität P und das mittlere Volumen eines Einzelpartikels V_{EP} die Gesamtzahl der Partikel N_{GP} in der Schicht berechnet werden. Hierbei wurden die Partikel als kugelförmig angenommen. Das mittlere Volumen des Einzelpartikels berechnet sich dabei über den mittleren Partikeldurchmesser d_{50} des Pulvers.

$$V_{EP} = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d_{50}}{2} \right)^3 = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{2,7 \mu\text{m}}{2} \right)^3 = 10,3 \mu\text{m}^3 \quad (4-9)$$

$$N_{GP} = \frac{V_s \cdot (100\% - P)}{V_{EP}} = \frac{0,88 \text{ mm}^3 \cdot 0,963}{10,3 \mu\text{m}^3} = 82\,275\,728 \quad (4-10)$$

Anschließend kann über die Abscheideeffizienz η , die bekannt sein muss, die notwendige Partikelanzahl N_s zur Bildung der Schicht berechnet werden. Über die Dichte ρ des Materials zusammen mit dem bereits ermittelten mittleren Partikelvolumen V_{EP} kann die Masse eines Einzelpartikels m_{EP} berechnet werden. Mit der Partikelanzahl N_s kann daraufhin über die zuvor berechnete Partikelmasse die notwendige Pulvermasse m_P berechnet werden.

$$N_s = \frac{N_{GP}}{\eta} = \frac{82\,275\,728}{0,73\%} = 1,127 \cdot 10^{10} \quad (4-11)$$

$$m_{EP} = \rho \cdot V_{EP} = 8 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot 10,3 \mu\text{m}^3 = 8,24 \cdot 10^{-11} \text{ g} \quad (4-12)$$

$$m_P = N_s \cdot m_{EP} = 1,127 \cdot 10^{10} \cdot 8,24 \cdot 10^{-11} \text{ g} = 0,93 \text{ g} \quad (4-13)$$

Somit ergibt sich eine Masse von 0,93 g Pulver, die für die Herstellung einer 4 μm dicken PZT-Schicht mit der Beschichtungsfläche 22 mm x 10 mm notwendig ist.

5 Untersuchung der Isolationseigenschaften von Aluminiumoxid-Schichten

Ein typisches Anwendungsgebiet keramischer Beschichtungen ist die Herstellung elektrisch isolierender Schutzschichten. Ein dafür viel genutztes Material ist Aluminiumoxid. Polykristallines Al_2O_3 ist die, an der jährlichen Produktionsmenge gemessen, am meisten verwendete technische Keramik. Durch unterschiedliche Herstellungstemperaturen kann Al_2O_3 in vielen unterschiedlichen Phasen hergestellt werden. Die am weitesten verbreitete Phase ist die thermodynamisch stabile α -Phase, welche in vielen unterschiedlichen Anwendungen eingesetzt wird. Diese Phase besitzt ein hexagonales Kristallgitter, wodurch Al_2O_3 exzellente mechanische Eigenschaften, wie z.B. eine hohe Härte, ein hoher E-Modul oder eine hohe Biegefestigkeit, besitzt. Al_2O_3 besitzt zudem einen sehr hohen Schmelzpunkt von $2053\text{ }^\circ\text{C}$, eine hohe chemische Beständigkeit und vor allem ist Al_2O_3 ein sehr guter elektrischer Isolator [137,173].

Die aerosolbasierte Kaltabscheidung wurde bereits, wie in Kapitel 4 gezeigt, sehr erfolgreich für die Abscheidung von Al_2O_3 eingesetzt. Die dabei hergestellten Schichten wurden mit einer großen Anzahl unterschiedlicher Charakterisierungsmethoden untersucht. Einzig die elektrischen Eigenschaften wurden bisher kaum charakterisiert. Es wurden lediglich die relative Permittivität und die dielektrischen Verluste mittels Impedanzspektroskopie bei Raumtemperatur untersucht [174,175]. Ebenfalls wurden in kleinen Messreihen die Durchschlagsfestigkeit [75,84] und der Widerstand [51,176] einiger Proben bei Raumtemperatur vermessen, nicht aber die elektrische Leitfähigkeit (σ), bzw. der spezifische Widerstand (ρ) der Schichten. Die Messungen des Widerstandes wurden in der Literatur außerdem ohne die normgerechte Schutzringanordnung durchgeführt, die im folgenden Kapitel genauer erläutert wird.

In den folgenden Kapiteln sollen zunächst die Grundlagen der Isolationseigenschaften von dielektrischen Materialien und deren spezifischer Widerstand besprochen werden. Außerdem wird das Prinzip der Schutzringanordnung zur Bestimmung des spezifischen Widerstandes von elektrisch isolierenden Materialien vorgestellt. Dieses Messprinzip wird dann für Messungen an kaltabgeschiedenen Schichten aus Al_2O_3 angewendet.

5.1 Grundlagen der dielektrischen Eigenschaften von Feststoffen

Materialien, die einen sehr hohen spezifischen Widerstand von $\rho > 10^{10} \Omega\text{cm}$ aufweisen, werden im Allgemeinen als Isolatoren bzw. Dielektrika bezeichnet [177]. Zum Einsatz kommen sie meist entweder als Isolationsmaterial, für beispielsweise Kabelummantelungen, als Substrate oder als Dielektrikum in Kondensatoren.

Ein Kondensator ist ein Bauelement, welches bei einem angelegten elektrischen Feld Ladungen speichern kann. Das Speichervermögen des Kondensators wird Kapazität C genannt. Im einfachsten Fall eines Plattenkondensators hängt diese von der Elektrodenfläche A , dem Abstand der Elektroden d und der elektrischen Feldkonstante ϵ_0 ab. Wird in diesen Plattenkondensator zwischen den Elektroden zusätzlich ein Dielektrikum eingebracht, so erhöht sich die Summe der gespeicherten Ladung, und somit auch die Kapazität um den Faktor ϵ_r (relative Permittivität), wie in der entsprechenden Gleichung (5-1) ersichtlich ist.

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (5-1)$$

Ein Kondensator mit eingebrachtem Dielektrikum besitzt eine höhere Kapazität als ein Kondensator ohne Dielektrikum, da sich das Material durch ein elektrisches Feld E polarisieren lässt, wodurch ortsgebundene Dipole im Material entstehen, die sich zusammen mit vorhandenen Dipolen dem Feldverlauf folgend ausrichten. Die Ladungen auf den Platten des Kondensators sind zu den ausgerichteten Dipolen umgekehrt geladen, wodurch ein Teil der Ladungen auf den Platten ausgeglichen wird. Dadurch können durch das eingebrachte Dielektrikum bei gleicher angelegter Spannung mehr Ladungen im Kondensator gespeichert werden.

Das Verhalten eines Dielektrikums im elektrischen Feld kann zeitabhängig aber auch frequenzabhängig betrachtet werden. Die Betrachtungsweisen können über eine Fouriertransformation ineinander umgerechnet werden und sollten dadurch das gleiche Ergebnis liefern [178]. Im Folgenden wird das Verhalten von dielektrischen Materialien im Zeitbereich genauer erläutert.

Wird eine konstante elektrische Spannung an einen Isolator angelegt, so kann im Allgemeinen zwischen zwei verschiedenen Reaktionen in der Stromantwort unterschieden werden. Diese unterscheidet sich darin, ob die dielektrische Antwort eines Materials durch Ladungsträger, die sich über sog. Hopping-Leitung fortbewegen, oder durch Dipole dominiert wird. Eine schematische Darstellung des Stromflusses $I(t)$ ist in Abbildung 5-1 dargestellt, normiert auf den Zeitpunkt τ , bei dem sich die Steigung im Diagramm ändert.

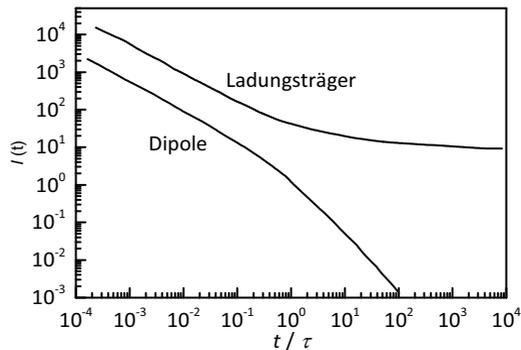


Abbildung 5-1: Schematische Antwort zweier dielektrischer Materialien im Zeitbereich. Eine Antwort eines Materials wird von Dipolen dominiert, die andere von Ladungsträgern über Hopping-Leitung. Modifiziert nach [178].

Der Stromfluss beider Depolarisationskurven nimmt zunächst mit gleicher Steigung ab und die Kurven laufen parallel zu einander. Im Fall der Polarisation von Dipolen nimmt der Stromfluss stetig ab, während dieser sich bei Ladungsträgern typischerweise einem konstanten Wert annähert. Eine extreme Form dieses Verhalten ist die Gleichstromleitung. Vergleicht man das Flächenintegral unter den beiden Kurven, so konvergiert es im Fall der Dipole, im Fall der Polarisation von Ladungsträgern divergiert die Kurve [178].

5.2 Grundlagen des spezifischen Widerstandes von Isolatoren

Im vorausgegangenen Kapitel wurden die Grundlagen von Dielektrika im elektrischen Feld erläutert. Da bei den nachfolgenden Messungen hauptsächlich der spezifische Widerstand, bzw. die elektrische Leitfähigkeit der hergestellten Schichten betrachtet wird, ist es notwendig, die Grundlagen der elektrischen Leitfähigkeit von ionischen Isolatoren zu kennen, welche im Folgenden genauer erläutert wird.

Bei Materialien mit großem Bandabstand, wie es Isolatoren sind, können sich Elektronen nur über Sprungprozesse fortbewegen. Die wenigen Elektronen sind in solchen Materialien lokalisiert, wodurch sie aufgrund ihrer Ladung das Gitter verzerren, indem sie z.B. Ionen ein wenig von ihrer Gitterposition auslenken. Dadurch wird die Position des Elektrons stabilisiert und die effektive Masse des Elektrons steigt an. Diese Kombination aus Gitterverzerrung und lokalisiertem Ladungsträger wird als Polaron bezeichnet. Daraus folgt, dass der Ladungsträger für eine Bewegung nun eine Potentialbarriere überwinden muss, was dann durch einen Sprungprozess geschieht und als Hopping-Leitung bezeichnet wird [179].

Ebenso ist es bei Ionen im Kristallgitter der Fall, dass diese für eine Fortbewegung durch Sprungprozesse eine Potentialbarriere überwinden müssen, da sie auf ihrem Gitterplatz eine energetisch günstige Position einnehmen. Durch den Sprung einer Ions wandert gleichzeitig eine Gitterleerstelle in die entgegengesetzte Richtung [180].

Die elektrische Leitfähigkeit von Festkörpern basiert auf beweglichen Ladungsträgern, wie Ionen oder Elektronen, die einem angelegten elektrischen Feld folgen [180,181]. Die Leitfähigkeitsmechanismen sind oftmals thermisch aktiviert und können dadurch über eine Arrhenius-Gleichung beschrieben werden. Hier steht k_B für die Boltzmann-Konstante, ρ_0 für einen Vorfaktor, T für die Temperatur in K und E_A für die Aktivierungsenergie des spezifischen Widerstandes.

$$\rho(T) = \rho_0 \cdot e^{\frac{E_A}{k_B \cdot T}} \quad (5-2)$$

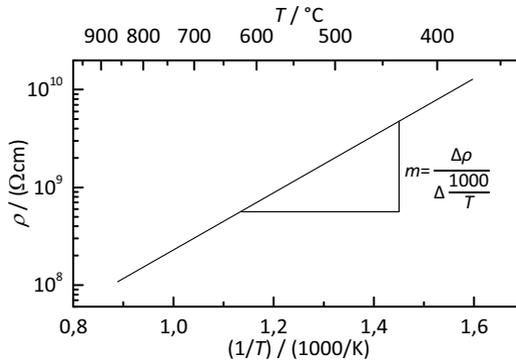


Abbildung 5-2: Beispielhafte Arrhenius-artige Darstellung des spezifischen Widerstandes und Berechnung der Steigung.

Die Arrhenius-Gleichung ermöglicht eine grafische Darstellung, bei der die thermisch aktivierte Größe logarithmisch über $1/T$ aufgetragen wird und auf einer Gerade liegt. Weiterhin kann aus der Steigung m und dem Achsenabschnitt ρ_0 die Aktivierungsenergie E_A berechnet werden [182]. Gleichungen (5-3), (5-4) und das beispielhafte Arrhenius-artige Diagramm in Abbildung 5-2 veranschaulichen dies.

$$E_A = m \cdot k_B \cdot 1000 \quad (5-3)$$

$$\ln(\rho) = \ln(\rho_0) + \frac{E_A}{k_B} \cdot \frac{1}{T} \quad (5-4)$$

5.3 Prinzip der Schutzringanordnung: Widerstandsmessung von Isolatoren

Wie bereits erwähnt, wurden in der Literatur bisher keine Messungen des spezifischen Widerstandes von isolierendem Al_2O_3 , das per aerosolbasierter Kaltabscheidung abgeschieden wurde, sondern nur Messungen des Widerstandes bei Raumtemperatur durchgeführt. Das kann daran liegen, dass die Bestimmung des Widerstandes, bzw. der Leitfähigkeit, von Isolationswerkstoffen einer besonderen Vorgehensweise bedarf. Durch den extrem hohen spezifischen Widerstand des Materials kann es dazu kommen, dass sich bei Anlegen einer Spannung an einen Probekörper nicht nur ein Stromfluss durch das Material ausbildet, sondern dass es auch zu einem Stromfluss über die Probenoberfläche kommt. Dies wird als Oberflächenstrom bezeichnet und kann z.B. durch Verunreinigungen oder Wasseranlagerungen an der Probenoberfläche hervorgerufen werden, wenn dadurch der Widerstand der Oberfläche kleiner als der Widerstand des Materials wird. Werden diese Ströme gemessen und fälschlicherweise als Strom durch das Material angesehen, wird ein scheinbar geringerer spezifischer Widerstand berechnet als das Material in der Realität besitzt.

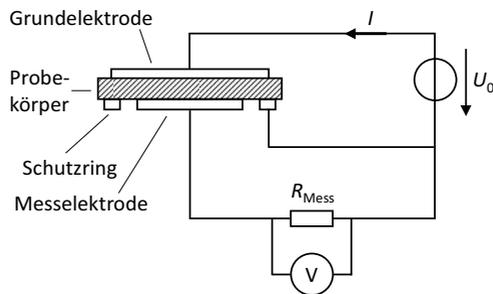


Abbildung 5-3: Schaltbild zur Widerstandsmessung nach dem Schutzleiterprinzip mit Probenaufbau im Querschnitt.

Diese Problematik der Oberflächenströme, die erforderliche Elektrodengeometrie und die messtechnische Lösung ist in DIN EN 62631-3-1, *Dielektrische und resistive Eigenschaften fester Isolierstoffe*, beschrieben. Auf einen, am besten scheibenförmigen, Probekörper werden dazu auf den gegenüberliegenden Seiten zwei kreisförmige, vollflächige Elektroden aus einem elektrisch leitfähigem Material aufgebracht, die jedoch einen leicht verschiedenen Durchmesser besitzen. Um die kleinere der beiden Elektrode herum wird zusätzlich eine dritte, ringförmige Elektrode aufgebracht, die als Schutzring oder Schutz-elektrode bezeichnet wird. Die von diesem Schutzring geschützte Elektrode wird dann als Messelektrode, die gegenüberliegende Elektrode als Grundelektrode bezeichnet. Ein Schaltbild mit dem Probenaufbau im Querschnitt ist in Abbildung 5-3 dargestellt. Der

Probenkörper ist in diesem Fall die mittels aerosolbasierter Kaltabscheidung abgetrennte Al_2O_3 -Schicht. Auf der Oberseite befinden sich die Grundlektrode, auf der Unterseite die Messelektrode und der Schutzring.

Zur Messung des Schichtwiderstandes R_{Probe} der Al_2O_3 -Schicht wird eine bekannte elektrische Spannung U_0 (Quellspannung) zwischen Grundlektrode und Messelektrode angelegt, so dass ein elektrischer Strom I_{Mess} zwischen beiden fließen kann. Die Stromstärke wird durch den Spannungsabfall U_{Mess} an einem bekannten Messwiderstand R_{Mess} bestimmt und nach Gleichung (5-5) berechnet. R_{Mess} muss dabei deutlich kleiner als R_{Probe} sein, damit nur eine geringe, vernachlässigbare Spannung am Messwiderstand abfällt. Bei bekannter Fläche A der Messelektrode und der Probendicke, in diesem Fall die Schichtdicke h der abgeschiedenen Schicht, kann über Gleichung (5-6) der spezifische Widerstand ρ des abgeschiedenen Materials berechnet werden.

$$I_{\text{Mess}} = \frac{U_{\text{Mess}}}{R_{\text{Mess}}} \quad (5-5)$$

$$R_{\text{Probe}} = \frac{U_0}{I_{\text{Mess}}} = \rho \cdot \frac{h}{A} \quad (5-6)$$

Der Schutzring leitet auftretende Oberflächenströme ab und verhindert so, dass sie zur Messelektrode gelangen und die Messung des spezifischen Widerstandes des Materials verfälschen. Zwischen Schutzring und Messelektrode fließt dabei noch ein geringer Strom, da sich beide nur in etwa auf demselben Potential befinden.

$$U_{\text{Probe}} = U_0 \left(1 - \frac{R_{\text{Mess}}}{R_{\text{Probe}}} \right) \quad (5-7)$$

Durch den Messwiderstand R_{Mess} ergibt sich an der Messelektrode ein Spannungsabfall, der dazu führt, dass zwischen Gegen- und Messelektrode (R_{Probe}) und zwischen Gegenlektrode und Schutzring ($R_{\text{Schutzring}}$) ein unterschiedliches Potential anliegt. Aus einer einfachen Betrachtung lässt sich Gleichung (5-7) ableiten, durch die sich die Höhe der

zwischen Grund- und Messelektrode anliegenden Spannung U_{Probe} , in Abhängigkeit vom Verhältnis aus Messwiderstand und Probenwiderstand, bestimmen lässt.

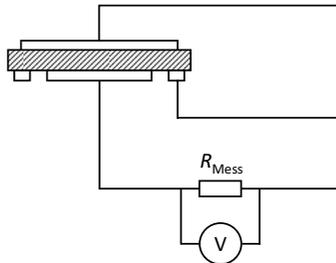


Abbildung 5-4: Aufbau zur Messung des Kurzschlussstroms vor Beginn der Schutzringmessungen.

Auf der Oberfläche von Isolatoren können sich durch elektrostatische Aufladungen Oberflächenladungen bilden. Diese können das Messergebnis verfälschen und müssen somit vor Beginn der Messung abgebaut werden. Dafür müssen nach DIN EN 62631-3-1 vor der eigentlichen Widerstandsmessung die Grund- und Messelektrode kurzgeschlossen werden. Das entsprechende Schaltbild zu dieser Messung ist in Abbildung 5-4 dargestellt. Der Aufbau ist analog zur Widerstandsmessung in Abbildung 5-3 a), jedoch wird die Spannungsquelle hier durch einen Kurzschluss ersetzt. Dieser Kurzschluss muss solange aufrechterhalten werden, bis sich ein Kurzschlussstrom einstellt, der deutlich kleiner als der zu erwartende Messstrom bei der Widerstandsmessung ist.

Wird nach Abbau der Oberflächenladungen die Messspannung U_0 an den Probenkörper angelegt, wird dieser zunächst polarisiert und der Stromfluss durch die Probe verändert sich zu Beginn der Messung stark. Deswegen muss laut Norm die Stromstärke nach 1 min, 2 min, 5 min, 10 min, 50 min und 100 min gemessen werden. Erst wenn zwei aufeinander folgende Messungen denselben Wert ergeben, oder nach einer Zeit von 100 min, darf die Messung beendet werden.

5.4 Messung des spezifischen Widerstandes kaltabgeschiedener Al_2O_3 -Schichten

Die Grundlagen des Verhaltens von Dielektrika im elektrischen Feld sowie die des spezifischen Widerstandes von Isolatoren wurden in den vorausgegangenen Kapiteln erläutert. Im Folgenden werden nun Messungen des spezifischen Widerstandes von kaltabgeschiedenen Al_2O_3 -Schichten gezeigt. Diese wurden gemäß DIN EN 62631-3-1 mit einem Schutzringaufbau durchgeführt. Es werden dabei im ersten Schritt Proben mit einem reinen Pulver ohne Verunreinigungen untersucht. Im zweiten Schritt werden Pulver verwendet, die mit ZrO_2 verunreinigt sind. Damit soll der Einfluss geringer Verunreinigungen auf den spezifischen Widerstand untersucht werden.

5.4.1 Probenherstellung und Kontaktierung

Zur Herstellung der Proben⁴ für die Messung des spezifischen Widerstandes wurde Pulver Nummer 13 verwendet. Es wurde zum einen vor der Abscheidung gemäß der weiterentwickelten Pulverpräparation aus Kapitel 4.4.2 in Al_2O_3 -Mahlgefäßen, zum anderen aber auch in ZrO_2 -Mahlgefäßen mit unterschiedlichen Mahldauern vorbereitet. Durch die Verwendung der ZrO_2 -Tiegel können gezielt Verunreinigungen in das Pulver eingebracht und der Einfluss auf den spezifischen Widerstand der Proben untersucht werden. Dabei wurde durch die Variation der Mahldauer der ZrO_2 -Gehalt im Pulver eingestellt. Da die Pulvervorbereitung analog zu den Untersuchungen in Kapitel 4.4 durchgeführt und das Pulver analog analysiert wurde, werden in diesem Kapitel die Ergebnisse der Pulvervorbereitung nur soweit notwendig dargestellt. Bei der Vorbereitung im ZrO_2 -Mahlgefäß wurden Pulver 30 min lang bei 400 1/min, und 240 min lang bei 180 1/min hergestellt. Die weitere Pulvervorbereitung erfolgte analog zur Präparation des Pulvers aus dem Al_2O_3 -Tiegel gemäß Kapitel 4.4.2. Die Auswertung des dabei eingestellten Anteils an Verunreinigungen wurde bereits in Kapitel 4.4 vorgenommen.

Als Substrate wurden Al_2O_3 -Substrate mit einer vollflächigen Platinbeschichtung (Schichtdicke 1,8 μm , Aufdampfverfahren⁵) verwendet. Auf der Rückseite wurden die Substrate mit einem Laser angeritzt, so dass dieses nach der Beschichtung in neun 14 mm x 14 mm große Proben geteilt werden konnte. Die Schichten wurden an der Anlage Nummer 3 hergestellt. Dafür wurde ein O_2 -Volumenstrom von 6 l/min bei einem Düsenabstand von 2 mm, einer Rüttelfrequenz von 400 1/min und einer Verfahrensgeschwindigkeit von 2 mm/s, verwendet. Auf einem Substrat wurden drei Sprühbahnen mittels der aerosolbasierten Kaltabscheidung aufgebracht. Die Zielschichtdicke der Beschichtungen betrug 3 μm .

⁴ Die Probenherstellung und die Messungen zur Bestimmung des spezifischen Widerstandes von Al_2O_3 -Schichten wurden im Rahmen der Masterarbeit von Nico Leupold unter meiner Anleitung und Betreuung am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien an der Universität Bayreuth durchgeführt [183]. An dieser Stelle vielen Dank für die Unterstützung.

⁵ Vielen Dank an dieser Stelle an die Firma Heraeus Sensor Technology, insbesondere Stefan Dietmann und Dr. Matsvei Zinkevich, für die Bereitstellung der Pt-bedampften Substrate zur Probenherstellung.

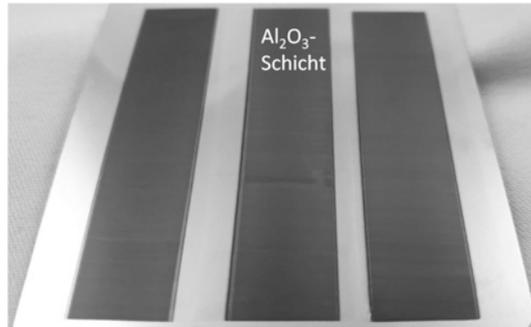


Abbildung 5-5: Drei Al₂O₃-Sprühbahnen auf Pt-bedampftem Al₂O₃-Substrat zur Herstellung von Proben zur Messung des spezifischen Widerstandes. Breite der Bahnen 10 mm, Länge 46 mm.

Abbildung 5-5 zeigt beispielhaft ein beschichtetes Substrat mit drei einzelnen Sprühbahnen aus Al₂O₃. Es konnten gleichmäßige und homogene Schichten hergestellt werden, jedoch wurde die Zielschichtdicke nicht bei allen Proben erreicht, sondern sie streute in einem Bereich von 2,6 µm bis 4,6 µm.

Auf die beschichteten Substrate wurde über eine Schattenmaske eine Schutzringgeometrie aus Platin mit einer Schichtdicke von 1,8 µm aufgedampft⁶. Die Abmessungen der Elektroden ist in Abbildung 5-6 a) dargestellt. Die in der Mitte befindliche Messelektrode besitzt einen Durchmesser von 6 mm und somit eine Fläche von 28,3 mm². Der Schutzring befindet sich im Abstand von 1 mm von der Messelektrode und besitzt eine Dicke von 1 mm. Damit die Aussparung zwischen Messelektrode und Schutzring mittels Schattenmaske hergestellt werden konnte, musste der Schutzring am unteren Ende unterbrochen werden. Die Funktion des Schutzringes und die Messgenauigkeit werden dadurch jedoch nicht beeinflusst. Am oberen Ende des Schutzringes wurde eine 3 mm breite Fläche angebracht, die das anschließende Kontaktieren des Schutzringes vereinfacht.

⁶ Vielen Dank an dieser Stelle an die Firma Heraeus Sensor Technology, insbesondere Stefan Dietmann und Dr. Matsvei Zinkevich, für die Herstellung der Schutzringelektroden.

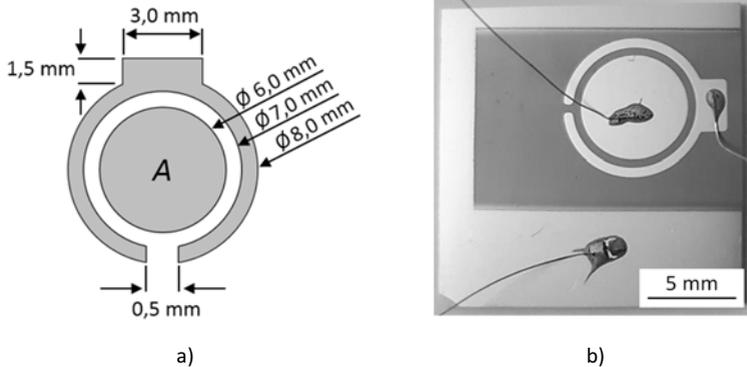
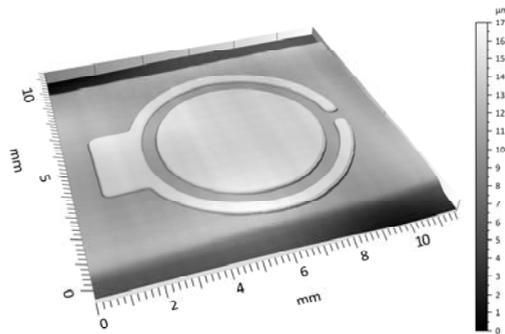
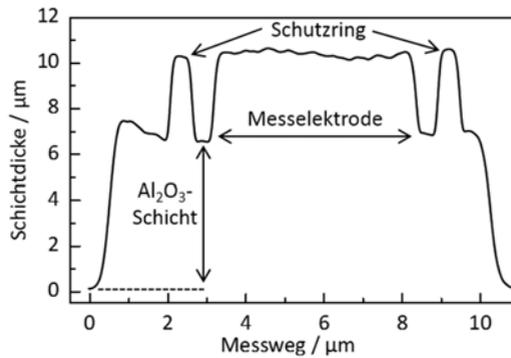


Abbildung 5-6: a) Schematische Darstellung der Elektrodengeometrie und -anordnung von Messelektrode und Schutzring. b) Vollständig prozessierte, vereinzelt und kontaktierte Probe zur Messung des spezifischen Widerstandes von Al_2O_3 -Schichten.

Die Proben wurden nach dem Aufdampfen des Schutzringes mittels dreidimensionaler Laserscanning-Mikroskopie untersucht, um die Schichtdicke der Proben nochmals exakt bestimmen zu können, da diese einen großen Einfluss auf den berechneten spezifischen Widerstand nimmt (siehe Gleichung (5-6)). Eine Messung mit der entsprechenden Auswertung der Schichtdicke ist beispielhaft in Abbildung 5-7 dargestellt. Zunächst wurde die Probe, vom unbeschichteten Substrat ausgehend, vollständig mit dem Laser abgerastert, um eine dreidimensionale Information der Höhenstruktur der gesamten Probe zu erhalten. Ein dabei aufgenommenes Graustufenbild ist in Abbildung 5-7 a) gezeigt. Die dunklen Ränder am unteren und oberen Ende entsprechen dem Pt-bedampften Al_2O_3 -Substrat. Mittig befindet sich, dargestellt als hellere Farbe, die Al_2O_3 -Schicht. Darauf sind sehr gut die Messelektrode und der Schutzring erkennbar.



a)



b)

Abbildung 5-7: a) Dreidimensionale Übersichtsaufnahme einer fertig prozessierten Probe zur Schutzringmessung. Die Graustufen geben das Höhenniveau in Bezug zur Substratoberfläche wieder. b) Aus der dreidimensionalen Aufnahme extrahiertes Schichtdickenprofil.

Fügt man in das Graustufenbild eine Schnittlinie ein und wertet die Höheninformationen entlang dieser Linie aus, so erhält man die Schichtdickeninformationen, wie sie in Abbildung 5-7 b) dargestellt sind. Ausgehend von einer Schichtdicke von $0\ \mu\text{m}$ an den Rändern ist mit ansteigendem Messweg zunächst die aufgebrauchte Al_2O_3 -Schicht mit einer Schichtdicke von ca. $6,5\ \mu\text{m}$ erkennbar. Zwischen einem Messweg von ca. $2\ \mu\text{m}$ und $3\ \mu\text{m}$ ist der erste Teil des Schutzringes mit einer Schichtdicke von ca. $2\ \mu\text{m}$ erkennbar. Nach einem erneuten, kurzen Messweg auf der Al_2O_3 -Schicht steigt die Schichtdicke wieder an und die Höhe der Messelektrode ist über einen Messweg von ca. $5,5\ \mu\text{m}$ erkennbar. Am Ende des Messweges ist erneut der Schutzring auf der Al_2O_3 -Schicht erkennbar, bevor abschließend auch die Al_2O_3 -Schicht endet und die Schichtdicke wieder auf Substratniveau

von $0\ \mu\text{m}$ absinkt. Hier muss angemerkt werden, dass diese Übersichtsmessung der gesamten Probe mit 20-facher Vergrößerung aufgenommen wurde und sich dadurch Abweichungen in der Schicht von bis zu $2\ \mu\text{m}$ ergeben können. Die zur Berechnung des spezifischen Widerstandes verwendete Schichtdicke wurde zusätzlich nochmals mit 50-facher Vergrößerung aufgenommen, wodurch der Messfehler nur noch im Bereich weniger Nanometer liegt.

Für eine korrekte Messung muss weitergehend auch die Anhaftung der einzelnen Schichten aneinander untersucht werden. Sollte hier teilweise keine Anhaftung vorliegen, so würde sich auch die effektive Elektrodenfläche verändern und so die Messung verfälscht werden. Zur Überprüfung der Anhaftung wurde von einer Probe ein Schliffbild im REM untersucht. Abbildung 5-8 zeigt die REM-Aufnahme einer vollständig prozessierten Schicht im Querschliff. Auf dem Al_2O_3 -Substrat ist zunächst die Pt-Grundelektrode erkennbar. Diese hat sich während der Probenpräparation aufgrund niedriger Anhaftung zum Träger-substrat von diesem abgelöst. Dies stellt für die Messung des spezifischen Widerstandes aber kein Problem dar, da das Al_2O_3 -Substrat dort keine Funktion übernimmt. Auf der Grundelektrode ist dann die mittels aerosolbasierter Kaltabscheidung aufgebrachte Al_2O_3 -Schicht zu erkennen. Diese zeigt auch nach der Präparation eine hervorragende Anhaftung an die Grundelektrode. Der Schutzring, der sich auf der Al_2O_3 -Schicht befindet, besitzt ebenfalls eine sehr gute Anhaftung an die darunterliegende Schicht. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass die Anhaftung der Elektroden an die Al_2O_3 -Schicht vollständig und gut ausgebildet ist, und somit auch die Geometrie zur Berechnung des spezifischen Widerstandes nicht korrigiert werden muss.

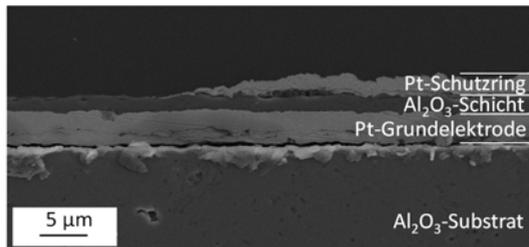


Abbildung 5-8: REM-Aufnahme einer vollständig prozessierten Probe zur Messung des spezifischen Widerstandes im Querschliff.

Im letzten Schritt wurden die Elektroden der Proben noch elektrisch kontaktiert. Dazu wurden $0,1\ \text{mm}$ dicke Pt-Drähte in Pt-Siebdruckpaste (LPA88, Heraeus) getaucht und auf jede Elektrode jeweils ein Draht aufgelegt. Die Siebdruckpaste wurden dann im Anschluss $15\ \text{min}$ lang bei $1000\ ^\circ\text{C}$ im Ofen eingebrannt. Dazu wurden die Proben zuerst mit $2\ \text{K/min}$ auf $150\ ^\circ\text{C}$ aufgeheizt, dann mit $7\ \text{K/min}$ auf $1000\ ^\circ\text{C}$ gebracht und die Temperatur $15\ \text{min}$

lang gehalten. Abschließend wurde der Ofen mit 8 K/min abgekühlt. Eine fertig kontaktierte Probe ist in Abbildung 5-6 b) gezeigt. Weiterhin wurden auch Proben mit Pt-Drähten über das Spaltschweißverfahren kontaktiert, um die Wärmebehandlung möglichst gering zu halten. Diese Proben wurden für die Messungen im Frequenzbereich mittels Impedanzspektroskopie verwendet, die in Kapitel 5.6 vorgestellt werden.

5.4.2 Messaufbau

Alle folgenden Messungen wurden in einer Sensortestanlage, die in Abbildung 5-9 dargestellt ist, durchgeführt. Über eine Mischstrecke kann über vier Massenflussregler (Mass Flow Controller, MFC) ein definiertes Sauerstoff/Stickstoff-Gemisch erzeugt werden. Die MFCs sind über ein Magnetventil von der Mischstrecke getrennt. Das Gasgemisch wird in einen Aluminiumoxidrohrföfen eingeleitet, in dem die zu messende Probe platziert wird. Dieser kann bis zu 900 °C verwendet werden. Das Heizen des Ofens wird über eine Gleichstromquelle vorgenommen, um mögliche Störungen durch ein elektrisches Wechselfeld auf die Messung ausschließen zu können. Nach Durchlaufen des Ofens wird das Gasgemisch in die Abluft geleitet. Der Gesamtvolumenstrom durch den Ofen beträgt während den Messungen 200 ml/min.

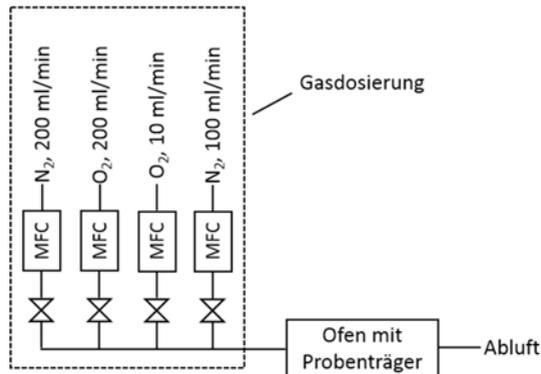


Abbildung 5-9: Schematische Darstellung der Sensortestanlage bestehend aus Gasdosierung, Ofen mit Probenträger und Abluft.

Um die Proben in den Rohrföfen einbringen zu können, werden diese auf einen Probenträger aus Aluminiumoxid, wie in Abbildung 5-10 a) gezeigt, aufgelegt und die Anschlussdrähte der Proben mit den Drähten des Probenhalters durch Verdrillen der Drähte kontaktiert. Der Probenträger verfügt über acht Anschlussdrähte, wodurch zwei Proben gleichzeitig aufgelegt und kontaktiert werden können. Die Anschlussdrähte werden über den Probenträger nach außen geführt, und über ein Verbindungskabel können die elektrischen

Kontakte abgegriffen werden. Zusätzlich verfügt der Probenträger noch über zwei Thermo-
elemente vom Typ S, die sich unterhalb der eingebrachten Proben befinden. Eines davon
wird zur Temperaturregelung des Ofens, das andere zur Aufzeichnung der Ofentemperatur
verwendet. Abbildung 5-10 b) zeigt die Spitze des Probenträgers, an dem zwei Proben zur
Messung des spezifischen Widerstandes angeschlossen wurden.



a)



b)

Abbildung 5-10: a) Gesamtaufnahme des zur Messung des spezifischen Widerstandes verwendeten Probenträgers. b) Detailaufnahme des vorderen Endes des Probenträgers mit aufgelegten Proben und verdrehten Anschlussdrähten.

Nachdem die Proben auf dem Probenträger platziert und kontaktiert wurden, wird der Probenträger in den Rohrofen eingeschoben und über einen wassergekühlten Flansch gasdicht verbunden. Über die Anschlusskabel kann die Kontaktierung des Messaufbaues entsprechend der in Kapitel 5.3 gezeigten Schaltung vorgenommen werden. Der Messwiderstand R_{Mess} kann dabei über eine Schaltbox zwischen 10Ω und $100 \text{ k}\Omega$ eingestellt werden, so dass einerseits der Spannungsabfall am Widerstand hoch genug ist, um ihn noch sicher zu messen, aber andererseits der Messfehler nicht zu groß wird. Als Spannungsquelle wurde eine Laborspannungsquelle VLP 2403 von Voltcraft mit zwei Spannungsausgängen verwendet. Gemäß DIN IEC 60093:1993-12 wird nach Erreichen der Temperatur zuerst 100 min lang der Kurzschlussstrom I_{KS} gemessen. Anschließend wird eine Quellspannung zwischen 3 V und 5 V angelegt. Die Änderung der Stromantwort wird durch den Spannungsabfall am Messwiderstand permanent mit einem Keithley 2700 Multimeter aufgezeichnet. Die Berechnung des spezifischen Widerstandes erfolgt jedoch nur mit Hilfe des Stromflusses nach 100 min, von dem noch der Kurzschlussstrom subtrahiert werden muss. Somit ergibt sich, unter Berücksichtigung von Gleichung (5-6), zur Berechnung des spezifischen Widerstandes folgende Gleichung:

$$\rho = R_{\text{Probe}} \cdot \frac{A}{h} = \frac{(U_0 - U_{\text{Mess}}) \cdot A}{(I_{\text{Mess}} - I_{\text{Ks}}) \cdot h} \quad (5-8)$$

Weiterhin kann über diesen Messaufbau auch der Oberflächenwiderstand der Probe zwischen Schutzring und Messelektrode gemessen werden. Hierfür wird zwischen der Messelektrode und der Schutzringelektrode eine Spannung angelegt und wiederum der Stromfluss über einen bekannten Messwiderstand bestimmt. Über das Ohm'sche Gesetz kann daraus der Oberflächenwiderstand berechnet werden.

5.4.3 Polarisationsverhalten im Zeitbereich

Wird an eine Probe mit Schutzringaufbau die Quellspannung angelegt und der Stromfluss durch die Probe aufgenommen, können Polarisationskurven aufgenommen werden, wie sie exemplarisch in Abbildung 5-11 für unterschiedliche Temperaturen gezeigt sind. In dieser Abbildung ist jedoch nicht der gemessene Strom, sondern die berechnete Leitfähigkeit der Probe aufgetragen, da sich der Probenwiderstand mit steigender Temperatur ändert und somit auch die Messparameter (Quellspannung und Messwiderstand) angepasst werden müssen, um die Messung nicht zu beeinflussen. Der spezifische Widerstand verhält sich entsprechend reziprok zur Leitfähigkeit.

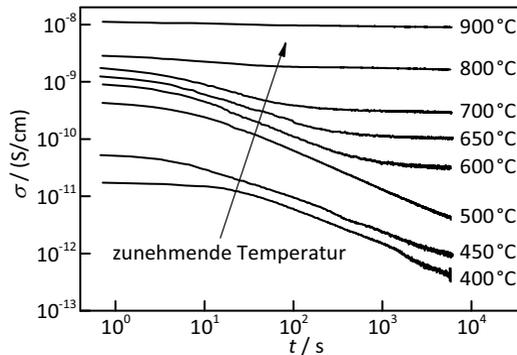


Abbildung 5-11: Beispielhafte Darstellung des zeitlichen Verlaufes der gemessenen Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur während einer Leitfähigkeitsmessung mittels Schutzringaufbaues.

Es ist erkennbar, dass sich die Kurvencharakteristik mit steigender Messtemperatur verändert, der grundsätzliche Kurvenverlauf jedoch identisch ist. Zunächst nimmt die Leitfähigkeit bei allen Proben mit einer relativ geringen Steigung ab, worauf ein Abschnitt mit einer stärkeren Abnahme der Leitfähigkeit folgt und sich die Leitfähigkeit abschließend einem konstanten Wert annähert. Dieser Kurvenverlauf ist sehr deutlich bei den Messungen zwischen 600 °C und 700 °C erkennbar. Bei höheren Temperaturen verschwimmen

die beiden Steigungsbereiche aufgrund der hohen Leitfähigkeit, wodurch der Polarisations-effekt deutlich abgeschwächt wird. Der Endwert wird deutlich schneller erreicht, als bei den Messungen mit tieferer Temperatur. Bei Temperaturen unter 600 °C sind zwar die beiden Bereiche mit unterschiedlicher Steigung erkennbar, jedoch ist die Messzeit von 6000 Sekunden nicht ausreichend, um bei derart geringer Leitfähigkeit den Endwert der Messung vollständig zu erreichen. Insgesamt entspricht der Kurvenverlauf aber dem in Kapitel 5.1 gezeigten theoretischen Verlauf der Leitfähigkeit im Falle von Ladungsträgern.

5.4.4 Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes

Für die Berechnung des spezifischen Widerstandes wurden gemäß DIN IEC 60093:1993-12 die Messwerte nach 100 Minuten verwendet. In diesem Kapitel wird zunächst auf den spezifischen Widerstand der Schichten aus Pulver ohne Verunreinigungen eingegangen. Der spezifische Widerstand bei den unterschiedlichen Temperaturen wurde ausgewertet und in Abbildung 5-12 in einem Arrhenius-artigen Diagramm aufgetragen

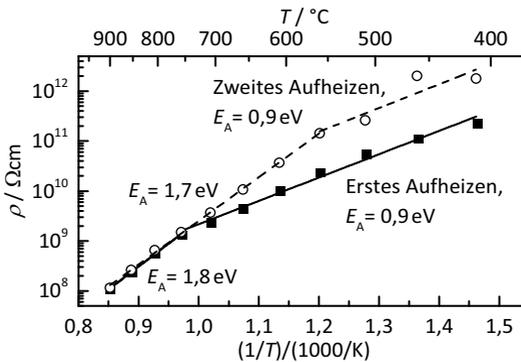


Abbildung 5-12: Arrhenius-artige Darstellung des spezifischen Widerstandes ρ von kaltabgeschiedenen Al_2O_3 -Schichten ohne Verunreinigungen zwischen 400 °C und 900 °C während des ersten und zweiten Aufheizens.

In Abbildung 5-12 ist das erste und zweite Aufheizen einer Probe ohne Verunreinigungen aufgetragen. Betrachtet man zunächst den ersten Aufheizvorgang, so sind dort zwei Kurven unterschiedlicher Steigung erkennbar, die oberhalb einer Temperatur von ca. 750 °C zusammenlaufen. Über die Steigung kann die Aktivierungsenergie E_A des Materials berechnet werden. Zwischen 400 °C und 750 °C beträgt die Aktivierungsenergie 0,9 eV und zwischen 750 °C und 900 °C beträgt sie 1,8 eV. Der spezifische Widerstand nimmt während des ersten Aufheizens von $2,20 \cdot 10^{11} \Omega\text{cm}$ bei 400 °C bis auf $1,06 \cdot 10^8 \Omega\text{cm}$ bei 900 °C ab. Nach der Messung bei 900 °C wurde die Probe auf 400 °C abgekühlt und ein zweiter Messzyklus bis 900 °C gestartet. Dadurch soll der Einfluss einer 200-minütigen Temperaturbehandlung der Probe bei 900 °C während des ersten Aufheizvorganges untersucht

werden. Zwar wurde die Probe bereits vor der Messung zum Einbrennen der Platinpaste 15 min lang auf 1000 °C aufgeheizt, doch zeigt sich während des zweiten Messzyklus trotzdem ein Tempereffekt durch die vorausgegangene Temperaturbehandlung. Es zeigen sich weiterhin zwei Abschnitte der Steigung im Arrhenius-artigen Diagramm, jedoch liegt der Übergangspunkt nunmehr bei einer Temperatur von 550 °C und damit um 200 K niedriger als bei der vorherigen Messung. Die Aktivierungsenergie im Bereich niedriger Temperatur liegt weiterhin bei 0,9 eV, während die Aktivierungsenergie im höheren Temperaturbereich leicht auf 1,8 eV ansteigt. Zudem hat das Tempern auch einen Einfluss auf den spezifischen Widerstand der Probe. So ist der spezifische Widerstand bis zu einer Temperatur von 700 °C höher als während des ersten Aufheizens. Der spezifische Widerstand bei 400 °C beträgt beispielsweise nun $1,77 \cdot 10^{12} \Omega \text{cm}$. Bei Temperaturen oberhalb 700 °C stimmen die Messwerte des spezifischen Widerstandes aber wieder mit denen der ersten Messung überein. Weiterführende Messungen, die hier nicht gezeigt werden, konnten aufzeigen, dass die Abweichung der Messergebnisse bei fünf unterschiedlichen Proben bei nur 3 % liegt.

Der Vergleich der beiden Aufheizvorgänge zeigt deutlich, dass es innerhalb des Materials zu einem Tempervorgang gekommen sein muss. Eine mögliche Ursache für eine Veränderung könnten die bereits in Kapitel 4.5.2 gezeigten hohen Schichtspannungen innerhalb der kaltabgeschiedenen Schicht sein. Dagegen spricht jedoch, dass die Schichten mit Sauerstoff als Trägervgas abgeschieden und bereits bei der Kontaktierung 15 min lang bei 1000 °C getempert wurden. Deswegen sollten, entsprechend der vorausgegangenen Untersuchungen, die Schichtspannungen bereits bei 300 °C abgebaut worden sein. Eine weitere Möglichkeit ist, dass es während des ersten Messzyklus durch die relativ hohe Temperatur von 900 °C zu einem Kornwachstum gekommen ist. Die Zunahme der Korngröße bei höheren Temperaturen wurde bereits in Kapitel 4.5.4 gezeigt. Diese Temperatur liegt zwar noch deutlich unterhalb der Schmelztemperatur von 2050 °C, jedoch kann es durch das nanokristalline Gefüge der kaltabgeschiedenen Schicht bereits zu einem Kornwachstum kommen. Durch den hohen Korngrenzanteil besitzt das Gefüge einen hohen Anteil an energetisch ungünstigen Grenzflächen und sehr kurze Diffusionswege. Durch ein Kornwachstum würden die Korngrenzen abnehmen und der Anteil an Korninnerem am Volumen zunehmen. Sollte der spezifische Widerstand bei niedrigen Temperaturen auf einem Widerstand an den Korngrenzen beruhen, so würde sich durch das Tempern der Widerstand vergrößern und auch der spezifische Widerstand würde steigen. Der Wechsel des Leitfähigkeitsmechanismus hin zu höherer Aktivierungsenergie würde demnach auch bei niedrigeren Temperaturen stattfinden. Dieser zweite Leitfähigkeitsmechanismus mit höherer Aktivierungsenergie würde dann einem Prozess im Korninneren zuzuschreiben zu

sein. Diese Modellvorstellung deckt sich sehr gut mit den in dieser Arbeit vorgelegten Messungen.

Im Widerspruch dazu stehen die Beobachtungen von Öijerholm *et al.* [184], bei denen mittels Impedanzspektroskopie an Proben mit unterschiedlicher Korngröße (500 nm bis 15 μm) und einem Einkristall Messungen der Aktivierungsenergie bei Temperaturen von 400 °C bis 600 °C durchgeführt wurden. Auch bei diesen Messungen wurde ein Messaufbau mit Schutzelektrode verwendet. Es wurde dabei eine von der Korngröße unabhängige Aktivierungsenergie zwischen 0,9 eV und 1,1 eV gemessen. Da ein Einkristall keine Korngrenzen besitzt, sollte eine Leitung über die Korngrenzen eigentlich ausgeschlossen sein. Diese Ergebnisse werden dort über Oberflächenströme zwischen Messelektrode und Schutzring bei niedrigen Temperaturen erklärt. Da am Messwiderstand während der Messung eine geringe Spannung abfällt und somit auch das Potential der Messelektrode gesenkt wird, kommt es zu einer Potentialdifferenz zwischen Schutzring und Messelektrode, weshalb es dort auch zur Ausbildung von Oberflächenströmen kommen kann.

5.4.5 Untersuchung zum Einfluss von Oberflächenströmen

Die von Öijerholm *et al.* [184] vorgestellte Problematik könnte prinzipiell auch im oben vorgestellten Messaufbau auftreten, da auch dort der Strom indirekt über einen Messwiderstand bestimmt wird. Der dabei entstehende Spannungsabfall führt zu einem Potentialunterschied zwischen Schutzring und Messelektrode. Um zu überprüfen, ob dies auch bei unseren Messungen den spezifischen Widerstand verfälscht, wurden gezielt Messungen des Oberflächenwiderstandes durchgeführt, die dann mit den gemessenen Widerstandswerten im regulären Schutzringaufbau verglichen werden können. Dazu wurde zwischen Messelektrode und Schutzring eine Spannung von 5 V angelegt, der Stromfluss über den Messwiderstand bestimmt und der Oberflächenwiderstand berechnet. Die gemessenen Widerstandswerte zwischen 450 °C und 650 °C sind in Abbildung 5-13 als Dreiecke dargestellt. Als Vergleich sind auch die zuvor durchgeführten Messungen des Volumenwiderstandes im Schutzringaufbau als Vierecke dargestellt.

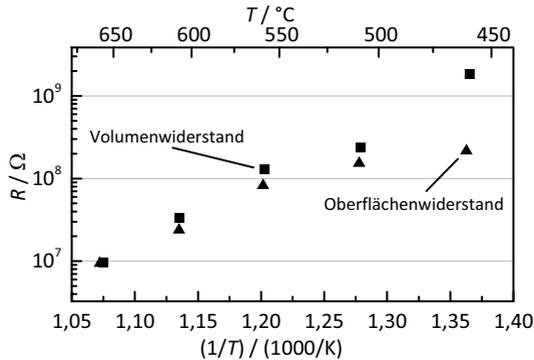


Abbildung 5-13: Messung des Volumen- und des Oberflächenwiderstandes zwischen 450 °C und 650 °C.

Die beiden gemessenen Widerstände befinden sich in der gleichen Größenordnung und zeigen bei hohen Temperaturen die gleiche Temperaturabhängigkeit. Der gemessene Oberflächenwiderstand ist dabei aber immer kleiner als der gemessene Volumenwiderstand, wobei dieser Effekt mit sinkender Temperatur zunimmt und der Unterschied bei 450 °C fast eine komplette Größenordnung umfasst. Man könnte also zunächst vermuten, dass der kleine Oberflächenwiderstand die Messung dominiert. Um dies zu überprüfen und um den Einfluss dieses Oberflächenstromes bewerten zu können, kann beispielhaft für die Temperatur von 450 °C, wo der Unterschied eine Dekade beträgt, bei einem bekannten Oberflächenwiderstand $R_{\text{Ofl}} = 2,05 \cdot 10^8$ der Oberflächenstrom I_{Ofl} berechnet werden.

Dazu muss zunächst der Strom durch das Probenvolumen I_{Vol} und die daraus resultierende Potentialdifferenz ΔU zwischen Messelektrode und Schutzring berechnet werden. Der Strom durch das Probenvolumen wird über den gemessenen Volumenwiderstand $R_{\text{Vol}} = 1,84 \cdot 10^9$ und der Messspannung $U_0 = 5$ V berechnet.:

$$I_{\text{Vol}} = \frac{U_0}{R_{\text{Vol}}} = \frac{5 \text{ V}}{1,84 \cdot 10^9 \Omega} = 2,72 \cdot 10^{-9} \text{ A} = 2,72 \text{ nA} \quad (5-9)$$

Daraus ergibt sich am Messwiderstand $R_{\text{Mess}} = 10$ k Ω eine gemessene Spannung U_{Mess} von:

$$U_{\text{Mess}} = R_{\text{Mess}} \cdot I_{\text{Vol}} = 10 \text{ k}\Omega \cdot 2,72 \text{ nA} = 2,72 \cdot 10^{-5} \text{ V} = 27,2 \mu\text{V} \quad (5-10)$$

Da der Schutzring geerdet ist, entspricht die gemessene Spannung U_{Mess} der gesuchten Potentialdifferenz ΔU . Mit dieser lässt sich nun der Oberflächenstrom I_{Ofl} wie folgt berechnen:

$$I_{\text{Off}} = \frac{\Delta U}{R_{\text{Off}}} = \frac{27,2 \mu\text{V}}{2,05 \cdot 10^8 \Omega} = 1,33 \cdot 10^{-13} \text{ A} \ll I_{\text{Vol}} \quad (5-11)$$

Der Oberflächenstrom fällt mit 0,13 pA deutlich geringer aus als der Strom durch das Probenvolumen und hat infolgedessen nur einen sehr geringen Einfluss auf die Messung. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich die Beobachtungen von Öijerholm *et al.* [184] nicht bestätigen, da die Messung des Oberflächenwiderstandes und die aufgestellte Berechnung zeigen, dass der Potentialunterschied zwischen Messelektrode und Schutzring keinen Einfluss auf die Messung nimmt und eine Leitung über die Oberfläche in diesem Messaufbau vernachlässigt werden kann.

5.4.6 Vergleich der Ergebnisse mit Literaturwerten

Wie in den vorausgegangenen Kapiteln gezeigt wurde, gibt es in der Literatur durchaus widersprüchliche Aussagen über den spezifischen Widerstand von Al_2O_3 . Deswegen soll im folgenden Kapitel der spezifische Widerstand der kaltabgeschiedenen Al_2O_3 -Schichten mit weiteren Literaturquellen verglichen werden. In Abbildung 5-14 ist ein Vergleich von Daten von polykristallinen Al_2O_3 aus drei unterschiedlichen Literaturquellen mit den in dieser Arbeit gewonnenen Werten des spezifischen Widerstandes dargestellt. Es ist dabei jedoch zu beachten, dass die Messungen der gezeigten Literaturquellen alle auf unterschiedliche Weise und anders als in der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden. So wurden bei Öijerholm *et al.* [184] Impedanzmessungen (0,1 Hz bis 1 MHz) mittels Folienelektroden ohne Schutzringanordnung, bei Kita *et al.* [185] ebenfalls Impedanzmessungen (0,1 Hz bis 1 MHz) mit Siebdruckelektroden ohne Schutzring und bei Özkan *et al.* [186] Messungen im Schutzringaufbau mit unbekannter Messdauer durchgeführt. Dennoch ist es sinnvoll, diese Messungen mit den vorliegenden Messungen zu vergleichen, da die Messungen nachvollziehbar beschrieben wurden und keine Literatur gefunden werden konnte, in der direkt vergleichbare Messungen im Schutzringaufbau mit DIN-konformer Messdauer durchgeführt wurden.

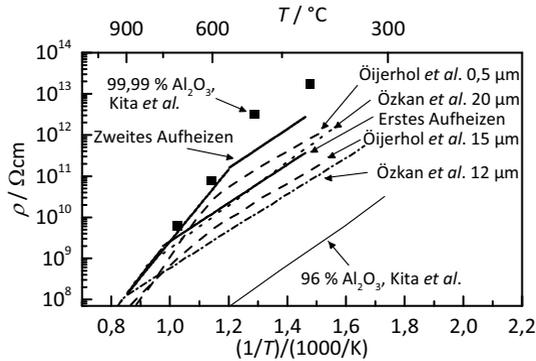


Abbildung 5-14: Vergleich von Werten des spezifischen Widerstandes ρ von polykristallinen Al_2O_3 aus der Literatur mit den in dieser Arbeit gemessenen Werten. Literaturdaten von Öjjerholm *et al.* [184], Özkan *et al.* [186] und Kita *et al.* [185].

Die Ergebnisse von Özkan *et al.* [186] zeigen eine ähnliche Aktivierungsenergie bei niedrigen Temperaturen. Proben mit einer Korngröße von 12 μm zeigen zwischen 400 $^\circ\text{C}$ und 900 $^\circ\text{C}$, bzw. bei einer Korngröße von 20 μm bis zu 800 $^\circ\text{C}$, eine Aktivierungsenergie von 0,9 eV. Danach wechselt der Leitfähigkeitsmechanismus hin zu einem mit einer Aktivierungsenergie von ca. 2 eV. Der spezifische Widerstand ist bei diesen Messungen bei einer Korngröße von 12 μm geringer als bei einer Korngröße von 20 μm . Der spezifische Widerstand nimmt also mit zunehmender Korngröße zu, wie es auch bei den Messungen in dieser Arbeit beobachtet wird, jedoch auch im Widerspruch zu den Messungen in Öjjerholm *et al.* [184] steht.

Auch das Verhalten bei höheren Temperaturen unterscheidet sich beim Vergleich dieser Literaturquellen. Die Messungen dieser Arbeit und von Özkan *et al.* [186] zeigen beide, dass der spezifische Widerstand nach dem Wechsel des Leitfähigkeitsmechanismus mit etwa gleicher Steigung abnimmt. Öjjerholm *et al.* [184] hingegen stellen zwar bei niedrigen Temperaturen in etwa die gleiche Aktivierungsenergie und auch den Wechsel des Leitfähigkeitsmechanismus bei der gleichen Temperatur fest, nach dem Wechsel allerdings messen sie eine korngößenabhängige Steigung. Bei einer Korngröße von 0,5 μm beträgt dort die Aktivierungsenergie 2,4 eV und nimmt über eine Korngröße von 15 μm mit 1,6 eV auf 1,5 eV beim Einkristall ab. Sie passt also nicht zu den in dieser Arbeit bestimmten Aktivierungsenergien von 1,8 eV bei der ersten Messung, bzw. 1,7 eV bei der zweiten Messung, da Schichten der aerosolbasierten Kaltabscheidung nanokristallin sind und deren Aktivierungsenergie demnach noch deutlich höher sein müsste.

Weitere Ergebnisse, die die Ergebnisse dieser Arbeit und von Özkan *et al.* unterstützen, sind in den Untersuchungen von Kita *et al.* [185] zu finden. Dort wurde der spezifische

Widerstand von zwei Al_2O_3 -Substraten unterschiedlicher Reinheit (96 % und 99,99 % Reinheit) untersucht. Das Substrat mit einer Reinheit von nur 96 % zeigte dabei einen um bis zu vier Größenordnungen geringeren spezifischen Widerstand als das 99,99 % reine Substrat und es wurden die mit Abstand niedrigsten Werte des spezifischen Widerstandes in diesem Literaturvergleich gemessen. Es zeigt außerdem keinen Wechsel des Leitungsmechanismus, sondern besitzt über den gesamten Temperaturbereich eine Aktivierungsenergie etwa von 1 eV. Das Substrat hoher Reinheit zeigt hingegen im Temperaturbereich zwischen 500 °C und 700 °C eine Aktivierungsenergie von 2 eV, wobei hier nur drei Messwerte zur Auswertung genutzt wurden. Die Messwerte liegen jedoch sehr gut auf einer Ausgleichsgeraden und korrelieren bei Extrapolation sehr gut mit den Werten von Özkan *et al.* [186]. Der hier bestimmte spezifische Widerstand bei 400 °C weicht jedoch deutlich von der Ausgleichsgeraden ab, jedoch könnte hier ein Wechsel des Leitmechanismus stattgefunden haben, was aber aufgrund der geringen Anzahl von Messpunkten nicht ausreichend untersucht werden kann. Die Werte des spezifischen Widerstandes der vorliegenden Arbeit könnten sich bei tiefen Temperaturen eventuell den Werten von Kita *et al.* annähern, wenn man die Messdauer nochmals deutlich verlängern würde, da die Polarisationskurve nach 100 min noch keinen konstanten Endwert erreicht hatte.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass alle Quellen im niedrigen Temperaturbereich eine Aktivierungsenergie zwischen 0,9 eV und 1 eV ermittelt haben. Außerdem tritt mit steigender Temperatur bei allen Messungen ein Wechsel des Leitmechanismus mit höherer Aktivierungsenergie zwischen 1,7 eV und 2,4 eV auf. Die in dieser Arbeit ermittelten Werte des spezifischen Widerstandes lassen sich sehr gut in das Streuband der Literaturwerte einordnen, und es zeigt sich, dass der spezifische Widerstand einer Schicht der aerosolbasierten Kaltabscheidung nach einem Tempervorgang sogar fast die Werte eines hochreinen Al_2O_3 -Substrates erreicht. Die Messungen von Özkan *et al.* und dieser Arbeit stimmen darin überein, dass durch eine Zunahme der Korngröße der spezifische Widerstand ansteigt, was darauf schließen lässt, dass der Leitungsmechanismus bei niedrigen Temperaturen an den Korngrenzen stattfindet.

Wenn die Leitung bei niedrigen Temperaturen über Korngrenzen stattfindet, dann nehmen Verunreinigungen des Materials auch Einfluss auf den spezifischen Widerstand bei niedrigen Temperaturen. Untersuchungen von Will *et al.* [187] zeigen, dass der spezifische Widerstand und die Aktivierungsenergie eines verunreinigten Al_2O_3 -Einkristalls bei niedrigen Temperaturen durch geringe Konzentrationsunterschiede der Verunreinigungen stark beeinflusst wird. So schwankt die Aktivierungsenergie z.B. zwischen 0,4 eV und 0,9 eV, obwohl alle Proben aus demselben Einkristall geschnitten wurden. Im dort vorgestellten Halbleitermodell dienen diese dann, je nach Ionisationsgrad, als Akzeptoren bzw.

Donatoren. Da im Bereich geringer Aktivierungsenergie die Konzentration an Ladungsträgern äußerst gering ist, würde eine geringe Änderung der Verunreinigungskonzentration zu einer starken Änderung des spezifischen Widerstandes führen. Auch eine Diffusion protonischer Verunreinigungen aus der Umgebung halten Will *et al.* für möglich.

5.4.7 Einfluss von Verunreinigungen auf den spezifischen Widerstand

Um den Einfluss von Verunreinigungen auf den spezifischen Widerstand von Al_2O_3 -Schichten zu untersuchen, wurden Schichten mit einem gezielt verunreinigten Pulver hergestellt. Dafür wurden zwei der bereits in Kapitel 4.4.2 hergestellten Pulver mit ZrO_2 -Verunreinigungen verwendet. Zum einen das 30 min lang bei 400 1/min im ZrO_2 -Gefäß und das 240 min lang bei 180 1/min im ZrO_2 -Gefäß gemahlene Pulver. Eine ausführliche Charakterisierung der Pulver (Partikelgrößenverteilung, Röntgendiffraktometrie, REM-Bilder und Abscheiderate) findet sich in Kapitel 4.4.2. Diese beiden Pulver besitzen den höchsten Massenanteil an Verunreinigungen (0,4 % bei 30 min Mahldauer und 0,8 % bei 240 min Mahldauer) und sollten somit den größten Einfluss auf den spezifischen Widerstand besitzen. Aus den Pulvern wurden analog zum Vorgehen in Kapitel 5.4.1 Proben mit Schutzringaufbau hergestellt und deren spezifischer Widerstand mit dem gleichen Messaufbau und -programm gemessen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 5-15 im Vergleich zu den Schichten ohne Verunreinigung aus Kapitel 5.4.4 dargestellt.

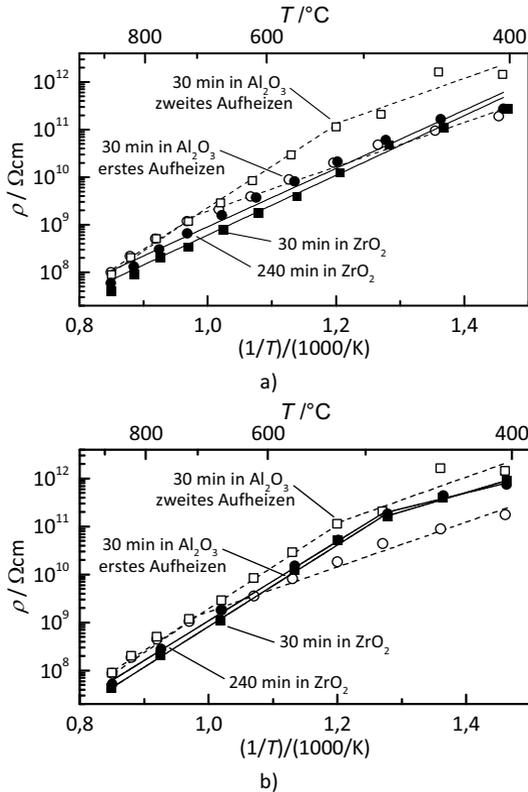


Abbildung 5-15: Spezifischer Widerstand von Al_2O_3 -Schichten mit ZrO_2 -Verunreinigungen im Vergleich zu Schichten ohne Verunreinigungen beim a) ersten Aufheizvorgang und b) zweiten Aufheizvorgang.

Abbildung 5-15 a) zeigt den spezifischen Widerstand während des ersten Aufheizvorganges. Der spezifische Widerstand der beiden verunreinigten Proben bewegt sich im Bereich der Probe ohne Verunreinigungen. Der spezifische Widerstand der Schicht aus 240 Minuten gemahlenem Pulver zeigt dabei durchgängig einen minimal größeren Wert des spezifischen Widerstandes als die Probe aus 30 Minuten gemahlenem Pulver. Zu erwarten wäre das umgekehrte Verhalten, da diese Probe nur die Hälfte an ZrO_2 -Verunreinigungen besitzt. Beide Proben zeigen keinen Wechsel im Leitfähigkeitsmechanismus und zeigen eine Aktivierungsenergie von 1,3 eV (30 min) bzw. 1,2 eV (240 min). Im Vergleich zu der Probe ohne Verunreinigungen ist der spezifische Widerstand bei hohen Temperaturen etwas geringer, unterhalb von 500 °C sind die Werte sogar höher. Die Abweichungen der beiden Proben untereinander, als auch zu der Probe ohne Verunreinigungen sind jedoch

so klein, dass dies im Bereich der Reproduzierbarkeit liegt und davon ausgegangen werden kann, dass die Proben keinen signifikanten Unterschied im spezifischen Widerstand zeigen.

Der spezifische Widerstand der verunreinigten Proben während des zweiten Aufheizvorganges ist in Abbildung 5-15 b) dargestellt. Auch hier zeigt sich, wie bereits während des ersten Aufheizens, dass es zwischen den beiden Proben kein signifikanter Unterschied im spezifischen Widerstand besteht. Im Vergleich zum ersten Aufheizvorgang steigt der spezifische Widerstand, vor allem bei niedrigen Temperaturen. Der spezifische Widerstand der Probe ohne Verunreinigungen kann jedoch nicht erreicht werden, sondern die Werte sind dem gegenüber etwas geringer. In dieser Messung ist nun auch ein Wechsel des Leitfähigkeitsmechanismus zwischen 500 °C und 600 °C erkennbar. Im niederen Temperaturbereich besitzen die Proben eine Aktivierungsenergie von 0,7 eV bei 30 Minuten Mahldauer und 0,8 eV bei 240 Minuten Mahldauer. Im Abschnitt höherer Temperatur wird eine Aktivierungsenergie von 1,7 eV bei 30 Minuten Mahldauer und 1,6 eV für 240 Minuten Mahldauer ermittelt. Dies entspricht den Werten der Probe ohne Verunreinigungen.

Wie bereits gezeigt wurde, beeinflussen Verunreinigungen des Materials den spezifischen Widerstand von Aluminiumoxid. Betrachtet man nun das Mikrogefüge einer Schicht der aerosolbasierten Kaltabscheidung, könnte es aufgrund der kurzen Diffusionswege und des großen Konzentrationsgradienten zwischen Korninnerem und Zirkonoxidverunreinigung auch bereits bei 900 °C möglich sein, dass sich Zirkonoxid in Aluminiumoxid löst. Bei Raumtemperatur ist jedoch nur ein Massenanteil von weniger als 100 ppm löslich [188]. Demnach könnte das Aluminiumoxid bis zu einer Konzentration von 100 ppm leicht donatordotiert (Zirkon bildet vierwertige Ionen [189]) werden, wodurch der spezifische Widerstand sinken würde. Das bedeutet im Umkehrschluss, dass der vorhandene Zirkonoxid-Überschuss an den Korngrenzen ausgeschieden wird, oder dort verbleibt. An der Korngrenze bilden sich dadurch Ausscheidungen, die jedoch aufgrund der geringen Konzentration ohne Kontakt zueinander sind und somit keine leitfähigen Pfade bilden und fast keinen Einfluss auf den spezifischen Widerstand nehmen. Da die Hauptverunreinigung im Ausgangspulver Silizium ist, das ebenfalls als Donator wirkt, dann hat die zusätzliche Dotierung mit Zirkon nur noch geringe Auswirkungen auf den spezifischen Widerstand, solange der Zustand nicht z.B. von einer zusätzlichen Akzeptordotierung aufgehoben wird [190].

Es könnte aber auch sein, dass eine Art Kompositwerkstoff mit Al_2O_3 -Körnern als Matrix und einigen eingebetteten ZrO_2 -Körner vorliegt. In diesem Falls tragen die ZrO_2 -Körner bei niedrigen Temperaturen nicht zur Leitfähigkeit bei, da diese bei niedrigen Temperaturen isolierend wirken. Bei höheren Temperaturen zeigen die ZrO_2 -Körner eine Leitfähigkeit über O^{2-} -Ionen, die jedoch aufgrund der blockierenden Elektroden nicht zur Leitfähigkeit

beitragen können. In dieser Modellvorstellung würde der ZrO_2 -Anteil also keinen Einfluss auf die Leitfähigkeit nehmen.

5.5 Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf den spezifischen Widerstand

Wie in den vorausgegangenen Kapiteln gezeigt werden konnte, ist die präzise Bestimmung des spezifischen Widerstandes dünner Schichten, die mit der aerosolbasierten Kaltabscheidung hergestellt wurden, über den vorgestellten Schutzringaufbau möglich. Da es Anwendungsfälle für dünne Al_2O_3 -Schichten gibt, bei denen die Schichten harschen Umgebungsbedingungen ausgesetzt sind, und der spezifische Widerstand, bzw. die elektrische Leitfähigkeit oxidischer Keramiken auch immer abhängig vom umgebenden Sauerstoffpartialdruck ist [191,192], ist eine Messung des spezifischen Widerstandes in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes sinnvoll. Deswegen werden im Folgenden Messungen an Al_2O_3 -Schichten bei variierendem Sauerstoffpartialdruck gezeigt und eine defektchemische Auswertung durchgeführt. Da es bei der Betrachtung des Einflusses des Sauerstoffpartialdruckes und vor allem bei der anschließenden defektchemischen Betrachtung der Ergebnisse üblich ist, die elektrische Leitfähigkeit σ zu betrachten, wird auch in diesem Kapitel die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit dargestellt.

5.5.1 Messprogramm der Sauerstoffpartialdruck-Messungen

Die Messungen bei variierendem Sauerstoffpartialdruck wurden ebenfalls mit dem bereits gezeigten Schutzringaufbau in der wie oben beschriebenen Anlage durchgeführt. Es wurde dabei mit einer Spannung U_0 von 3 V bzw. 4 V gemessen und der Strom über einen Messwiderstand R_{Mess} von 100 Ω bestimmt. Die unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücke wurden über eine Änderung der Gaszusammensetzung im Rohrofen eingestellt. Dazu wurde im Gesamtfluss von 200 ml/min der Stickstoff/Sauerstoff-Anteil variiert und der resultierende Sauerstoffpartialdruck über eine Lambdasonde kontrolliert. Die verwendeten Volumenströme und die daraus resultierenden Partialdrücke sind in Tabelle 5-1 aufgelistet. Über diese Gaszusammensetzungen kann der Sauerstoffpartialdruck zwischen 0,003 mbar und 973 mbar variiert werden.

Tabelle 5-1: Eingestellte Volumenströme und resultierende Sauerstoffpartialdrücke

$\dot{V}_{N_2} / (\text{ml}/\text{min})$	$\dot{V}_{O_2} / (\text{ml}/\text{min})$	p_{O_2} / bar	$\log(p_{O_2})$
199,4	0,6	0,003	-2,5
198,0	2,0	0,010	-2,0
193,8	6,2	0,031	-1,5
180,0	20,0	0,101	-1,0
160,0	40,0	0,202	-0,7
137,6	62,4	0,316	-0,5
0,0	200,0	0,973	0

Die Messung wurde bei unterschiedlichen Temperaturstufen zwischen 650 °C und 900 °C in 50 °C-Schritten an zwei unterschiedlichen Proben durchgeführt. Diese beiden Proben waren, analog zur Messung des spezifischen Widerstandes, je eine Probe aus Pulver ohne Verunreinigung und eines mit ZrO₂-Verunreinigung (vier Stunden bei 180 1/min gemahlen). Die Proben wurden in 100 % Stickstoff aufgeheizt und bei der ersten Temperaturstufe wurde zunächst eine Messung der elektrischen Leitfähigkeit über 6000 s (100 min) durchgeführt. Im Anschluss daran wurde der Sauerstoffpartialdruck variiert. Dazu wurden die Stufen aus Tabelle 5-1 zunächst hin zu 100 % Sauerstoff, und im Anschluss wieder stufenweise bis zu 100 % Stickstoff gefahren.

5.5.2 Temperaturabhängige Messung des Einflusses des Sauerstoffpartialdruckes auf die elektrische Leitfähigkeit

Eine Messung der Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken ist beispielhaft in Abbildung 5-16 dargestellt. Dort wurde an der Probe ohne Verunreinigung bei 900 °C das vorgestellte Messprogramm durchgeführt. Gezeigt ist der zeitliche Verlauf der gemessenen Spannung U_{Mess} am Messwiderstand R_{Mess} . U_{Mess} ist proportional zum Strom und somit der Leitfähigkeit der Probe. Auf der rechten y-Achse ist der eingestellte Sauerstoffpartialdruck dargestellt. Da für die Stufe in 100 % Stickstoff durch die Lambdasonde kein ausreichend genauer Wert des Partialdruckes bestimmt werden konnte, ist dieser im Diagramm auch nicht angegeben.

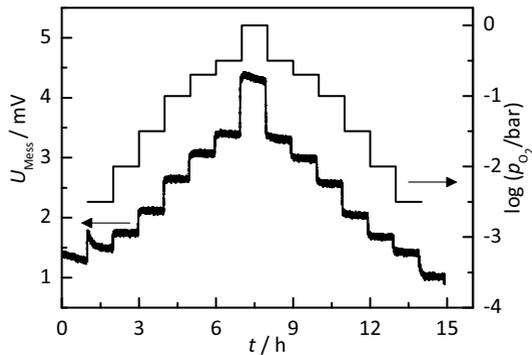


Abbildung 5-16: Beispielhafte Messkurve bei der Bestimmung der Leitfähigkeit über eine Spannungsmessung bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken. Gemessen wurde eine Al_2O_3 -Schicht ohne Verunreinigungen bei 900°C .

Die Spannung am Messwiderstand nimmt bei steigendem Sauerstoffpartialdruck zu, und somit steigt auch die Leitfähigkeit. Die Messkurve folgt dabei den vorgegebenen Stufen. Die Werte der Leitfähigkeit im ansteigenden Bereich des Sauerstoffpartialdruckes entsprechen dabei den Werten im Bereich absteigendes Partialdruckes und weichen bei hohen Temperaturen praktisch gar nicht und bei geringen Temperaturen nur gering voneinander ab. Zur Auswertung des Diagrammes wird die Messspannung bei der jeweiligen Partialdruck-Stufe am Ende jedes Schrittes herangezogen, um die Leitfähigkeit zu berechnen. Somit erhält man pro Temperaturschritt je eine Kurve der Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes für den Bereich aufsteigender und absteigender Partialdrücke. Diese Kurvenschar, gemessen an einer Probe mit einer Al_2O_3 -Schicht ohne Verunreinigungen, ist in Abbildung 5-17 dargestellt.

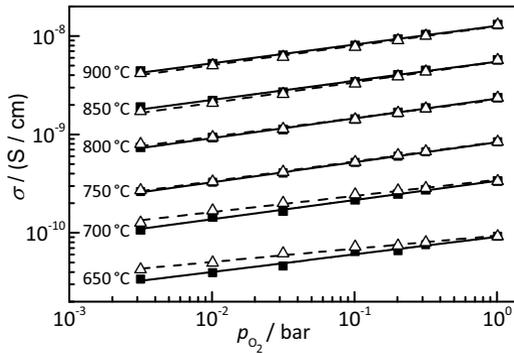


Abbildung 5-17: Einfluss des Sauerstoffpartialdruckes auf die elektrische Leitfähigkeit einer Al_2O_3 -Schicht ohne Verunreinigungen im Temperaturbereich von 650 °C bis 900 °C. Die ausgefüllten Quadrate und durchgezogenen Linien zeigen die Messung bei steigendem Sauerstoffpartialdruck, die Dreiecke und gestrichelten Linien bei sinkendem Sauerstoffpartialdruck.

Dabei ist in Abbildung 5-17 bereits die Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes für Temperaturen zwischen 650 °C und 900 °C dargestellt. Die ausgefüllten Quadrate und durchgezogenen Linien zeigen die Messpunkte und deren Ausgleichsgerade bei steigendem Sauerstoffpartialdruck, die Dreiecke und gestrichelten Linien bei sinkendem Sauerstoffpartialdruck. Wie schon im beispielhaften Messablauf gezeigt wurde, steigt die Leitfähigkeit mit steigendem Sauerstoffpartialdruck an. So nimmt sie z.B. bei 750 °C kontinuierlich von $2,6 \cdot 10^{-10}$ S/cm auf $8,4 \cdot 10^{-10}$ S/cm zu. Bei 900 °C steigt die Leitfähigkeit von $4,4 \cdot 10^{-9}$ S/cm auf $1,3 \cdot 10^{-8}$ S/cm an. Bei den Messungen zwischen 750 °C und 900 °C unterscheiden sich die Ausgleichsgeraden des ansteigenden und abfallenden Astes des Sauerstoffpartialdruckes kaum voneinander, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass sich das Material dort am Ende der 60-minütigen Partialdruckstufe im Gleichgewicht befindet. Möglicherweise kann sich das jeweilige defektchemische Gleichgewicht nach Umschalten des Partialdruckes durch kurze Diffusionswege im nanokristallinen Gefüge zügig einstellen. Sinken die Temperaturen jedoch unter 750 °C, weichen die beiden Ausgleichsgeraden immer stärker voneinander ab, was darauf hindeutet, dass sich die Probe hier noch nicht im Gleichgewicht befindet. Dieser Effekt nimmt bei der Messung bei 650 °C nochmals zu. Wertet man die Steigung der Ausgleichsgeraden ab 750 °C und aufwärts aus, so erhält man für alle Kurven eine Steigung zwischen 0,18 und 0,20.

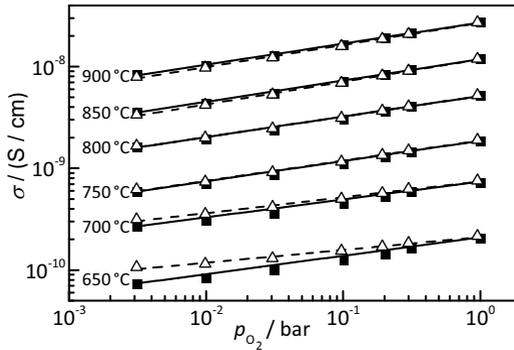


Abbildung 5-18: Einfluss des Sauerstoffpartialdruckes auf die elektrische Leitfähigkeit einer Al_2O_3 -Schicht mit ZrO_2 -Verunreinigungen im Temperaturbereich von 650 °C bis 900 °C. Die ausgefüllten Quadrate und durchgezogenen Linien zeigen die Messung bei steigendem Sauerstoffpartialdruck, die Dreiecke und gestrichelten Linien bei sinkendem Sauerstoffpartialdruck.

Die gleichen Messungen mit entsprechender Auswertung wurden auch bei einer Probe mit einer Al_2O_3 -Schicht mit ZrO_2 -Verunreinigungen durchgeführt. Die Entwicklung der Leitfähigkeit mit der Änderung des Sauerstoffpartialdruckes ist in Abbildung 5-18 dargestellt. Diese verhält sich gleich zur Schicht ohne ZrO_2 -Verunreinigungen, lediglich die absoluten Werte der elektrischen Leitfähigkeit sind etwas höher. So steigt bei dieser Probe die Leitfähigkeit bei 900 °C von $8,3 \cdot 10^{-9}$ S/cm auf $2,7 \cdot 10^{-8}$ S/cm an, bei 750 °C von $5,9 \cdot 10^{-10}$ S/cm auf $1,8 \cdot 10^{-9}$ S/cm. Die Steigung der Ausgleichsgerade der Messungen oberhalb 700 °C beträgt hier in etwa 0,20.

Von beiden Messreihen zur Bestimmung des Sauerstoffpartialdruckeinflusses wurde zum Validieren der Messungen der Leitfähigkeit im Schutzringaufbau die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit bei konstanten Sauerstoffpartialdrücken im Temperaturbereich von 750 °C bis 900 °C berechnet. Sowohl die Probe ohne, als auch die Probe mit Verunreinigungen zeigt eine sauerstoffpartialdruckunabhängige Aktivierungsenergie von $(1,77 \pm 1)$ eV. Diese Aktivierungsenergie deckt sich sehr gut mit denen bei der Schutzringmessung gewonnenen Aktivierungsenergien von 1,7 eV – 1,8 eV für die Probe ohne Verunreinigungen, bzw. 1,6 eV – 1,7 eV für die Probe mit Verunreinigungen und bestätigt somit die zuvor durchgeführten Messreihen.

5.5.3 Defektchemische Betrachtung der gewonnenen Ergebnisse

Die Einordnung der Steigungswerte mit Ergebnissen aus der Literatur gestaltet sich schwierig, da derartige Messungen meist bei Temperaturen über 1200 °C durchgeführt

wurden [193,194]. Kitaoka *et al.* führten Messungen der Sauerstoffpermeabilität an polykristallinen Al_2O_3 -Scheiben durch. Dabei wurde festgestellt, dass bei Sauerstoffpartialdrücken oberhalb 10^{-5} bar p-leitendes Verhalten mit einer Geradensteigung von $3/16$ vorliegt. Bei Partialdrücken unter 10^{-5} bar wurde n-leitendes Verhalten mit einer Steigung von $1/6$ festgestellt. Vergleicht man diese Messungen mit den bei der Probe ohne ZrO_2 -Verunreinigungen berechneten Steigungswerten, so stimmen diese mit Werten zwischen 0,18 und 0,20 sehr gut mit dem Literaturwert von $3/16 = 0,1875$ überein.

Für die Einordnung der Vorgänge im Material kann auf ein defektchemisches Modell für Metalloxide mit einer Stöchiometrie von M_2O_3 (M steht hier für ein Metall) von Smyth [195] zurückgegriffen werden. Abbildung 5-19 zeigt das zugehörige Kröger-Vink Diagramm. Hier zeigt sich, dass ab einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-5} bar p-leitendes Verhalten mit einer Steigung von $3/16$ vorliegt. Die Majoritätsladungsträger sind in dem hier untersuchten Bereich Metalleerstellen. Unter Annahme einer Schottky-Fehlordnung (Kationen und Anionen verlassen ihre regulären Gitterplätze, hinterlassen Leerstellen und wandern an die Oberfläche auf reguläre Gitterplätze), kann nachfolgendes defektchemisches Modell aufgestellt werden.

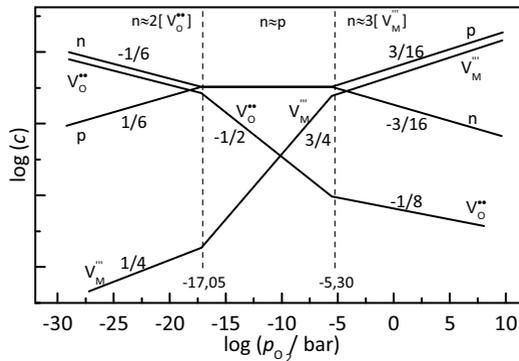


Abbildung 5-19: Kröger-Vink Diagramm für ein Metalloxid mit der Stöchiometrie M_2O_3 . Modifiziert nach [195].

Für die Schottky-Fehlordnung ergibt sich folgende Gleichgewichtsreaktion von Metalleerstellen V_M''' und Sauerstoffleerstellen V_O'' mit der Massenwirkungskonstante K_s . Es bezeichnet $[V_M''']$ die Konzentration von Metalleerstellen und $[V_O'']$ die Konzentration von Sauerstoffleerstellen.



$$[V_M''']^2 [V_O^{\bullet\bullet}]^3 = K_s \quad (5-13)$$

Die Bildung von Elektronen e' und Defektelektronen h^* über die intrinsische elektronische Fehlordnung erfolgt mit der Gleichgewichtskonstante K_i . Es bezeichnet n die Konzentration der Elektronen und p die Konzentration der Defektelektronen.

$$nil \rightleftharpoons e' + h^* \quad (5-14)$$

$$n \cdot p = K_i \quad (5-15)$$

Der Ausbau von Sauerstoff aus dem Gitter unter Bildung einer Sauerstoffleerstelle und zwei freien Elektronen wird durch die Reduktionsreaktion mit der Massenwirkungskonstante K_{Red} beschrieben:



$$[V_O^{\bullet\bullet}] n^2 = K_{\text{Red}} (p_{O_2})^{-1/2} \quad (5-17)$$

Folgende Elektroneutralitätsbedingung muss zur Wahrung der Ladungsträgerneutralität erfüllt sein:

$$p + 2[V_O^{\bullet\bullet}] = n + 3[V_M'''] \quad (5-18)$$

Um diese Elektroneutralitätsbedingung zu vereinfachen, wird nur der stark oxidierende Bereich des Kröger-Vink Diagrammes in Abbildung 5-19 betrachtet, da bisher auch die Messungen nur in diesem Bereich durchgeführt wurden. Mit steigendem Sauerstoffpartialdruck wird immer mehr Sauerstoff in das Gitter eingebaut. Dadurch sinkt die Konzentration an Sauerstoffleerstellen und Elektronen, während die Konzentration an Metallleerstellen und Löchern steigt. Dadurch können in diesem Bereich des Sauerstoffpartialdruckes in der Elektroneutralitätsbedingung in (5-18) die Elektronen- und die Sauerstoffleerstellenkonzentration vernachlässigt werden und (5-18) vereinfacht sich somit zu:

$$p = 3[V_M'''] \quad (5-19)$$

Demnach liegen dreimal so viele Löcher wie Metallleerstellen vor, und demnach wird die Leitfähigkeit durch Löcher dominiert. So kann aus der intrinsischen Fehlordnung (5-15), der Reduktionsreaktion (5-17) und der vereinfachten Elektroneutralitätsbedingung (5-19) ein Zusammenhang zwischen Löcherkonzentration und Sauerstoffpartialdruck hergestellt werden:

$$\frac{1}{9} p^8 = K_p (p_{O_2})^{3/2} \quad (5-20)$$

$$p = (9K_p)^{1/8} (p_{O_2})^{3/16} \quad (5-21)$$

Für die elektrische Leitfähigkeit σ gilt mit $n \gg p$:

$$\sigma = e \cdot \mu_p \cdot p \quad (5-22)$$

Nimmt man an, dass die Beweglichkeit der Löcher $\mu_p = \text{const} |T$ so sollte die Konzentration der Löcher und damit auch die elektrische Leitfähigkeit mit steigendem Sauerstoffpartialdruck zunehmen. In der doppellogarithmischen Darstellung der Leitfähigkeit über dem Partialdruck muss die Kurve ebenso eine Steigung von 3/16 aufweisen. Der Wert der Steigung von 3/16 (entspricht 0,1875) stimmt sehr gut mit der in dieser Arbeit erhaltenen Werte überein.

Es kann festgehalten werden, dass das defektchemische Modell für Sauerstoffpartialdrücke größer 10^{-5} bar sehr gut zu den gezeigten Messungen passt und dadurch bestätigt werden kann. Der theoretische Wechsel von p-leitend zu n-leitend bei sehr niedrigen Partialdrücken konnte ansatzweise in weiterführenden Messungen beobachtet werden, jedoch fehlt der durchgeführten Messung die erforderliche Genauigkeit, um zweifelsfreie Leitfähigkeitswerte zu erhalten und diese entsprechend interpretieren zu können, weshalb diese Messungen nicht in diese Arbeit aufgenommen wurden.

5.6 Impedanzspektroskopie an kaltabgeschiedenen Al_2O_3 -Schichten

In den vorausgegangenen Kapiteln wurde der spezifische Widerstand von Al_2O_3 -Schichten aus der aerosolbasierten Kaltabscheidung im Gleichspannungsfall eingehend untersucht. Wie in den Grundlagen über die dielektrischen Eigenschaften von Feststoffen in Kapitel 5.1 angemerkt wurde, ist es auch möglich, Messungen im Frequenzbereich durchzuführen, um weitere Informationen über das abgeschiedene Material und dessen funktionelle Eigenschaften zu erhalten. Deswegen werden in diesem Kapitel Messungen an Schichten der aerosolbasierten Kaltabscheidung im Frequenzbereich vorgestellt und der Verlustfaktor sowie der spezifische Wechselstromwiderstand in Abhängigkeit einer Temperaturbehandlung untersucht.

5.6.1 Grundlagen der Impedanzspektroskopie an dielektrischen Materialien

Die elektrische Charakterisierung der hergestellten Al_2O_3 -Schichten im Frequenzbereich wurde mittels Impedanzspektroskopie vorgenommen. Bei dieser Messmethode wird durch das Anlegen einer Wechselfspannung der komplexe Widerstand einer Probe bestimmt.

Diese Methode ermöglicht es, die elektrische Leitfähigkeit und weitere dielektrische Eigenschaften eines Materials in einem Frequenzbereich zwischen wenigen μHz bis in den MHz-Bereich zu bestimmen, selbst wenn dieses nur eine geringe elektronische oder ionische Leitfähigkeit aufweist [196–198]. Dazu wird das System mit einer sinusförmigen Wechselspannung U angeregt, die nach Gleichung (5-23) über die Amplitude U_0 und die Kreisfrequenz ω definiert ist. Daraus resultiert ein Wechselstrom I mit der Amplitude I_0 , der gegenüber der Spannung um den Phasenwinkel φ verschoben ist (Gleichung (5-24)).

$$U = U_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (5-23)$$

$$I = I_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi) \quad (5-24)$$

Der Effektivwert der Anregungsspannung $U_{\text{eff}} = U_{0,\text{AC}} / \sqrt{2}$ sollte dabei möglichst klein gewählt werden, da die Stromantwort I_0 bei zu hohen Anregungsspannungen nicht mehr linear zur Amplitude $U_{0,\text{AC}}$ ist. Der frequenzabhängige Wechselstromwiderstand, die Impedanz $\underline{Z}(\omega)$, wird analog zum Ohm'schen Gesetz durch den Quotienten von $\underline{U}(\omega)$ und $\underline{I}(\omega)$ gebildet. Neben dem Betrag $|\underline{Z}|$ und der Phase φ kann die Impedanz \underline{Z} auch als komplexe Größe durch den Realteil Z' und den Imaginärteil Z'' ausgedrückt werden.

$$\underline{Z} = \frac{\underline{U}}{\underline{I}} = |\underline{Z}| \cdot e^{i\varphi} = Z' + i \cdot Z'' = |\underline{Z}| \cdot \cos(\varphi) + i \cdot |\underline{Z}| \cdot \sin(\varphi) \quad (5-25)$$

Zur Darstellung der Ergebnisse bei der Vermessung von dielektrischen Materialien eignet sich die Auswertung der komplexen relativen Permittivität $\underline{\epsilon}_r(\omega)$. Diese setzt sich ebenfalls aus einem realen und imaginären Anteil zusammen. Der Realteil ϵ'_r (entspricht dem in Kapitel 5.1 genannten ϵ_r) wird auch als Dielektrizitätskonstante bezeichnet und ist ein Maß für die Polarisierungseffekte im Material. Der Imaginärteil ϵ''_r beschreibt die Summe der elektrischen Verluste. Die Berechnung erfolgt unter Verwendung der Leerkapazität C_0 (Kapazität der Geometrie ohne Dielektrikum) mit folgender Gleichung [199,200]:

$$\underline{\epsilon}_r(\omega) = \frac{1}{i \omega C_0 \underline{Z}(\omega)} \quad (5-26)$$

Daraus ergibt sich der Real- und Imaginärteil der komplexen relativen Permittivität, wie in den folgenden Formeln dargestellt:

$$\epsilon'_r(\omega) = \frac{Z''}{\omega C_0 |\underline{Z}|^2} \quad (5-27)$$

$$\epsilon''_r(\omega) = \frac{Z'}{\omega C_0 |\underline{Z}|^2} \quad (5-28)$$

Der Quotient aus Imaginär- und Realteil wird als Verlustfaktor $\tan(\delta)$ bezeichnet, mit $\delta = 90^\circ - \varphi$.

$$\frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} = \cot\left(n \frac{\pi}{2}\right) = \tan(\delta) \quad (5-29)$$

Weiterhin kann aus dem Imaginärteil unter Einbeziehung der Kreisfrequenz ω die Wechselstromleitfähigkeit σ_{AC} , bzw. der spezifische Wechselstromwiderstand ρ_{AC} bestimmt werden [201].

$$\sigma_{AC} = \frac{1}{\rho_{AC}} = \varepsilon_r''(\omega) \cdot \omega \quad (5-30)$$

5.6.2 Auswirkung einer Temperaturbehandlung auf den Verlustfaktor

Für diese Messungen wurden ebenfalls Proben mit Elektroden in der Schutzringanordnung verwendet. Der Schutzring wurde hier jedoch nicht kontaktiert, da dieser im zur Verfügung stehenden Messaufbau nicht genutzt werden konnte. Die weiteren Elektroden wurden für diese Messungen nicht über das Einbrennen von Platinpaste kontaktiert, sondern es wurden Platindrähte über das Spaltschweißverfahren aufgebracht. Dadurch kann die thermische Vorgeschichte der Proben auf ein Minimum reduziert werden. Die kontaktierten Proben wurden ebenfalls im Al_2O_3 -Rohröfen bei einem Gasfluss von 200 ml/min (160 ml/min Stickstoff und 40 ml/min Sauerstoff) vermessen. Es wurden Temperaturstufen im Abstand von 100 °C im Bereich von 200 °C bis 900 °C durchgeführt. Zur Aufnahme der Impedanzspektren wurde eine Impedanzmessbrücke Alpha-A der Firma Novocontrol verwendet. Gemessen wurde zwischen 50 mHz und 200 kHz mit einer Amplitude der Anregungsspannung von 50 mV. Vor der Messung wurde die Temperatur der jeweiligen Temperaturstufe 10 min lang gehalten, um eine konstante Temperaturverteilung im Ofen zu gewährleisten.

Die Temperaturabhängigkeit wurde an zwei Proben untersucht. Beide Proben wurden gemäß der Probenherstellung aus Kapitel 5.4.1 hergestellt und, wie bereits beschrieben, mittels Spaltschweißen kontaktiert. Die erste der vermessenen Proben wurde vor der Vermessung mittels Impedanzspektroskopie bereits mehr als fünf Stunden lang bei 900 °C während mehrerer Messzyklen des spezifischen Widerstandes getempert und dient in dieser Messreihe als Referenz. Die zweite Probe wurde vorher noch nicht thermisch behandelt, um die Effekte einer Temperaturbehandlung darstellen zu können. Die Einzelmessungen des Real- und Imaginärteils der komplexen relativen Permittivität befinden sich als doppellogarithmische Darstellung über der Frequenz im Anhang.

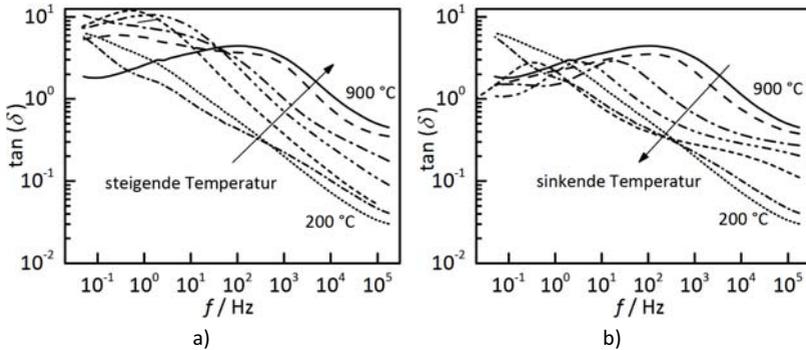


Abbildung 5-20: Verlustfaktor $\tan(\delta)$ in Abhängigkeit der Frequenz f bei unterschiedlichen Temperaturen für eine Probe ohne thermische Vorbehandlung während a) des ersten Aufheizens und b) während des anschließenden Abkühlens.

Abbildung 5-20 zeigt den Verlustfaktor der Probe ohne thermische Vorgeschichte während a) des Aufheizvorganges und b) des anschließenden Abkühlvorganges. Während des Aufheizens der Probe ist kein klarer Trend im Verlauf der Kurven erkennbar. Bei 400 °C und 500 °C ist ein Maximum im Verlustfaktor erkennbar, welches sich mit steigender Temperatur zwischen 600 °C und 800 °C verbreitert. Bei der Messung bei 800 °C kann auch ein zweites Maximum im Verlustfaktor beobachtet werden. Bei 900 °C ist wieder nur ein Maximum erkennbar, welches auch wieder eine stärker definierte Form aufweist. Bei 200 °C und 300 °C ist kein Maximum erkennbar.

Betrachtet man die Kurven während des Abkühlens, fällt zunächst auf, dass die absoluten Werte des Verlustfaktors deutlich kleiner sind als während des Aufheizvorganges und nun bei jedem Temperaturschritt bis hinunter zu 400 °C ein einzelnes, klar definiertes Maximum auftritt. Mit sinkender Temperatur verschiebt sich das Maximum des Verlustfaktors in Richtung niedrigerer Frequenzen, weshalb die Maxima der Messungen bei 200 °C und 300 °C nicht mehr im Messbereich liegen. Der Verlustfaktor bei 200 °C ist im gesamten Frequenzbereich niedriger. Der geringste Verlustfaktor beträgt bei einer Frequenz von 176 kHz 0,030 bei 200 °C und 0,116 bei 400 °C. Vergleichbare Schichten aus der Literatur zeigen bei Raumtemperatur einen Verlustfaktor von 0,148 bei einer Frequenz von 1 MHz [174], jedoch können Bulkproben bei gleichen Bedingungen z.B. einen Wert von 0,002 [202] erreichen.

Der direkte Vergleich der Abbildungen verdeutlicht einen starken Unterschied des Materialverhaltens zwischen Aufheizen und Abkühlen. Durch die Temperaturbehandlung wird ein einheitlicher Kurvenverlauf erkennbar, der sich mit sinkender Temperatur hin zu niedrigeren Frequenzen verschiebt. Die Verluste bei geringen Frequenzen nehmen ab und

die Verluste bei hohen Frequenzen nehmen hingegen leicht zu. Dieses Verhalten könnte auf Diffusions- und Umordnungsvorgänge im Material durch die Temperaturbehandlung zurückzuführen sein.

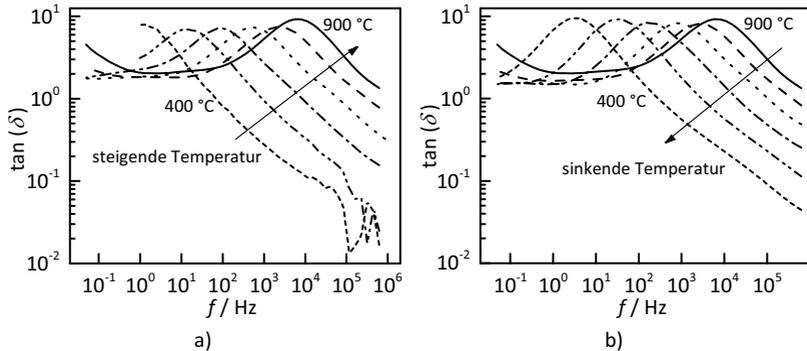


Abbildung 5-21: Verlustfaktor $\tan(\delta)$ in Abhängigkeit der Frequenz f bei unterschiedlichen Temperaturen für eine Probe mit thermischer Vorbehandlung während a) des Aufheizens und b) während des anschließenden Abkühlens.

Die Referenzprobe hingegen zeigt sowohl während des Aufheizens (Abbildung 5-21 a)) als auch während des Abkühlens (Abbildung 5-21 b)) klar definierte Maxima bei allen Temperaturstufen, bei denen sich das Maximum mit sinkender Temperatur hin zu geringeren Frequenzen verschiebt. Der geringste Verlustfaktor beträgt 0,043 bei einer Frequenz von 176 kHz und 400 °C. Vergleicht man die Kurven der Probe ohne vorherige Temperaturbehandlung aus Abbildung 5-20 mit der Referenzprobe, die bereits mehrere Stunden lang bei 900 °C getempert wurde (Abbildung 5-21), wird deutlich, dass sich das Material auch nach einer ersten Temperaturbehandlung noch weiter verändert.

Ursache für die Verluste in dielektrischen Materialien kann die Reibung von Dipolen in Kombination mit einer Gleichstromleitung sein. Zudem erhöht sich mit steigender Temperatur die Anzahl der Ladungsträger, wodurch ebenfalls der Verlustfaktor erhöht wird. Da die Vorgänge im Material, die für die Verluste verantwortlich sind, thermisch aktiviert sind, wurde die Frequenz der Maxima bei unterschiedlichen Temperaturen in Abbildung 5-22 in einer Arrhenius-artigen Darstellung aufgetragen. Hier ist erkennbar, dass die Probe mit thermischer Vorbehandlung im gesamten Temperaturbereich mit konstanter Steigung verläuft. Die daraus berechnete Aktivierungsenergie des Prozesses beträgt 1 eV. Die Probe ohne thermische Vorbehandlung besitzt im Temperaturbereich von 400 °C bis 700 °C ebenfalls eine konstante Steigung mit einer resultierenden Aktivierungsenergie von 1 eV. Bei höheren Temperaturen weichen die Frequenzen der Maxima von der Geraden ab,

da die durch die Temperaturbehandlung auftretenden Vorgänge im Material noch nicht abgeschlossen sind.

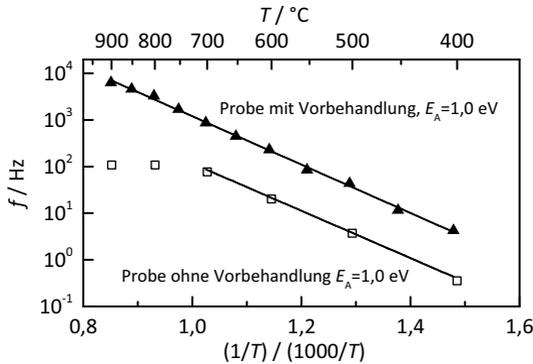


Abbildung 5-22: Arrhenius-artige Darstellung der Frequenz des Maximums im Verlustfaktor bei einer Probe mit und ohne thermischer Vorbehandlung.

Eine Erklärung dafür bietet der Schichtbildungsprozess, bei dem die Partikel in nanokristalline Bruchteile aufbrechen, wodurch viele ungeordnete Defekte in der Schicht entstehen, die durch die Temperaturbehandlung ausgeheilt werden können.

Ein Äquilibrierungsprozess könnte die Bildung von Assoziaten aus unterschiedlich geladenen Punktdefekten sein, die ein dipolartiges Verhalten aufweisen und eine Orientierungspolarisation verursachen. Diese Assoziante können dem Feld bei niedrigen Frequenzen folgen, verursachen aber auch einen großen Verlust, wenn die Frequenz weiter ansteigt und sie dieser nicht mehr folgen können. Da Ionen Platzwechsel vornehmen müssen, um sich auszurichten, ist dieser Vorgang stark thermisch aktiviert. Dadurch können die entstandenen Dipole dem elektrischen Feld bei höheren Temperaturen auch bei höheren Frequenzen folgen. Eine ähnliche Polarisation von Defektassoziaten wurde in der Literatur auch für ZrO_2 [200] und $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [203] beschrieben.

5.6.3 Vergleich des spezifischen Wechselstromwiderstandes mit dem spezifischen Gleichstromwiderstand

Im letzten Abschnitt dieses Kapitels über die elektrischen Eigenschaften von Al_2O_3 -Schichten der aerosolbasierten Kaltabscheidung wird, ausgehend von den aufgenommenen Impedanzspektren, der spezifische Wechselstromwiderstand der Probe berechnet und mit der vorherigen Gleichstrommessung verglichen. Die Berechnung erfolgt gemäß Gleichung (5-30) aus Kapitel 5.6.1. Der berechnete spezifische Wechselstromwiderstand ist für die Probe ohne thermische Vorbehandlung in Abbildung 5-23 für a) den Aufheizvorgang und b) das anschließende Abkühlen abgebildet.

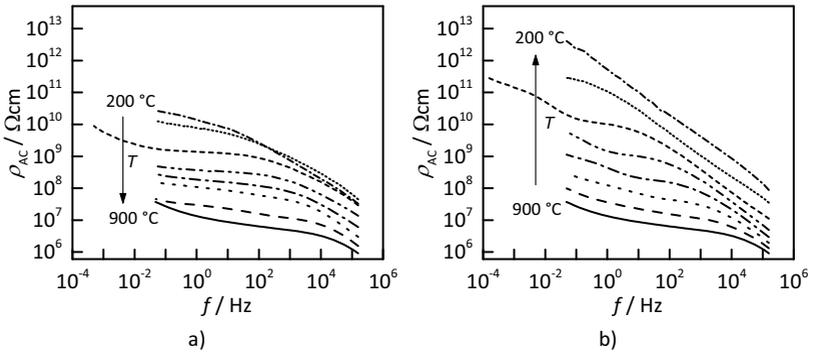


Abbildung 5-23: Spezifischer Wechselstromwiderstand ρ_{AC} einer Al_2O_3 -Schicht während a) des ersten Aufheizens und b) des anschließendem Abkühlens.

Infolgedessen, dass der spezifische Wechselstromwiderstand aus dem Imaginärteil der komplexen relativen Permittivität berechnet wird, findet sich auch hier das ungeordnete Verhalten während des Aufheizvorganges wieder. Dadurch kommt es z.B. bei 300 °C dazu, dass dieser oberhalb einer Frequenz von 200 Hz höher ist als bei der Messung bei 200 °C. Vergleicht man den Aufheiz- mit dem Abkühlvorgang, so fällt vor allem die Zunahme des spezifischen Widerstandes durch die Temperaturbehandlung auf. Die Zunahme wird umso stärker, je niedriger die Temperatur ist. So zeigt die Probe bei 200 °C zunächst einen spezifischen Wechselstromwiderstand von $2,3 \cdot 10^{10} \Omega\text{cm}$ (bei 0,1 Hz) und steigt nach der Temperaturbehandlung um zwei Größenordnungen auf $2,5 \cdot 10^{12} \Omega\text{cm}$, bei 500 °C zeigt sich ein spezifischer Wechselstromwiderstand von $4,3 \cdot 10^8 \Omega\text{cm}$, der auf $4,2 \cdot 10^9 \Omega\text{cm}$ ansteigt.

Betrachtet man den Verlauf der Kurven über der Frequenz, so zeigt sich bei niedriger Frequenz ein Abschnitt mit flacher Steigung, der bei höheren Frequenzen in einen Bereich mit höherer Steigung übergeht. Die Frequenz, bei der sich die Steigung ändert, steigt dabei mit steigender Temperatur. Ebenso ist in den Messungen ein lokales Maximum im flachen Teilbereich erkennbar, welches, wie bereits erläutert, von dipolartigen Defektassoziaten herrühren kann. Die Messungen bei 400 °C wurden hinunter bis zu einer Frequenz von 0,17 mHz durchgeführt, was einer Zeit von 6000 s im Zeitbereich entspricht, und somit den direkten Vergleich mit dem spezifischen Gleichstromwiderstand zulässt. Der spezifische Wechselstromwiderstand bei 400 °C während des Abkühlens beträgt $2,6 \cdot 10^{11} \Omega\text{cm}$, der spezifische Gleichstromwiderstand $2,2 \cdot 10^{11} \Omega\text{cm}$. Diese beiden Werte passen im Rahmen der Messungengenauigkeit, und der Tatsache, dass es sich um Schichten handelt, sehr gut zueinander.

6 Kaltabgeschiedene Passivierungsschichten zur Abdeckung von Platinstrukturen

In nahezu allen Verbrennungsprozessen werden heutzutage Sensoren zur Messung, Überprüfung, Überwachung und Regelung eingesetzt. Im Automobil nimmt, aufgrund von immer strengeren Abgasnormen, die Überwachung der Abgasnachbehandlungs-Einrichtungen und Komponenten stetig zu [204,205]. Dies führt auch dazu, dass an die verbaute Sensorik immer höhere Anforderungen bezüglich Zuverlässigkeit und Stabilität bei zeitgleich möglichst geringen Kosten gestellt werden. So muss z.B. der Fehler eines Messsignals im gesamten Messbereich unter drei Prozent liegen, Nichtlinearität, Hysterese etc. ausgeschlossen. Auch darf bei einem Austausch eines Sensors nur ein Unterschied von einem Prozent im Messsignal der beiden Sensoren auftreten [206].

Eine Kenngröße, die in fast jedem System gemessen wird, ist die Temperatur. Die Temperaturmessung kann durch unterschiedliche Systeme vorgenommen werden. Die am weitesten verbreiteten Messsysteme sind Thermoelemente und Widerstandsthermometer (Heißleiter und Kaltleiter). Ein Widerstandsthermometer besteht aus einem elektrischen Leiter, dessen Widerstand sich aufgrund einer Temperaturänderung ändert [207,208]. Die Herstellung solcher Widerstände kann über mehrere Herstellungsverfahren, wie z. B. Dünnschicht- oder Dickschichtprozesse, realisiert werden. Die Widerstände erhalten meistens zusätzlich Schutzschichten, oder werden gegenüber harschen Umgebungsbedingungen gehäust [209].

Zur Verbesserung solcher Messsysteme kann die aerosolbasierte Kaltabscheidung einen essentiellen Beitrag leisten, was im folgenden Kapitel gezeigt werden soll. Dazu wird zunächst die Herstellungsrouten eines Pt-Dünnschicht Temperatursensors erklärt und gezeigt, an welchen Stellen eine Substitution bestehender Prozesse durch die aerosolbasierte Kaltabscheidung stattfinden kann. Die Herstellung von Prüflingen mit Schichten aus der aerosolbasierten Kaltabscheidung wird dargestellt und die Kennlinien der dabei hergestellten Sensoren mit Standardbauteilen verglichen.

6.1 Herstellungsprozess von Pt-Dünnschicht Temperatursensoren

Im Folgenden wird der Herstellungsprozess eines Pt-Dünnschicht Temperatursensors vorgestellt. Da Firmen, die solche Sensoren produzieren, das dafür notwendige Knowhow verständlicherweise nicht uneingeschränkt publizieren, wird die Herstellungsrouten insofern beschrieben, wie sie aus der Literatur öffentlich zugänglich ist [209]. Der schematische Ablauf des Prozesses ist in Abbildung 6-1 dargestellt.

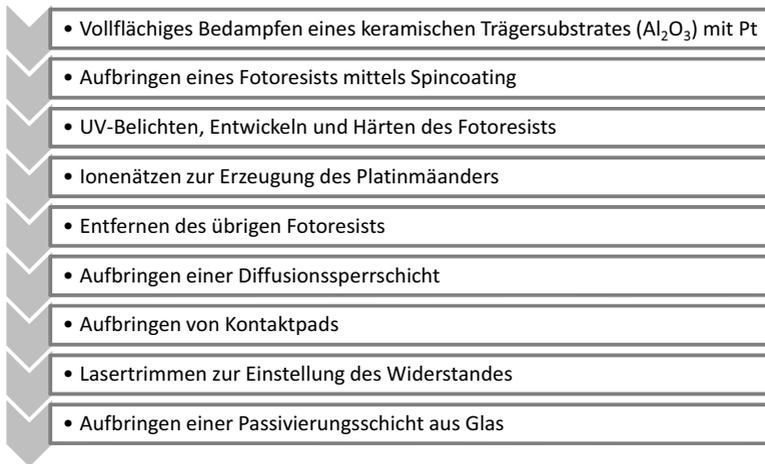


Abbildung 6-1: Schematischer Ablauf der Prozessschritte zur Herstellung eines Pt-Dünnschicht Temperatursensors gemäß [209].

Als Ausgangsschritt wird ein keramisches Trägersubstrat aus Al_2O_3 bereitgestellt, welches über ein Bedampfungsverfahren vollflächig mit Platin beschichtet wird. Auf diese Pt-Fläche wird im Anschluss über ein Spincoating-Verfahren ein Fotoresist aufgebracht. Nach dem Trocknen wird in diesem, mittels UV-Licht unter Zuhilfenahme einer Maske, die Sensorstruktur (z.B. ein Mäander) entwickelt. Der Teil des Fotoresists, der nicht über die UV-Behandlung ausgehärtet wurde, wird durch anschließendes Ionenätzen wieder entfernt. Dabei wird auch die darunter befindliche Pt-Schicht entfernt und es entsteht eine Pt-Struktur, die der zuvor verwendeten Maske entspricht. Durch das Ionenätzen können besonders saubere Strukturkanten ohne Beschädigungen erzielt werden. Der Fotoresist auf der verbliebenen Platinstruktur wird im NaOH-Bad oder durch Plasmastricken entfernt, so dass nur noch die Pt-Struktur auf dem Al_2O_3 -Substrat vorhanden ist. Auf die Strukturen wird über eines der Verfahren PVD, CVD, IAD (Ion Assisted Deposition), IBAD (Ion Beam Assisted Deposition) oder PIAD (Plasma Ion Assisted Deposition) eine keramische Diffusionssperrschicht aufgebracht. Diese Schicht muss elektrisch isolierend und vollständig dicht sein, da

der Messwiderstand vor Oxidation und einer Vergiftung mit Silizium geschützt werden muss. Bei der Vergiftung mit Silizium kommt es zur Bildung von Platin-Silizium-Legierungen, die deutlich weniger temperaturstabil sind und auch nicht mehr die gewünschten physikalischen Eigenschaften zur Temperaturmessung besitzen [210]. Anschließend werden Kontaktpads zur einfacheren Kontaktierung der Sensoren mittels Siebdruckverfahren oder PVD-Verfahren aufgebracht. Der Widerstand des Sensors wird nachfolgend über ein Lasertrimmverfahren sehr genau eingestellt. Auf die Diffusionssperrschicht wird abschließend eine weitere Passivierungsschicht aufgebracht. Diese soll vor allem einen Schutz vor Sauerstoff bis hin zu Temperaturen von 1000 °C gewährleisten und zudem vor mechanischer Schädigung schützen. Für diese Schicht wird zumeist ein Glas verwendet, weshalb die Qualität der Diffusionssperrschicht sehr hoch sein muss, da sich das Platingift Silizium direkt oberhalb der Diffusionssperrschicht befindet. Die fertig prozessierten Sensoren werden im letzten Prozessschritt noch durch Sägen vereinzelt. Der schematische Aufbau eines fertig prozessierten Sensors ist in Abbildung 6-2 im Querschnitt dargestellt. Dort ist oben das Substrat (2) gezeigt, auf dessen Unterseite sich die Pt-Dünnschichtelektrode (1) befindet. Auf diese ist die Diffusionssperrschicht (10) und wiederum auf dieser die Passivierungsschicht (3) aufgebracht [209].

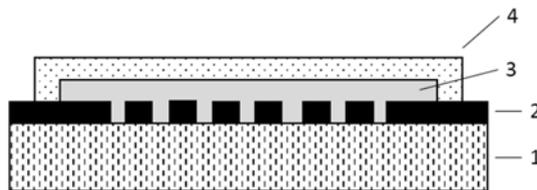


Abbildung 6-2: Schematischer Aufbau eines Temperatursensors bestehend aus (1) einem keramischen Trägersubstrat, (2) einer Pt-Dünnschichtelektrode, (3) einer Diffusionssperrschicht und (4) einer Passivierungsschicht. Modifiziert nach [209].

6.2 Aufbau von Sensormustern mit Diffusionssperrschichten aus der aerosolbasierten Kaltabscheidung

Wie beschrieben, besteht ein Pt-Dünnschicht-Temperatursensor aus mehreren Lagen unterschiedlicher Materialien, für die auf unterschiedliche Beschichtungsprozesse zurückgegriffen wird. Somit bietet sich für die aerosolbasierte Kaltabscheidung die Möglichkeit, in diesen Prozess integriert zu werden und dadurch das Produkt weiter zu verbessern. Ein Ansatzpunkt ist die Substitution der Al_2O_3 -Diffusionssperrschicht aus einem PVD-Prozess. Dort kommt es, wie bereits in der Einleitung beschrieben, aufgrund der Prozess Temperatur zur Bildung von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ anstatt des thermodynamisch stabilen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Die α -Phase wird erst ab einer Temperatur von 1000 °C gebildet [211], und geht

mit einer Volumenschwindung von ca. 8 % einher [11–13,137]. Aufgrund der Einsatztemperatur der Sensoren über 1000 °C ist diese Umwandlung unausweichlich. Durch die Abnahme des Volumens kommt es dabei zu einer starken Rissbildung innerhalb der Al_2O_3 -Schicht, wodurch potentielle Angriffspunkte auf den darunterliegenden Pt-Mäander entstehen. Die ist umso kritischer zu sehen, als in der Passivierungsschicht, die direkt auf der Diffusionssperrschicht aufliegt, ein hoher Siliziumanteil vorliegt, wodurch das Risiko einer Platinvergiftung durch das Silizium ansteigt. Bei einer Beschichtung mit Al_2O_3 aus dem Prozess der aerosolbasierten Kaltabscheidung wird hingegen, bei Verwendung eines Pulvers aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, auch $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ abgeschieden, wodurch durch eine nachfolgende Beanspruchung bei hohen Temperaturen keine Phasenumwandlung mehr hervorruft. Folglich bilden sich auch keine Risse aus und die Gefahr einer Platinvergiftung nimmt deutlich ab. Deswegen soll im Folgenden überprüft werden, ob die PVD-Schicht durch eine Schicht aus der aerosolbasierten Kaltabscheidung ersetzt werden, und ob die Stabilität der Sensoren dadurch verbessert werden kann.

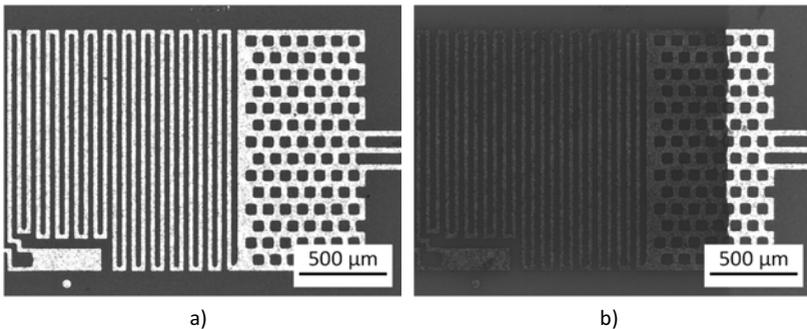
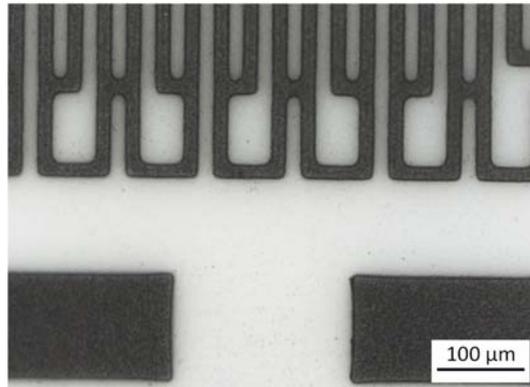


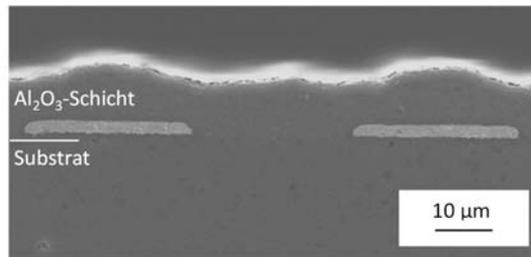
Abbildung 6-3: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Pt-Dünnschicht-Temperatursensors a) vor und b) nach der Beschichtung mit einer 3 µm dicken Al_2O_3 -Schicht.

Dazu wurden Sensoren testweise mit 1 µm bis 12 µm dicken Al_2O_3 -Schichten beschichtet. Die Beschichtungen wurden an der Anlage Nummer 2 durchgeführt. Die Abscheideparameter richteten sich nach den besten Abscheideergebnissen der zuvor durchgeführten Untersuchungen. So wurde z.B. Sauerstoff als Trägergas verwendet, da dadurch geringe Schichtspannungen bei einer gleichzeitig hohen Abscheiderate erzielt werden können. Die weiteren Parameter entsprechen denen aus Kapitel 5.4.1. Der Vergleich eines unbeschichteten mit einem beschichteten Sensor ist in Abbildung 6-3 gezeigt. In Teilbild a) ist ein unbeschichteter Sensor gezeigt. Der Pt-Mäander glänzt metallisch und ist gut vom darunterliegenden Al_2O_3 -Substrat zu unterscheiden. Teilbild b) zeigt einen, bis auf einen Abschnitt im rechten Bildbereich beschichteten Sensor

(Schichtdicke 3 μm). Der Unterschied zwischen beschichtetem und unbeschichtetem Bereich ist anhand der ausbleibenden Reflektion im beschichteten Bereich gut zu erkennen. Ebenso ist dadurch sehr einfach zu erkennen, dass es innerhalb der Beschichtung zu keiner hellen Reflektion kommt und somit keinerlei Delaminationen oder Fehlstellen aufgetreten sind.



a)



b)

Abbildung 6-4: a) Detailaufnahme einer mit Al_2O_3 beschichteten Sensorstruktur, b) REM-Aufnahme einer Sensorstruktur mit einer ca. 8 μm dicken Al_2O_3 -Abdeckschicht.

Eine große Herausforderung bei der Abdeckung von Strukturen ist die strukturkonforme Abdeckung. Das heißt, dass die Steigung an den Flanken der Struktur, die Rundungen aber auch die großen Flächen fehlerfrei abgedeckt werden müssen, da dort bevorzugt durch hohe mechanische Spannungen Risse oder Delaminationen entstehen können. Abbildung 6-4 a) zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme eines Teilbereiches des Sensors in höherer Vergrößerung. Dort sind neben dünnen, geraden Strukturen auch Rundungen und zwei größere Flächen dargestellt. Auch an diesen Strukturen sind keine Fehlstellen erkennbar.

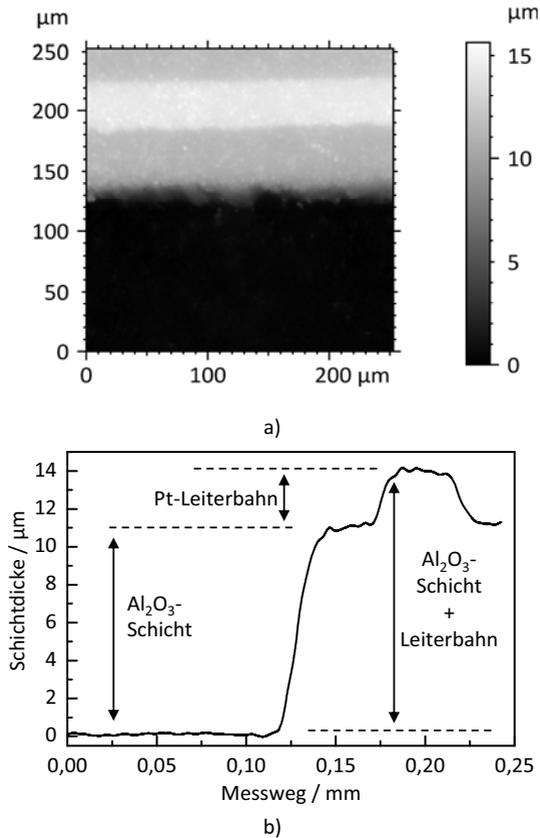


Abbildung 6-5: Dreidimensionale Aufnahme eines beschichteten Sensor im Übergangsbereich zwischen Substrat und beschichteter Struktur a) als Graustufenbild mit Höheninformation und b) als Linienprofil gemessen vom Substrat aus in Richtung Sensorstruktur.

Abbildung 6-4 b) zeigt eine REM-Aufnahme einer beschichteten Sensorstruktur im Querschliff. Auf dem unten befindlichen Al_2O_3 -Trägersubstrat sind zwei Pt-Mäanderstränge in hellerer Farbe sichtbar. Auf dem Substrat und den beiden Mäanderbestandteilen ist eine Al_2O_3 -Schicht mit dem Prozess der aerosolbasierten Kaltabscheidung aufgebracht worden. Diese zeigt sowohl auf dem Substrat als auch auf der Pt-Struktur eine gute Anhaftung und keinerlei Poren oder Risse innerhalb der Schicht. Die abfallenden Flanken der Struktur sind ebenso rissfrei und delaminationsfrei beschichtet. Oberhalb der Pt-Strukturen ist auch die Oberfläche der Al_2O_3 -Schicht deutlich erhöht. Die zugrundeliegende Struktur kann also

auch auf der Schichtoberfläche abgebildet werden. Insgesamt ist dies ein hervorragendes Beschichtungsergebnis und stellt eine deutliche Verbesserung gegenüber PVD-Schichten dar.

Abbildung 6-5 a) zeigt eine dreidimensionale Aufnahme vom Übergang zwischen unbeschichteten Substrat und beschichteten Sensormäander im Graustufenbild. Während das Substrat dunkel dargestellt wird, erscheint die Beschichtung deutlich heller. Auch hier ist, wie bereits im REM-Bild aus Abbildung 6-4 b), nochmals eine Erhöhung in der Al_2O_3 -Schicht durch das darunterliegende Pt-Mäander erkennbar. Auch hier sind keine Delaminationen oder Risse in der Beschichtung erkennbar. In Abbildung 6-5 b) ist ein, aus Teilbild a) extrahiertes, Höhenprofil aufgetragen. Dort wird ausgehend vom Substrat in Richtung Beschichtung gemessen. Der flache Beginn der Messkurve zeigt die unbeschichtete Substratoberfläche. Bei einem Messweg von ca. 0,12 mm steigt die Schichtdicke durch die Al_2O_3 -Beschichtung auf etwa 11 μm an. Nach einem konstanten Verlauf der Schichtdicke über ca. 0,05 mm kommt es zu einer weiteren Zunahme der Schichtdicke, die nach einem Messweg von ca. 0,1 mm wieder auf das vorherige Niveau abnimmt. Diese Erhöhung entsteht durch die bereits im REM-Bild gezeigte strukturkonforme Abscheidung auf einer Leiterbahn. Hier ist besonders deutlich sichtbar, dass auch die Flankensteigung der Pt-Schicht erhalten bleibt.

Durch die Aufnahmen und Messungen von beschichteten Sensoren konnte gezeigt werden, dass die Beschichtung von Pt-Mäandern ohne Risse und Delaminationen realisiert werden kann. Es können sowohl dünne Mäander als auch breitere Flächen abgedeckt werden, ohne dass es durch die mechanischen Schichtspannungen zum Ablösen oder zu Rissen in der Schicht kommt. Die Abscheidung erfolgt zudem strukturkonform, so dass selbst die Flankensteigung der Pt-Struktur in der Al_2O_3 -Schicht erkennbar ist und die Geometrie des Sensormäanders an der Oberfläche der Al_2O_3 -Schicht abgebildet wird. Insgesamt stellt dies ein vielversprechendes Beschichtungsergebnis für die anschließende elektrische Vermessung der Sensoren dar.

6.3 Vergleich der Sensorkennlinien

Die Sensoren, die mit der aerosolbasierten Kaltabscheidung eine Diffusionssperrschicht aus Al_2O_3 erhalten haben, wurden, gemäß dem gezeigten Prozessablauf, fertig prozessiert. Somit können diese im direkten Vergleich mit Sensoren, die eine Diffusionssperrschicht aus einem PVD- oder dem Siebdruckprozess erhalten haben, getestet werden. Es wurden zwei Testreihen durchgeführt. Zum einen wurden die Sensoren im bestromten Zustand (ca. 2,5 μA) 500 Stunden lang bei 950 °C ausgelagert. Zum anderen wurde ein Temperatur-Wechseltest durchgeführt. Hier wurden die Muster 12.000-mal auf 900 °C aufgeheizt und schlagartig wieder abgekühlt. Auch dieser Test wurde im bestromten Zustand mit ca. 2,5 μA

durchgeführt. Nach den Testzyklen wurde der Widerstandsverlauf bis 950 °C bzw. 900 °C erneut vermessen und mit dem Verlauf vor dem jeweiligen Test verglichen.

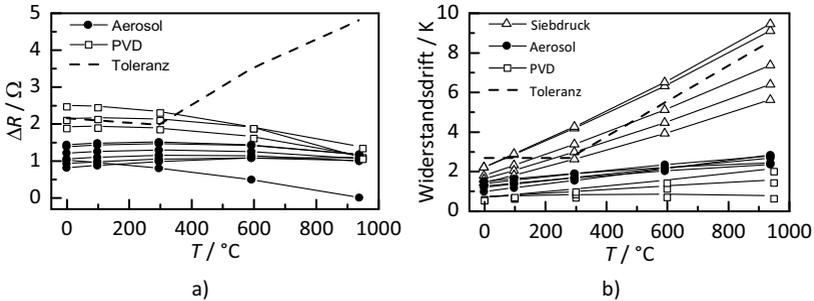


Abbildung 6-6: a) Widerstandsänderung und b) Widerstandsdrift in Abhängigkeit der Messtemperatur nach einer bestromten Auslagerung bei 950 °C von 500 Stunden Dauer. Gemessen wurden Sensoren mit einer Diffusionssperrschicht aus dem Prozess der aerosolbasierten Kaltabscheidung, aus einem PVD- und in b) zusätzlich dem Siebdruckprozess. Die gestrichelte Linie gibt die jeweilige Toleranz der Abweichungen an.

In Abbildung 6-6 sind die Ergebnisse von Auslagerungstests bei 950 °C dargestellt. Abbildung 6-6 a) zeigt die Widerstandsänderung der Sensoren durch die Auslagerung bei unterschiedlichen Messtemperaturen. Zusätzlich ist die Toleranzgrenze der Widerstandsänderung eingezeichnet. Es wurden sieben Proben mit einer Diffusionssperrschicht aus dem Prozess der aerosolbasierten Kaltabscheidung und drei Sensoren aus dem standardmäßigen PVD-Prozess gleichzeitig vermessen. Im Temperaturbereich unterhalb von 300 °C liegen die Sensoren mit der Sperrschicht aus der aerosolbasierten Kaltabscheidung im Bereich einer Widerstandsänderung von etwa einem Ohm und liegen damit deutlich unterhalb der Toleranz von zwei Ohm. Die Sensoren mit der PVD-Sperrschicht liegen hingegen auf oder sogar oberhalb der Toleranz. Ab dem Messpunkt bei 600 °C liegen alle Sensoren deutlich enger, bei Werten zwischen 0,5 Ω und 2 Ω, zusammen. Auch hier zeigen die Sensoren mit der PVD-Sperrschicht die höchste Widerstandsänderung. Die Toleranz liegt hier mit etwa 3,5 Ω deutlich höher und wird von allen Sensoren eingehalten. Bei der Messung bei 1000 °C zeigen alle Sensoren eine sehr geringe Widerstandsänderung und es ist auch kein Unterschied mehr zwischen den Herstellungarten der Sperrschicht erkennbar. Somit zeigt dieser Test, dass durch die Diffusionssperrschicht der aerosolbasierten Kaltabscheidung eine deutliche Verbesserung der Widerstandsänderung bei Temperaturen bis 300 °C erreicht werden kann.

Die Widerstandsdrift als Abweichung der gemessenen Temperatur ist in Abbildung 6-6 b) dargestellt. Bei dieser Messung wurden neben den Schichten aus der aerosolbasierten

Kaltabscheidung und dem PVD-Prozess noch Sensoren mit Sperrschichten aus dem Siebdruckprozess gegenübergestellt. Die Sensoren mit der Sperrschicht aus dem Siebdruckprozess zeigen hier eine deutlich schlechtere Stabilität als die Sensoren mit den anderen beiden Sperrschichten. So kommt es bei der Siebdruckschicht ab einer Messtemperatur von 100 °C bereits zu einer Abweichung von 3 K und das Signal liegt damit an der oberen Grenze der Toleranz. Ab einer Temperatur von 300 °C liegen zwei Sensoren stetig oberhalb und drei Sensoren am oberen Ende der Toleranz. Die Sensoren mit Sperrschichten aus dem PVD-Prozess und der aerosolbasierten Kaltabscheidung zeigen hingegen bei allen Messtemperaturen eine deutlich geringere Drift von maximal 2,5 K. Ein Unterschied zwischen den beiden letztgenannten Herstellungsverfahren ist in dieser Messung nicht erkennbar. Somit zeigt sich bei dieser ersten Messreihe, dass die Schichten aus der aerosolbasierten Kaltabscheidung mindestens so gute Ergebnisse liefern, wie Schichten aus dem PVD-Prozess. Bei der Widerstandsänderung nach der Auslagerung zeigen nur Schichten aus der aerosolbasierten Kaltabscheidung auch bei Temperaturen unterhalb von 300 °C eine Widerstandsänderung innerhalb der vorgegebenen Toleranz, was auf eine deutlich verringerte Alterung schließen lässt.

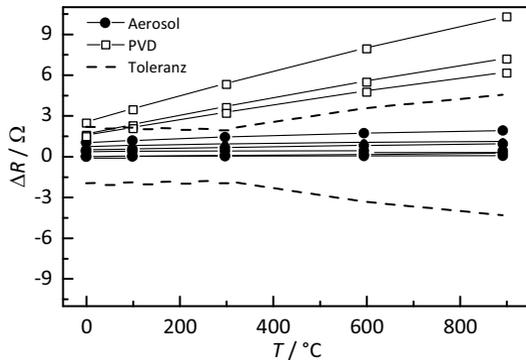


Abbildung 6-7: Widerstandsänderung von Sensoren mit einer Diffusionssperrschicht aus der aerosolbasierten Kaltabscheidung und einem PVD-Prozess nach einem Wechseltest mit 12.000 Wiederholungen zwischen 900 °C und Raumtemperatur.

Die Ergebnisse der Temperaturwechselversuche sind in Abbildung 6-7 und Abbildung 6-8 veranschaulicht. In Abbildung 6-7 ist die Widerstandsänderung durch den Wechseltest bei unterschiedlichen Messtemperaturen aufgetragen. Es wurden sechs Sensoren mit einer Schicht aus der aerosolbasierten Kaltabscheidung und drei Sensoren aus dem PVD-Prozess getestet. Es ist klar ersichtlich, dass ausschließlich Sensoren mit einer Diffusionssperrschicht aus der aerosolbasierten Kaltabscheidung eine Widerstandsänderung innerhalb der

Toleranz zeigen. Die Sensoren liegen mit einer Änderung von unter 2Ω bei allen Messtemperaturen auch bei geringen Temperaturen innerhalb der Toleranz, während die Sensoren mit einer PVD-Beschichtung bereits ab einer Messtemperatur von $100 \text{ }^\circ\text{C}$ mit mehr als 3Ω Abweichung außerhalb der Toleranz liegen. Mit steigender Messtemperatur steigt auch deren Abweichung bis sogar 10Ω an.

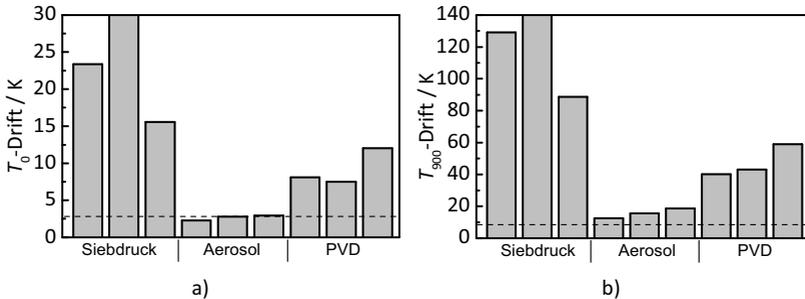


Abbildung 6-8: a) T_0 -Drift und b) der berechnete T_{900} -Drift von Sensoren mit einer Diffusionssperrschicht aus der aerosolbasierten Kaltabscheidung, einem PVD-Prozess und dem Siebdruckprozess nach einem Wechseltest mit 12.000 Wiederholungen zwischen $900 \text{ }^\circ\text{C}$ und Raumtemperatur. Die gestrichelte Linie gibt die jeweilige Toleranz der Abweichungen an.

Die gemessene Drift der Temperatur T_0 bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ und die daraus berechnete Drift T_{900} bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ sind in Abbildung 6-8 dargestellt. Es wurden jeweils drei Sensoren mit Diffusionssperrschichten aus dem Siebdruckprozess, dem PVD-Prozess und der aerosolbasierten Kaltabscheidung gemessen. Auch hier zeigt sich, dass die Sensoren mit der Diffusionssperrschicht aus der aerosolbasierten Kaltabscheidung deutlich bessere Ergebnisse liefern als die Sensoren aus den anderen Verfahren. Die T_0 -Drift bleibt unterhalb von 3 K und liegt damit noch innerhalb der Toleranz. Die Sperrschichten aus dem PVD-Prozess hingegen liegen mit Werten bis 12 K deutlich darüber. Die Siebdruckschichten zeigen mit Werten bis zu 30 K die schlechtesten Ergebnisse. Auch bei der berechneten T_{900} -Drift schneiden die Sensoren aus der aerosolbasierten Kaltabscheidung am besten ab. Hier kommt es zu einer maximalen Drift von 19 K , während die PVD-Schichten eine Drift von bis zu 60 K und die Siebdruckschichten über 140 K aufweisen. Somit zeigt sich auch hier deutlich, dass durch den Einsatz von Al_2O_3 -Schichten aus der aerosolbasierten Kaltabscheidung eine massive Verbesserung erreicht werden kann.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Diffusionssperrschichten aus dem Prozess der aerosolbasierten Kaltabscheidung sowohl nach einer bestromten Auslagerung bei $950 \text{ }^\circ\text{C}$ für 500 h als auch nach einem Wechseltest bis $900 \text{ }^\circ\text{C}$ für 12.000 Wechsel

gegenüber den Schichten aus dem PVD- bzw. Siebdruckprozess eine deutliche Verbesserung in der Widerstandsänderung und im Temperaturdrift zeigen. Die Alterung der Sensoren kann durch die dichte und rissfreie Schicht deutlich verringert werden, wodurch die Langzeitstabilität der Sensoren verbessert wird. Außerdem wird durch die rissfreie Abdeckung die Gefahr einer Vergiftung mit Silizium deutlich gesenkt.

7 Zusammenfassung, Fazit und Ausblick

In dieser Arbeit wurden mehrere Einflussparameter auf eine erfolgreiche Abscheidung der aerosolbasierten Kaltabscheidung untersucht. Im ersten Schritt wurden Kriterien für die Auswahl geeigneter Pulver gesucht. Dazu wurde an 15 Pulvern der mittlere Partikeldurchmesser d_{50} , die spezifische Oberfläche S_{BET} und der Carr-Index gemessen und die Pulver nach einer Mahlung auf zwei unterschiedliche Substratmaterialien abgeschieden. Es wurden die Abscheiderate, die Anhaftung an das Substrat und die Langzeitstabilität der Schichten untersucht. Es zeigte sich bei der Beschichtung von harten Al_2O_3 -Substraten, dass die Ausbildung einer ausreichenden Haftung an das Substrat der kritische Punkt der Abscheidung ist, da es bei den Schichten zu einer vermehrten Delamination nach der Abscheidung kam. Pulver mit einem kleinem mittleren Partikeldurchmesser d_{50} und gleichzeitig hoher spezifischer Oberfläche S_{BET} stellten sich als geeignet dafür heraus. Die Schichten, die eine gute Anhaftung zeigten, besaßen auch eine gute Langzeitstabilität. Auf den weicheren Glassubstraten hingegen ist die Ausbildung einer guten Anhaftung weniger kritisch, da durch die Duktilität des Substrates eine Verformung der Oberfläche stattfinden kann, wodurch es zu einer mechanischen Verklammerung der Schicht mit dem Substrat kommt. Der kritische Punkt ist hier eher im anschließenden Schichtwachstum und der Langzeitstabilität der Schichten zu erkennen. Das Schichtwachstum ist bei Pulvern mit einem hohen Carr-Index begünstigt, da es durch die gute Kompressibilität zu einer besseren Schichtausbildung kommt. Aufgrund von hohen Schichtspannungen kommt es auf Glassubstraten nach einer längeren Lagerung zu vermehrten Delaminationen der Schichten und teilweise auch zum Brechen des Glassubstrates.

Da das Substrat maßgeblichen Einfluss auf den Abscheideerfolg bei der aerosolbasierten Kaltabscheidung nimmt, wurden Untersuchungen zum Einfluss der Substrathärte und der Oberflächenrauheit durchgeführt. Es wurden dazu vier Substratmaterialien (LTCC, Saphir, 96 %iges und 99 %iges Al_2O_3) unterschiedlicher Härte mit variierender Oberflächenrauheit präpariert und beschichtet. Beim Auswerten der Abscheiderate zeigte sich bei allen Materialien ein Maximum in der Abscheiderate in Abhängigkeit der Substrathärte im Bereich eines Mittenrauwertes R_a kleiner $0,2 \mu\text{m}$. Das Maximum verschiebt sich dort mit der Härte des Substrates. Die höchste Abscheiderate von $400 (\mu\text{m}\cdot\text{mm}^2)/\text{min}$ kann bei der

Beschichtung des weichen LTCC-Substrates bei einem Mittenrauwert R_a von $0,08 \mu\text{m}$ erreicht werden. Das sehr harte 99,6 %ige Al_2O_3 zeigt die maximale Abscheiderate von $325 (\mu\text{m}\cdot\text{mm}^2)/\text{min}$ bei einem Mittenrauwert R_a von $0,05 \mu\text{m}$. Die maximale Abscheiderate verändert sich in Abhängigkeit der Substrathärte. Das kann daran liegen, dass z.B. für die Abscheidung auf harten Substraten die geeignete Partikelgröße in einem noch engeren Bereich der Verteilung liegen kann. Dadurch sinkt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Partikel mit korrekter Größe auftritt und somit sinkt die Abscheiderate. Bei R_a -Werten größer $0,2 \mu\text{m}$ zeigen alle Substratmaterialien ein Plateau in der Abscheiderate. Die Anhaftung der Schicht auf den unterschiedlichen Substratmaterialien wurde durch REM-Aufnahmen untersucht. Interessanterweise zeigt sich nur auf dem weichen LTCC Substrat die in der Literatur postulierte Ankerschicht. Auf den harten keramischen Substraten war keine Deformation der Substratoberfläche und somit auch keine aufgeraute Grenzfläche zu erkennen. Somit muss die Anhaftung an sehr harte Substrate durch andere Bindungsmechanismen zustande kommen. In weiterführenden Untersuchungen wäre es interessant, ob es bei Verwendung noch weicherer Substrate, wie z.B. von Metallen oder Polymeren, zu einer weiteren Zunahme der Abscheiderate und der Anhaftung an das Substrat kommt, und ab welcher Härte eine Schädigung des Substrates auftritt.

Bei REM-Untersuchungen kam zum Vorschein, dass es innerhalb der abgeschiedenen Al_2O_3 -Schichten zum Einschluss von Verunreinigungen gekommen ist. Diese konnten durch XRD-Messungen als ZrO_2 , mit einem Massenanteil von 6 % identifiziert werden. Ursächlich dafür war die Pulvermahlung in ZrO_2 -Mahltiegeln. Aufgrund dessen wurde der Einfluss der Mahlparameter und des Tiegelmaterials untersucht. Es zeigte sich, dass durch Erhöhung der Mahlenergie bei zugleich geringerer Mahldauer der Eintrag von Verunreinigungen deutlich verringert werden kann. Durch den Wechsel auf Mahltiegel aus Al_2O_3 kann die Gesamtverunreinigung im Pulver bis auf 0,1 % reduziert werden. Erfreulicherweise konnte dadurch zusätzlich die Abscheiderate des Pulvers um den Faktor drei erhöht werden, vermutlich da der Feinanteil im Pulver reduziert werden konnte.

Der Einfluss des Trägergases auf den Prozess der aerosolbasierten Kaltabscheidung stellte eine weitere große Versuchsreihe dieser Arbeit da. Dazu wurden acht unterschiedliche Trägergase (N_2 , O_2 , He, Ne, Kr, Ar, SF_6 und CO_2) zur Abscheidung von Al_2O_3 -Schichten verwendet. Es zeigte sich dabei, dass mit steigender Schallgeschwindigkeit die Abscheiderate ansteigt. Es kommt bei Gasen mit hoher Schallgeschwindigkeit zu einer stärkeren Beschleunigung der Partikel, wodurch diese auch eine höhere kinetische Energie besitzen und somit mehr Energie für den Schichtbildungsmechanismus zur Verfügung steht. Weiterhin wurde der Einfluss des Trägergases auf die mechanischen Schichtspannungen untersucht. Bei Verwendung von He und N_2 entstanden dabei die höchsten, bei Ne und O_2 die

geringsten Schichtspannungen. Bei He und N₂ kommt es außerdem zu einer dunklen Verfärbung der Schichten, was auf die Bildung von unterstöchiometrischem Al₂O₃ schließen lässt. Da es der Modellvorstellung nach während des Schichtbildungsvorganges zur Bildung von ungesättigten Oberflächen kommt, kann es bei Verwendung von N₂ durch die sauerstofffreie Atmosphäre zu einer Änderung in der Stöchiometrie kommen. Bei der Verwendung von Helium führen die hohe Energie und die hohe Abscheiderate möglicherweise zu einer unvollständigen Abbildung der Oberflächen. Bei Anwesenheit von Sauerstoff hingegen wird die Bildung von stöchiometrischem Al₂O₃ zusätzlich unterstützt.

Es wurde weiterhin untersucht, ob durch gezielte Mischungen zweier Trägergasarten eine Kombination der Schichteigenschaften der reinen Gase erreicht werden kann. So kann durch eine Mischung von Sauerstoff und Helium (zwischen 20 und 40 % He in O₂) die hohe Abscheiderate von Helium (350 (μm·mm²)/min statt ca. 100 (μm·mm²)/min bei reinem O₂) erreicht werden, wobei sich aber Schichtspannungen auf dem Niveau von reinem Sauerstoff (1,2 GPa statt mehr als 2 GPa bei He) einstellen. Das Tempern der Schichten zeigt außerdem, dass es bereits bei einer moderaten Temperaturbehandlung von nur 300 °C zu einem vollständigen Abbau der messbaren Spannungen kommt. Durch eine Behandlung bei 700 °C kann die Stöchiometrie der Al₂O₃-Schichten wieder ausgeglichen werden und die Schichten erscheinen wieder im gewohnten weiß von Al₂O₃.

Ein weiterer Parameter, dessen Beeinflussung durch die Trägergasart untersucht wurde, ist die Transmission der hergestellten Schichten. Dazu wurden Schichten bei Verwendung der oben genannten Trägergase auf Glasträgern hergestellt und die Transmission gemessen. Die höchste Transmission zeigte sich bei Ar und Ne, die geringste Transmission bei N₂ und He. Die geringen Werte sind, analog zu den Schichtspannungen, mit der unvollständigen Stöchiometrie der Al₂O₃-Schichten zu erklären. Bei der Mischung von O₂ und N₂ zeigt sich unabhängig vom Mischungsverhältnis eine geringe Transmission auf dem Niveau von reinem N₂. Bei der Mischung von He und O₂ ist kein klarer Trend erkennbar. Es kommt im Bereich zwischen den Transmissionswerten der reinen Gase zu einer zufälligen Verteilung der Mischungen.

Ein großes zweites Kapitel umfasste die Messung der Isolationseigenschaften von Al₂O₃-Schichten aus der aerosolbasierten Kaltabscheidung. Dazu wurden Proben gemäß DIN EN 62631-3-1 im Schutzringaufbau hergestellt und vermessen. Dadurch kann der Einfluss von Oberflächenströmen ausgeschlossen werden. Der spezifische Widerstand der Al₂O₃-Schichten wurde bis 900 °C gemessen. Die Proben zeigen bereits beim ersten Aufheizen einen sehr hohen spezifischen Widerstand von $2,2 \cdot 10^{11}$ Ωcm bei 400 °C, der durch Tempern bei 900 °C sogar noch auf $1,8 \cdot 10^{12}$ Ωcm erhöht werden kann. Bei beiden Messzyklen ist im

Arrhenius-artigen Diagramm des spezifischen Widerstandes ein Wechsel der Aktivierungsenergie von 0,9 eV im Bereich niedriger Temperaturen zu 1,8 eV bzw. 1,7 eV im Bereich hoher Temperaturen vorhanden. Die Temperatur, bei der dieser Wechsel auftritt, kann durch Tempern der Probe von 750 °C hinunter zu 550 °C verschoben werden. Das lässt darauf schließen, dass der hohe spezifische Widerstand, bzw. die Leitfähigkeit bei niedrigen Temperaturen auf einer elektrischen Leitung an den Korngrenzen basiert, während bei hohen Temperaturen das gesamte Korn an der Leitfähigkeit teilnimmt. Durch ein Kornwachstum bei 900 °C kommt es zu einer Abnahme des Leitungsquerschnittes der Korngrenzen, wodurch der spezifische Widerstand zunimmt. Da weniger Korngrenzen zur Verfügung stehen, sinkt auch die Temperatur des Wechsels im Mechanismus zu geringeren Temperaturen. Im Vergleich mit Werten aus der Literatur schneidet der spezifische Widerstand der kaltabgeschiedenen Al_2O_3 -Schichten sehr gut ab und kann nur von einem hochreinen Al_2O_3 -Substrat überboten werden. Weiterhin wäre es von Interesse zu überprüfen, ob es einen Einfluss des verwendeten Trägergases auf den spezifischen Widerstand der Schicht gibt.

Ebenso wurde der Einfluss des Sauerstoffpartialdruckes auf die Leitfähigkeit der Al_2O_3 -Schichten untersucht. Es zeigt sich, dass mit steigendem Partialdruck auch die Leitfähigkeit ansteigt, was einem p-leitenden Verhalten entspricht. Eine defektchemische Auswertung zeigt, dass es möglicherweise aufgrund von Schottky-Fehlern zu einer Leitung über Metallstellen kommen kann. Bei sehr geringen Sauerstoffpartialdrücken ist ein Wechsel von p-leitendem zu n-leitendem Verhalten zu erkennen, jedoch sind die Messungen nicht genau genug, um ein weiterführendes Modell aufstellen zu können. Hier sollten weitere Messungen mit extrem langen Haltezeiten und bei noch geringeren Sauerstoffpartialdrücken vorgenommen werden, um den Wechsel von p- auf n-Leitung besser darstellen zu können.

Des Weiteren wurden elektrische Impedanzmessungen an den Al_2O_3 -Schichten vorgenommen. Hier zeigt sich, dass die Proben direkt nach der Abscheidung ein stark ungeordnetes Verhalten aufweisen, was durch eine nachfolgende Temperaturbehandlung deutlich verbessert werden kann. Die Verluste im Material nehmen dadurch ab. Die Ursache hierfür liegt möglicherweise im Schichtbildungsmechanismus, da durch das Aufbrechen in nanokristalline Bruchstücke eine große Anzahl ungeordneter Defekte entstehen, die durch die Temperaturbehandlung abgebaut werden können.

Im letzten Abschnitt dieser Arbeit wurde der mögliche Einsatz kaltabgeschiedener Al_2O_3 -Schichten als Passivierungsschichten zur Abdeckung von Platinstrukturen untersucht. Es wurde in einem standardmäßigen Aufbau eines Pt-Dünnschicht-Temperatursensors eine Diffusionssperrschicht aus einem PVD-Prozess mit einer Al_2O_3 -Schicht der aerosolbasierten

Kaltabscheidung substituiert. Dadurch wird es möglich, eine Al_2O_3 -Schicht aufzubringen, die im Gegensatz zum PVD-Prozess ohne nachfolgendes Tempern bereits in der α -Phase vorliegt und somit keine Phasenumwandlung stattfindet. Dadurch kommt es auch zu keiner Volumenschrumpfung und es bilden sich somit keine Risse in der Sperrschicht. Dadurch wird der Schutz der Pt-Schicht vor dem Pt-Gift Silizium, das in einer darüber liegenden Schutzschicht vorkommt, deutlich verbessert.

Es wurden Sensormuster mit einer Diffusionssperrschicht aus Al_2O_3 hergestellt. Die hergestellten Schichten zeigten keine Delaminationen auf den Strukturen oder Risse innerhalb der Schicht. REM-Bilder zeigen außerdem, dass die Schicht dicht ist und eine sehr gute Anhaftung an das Substrat und die Pt-Struktur aufweist. An den Mustersensoren wurden zwei Testreihen durchgeführt. Zum einen eine 500-stündige bestromte Auslagerung der Sensoren bei $950\text{ }^\circ\text{C}$ und zum anderen ein Temperaturwechseltest, bei dem die Sensoren 12.000-mal schlagartig von $900\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt wurden. Im Anschluss an die beiden Versuche wurde die Widerstandskennlinie aufgenommen und mit der Kennlinie vor den Versuchen verglichen. Dabei zeigte sich bei beiden Versuchen, dass die Sensoren mit Schichten der aerosolbasierten Kaltabscheidung sowohl in der Widerstandsänderung als auch beim Widerstandsdrift besser oder zumindest gleichwertig als PVD-Schichten abgeschnitten haben. Vor allem beim Temperaturwechseltest konnte die Stabilität der Sensoren durch die Schicht der aerosolbasierten Kaltabscheidung deutlich verbessert werden. Interessant wäre es, ob die Passivierungsschicht aus Glas ebenfalls durch eine Schicht der aerosolbasierten Kaltabscheidung ersetzt werden kann. Dadurch könnte die Gefahr einer Platinvergiftung durch Silizium weiter verringert werden.

A Anhang

Real- und Imaginärteil der komplexen relativen Permittivität

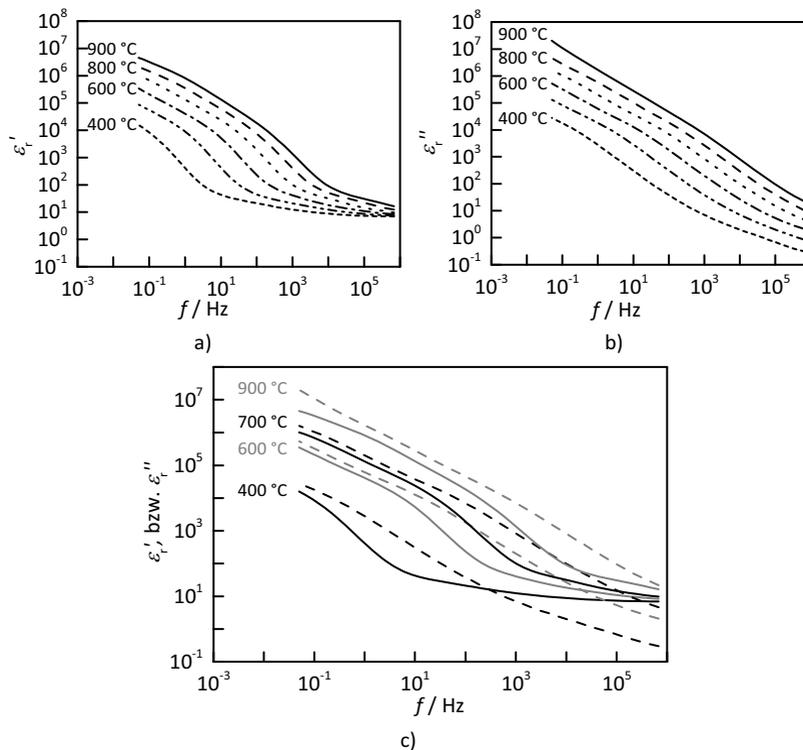


Abbildung A 1: Frequenzabhängigkeit des a) Real- und b) Imaginärteils der komplexen relativen Permittivität einer Probe mit thermischer Vorbehandlung bei unterschiedlichen Messtemperaturen von 400 °C bis 900 °C. Im Bild c) sind für ausgewählte Temperaturen beide Anteile der Permittivität in einem Diagramm dargestellt. Der Realteil ist als durchgezogene, der Imaginärteil als gestrichelte Linie dargestellt.

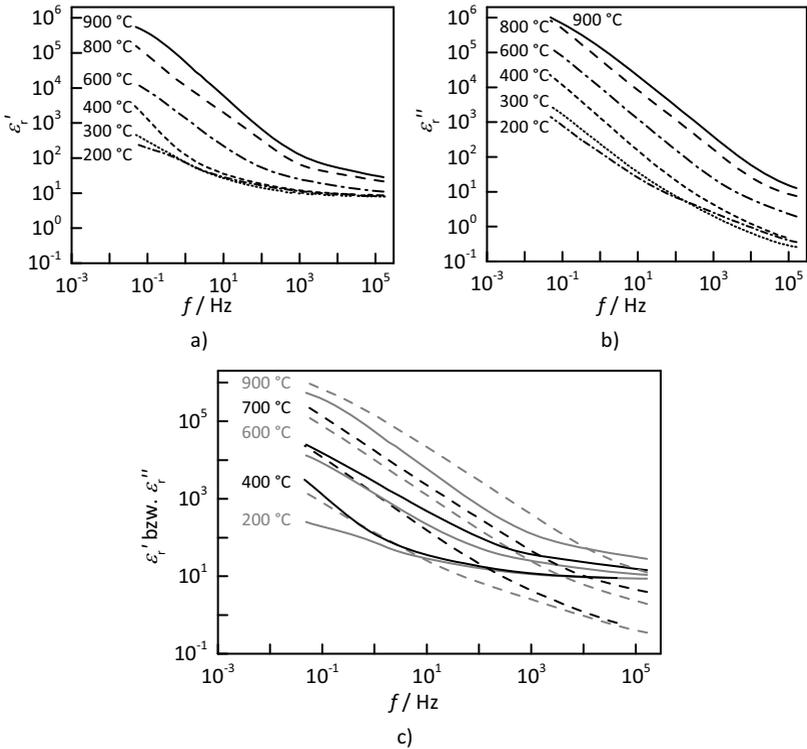


Abbildung A 2: Frequenzabhängigkeit des a) Real- und b) Imaginärteils der komplexen relativen Permittivität einer Probe ohne thermische Vorbehandlung bei unterschiedlichen Messtemperaturen von 200 °C bis 900 °C während des ersten Aufheizvorganges. Im Bild c) sind für ausgewählte Temperaturen beide Anteile der Permittivität in einem Diagramm dargestellt. Der Realteil ist als durchgezogene, der Imaginärteil als gestrichelte Linie dargestellt.

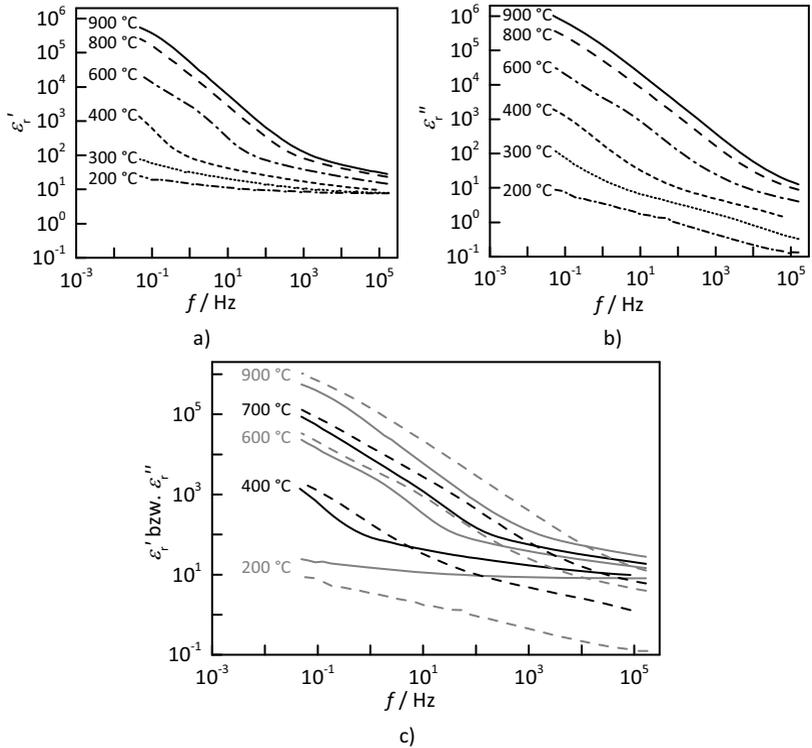


Abbildung A 3: Frequenzabhängigkeit des a) Real- und b) Imaginärteils der komplexen relativen Permittivität einer Probe ohne thermische Vorbehandlung bei unterschiedlichen Messtemperaturen von 200 °C bis 900 °C während des ersten Abkühlvorganges. Im Bild c) sind für ausgewählte Temperaturen beide Anteile der Permittivität in einem Diagramm dargestellt. Der Realteil ist als durchgezogene, der Imaginärteil als gestrichelte Linie dargestellt.

Abkürzungen und Symbole

Abkürzung	Bedeutung
ACD	Aerosol Co-Deposition
ADM	Aerosol Depositions Methode
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
Ar	Argon
BaF ₂	Bariumflourid
Bi ₂ Te ₃	Bismutellurid
BN	Bornitrid
BT-BNT	Bariumtitanat – Bismuth-Natrium-Titanat
CdS	Cadmiumsulfid
CeO ₂	Ceroxid
CH ₃ NH ₃ PbI ₃	Methylammoniumbleiiodid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
Cr ₂ O ₃	Chromoxid
CS	Cold Spray
CuFeO ₂	Kupfereisenoxid
CVD	Chemical Vapour Deposition
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie
FEM	Finite-Elemente-Methode
Gd	Gadolinium
Gd ₂ O ₃	Gadoliniumoxid
H ₂	Wasserstoff
He	Helium
IAD	Ion Assisted Deposition
IBAD	Ion Beam Assisted Deposition

Kr	Krypton
LFD	Low Frequency Dispersion
LiMn ₂ O ₄	Lithiummanganoxid
LSCF	Lanthan-Strontium-Kobalt-Ferrit
LSGMC	Lanthan-Strontium-Gallium-Mangan-Oxid
LSM	Lanthan-Strontium-Manganat
LTCC	Low-Temperature-Cofired-Ceramic
MD	Molecular Dynamics
MFC	Mass-Flow-Controller
MgB ₂	Magnesiumdiborid
MgO	Magnesiumoxid
MoS ₂	Molybdändisulfid
N ₂	Stickstoff
NaO ₂	Natriumoxid
NaOH	Natriumhydroxid
Ne	Neon
NiMn ₂ O ₄	Nickelmanganat
O ₂	Sauerstoff
PI	Polyimid
PIAD	Plasma Ion Assisted Deposition
PMMA	Polymerthylmetacrylat
PSZ	Teilstabilisiertes Zirkonoxid (Partly Stabilized Zirconia)
Pt	Platin
PVD	Physical Vapour Deposition
PZT	Blei-Zirkonat-Titanat
REM	Rasterelektronenmikroskop
RTIC	Room Temperature Impact Consolidation (Raumtemperaturaufprallverfestigung)
SDC	Samariumdotiertes Ceroxid
SF ₆	Schwefelhexafluorid
Si	Silizium
Si ₃ N ₄	Siliziumnitrid

SiC	Siliziumcarbid
SiO ₂	Siliziumdioxid
SnO ₂	Zinnoxid
SrTiFeO ₃	Strontiumeisentitanat
STA	Sensortestanlage
TiO ₂	Titanoxid
UV-Vis	Elektronenabsorptionsspektroskopie
WC	Wolframcarbid
XRD	Röntgenbeugung (X-Ray Diffraction)
Y ₂ O ₃	Yttriumoxid
YSZ	Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid
ZnO	Zinkoxid
ZrO ₂	Zirkonoxid

Symbol	Einheit	Bedeutung
φ	°	Phasenwinkel
A	-	Absorption
A	mm ³	Elektrodenfläche
\tilde{A}	-	Normierte Absorption
b	mm	Breite
c	m/s	Schallgeschwindigkeit
c	mol/m ³	Konzentration
C	F	Kapazität
CI	%	Carr-Index
d	mm	Abstand der Elektroden
d_{50}	µm	Mittlerer Partikeldurchmesser
d_s	µm	Dicke des Substrates
D_s	µm	Durchbiegung des Substrates
E	Pa	Elastizitätsmodul
E	V/m	Elektrische Feldstärke
e	C	Elementarladung
E_A	eV	Aktivierungsenergie
f	1/s	Frequenz
h	µm	Schichtdicke

I	W/m ²	Transmittierte Intensität
I	A	Strom
I_0	W/m ²	Einstrahlende Intensität
I_0	A	Amplitude des Wechselstromes
I_{Off}	A	Oberflächenstrom
I_{KS}	A	Kurzschlussstrom
I_{Mess}	A	Messstrom
k_B	J/K	Boltzmann-Konstante
l	mm	Länge
L	mm	Dicke
m_{EP}	g	Masse eines Einzelpartikels
n	1/mm ³	Elektronendichte
N_{GP}	-	Gesamtzahl der Partikel
N_S	-	Notwendige Partikelanzahl
P	%	Porosität
P	C/m ²	Polarisation
p	1/mm ³	Defektelektronendichte
p_{O_2}	mbar	Sauerstoffpartialdruck
r	($\mu\text{m}\cdot\text{mm}^2$)/min	Abscheiderate
R_a	μm	Mittenrauwert
R_{Mess}	Ω	Messwiderstand
R_{Off}	Ω	Oberflächenwiderstand
R_{Probe}	Ω	Probenwiderstand
R_q	μm	Quadratische Rauheit
$R_{\text{Schutzring}}$	Ω	Schutzringwiderstand
R_{Vol}	Ω	Widerstand des Probenvolumens
S_{BET}	m ² /g	Spezifische Oberfläche
t	s	Zeit
T	%	Transmission
T	°C oder K	Temperatur
$\tan(\delta)$	-	Verlustfaktor
U_0	V	Quellspannung
$U_{0,AC}$	V	Amplitude der Wechselspannung
U_{eff}	V	Effektive Spannung
U_{Probe}	V	Probenspannung

v	mm/s	Geschwindigkeit
V_B	mm ³	Volumen der losen Schüttung
V_{EP}	mm ³	Volumen eines Einzelpartikels
V_S	mm ³	Schichtvolumen
V_T	mm ³	Volumen der komprimierten Schüttung
w	1/s	Kreisfrequenz
\underline{Z}	-	Komplexe Impedanz
α	-	Absorptionskoeffizient
ε	-	Absorptionskoeffizient
$\underline{\varepsilon}$	-	Komplexe Permittivität
ε_0	As/Vm	Elektrische Feldkonstante
ε_r	-	Relative Permittivität
η	%	Abscheideeffizienz
θ	°	Bragg-Winkel der Röntgenbeugung
K	Pa	Adiabatischer Kompressionsmodul
λ	nm	Wellenlänge
μ	m ² /Vs	Beweglichkeit
ν	-	Poissonzahl
ρ	g/cm ³	Dichte
ρ	Ωcm	Spezifischer Widerstand
ρ_{AC}	Ωcm	Spezifischer Wechselstromwiderstand
σ	S/cm	Elektrische Leitfähigkeit
σ_{AC}	S/cm	Wechselstromleitfähigkeit
σ_{mech}	GPa	Mechanische Schichtspannung
τ	s	Spezifische Einstellzeit

Urheberrechtshinweise

Die für diese Arbeit verwendeten eigenen Daten wurden zum Teil bereits in begutachteten, englischsprachigen Zeitschriften vorveröffentlicht. Im Folgenden werden die entsprechenden Abbildungen und Tabellen in dieser Arbeit genannt, welche in ähnlicher Form bereits publiziert wurden. Das Recht zur Wiederverwendung im Rahmen dieser Arbeit wurde von den entsprechenden Verlagen gewährt. Auf einen gesonderten Verweis in den betroffenen Bildunterschriften wird nunmehr verzichtet.

Kapitel 4.1:

Abbildung 4-1, 4-2, 4-3, 4-4, 4-5, 4-6, 4-7, 4-8
entnommen aus [42]. Nachgedruckt mit der Erlaubnis von Elsevier.

Kapitel 4.2:

Abbildung 4-9, 4-10, 4-11,
entnommen aus [78]. (Open Access)

Kapitel 4.5.2, 4.5.3 und 4.5.4:

Abbildung 4-25, 4-26, 4-28, 4-29, 4-30, 4-31
entnommen aus [26]. (Open Access).

Kapitel 5.4.3, 5.4.4, 5.4.6, und 5.4.7:

Abbildung 5-7, 5-8, 5-11, 5-12, 5-13, 5-14, 5-15
entnommen aus [212]. Nachgedruckt mit der Erlaubnis von Springer Nature.

Kapitel 5.5.2

Abbildung 5-16, 5-17
Entnommen aus [213]. Nachgedruckt mit der Erlaubnis von Elsevier.

Kapitel 5.6.2:

Abbildung 5-22, 5-24
entnommen aus [214]. Nachgedruckt mit der Erlaubnis von World Scientific Publishing.

Literaturverzeichnis

- [01] M. Gagliardi: Thin and ultrathin films market to remain stable despite challenges in electronics, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **96**, 8 (2017)
- [02] J.B. Wachtman, R.A. Haber: Ceramic films and coatings, Noyes Publications, Park Ridge, N.J., U.S.A. (1993)
- [03] H. Schaumburg, T. Baiatu: Keramik, Teubner, Stuttgart (1994)
- [04] R.F. Bunshah: Handbook of hard coatings, Noyes Publications; William Andrew Pub, Norwich, N.Y. (2001)
- [05] H. Reichl, M. Feil: Hybridintegration: Technologie u. Entwurf von Dickschichtschaltungen, 2., überarb. Aufl., Hüthig, Heidelberg (1988)
- [06] G. Kienel, K. Röhl: Vakuumbeschichtung: Band 2 - Verfahren und Anlagen, VDI Verlag, Düsseldorf (1995)
- [07] A. Vardelle, C. Moreau, J. Akedo, H. Ashrafizadeh, C.C. Berndt, J.O. Berghaus, M. Boulos, J. Brogan, A.C. Bourtsalas, A. Dolatabadi, M. Dorfman, T.J. Eden, P. Fauchais, G. Fisher, F. Gaertner; *et al.*: The 2016 Thermal Spray Roadmap, *J. Therm. Spray Technol.*, 1–65 (2016), doi: 10.1007/s11666-016-0473-x
- [08] R. Fernandez, B. Jodoin: Cold Spray Aluminum–Alumina Cermet Coatings, Effect of Alumina Content, *J. Therm. Spray Technol.*, **7**, 205 (2018), doi: 10.1007/s11666-018-0702-6
- [09] K. Wasa, S. Hayakawa: Handbook of sputter deposition technology: Principles, technology, and applications, Noyes Publications, Park Ridge, N.J., U.S.A. (1992)
- [10] F.-W. Bach, K. Möhwald, A. Laarmann, T. Wenz: Moderne Beschichtungsverfahren, Wiley-VCH, Weinheim (2005)
- [11] V. Edlmayr, M. Moser, C. Walter, C. Mitterer: Thermal stability of sputtered Al₂O₃ coatings, *Surf. Coat. Technol.*, **204**, 1576–1581 (2010), doi: 10.1016/j.surfcoat.2009.10.002
- [12] J. Musil, J. Blažek, P. Zeman, Š. Prokšová, M. Šašek, R. Čerstvý: Thermal stability of alumina thin films containing γ -Al₂O₃ phase prepared by reactive magnetron sputtering, *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 1058–1062 (2010), doi: 10.1016/j.apsusc.2010.07.107
- [13] R.G. Frieser: Phase Changes in Thin Reactively Sputtered Alumina Films, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 357 (1966), doi: 10.1149/1.2423960
- [14] S. Kashu, E. Fuchita, T. Manabe, C. Hayashi: Deposition of Ultra Fine Particles Using a Gas Jet, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**, L910-L912 (1984), doi: 10.1143/JJAP.23.L910
- [15] J. Akedo, M. Ichiki, K. Kikuchi, R. Maeda: Jet molding system for realization of three-dimensional micro-structures, *Sens. Actuators, A*, **69**, 106–112 (1998), doi: 10.1016/S0924-4247(98)00059-4
- [16] D. Hanft, J. Exner, M. Schubert, T. Stöcker, P. Fuierer, R. Moos: An Overview of the Aerosol Deposition Method: Process Fundamentals and New Trends in Materials Applications, *J. Ceram. Sci. Technol.*, **6**, 147–182 (2015), doi: 10.4416/JCST2015-00018

- [17] D.M. Chun, M.H. Kim, J.C. Lee, S.H. Ahn: TiO₂ coating on metal and polymer substrates by nano-particle deposition system (NPDS), *CIRP Ann.*, **57**, 551–554 (2008), doi: 10.1016/j.cirp.2008.03.111
- [18] K. Sahner, M. Kaspar, R. Moos: Assessment of the novel aerosol deposition method for room temperature preparation of metal oxide gas sensor films, *Sens. Actuators, B*, **139**, 394–399 (2009), doi: 10.1016/j.snb.2009.03.011
- [19] J. Akedo, S. Nakano, J. Park, S. Baba, K. Ashida: The aerosol deposition method - For production of high performance micro devices with low cost and low energy consumption, *Synthesiology*, **1**, 121–129 (2008)
- [20] N. Seto, K. Endo, N. Sakamoto, S. Hirose, J. Akedo: Hard α -Al₂O₃ Film Coating on Industrial Roller Using Aerosol Deposition Method, *J. Therm. Spray Technol.*, **23**, 1373–1381 (2014), doi: 10.1007/s11666-014-0135-9
- [21] H. Bae, J. Choi, G.M. Choi: Electrical conductivity of Gd-doped ceria film fabricated by aerosol deposition method, *Solid State Ionics*, **236**, 16–21 (2013), doi: 10.1016/j.ssi.2013.01.022
- [22] J.-J. Choi, K.-S. Cho, J.-H. Choi, J. Ryu, B.-D. Hahn, J.-W. Kim, C.-W. Ahn, W.-H. Yoon, J. Yun, D.-S. Park: Effects of annealing temperature on solid oxide fuel cells containing (La,Sr)(Ga,Mg,Co)O_{3- δ} electrolyte prepared by aerosol deposition, *Mater. Lett.*, **70**, 44–47 (2012), doi: 10.1016/j.matlet.2011.11.103
- [23] J.-J. Choi, D.-S. Park, B.-D. Hahn, J. Ryu, W.-H. Yoon: Oxidation Behavior of Ferritic Steel Alloy Coated with Highly Dense Conducting Ceramics by Aerosol Deposition, *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, 2601–2606 (2008), doi: 10.1111/j.1551-2916.2008.02506.x
- [24] D. Popovici, H. Nagai, S. Fujishima, J. Akedo: Introduction of Aerosol Deposition Technique in All-solid-state Li-ion Battery Research, *4th Tsukuba International Coatings Symposium - Frontiers of Coatings Technology: Innovative Processes and Applications*, 09.-10.12.2010, Tsukuba, Japan, 25-26
- [25] J. Akedo: Room Temperature Impact Consolidation (RTIC) of Fine Ceramic Powder by Aerosol Deposition Method and Applications to Microdevices, *J. Therm. Spray Technol.*, **17**, 181–198 (2008), doi: 10.1007/s11666-008-9163-7
- [26] M. Schubert, J. Exner, R. Moos: Influence of Carrier Gas Composition on the Stress of Al₂O₃ Coatings Prepared by the Aerosol Deposition Method, *Materials*, **7**, 5633–5642 (2014), doi: 10.3390/ma7085633
- [27] J. Akedo: Aerosol Deposition of Ceramic Thick Films at Room Temperature: Densification Mechanism of Ceramic Layers, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 1834–1839 (2006), doi: 10.1111/j.1551-2916.2006.01030.x
- [28] M.W. Lee, J.J. Park, D.Y. Kim, S.S. Yoon, H.Y. Kim, D.H. Kim, S.C. James, S. Chandra, T. Coyle, J.H. Ryu, W.H. Yoon, D.S. Park: Optimization of supersonic nozzle flow for titanium dioxide thin-film coating by aerosol deposition, *J. Aerosol Sci.*, **42**, 771–780 (2011), doi: 10.1016/j.jaerosci.2011.07.006
- [29] J.-J. Park, M.-W. Lee, S.S. Yoon, H.-Y. Kim, S.C. James, S.D. Heister, S. Chandra, W.-H. Yoon, D.-S. Park, J. Ryu: Supersonic Nozzle Flow Simulations for Particle Coating Applications: Effects of Shockwaves, Nozzle Geometry, Ambient Pressure, and Substrate Location upon Flow Characteristics, *J. Therm. Spray Technol.*, **20**, 514–522 (2011), doi: 10.1007/s11666-010-9542-8

- [30] J.-J. Choi, D.-S. Park, B.-G. Seong, H.-Y. Bae: Low-temperature preparation of dense (Gd,Ce)O_{2-δ}-Gd₂O₃ composite buffer layer by aerosol deposition for YSZ electrolyte-based SOFC, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **37**, 9809–9815 (2012), doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.03.148
- [31] H. Hatono, T. Ito, A. Matsumura: Technological Development of Aerosol Deposition at TOTO Ltd., *4th Tsukuba International Coatings Symposium - Frontiers of Coatings Technology: Innovative Processes and Applications*, 09.-10.12.2010, Tsukuba, Japan, 15-16
- [32] S.-Q. Fan, G.-J. Yang, C.-J. Li, G.-J. Liu, C.-X. Li, L.-Z. Zhang: Characterization of Microstructure of Nano-TiO₂ Coating Deposited by Vacuum Cold Spraying, *J. Therm. Spray Technol.*, **15**, 513–517 (2006), doi: 10.1361/105996306X146901
- [33] M.A. Piechowiak, J. Henon, O. Durand-Panteix, G. Etchegoyen, V. Coudert, P. Marchet, F. Rossignol: Growth of dense Ti₃SiC₂ MAX phase films elaborated at room temperature by aerosol deposition method, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **34**, 1063–1072 (2014), doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.11.019
- [34] D.S. Seo, J.K. Lee, K.H. Hwang, B.-D. Hahn, S.Y. Yoon: Influence of Starting Powders on Hydroxyapatite Coatings Fabricated by Room Temperature Spraying Method, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **15**, 6032–6038 (2015), doi: 10.1166/jnn.2015.10437
- [35] E.R. Charles, S.D. Johnson, F.J. Kub: ZnS/Diamond Composite Coatings for Infrared Transmission Applications Formed by the Aerosol Deposition Method, *Proc. SPIE*, **8708** (2013), doi: 10.1117/12.2029717
- [36] S.-C. Lin, W.-J. Wu: Fabrication of PZT MEMS energy harvester based on silicon and stainless-steel substrates utilizing an aerosol deposition method, *J. Micromech. Microeng.*, **23**, 125028 (2013)
- [37] G.-J. Yang, K.-X. Liao, C.-J. Li, S.-Q. Fan, C.-X. Li, S. Li: Formation of Pore Structure and Its Influence on the Mass Transport Property of Vacuum Cold Sprayed TiO₂ Coatings Using Strengthened Nanostructured Powder, *J. Therm. Spray Technol.*, **21**, 505–513 (2012), doi: 10.1007/s11666-012-9741-6
- [38] J.-J. Choi, K.-S. Cho, J.-H. Choi, J. Ryu, B.-D. Hahn, W.-H. Yoon, J.-W. Kim, C.-W. Ahn, J. Yun, D.-S. Park: Low temperature preparation and characterization of LSGMC based IT-SOFC cell by aerosol deposition, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32**, 115–121 (2012), doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.07.036
- [39] S.-M. Nam, N. Mori, H. Kakemoto, S. Wada, J. Akedo, T. Tsurumi: Alumina Thick Films as Integral Substrates Using Aerosol Deposition Method, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 5414–5418 (2004), doi: 10.1143/JJAP.43.5414
- [40] W.C. Hinds: *Aerosol technology: Properties, behavior, and measurement of airborne particles*, 2. Aufl., Wiley, New York (1999)
- [41] D.-W. Lee, H.-J. Kim, Y.-H. Kim, Y.-H. Yun, S.-M. Nam: Growth Process of α-Al₂O₃ Ceramic Films on Metal Substrates Fabricated at Room Temperature by Aerosol Deposition, *J. Am. Ceram. Soc.*, **94**, 3131–3138 (2011), doi: 10.1111/j.1551-2916.2011.04493.x
- [42] J. Exner, M. Hahn, M. Schubert, D. Hanft, P. Fuierer, R. Moos: Powder requirements for aerosol deposition of alumina films, *Adv. Powder Technol.*, **26**, 1143–1151 (2015), doi: 10.1016/j.apt.2015.05.016
- [43] J. Kim, J.I. Lee, D.S. Park, E.S. Park: Enhancement of interface anchoring and densification of Y₂O₃ coating by metal substrate manipulation in aerosol deposition process, *J. Appl. Phys.*, **117**, 14903 (2015), doi: 10.1063/1.4905241

- [44] C.-W. Kim, J.-H. Choi, H.-J. Kim, D.-W. Lee, C.-Y. Hyun, S.-M. Nam: Effects of interlayer roughness on deposition rate and morphology of aerosol-deposited Al₂O₃ thick films, *Ceram. Int.*, **38**, 5621–5627 (2012), doi: 10.1016/j.ceramint.2012.04.003
- [45] K. Naoe, M. Nishiki, K. Sato: Microstructure and Electron Energy-Loss Spectroscopy Analysis of Interface Between Cu Substrate and Al₂O₃ Film Formed by Aerosol Deposition Method, *J. Therm. Spray Technol.*, **23**, 1333–1338 (2014), doi: 10.1007/s11666-014-0172-4
- [46] M. Yoshida, H. Ogiso, S. Nakano, J. Akedo: Compression test system for a single submicrometer particle, *Rev. Sci. Instrum.*, **76**, 93905 (2005), doi: 10.1063/1.2038187
- [47] P. Sarobol, A.C. Hall, D.A. Urrea, M.E. Chandross, J.D. Carroll, B.L. Boyce, W.M. Mook, P.G. Kotula, B.B. McKenzie, D.C. Bufford: Deformation behavior of sub-micron and micron sized alumina particles in compression, Sandia Report SAND2014-18127, Albuquerque, New Mexico (2014)
- [48] D. Hanft, M. Schubert, J. Exner, R. Moos: Room temperature aerosol deposition (AD) for dense ceramic coatings – overview of a novel process, *90. DKG Jahrestagung / Symposium Hochleistungskeramik 2015*, 15.03.-19.03.2015, Bayreuth, S.73
- [49] J. Henon, M.A. Piechowiak, O. Durand-Panteix, G. Etchegoyen, O. Masson, C. Dublanche-Tixier, P. Marchet, B. Lucas, F. Rossignol: Dense and highly textured coatings obtained by aerosol deposition method from Ti₃SiC₂ powder: Comparison to a dense material sintered by Spark Plasma Sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **35**, 1179–1189 (2015), doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.10.012
- [50] D.-W. Lee, S. Mi: Factors affecting surface roughness of Al₂O₃ films deposited on Cu substrates by an aerosol deposition method, *J. Ceram. Process. Res.*, **11**, 100–106 (2010)
- [51] J. Akedo: Aerosol Deposition Method for Fabrication of Nano Crystal Ceramic Layer, *Mater. Sci. Forum*, **449-452**, 43–48 (2004), doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.449-452.43
- [52] S.-Q. Fan, C.-J. Li, G.-J. Yang, L.-Z. Zhang, J.-C. Gao, Y.-X. Xi: Fabrication of Nano-TiO₂ Coating for Dye-Sensitized Solar Cell by Vacuum Cold Spraying at Room Temperature, *J. Therm. Spray Technol.*, **16**, 893–897 (2007), doi: 10.1007/s11666-007-9090-z
- [53] T.N.H. Nguyen, S. Denneker, M. Ahlstedt, C. Schuh, R. Moos: Fabrication and Characterization of Optical Ceramic Layers using the Aerosol Deposition Method, *CIMTEC 13th International Ceramics Congress*, 08.-13.06.2014, Montecatini Terme, Italy
- [54] M. Nakada, H. Tsuda, K. Ohashi, J. Akedo: Aerosol Deposition on Transparent Electro-Optic Films for Optical Modulators, *IEICE T. Electron.*, **90**, 36–40 (2007), doi: 10.1093/jiete/e90-c.1.36
- [55] J. Exner, P. Fuierer, R. Moos: Aerosol deposition of (Cu,Ti) substituted bismuth vanadate films, *Thin Solid Films*, **573**, 185–190 (2014), doi: 10.1016/j.tsf.2014.11.037
- [56] J.-J. Park, J.-G. Lee, D.-Y. Kim, J.-H. Hong, J.-J. Kim, S. Hong, S.S. Yoon: Antibacterial and Water Purification Activities of Self-Assembled Honeycomb Structure of Aerosol Deposited Titania Film, *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 12510–12518 (2012), doi: 10.1021/es3037252
- [57] A. Iwata, J. Akedo: Hexagonal to cubic crystal structure transformation during aerosol deposition of aluminum nitride, *J. Cryst. Growth*, **275**, e1269-e1273 (2005), doi: 10.1016/j.jcrysgro.2004.11.082
- [58] A. Iwata, J. Akedo, M. Lebedev: Cubic Aluminum Nitride Transformed Under Reduced Pressure Using Aerosol Deposition Method, *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**, 1067–1069 (2005), doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00215.x

- [59] J. Ryu, D.-S. Park, B.-D. Hahn, J.-J. Choi, W.-H. Yoon, K.-Y. Kim, H.-S. Yun: Photocatalytic TiO₂ thin films by aerosol-deposition: From micron-sized particles to nano-grained thin film at room temperature, *Appl. Catal., B*, **83**, 1–7 (2008), doi: 10.1016/j.apcatb.2008.01.020
- [60] T. Stöcker, J. Exner, R. Moos: Influence of Oxygen on the thermoelectric properties of aerosol-deposited CuFeO₂, *ICT2014: International Conference on Thermoelectrics*, 06.-10.07.2014, Nashville, USA, PA4-003
- [61] J. Henon, M.A. Piechowiak, O. Durand-Panteix, G. Etchegoyen, O. Masson, C. Dublanche-Tixier, P. Marchet, B. Lucas, F. Rossignol: Dense and highly textured coatings obtained by aerosol deposition method from Ti₃SiC₂ powder: Comparison to a dense material sintered by Spark Plasma Sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **35**, 1179–1189 (2015), doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.10.012
- [62] D.-W. Lee, H.-J. Kim, Y.-N. Kim, M.-S. Jeon, S.-M. Nam: Substrate hardness dependency on properties of Al₂O₃ thick films grown by aerosol deposition, *Surf. Coat. Technol.*, **209**, 160–168 (2012), doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.08.012
- [63] D.-M. Chun, S.-H. Ahn: Deposition mechanism of dry sprayed ceramic particles at room temperature using a nano-particle deposition system, *Acta Mater.*, **59**, 2693–2703 (2011), doi: 10.1016/j.actamat.2011.01.007
- [64] H. Ogawa: Molecular Dynamics Simulation on the Single Particle Impacts in the Aerosol Deposition Process, *Mater. Trans.*, **46**, 1235–1239 (2005), doi: 10.2320/matertrans.46.1235
- [65] H. Ogawa: Atomistic Simulation of the Aerosol Deposition Method with Zirconia Nanoparticles, *Mater. Trans.*, **47**, 1945–1948 (2006), doi: 10.2320/matertrans.47.1945
- [66] H. Ogawa: Molecular Dynamics Simulation on the Modification of Crystallographic Orientation in Fragmented Particles in the Aerosol-Deposition Process, *Mater. Trans.*, **48**, 2067–2071 (2007), doi: 10.2320/matertrans.MA200712
- [67] B. Daneshian, H. Assadi: Impact Behavior of Intrinsically Brittle Nanoparticles: A Molecular Dynamics Perspective, *J. Therm. Spray Technol.*, **23**, 541–550 (2013), doi: 10.1007/s11666-013-0019-4
- [68] P. Sarobol, M. Chandross, J.D. Carroll, W.M. Mook, D.C. Bufford, B.L. Boyce, K. Hattar, P.G. Kotula, A.C. Hall: Room Temperature Deformation Mechanisms of Alumina Particles Observed from In Situ Micro-compression and Atomistic Simulations, *J. Therm. Spray Technol.*, **25**, 82–93 (2016), doi: 10.1007/s11666-015-0295-2
- [69] Y.J. Heo, H.T. Kim, K.J. Kim, S. Nahm, Y.J. Yoon, J. Kim: Enhanced heat transfer by room temperature deposition of AlN film on aluminum for a light emitting diode package, *Appl. Therm. Eng.*, **50**, 799–804 (2013), doi: 10.1016/j.applthermaleng.2012.07.024
- [70] S. Kauffmann-Weiss, W. Hässler, E. Guenther, J. Scheiter, S. Danneler, P. Glosse, T. Berthold, M. Oomen, T. Arndt, T. Stöcker, D. Hanft, R. Moos, M. Weiss, F. Weis, B. Holzapfel: Superconducting Properties of Thick Films on Hastelloy Prepared by the Aerosol Deposition Method With *Ex Situ* MgB₂ Powder, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **27**, 6200904 (2017), doi: 10.1109/TASC.2017.2669479
- [71] F. Panzer, D. Hanft, T.P. Gujar, F.-J. Kahle, M. Thelakkat, A. Köhler, R. Moos: Compact Layers of Hybrid Halide Perovskites Fabricated via the Aerosol Deposition Process—Uncoupling Material Synthesis and Layer Formation, *Materials*, **9**, 277 (2016), doi: 10.3390/ma9040277
- [72] M. Schubert, C. Münch, S. Schuurman, V. Poulain, J. Kita, R. Moos: Characterization of nickel manganite NTC thermistor films prepared by aerosol deposition at room temperature, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **38**, 613–619 (2018), doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.09.005

- [73] Y. Imanaka, M. Takenouchi, J. Akedo: Microwave Dielectric Film by Aerosol Deposition Method, *Key Eng. Mater.*, **269**, 211–214 (2004), doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.269.211
- [74] B.-K. Lee, J.-H. Jung, B.-D. Hahn, W.-H. Yoon, D.-S. Park, J.-J. Choi, J. Ryu, J.-W. Kim, C.-W. Ahn, K.-M. Song: Dense Yttria Film Deposited on a Plasma-Sprayed Al₂O₃ Coating by Aerosol Deposition, *J. Ceram. Sci. Technol.*, **2**, 197–202 (2011), doi: 10.4416/JCST2011-00026
- [75] B.-D. Hahn, D.-S. Park, J.-J. Choi, W.-H. Yoon, J. Ryu, D.-Y. Kim: Effects of Zr/Ti ratio and post-annealing temperature on the electrical properties of lead zirconate titanate (PZT) thick films fabricated by aerosol deposition, *J. Mater. Res.*, **23**, 226–235 (2008), doi: 10.1557/JMR.2008.0021
- [76] T. Stöcker, J. Exner, M. Schubert, M. Streibl, R. Moos: Influence of Oxygen Partial Pressure during Processing on the Thermoelectric Properties of Aerosol-Deposited CuFeO₂, *Materials*, **9**, 227 (2016), doi: 10.3390/ma9040227
- [77] M. Lebedev, J. Akedo, T. Ito: Substrate heating effects on hardness of an a-Al₂O₃ thick film formed by aerosol deposition method, *J. Cryst. Growth*, **275**, e1301-e1306 (2005), doi: 10.1016/j.jcrysgro.2004.11.109
- [78] M. Schubert, M. Hahn, J. Exner, J. Kita, R. Moos: Effect of substrate hardness and surface roughness on the film formation of aerosol-deposited ceramic films, *Funct. Mater. Lett.*, **10**, 1750045 (2017), doi: 10.1142/S179360471750045X
- [79] K. Naoe, M. Nishiki, A. Yumoto: Relationship Between Impact Velocity of Al₂O₃ Particles and Deposition Efficiency in Aerosol Deposition Method, *J. Therm. Spray Technol.*, **22**, 1267–1274 (2013), doi: 10.1007/s11666-013-0031-8
- [80] C.B. Carter, M.G. Norton: Ceramic materials: Science and engineering, Springer, New York, London (2007)
- [81] H.-J. Kim, Y.-H. Kim, J.-W. Lee, S.-M. Nam, Y.J. Yoon, J.-H. Kim: Residual Stress Relief in Al₂O₃-Poly-Tetra-Fluoro-Ethylene Hybrid Thick Films for Integrated Substrates Using Aerosol Deposition, *J. Nanoelectron. Optoe.*, **7**, 287–291 (2012), doi: 10.1166/jno.2012.1305
- [82] H. Hatono, T. Ito, K. Iwata, J. Akedo: Multilayer Construction with Various Ceramic Films for Electronic Devices Fabricated by Aerosol Deposition, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **3**, 419–427 (2006), doi: 10.1111/j.1744-7402.2006.02109.x
- [83] D. Li, X. Chen, Y. Gong, B. Zhang, Y. Liu, P. Jin, H. Li: Synthesis and Vacuum Cold Spray Deposition of Biofunctionalized Nanodiamond/Hydroxyapatite Nanocomposite for Biomedical Applications, *Adv. Eng. Mater.*, **34**, 1700363 (2017), doi: 10.1002/adem.201700363
- [84] Y. Sato, Y. Uemichi, K. Nishikawa, S. Yoshikado: Fabrication of Al₂O₃ Films Using Aerosol Deposition Method and Their Characterization, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **18**, 92056 (2011), doi: 10.1088/1757-899X/18/9/092056
- [85] H.M. Cho, H.J. Kim: Metal-Core Printed Circuit Board With Alumina Layer by Aerosol Deposition Process, *IEEE Electron Device Lett.*, **29**, 991–993 (2008), doi: 10.1109/LED.2008.2001633
- [86] J. Akedo, M. Lebedev: Microstructure and Electrical Properties of Lead Zirconate Titanate (Pb(Zr₅₂/Ti₄₈)O₃) Thick Films Deposited by Aerosol Deposition Method, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 5397–5401 (1999), doi: 10.1143/JJAP.38.5397

- [87] J. Akedo, M. Lebedev: Influence of Carrier Gas Conditions on Electrical and Optical Properties of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ Thin Films Prepared by Aerosol Deposition Method, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 5528–5532 (2001), doi: 10.1143/JJAP.40.5528
- [88] J. Akedo, M. Lebedev: Effects of annealing and poling conditions on piezoelectric properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ thick films formed by aerosol deposition method, *J. Cryst. Growth*, **235**, 415–420 (2002), doi: 10.1016/S0022-0248(01)01925-X
- [89] W. Heywang, K. Lubitz, W. Wersing: Piezoelectricity: Evolution and future of a technology, Springer, Berlin (2008)
- [90] Y. Kawakami, S. Aisawa, J. Akedo: Annealing Effect on $0.5\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.5\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ Thick Film Deposited By Aerosol Deposition Method, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 6934–6937 (2005), doi: 10.1143/JJAP.44.6934
- [91] J.-J. Choi, B.-D. Hahn, J. Ryu, W.-H. Yoon, B.-K. Lee, D.-S. Park: Preparation and characterization of piezoelectric ceramic–polymer composite thick films by aerosol deposition for sensor application, *Sens. Actuators, A*, **153**, 89–95 (2009), doi: 10.1016/j.sna.2009.04.025
- [92] S.P. Yeh, L.T. Wang, Y.J. Wang, S.C. Lin, Y.S. Shih, W.J. Wu: Recent progress on micro-piezoelectric energy harvesters fabricated with aerosol deposition method and the interfacing circuits, *Active and Passive Smart Structures and Integrated Systems 2014*, 09.03.2014, San Diego, USA, Published in: *SPIE Proceedings*, **9057**, 90570M (2014), doi: 10.1117/12.2046687
- [93] B.S. Lee, S.C. Lin, W.J. Wu, X.Y. Wang, P.-Z. Chang, C.K. Lee: Piezoelectric MEMS generators fabricated with an aerosol deposition PZT thin film, *J. Micromech. Microeng.*, **19**, 65014 (2009), doi: 10.1088/0960-1317/19/6/065014
- [94] J. Akedo, M. Lebedev: Aerosol Deposition for Fabrication of High Speed Optical Micro-Scanner, *Advances in Dielectric Materials and Electronic Devices*, **174**, 99–106 (2006), doi: 10.1002/9781118408162.ch11
- [95] J.-H. Park, J. Akedo, M. Lebedev, H. Sato: Optical scanning devices based on PZT thick films formed by aerosol deposition method, *Device and Process Technologies for Microelectronics, MEMS, and Photonics IV*, 11.12.2005, Brisbane, Australia, Published in: *SPIE Proceedings*, **6037**, 60371S (2006), doi: 10.1117/12.638489
- [96] D. Damjanovic: Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics, *Rep. Prog. Phys.*, **61**, 1267–1324 (1998), doi: 10.1088/0034-4885/61/9/002
- [97] S. Yang, H. Kim, S.-H. Ahn, C.S. Lee: The effect of the agglomerated microstructure of dry-deposited TiO_2 electrodes on the performance of dye-sensitized solar cells, *Electrochim. Acta* (2015), doi: 10.1016/j.electacta.2015.03.082
- [98] B. O'Regan, M. Grätzel: A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films, *Nature*, **353**, 737–740 (1991), doi: 10.1038/353737a0
- [99] S.-Q. Fan, C.-J. Li, C.-X. Li, G.-J. Liu, G.-J. Yang, L.-Z. Zhang: Preliminary Study of Performance of Dye-Sensitized Solar Cell of Nano- TiO_2 Coating Deposited by Vacuum Cold Spraying, *Mater. Trans.*, **47**, 1703–1709 (2006), doi: 10.2320/matertrans.47.1703
- [100] S.H. Cho, Y.J. Yoon: Multi-layer TiO_2 films prepared by aerosol deposition method for dye-sensitized solar cells, *Thin Solid Films*, **547**, 91–94 (2013), doi: 10.1016/j.tsf.2013.04.107
- [101] H. Usui, M. Shibata, K. Nakai, H. Sakaguchi: Anode properties of thick-film electrodes prepared by gas deposition of Ni-coated Si particles, *J. Power Sources*, **196**, 2143–2148 (2011), doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.10.013

- [102] R. Inada, K. Shibukawa, C. Masada, Y. Nakanishi, Y. Sakurai: Characterization of as-deposited $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ thin film electrode prepared by aerosol deposition method, *J. Power Sources*, **253**, 181–186 (2014), doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.12.084
- [103] C.-W. Ahn, J.-J. Choi, J. Ryu, B.-D. Hahn, J.-W. Kim, W.-H. Yoon, J.-H. Choi, D.-S. Park: Microstructure and electrochemical properties of graphite and C-coated LiFePO_4 films fabricated by aerosol deposition method for Li ion battery, *Carbon*, **82**, 135–142 (2015), doi: 10.1016/j.carbon.2014.10.043
- [104] S. Takai, H. Sakaguchi, K. Tanaka, Y. Nagao, T. Esaka: Cathode Performance of LiMn_2O_4 Thick Films Prepared by Gas-Deposition for Lithium Rechargeable Battery, *Electrochemistry*, **76**, 293–296 (2008), doi: 10.5796/electrochemistry.76.293
- [105] D. Popovici, H. Nagai, S. Fujishima, J. Akedo: Preparation of Lithium Aluminum Titanium Phosphate Electrolytes Thick Films by Aerosol Deposition Method, *J. Am. Ceram. Soc.*, **94**, 3847–3850 (2011), doi: 10.1111/j.1551-2916.2011.04551.x
- [106] C.-W. Ahn, J.-J. Choi, J. Ryu, B.-D. Hahn, J.-W. Kim, W.-H. Yoon, J.-H. Choi, D.-S. Park: Microstructure and Ionic Conductivity in $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Film Prepared by Aerosol Deposition Method, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A60-A63 (2014), doi: 10.1149/2.0411501jes
- [107] J.-J. Choi, S.-H. Oh, H.-S. Noh, H.-R. Kim, J.-W. Son, D.-S. Park, J.-H. Choi, J. Ryu, B.-D. Hahn, W.-H. Yoon, H.-W. Lee: Low temperature fabrication of nano-structured porous LSM–YSZ composite cathode film by aerosol deposition, *J. Alloys Compd.*, **509**, 2627–2630 (2011), doi: 10.1016/j.jallcom.2010.11.169
- [108] J.-J. Choi, J.-H. Choi, J. Ryu, B.-D. Hahn, J.-W. Kim, C.-W. Ahn, W.-H. Yoon, D.-S. Park: Low-temperature fabrication of nano-structured porous $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ cathodes by aerosol deposition, *J. Alloys Compd.*, **545**, 186–189 (2012), doi: 10.1016/j.jallcom.2012.08.060
- [109] L.-S. Wang, C.-X. Li, G.-R. Li, G.-J. Yang, S.-L. Zhang, C.-J. Li: Enhanced sintering behavior of LSGM electrolyte and its performance for solid oxide fuel cells deposited by vacuum cold spray, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **37**, 4751-4761 (2017), doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.06.007
- [110] J.-J. Choi, J.-H. Lee, D.-S. Park, B.-D. Hahn, W.-H. Yoon, H.-T. Lin: Oxidation Resistance Coating of LSM and LSCF on SOFC Metallic Interconnects by the Aerosol Deposition Process, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 1926–1929 (2007), doi: 10.1111/j.1551-2916.2007.01641.x
- [111] M. Bektas, T. Stöcker, A. Mergner, G. Hagen, R. Moos: Combined resistive and thermoelectric oxygen sensor with almost temperature-independent characteristics, *J. Sens. Sens. Syst.*, **7**, 289–297 (2018), doi: 10.5194/jsss-7-289-2018
- [112] M. Schubert, J. Kita, C. Münch, R. Moos: Analysis of the characteristics of thick-film NTC thermistor devices manufactured by screen-printing and firing technique and by room temperature aerosol deposition method (ADM), *Funct. Mater. Lett.*, **10**, 1750073 (2017), doi: 10.1142/S1793604717500734
- [113] J.-J. Choi, J.H. Jang, D.S. Park, B.-D. Hahn, W.H. Yoon, C. Park: Electrical Properties of Lead Zinc Niobate - Lead Zirconate Titanate Thick Films Formed by Aerosol Deposition Process, *Solid State Phenom.*, **124-126**, 169–172 (2007), doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.124-126.169
- [114] K. Yuuki, Y. Sato, S. Yoshikado: Fabrication of Nanoporous Titanium Dioxide Films using Aerosol Deposition, *Key Eng. Mater.*, **582**, 141–144 (2013), doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.582.141
- [115] J. Exner, P. Fuierer, R. Moos: Aerosol Codeposition of Ceramics: Mixtures of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ and $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$, *J. Am. Ceram. Soc.*, **98**, 717–723 (2014), doi: 10.1111/jace.13364

- [116] J. Exner, M. Schubert, D. Hanft, T. Stöcker, P. Fuierer, R. Moos: Tuning of the electrical conductivity of Sr(Ti,Fe)O₃ oxygen sensing films by aerosol co-deposition with Al₂O₃, *Sens. Actuators, B*, **230**, 427–433 (2016), doi: 10.1016/j.snb.2016.02.033
- [117] S. Sugimoto, V. Chan, M. Noguchi, N. Tezuka, K. Inomata, J. Akedo: Preparation of Fe/Ni–Zn–Cu ferrite stacked films by aerosol deposition method, *J. Magn. Magn. Mater.*, **310**, 2549–2551 (2007), doi: 10.1016/j.jmmm.2006.11.146
- [118] J.-H. Park, J. Akedo, M. Nakada: Surface Plasmon Resonance in Novel Nanocomposite Gold/Lead Zirconate Titanate Films Prepared by Aerosol Deposition Method, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 7512–7515 (2006), doi: 10.1143/JJAP.45.7512
- [119] H.J. Kim, Y.J. Yoon, J.H. Kim, S.M. Nam: Application of Al₂O₃-based polyimide composite thick films to integrated substrates using aerosol deposition method, *Mater. Sci. Eng., B*, **161**, 104–108 (2009), doi: 10.1016/j.mseb.2008.12.041
- [120] Y. Liu, Z. Dang, Y. Wang, J. Huang, H. Li: Hydroxyapatite/graphene-nanosheet composite coatings deposited by vacuum cold spraying for biomedical applications: Inherited nanostructures and enhanced properties, *Carbon*, **67**, 250–259 (2014), doi: 10.1016/j.carbon.2013.09.088
- [121] D.-Y. Kim, B.N. Joshi, J.-J. Park, J.-G. Lee, Y.-H. Cha, T.-Y. Seong, S. in Noh, H.-J. Ahn, S.S. Yoon: Graphene-titania films by supersonic kinetic spraying for enhanced performance of dye-sensitized solar cells, *Ceram. Int.*, **40**, 11089–11097 (2014), doi: 10.1016/j.ceramint.2014.03.131
- [122] Y.-H. Kim, M. Osada, H.-K. Kim, S.-M. Nam: Percolative BaTiO₃/Carbon-Nanotube Composite Films Employing Aerosol Deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 09LC07 (2012), doi: 10.1143/JJAP.51.09LC07
- [123] B.-D. Hahn, D.-S. Park, J.-J. Choi, J. Ryu, W.-H. Yoon, J.-H. Choi, H.-E. Kim, S.-G. Kim: Aerosol deposition of hydroxyapatite–chitosan composite coatings on biodegradable magnesium alloy, *Surf. Coat. Technol.*, **205**, 3112–3118 (2011), doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.11.029
- [124] Y.-Y. Wang, Y. Liu, C.-J. Li, G.-J. Yang, J.-J. Feng, K. Kusumoto: Investigation on the Electrical Properties of Vacuum Cold Sprayed SiC–MoSi₂ Coatings at Elevated Temperatures, *J. Therm. Spray Technol.*, **20**, 892–897 (2011), doi: 10.1007/s11666-011-9635-z
- [125] O.-Y. Kwon, H.-J. Na, H.-J. Kim, D.-W. Lee, S.-M. Nam: Effects of mechanical properties of polymer on ceramic-polymer composite thick films fabricated by aerosol deposition, *Nanoscale Res. Lett.*, **7**, 261 (2012), doi: 10.1186/1556-276X-7-261
- [126] H.-J. Kim, O.-Y. Kwon, C.-I. Jang, T.K. Kim, J.R. Oh, Y.J. Yoon, J.-H. Kim, S.-M. Nam, J.-H. Koh: Room-temperature growth of Ni–Zn–Cu ferrite/PTFE composite thick films on PET via aerosol deposition, *Electron. Mater.*, **42**, 805–807 (2013), doi: 10.1007/s13391-013-6016-4
- [127] J. Ryu, B.-D. Hahn, J.-J. Choi, W.-H. Yoon, B.-K. Lee, J.H. Choi, D.-S. Park: Porous Photocatalytic TiO₂ Thin Films by Aerosol Deposition, *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**, 55–58 (2010), doi: 10.1111/j.1551-2916.2009.03391.x
- [128] H.J. Kim, Y.H. Kim, J.W. Lee, S.M. Nam, Y.J. Yoon, J.H. Kim: Residual Stress Relief in Al₂O₃-Poly-Tetra-Fluoro-Ethylene Hybrid Thick Films for Integrated Substrates Using Aerosol Deposition, *J. Nanoelectron. Optoe.*, **7**, 287–291 (2012)
- [129] K. Hyung-Jun, K. Yoon-Hyun, N. Song-Min, J.Y. Young, K. Jong-Hee: Calculation of Al₂O₃ Contents in Al₂O₃-PTFE Composite Thick Films Fabricated by Using the Aerosol Deposition, *J. Korean Phys. Soc.*, **57**, 1086 (2010), doi: 10.3938/jkps.57.1086

- [130] Y.-H. Kim, H.-J. Kim, J.-H. Koh, J.-G. Ha, Y.-H. Yun, S.-M. Nam: Fabrication of BaTiO₃-PTE composite film for embedded capacitor employing aerosol deposition, *Ceram. Int.*, **37**, 1859–1864 (2011), doi: 10.1016/j.ceramint.2011.02.014
- [131] R.E. Carr: Evaluating flow properties of solids, *Chem. Eng.*, **72**, 163–168 (1965)
- [132] W. Schatt, K.-P. Wieters, B. Kieback: Pulvermetallurgie: Technologie und Werkstoffe, 2., bearb. und erw. Aufl., Springer, Berlin (2007)
- [133] E. Emery, J. Oliver, T. Pugsley, J. Sharma, J. Zhou: Flowability of moist pharmaceutical powders, *Powder Technol.*, **189**, 409–415 (2009), doi: 10.1016/j.powtec.2008.06.017
- [134] A. Gryczke, S. Schminke, M. Maniruzzaman, J. Beck, D. Douroumis: Development and evaluation of orally disintegrating tablets (ODTs) containing Ibuprofen granules prepared by hot melt extrusion, *Colloids Surf., B*, **86**, 275–284 (2011), doi: 10.1016/j.colsurfb.2011.04.007
- [135] L.S.C. Wan, P.W.S. Heng, C.G.H. Chia: Spray Drying as a Process for Microencapsulation and the Effect of Different Coating Polymers, *Drug Dev. Ind. Pharm.*, **18**, 997–1011 (1992), doi: 10.3109/03639049209069311
- [136] M. Hahn: Einfluss der Pulvereigenschaften auf die Abscheidbarkeit bei der Aerosol-Deposition, Studienarbeit am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien, Universität Bayreuth (2014)
- [137] A. Petzold, J. Ulbricht: Aluminiumoxid: Rohstoff - Werkstoff - Werkstoffkomponente ; mit 38 Tabellen, 1. Aufl., Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, Leipzig (1991)
- [138] G.-J. Yang, C.-J. Li, S.-Q. Fan, Y.-Y. Wang, C.-X. Li: Influence of Annealing on Photocatalytic Performance and Adhesion of Vacuum Cold-Sprayed Nanostructured TiO₂ Coating, *J. Therm. Spray Technol.*, **16**, 873–880 (2007), doi: 10.1007/s11666-007-9109-5
- [139] M. Hahn: Untersuchung des Schichtbildungsmechanismus bei der Aerosol-Deposition, Diplomarbeit am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien, Universität Bayreuth (2015)
- [140] J. Winkler: Titandioxid, 1. Auflage, Verlag Vincentz Network, Hannover (2003)
- [141] H.-S. Kim, S.-J. Hong: Microstructure and Thermoelectric Properties of N-type 95% Bi₂Te₃-5% Bi₂Se₃ Compound Prepared by High Energy Milling and Hot Extrusion, *Curr. Nanosci.*, **10**, 118–122 (2014)
- [142] J. Akedo, M. Lebedev: Powder Preparation in Aerosol Deposition Method for Lead Zirconate Titanate Thick Films, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 6980–6984 (2002), doi: 10.1143/JJAP.41.6980
- [143] K. Mihara, T. Hoshina, H. Kakemoto, H. Takeda, T. Tsurumi: Effects of Pretreatments on Deposition Rate of Films in Aerosol Deposition Method, *Key Eng. Mater.*, **421-422**, 165–168 (2009), doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.421-422.165
- [144] Y. Imanaka, J. Akedo: Embedded Capacitor Technology Using Aerosol Deposition, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **7**, E23–E32 (2010), doi: 10.1111/j.1744-7402.2009.02359.x
- [145] J. Exner, M. Schubert, D. Hanft, J. Kita, R. Moos: How to treat powders for the room temperature aerosol deposition method to avoid porous, low strength ceramic films, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **39**, 592–600 (2019), doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.08.008
- [146] J.-H. Kim, Y.-M. Kang, M.-S. Byun, K.-T. Hwang: Study on the chemical stability of Y-doped BaCeO_{3-δ} and BaZrO_{3-δ} films deposited by aerosol deposition, *Thin Solid Films*, **520**, 1015–1021 (2011), doi: 10.1016/j.tsf.2011.08.013
- [147] J. Ryu, J.-J. Choi, B.-D. Hahn, D.-S. Park, W.-H. Yoon, K.-H. Kim: Fabrication and ferroelectric properties of highly dense lead-free piezoelectric (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ thick films by aerosol deposition, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 152901 (2007), doi: 10.1063/1.2720751

- [148] C.-R. Cho, I. Katardjiev, M. Grishin, A. Grishin: $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ thin films for voltage controlled acoustoelectric device applications, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 3171–3173 (2002), doi: 10.1063/1.1473689
- [149] R. Apetz, Bruggen, Michel P. B.: Transparent Alumina: A Light-Scattering Model, *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**, 480–486 (2003), doi: 10.1111/j.1151-2916.2003.tb03325.x
- [150] A. Sato, J. Kano, F. Saito: Analysis of abrasion mechanism of grinding media in a planetary mill with DEM simulation, *Adv. Powder Technol.*, **21**, 212–216 (2010), doi: 10.1016/j.apt.2010.01.005
- [151] P.W. Cleary: Recent advances in dem modelling of tumbling mills, *Miner. Eng.*, **14**, 1295–1319 (2001), doi: 10.1016/S0892-6875(01)00145-5
- [152] V.A. Šutilov: Physik des Ultraschalls: Grundlagen, Springer, Wien, New York (1984)
- [153] A.J. Zuckerwar: Handbook of the speed of sound in real gases: 1. Theory, Academic Press, San Diego (2002)
- [154] K. Gersten: Einführung in die Strömungsmechanik, 2. Aufl., Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden (1981)
- [155] H. Sigloch: Technische Fluidmechanik, 5. Aufl., Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg (2005)
- [156] J.H. Spurk, N. Aksel: Strömungslehre: Einführung in die Theorie der Strömungen, 7. Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg (2007)
- [157] G.G. Stoney: The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **82**, 172–175 (1909), doi: 10.1098/rspa.1909.0021
- [158] A.F. Holleman: Lehrbuch der anorganischen Chemie, 101. Aufl., W. de Gruyter, Berlin, New York (1995)
- [159] F.F. Lange, T.K. Gupta: Crack Healing by Heat Treatment, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 54–55 (1970), doi: 10.1111/j.1151-2916.1970.tb12002.x
- [160] T.K. Gupta: Crack Healing and Strengthening of Thermally Shocked Alumina, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 259–262 (1976), doi: 10.1111/j.1151-2916.1976.tb10949.x
- [161] E.D. Case, J.R. Smyth, O. Hunter: Microcrack healing during the temperature cycling off single phase ceramics, Veröffentlicht in: R.C. Bradt, A.G. Evans, D.P.H. Hasselmann, F.F. Lange (Hrsg.), *Fracture Mechanics of Ceramics*, Plenum Press, New York, NY, USA (1983), 507–530,
- [162] G. Bandyopadhyay, C.R. Kennedy: Isothermal Crack Healing and Strength Recovery in UO_2 Subjected to Varying Degrees of Thermal Shock, *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, 48–50 (1977), doi: 10.1111/j.1151-2916.1977.tb16091.x
- [163] S.M. Wiederhorn, B.J. Hockey, D.E. Roberts: Effect of temperature on the fracture of sapphire, *Philos. Mag.*, **28**, 783–796 (1973), doi: 10.1080/14786437308220983
- [164] A.G. Evans, E.A. Charles: Strength recovery by diffusive crack healing, *Acta Metall.*, **25**, 919–927 (1977), doi: 10.1016/0001-6160(77)90179-1
- [165] A.M. Thompson, H.M. Chan, M.P. Harmer, R.E. Cook: Crack Healing and Stress Relaxation in Al_2O_3 SiC "Nanocomposites", *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 567–571 (1995), doi: 10.1111/j.1151-2916.1995.tb08215.x
- [166] P. Atkins, J. de Paula: Thermodynamics and kinetics, 8. Aufl., W.H. Freeman and Co, New York (2005)
- [167] M. Sardela (ed.): Practical materials characterization, Springer, New York, Heidelberg, Dordrecht (2014), ISBN 978-1-4614-9280-1

- [168] C. Hu, F.E. Muller-Karger, R.G. Zepp: Absorbance, absorption coefficient, and apparent quantum yield: A comment on common ambiguity in the use of these optical concepts, *Limnol. Oceanogr.*, **47**, 1261–1267 (2002), doi: 10.4319/lo.2002.47.4.1261
- [169] R. Boulesteix, A. Maître, J.-F. Baumard, Y. Rabinovitch, F. Reynaud: Light scattering by pores in transparent Nd:YAG ceramics for lasers: correlations between microstructure and optical properties, *Opt. Express*, **18**, 14992–15002 (2010), doi: 10.1364/OE.18.014992
- [170] K. Hayashi, O. Kobayashi, S. Toyoda, K. Morinaga: Transmission Optical Properties of Polycrystalline Alumina with Submicron Grains, *Mater. Trans.*, **32**, 1024–1029 (1991)
- [171] I. Yamashita, H. Nagayama, K. Tsukuma: Transmission Properties of Translucent Polycrystalline Alumina, *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, 2611–2616 (2008), doi: 10.1111/j.1551-2916.2008.02527.x
- [172] I. Yamashita, K. Tsukuma: Light scattering by residual pores in transparent zirconia ceramics, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **119**, 133–135 (2011), doi: 10.2109/jcersj2.119.133
- [173] D. Galusek, K. Ghillanyova: Ceramics science and technology, Volume 2, Properties, Wiley-VCH, Weinheim (2010)
- [174] H.-J. Kim, S.-M. Nam: Effects of heat treatment on the dielectric properties of aerosol-deposited Al₂O₃-polyimide composite thick films for room-temperature fabrication, *J. Ceram. Process. Res.*, **10**, 817–822 (2009)
- [175] D.-W. Lee, H.-J. Kim, S.-M. Nam: Effects of Starting Powder on the Growth of Al₂O₃ Films on Cu Substrates Using the Aerosol Deposition Method, *J. Korean Phys. Soc.*, **57**, 1115–1121 (2010), doi: 10.3938/jkps.57.1115
- [176] J.-G. Lee, Y.-H. Cha, D.-Y. Kim, J.-H. Lee, T.-K. Lee, W.-Y. Kim, J. Park, D. Lee, S.C. James, S.S. Al-Deyab, S.S. Yoon: Robust Mechanical Properties of Electrically Insulative Alumina Films by Supersonic Aerosol Deposition, *J. Therm. Spray Technol.*, **24**, 1046–1051 (2015), doi: 10.1007/s11666-015-0257-8
- [177] H. Hofmann, J. Spindler, H. Fischer: Werkstoffe in der Elektrotechnik, Carl Hanser, München (2013)
- [178] A.K. Jonscher: Dielectric relaxation in solids, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **32**, R57-R70 (1999), doi: 10.1088/0022-3727/32/14/201
- [179] H. Schaumburg, T. Baiatu: Keramik: Mit 63 Tabellen, Teubner, Stuttgart (1994)
- [180] W. Gao, Z. Li, N.M. Sammes: An introduction to electronic materials for engineers, 2. Aufl., World Scientific, Singapore, Hackensack, N.J. (2011)
- [181] E. Ivers-Tiffe, W. von Münch: Werkstoffe der Elektrotechnik, Teuber Verlag, Wiesbaden (2007)
- [182] K.-C. Kao: Dielectric phenomena in solids: With emphasis on physical concepts of electronic processes, Academic Press, Amsterdam, Boston (2004)
- [183] N. Leupold: Isolationseigenschaften kaltabgeschiedener Al₂O₃-Schichten, Masterarbeit am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien, Universität Bayreuth (2017)
- [184] J. Öjjerholm, J. Pan, B. Jönsson: Influence of Grain-Size on Ionic Conductivity of Pure and Dense α -Al₂O₃ in the Temperature Range 400 - 1000°C, *Mater. Sci. Forum*, **461-464**, 865–874 (2004), doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.461-464.865
- [185] J. Kita, A. Engelbrecht, F. Schubert, A. Groß, F. Rettig, R. Moos: Some practical points to consider with respect to thermal conductivity and electrical resistivity of ceramic substrates for high-temperature gas sensors, *Sens. Actuators, B*, **213**, 541–546 (2015), doi: 10.1016/j.snb.2015.01.041

- [186] O.T. Özkan, A.J. Moulson: The electrical conductivity of single-crystal and polycrystalline aluminium oxide, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **3**, 983–987 (1970), doi: 10.1088/0022-3727/3/6/420
- [187] F.G. Will, H.G. deLorenzi, K.H. Janora: Conduction Mechanism of Single-Crystal Alumina, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 295–304 (1992), doi: 10.1111/j.1151-2916.1992.tb08179.x
- [188] D.A. Jerebtsov, G.G. Mikhailov, S.V. Sverdina: Phase diagram of the system: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, *Ceram. Int.*, **26**, 821–823 (2000), doi: 10.1016/S0272-8842(00)00023-7
- [189] F.A. Kröger: Defect related properties of doped alumina, *Solid State Ionics*, **12**, 189–199 (1984), doi: 10.1016/0167-2738(84)90148-6
- [190] C.H. Lee, F.A. Kröger: Electrical Conductivity of Polycrystalline Al_2O_3 Doped with Silicon, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 92–99 (1985)
- [191] J. Wu, J. Cao, W.-Q. Han, A. Janotti, H.-C. Kim: Functional metal oxide nanostructures, Springer, New York, NY (2012)
- [192] H. Salmang, H. Scholze: Keramik: Mit 132 Tabellen, 7. Aufl., Springer, Berlin (2007)
- [193] K. Kitazawa, R.L. Coble: Electrical Conduction in Single-Crystal and Polycrystalline Al_2O_3 at High Temperatures, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 245–250 (1974), doi: 10.1111/j.1151-2916.1974.tb10879.x
- [194] S. Kitaoka, T. Matsudaira, M. Wada: Mass-Transfer Mechanism of Alumina Ceramics under Oxygen Potential Gradients at High Temperatures, *Mater. Trans.*, **50**, 1023–1031 (2009), doi: 10.2320/matertrans.MC200803
- [195] D.M. Smyth: The defect chemistry of metal oxides, Oxford University Press, New York (2000)
- [196] D. Ende, K.-M. Mangold: Impedanzspektroskopie, *Chem. Unserer Zeit*, **27**, 134–140 (1993), doi: 10.1002/ciuz.19930270305
- [197] E. Barsoukov, J.R. Macdonald: Impedance spectroscopy: Theory, experiment, and applications, 2. Aufl., John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey (2005)
- [198] A. Lasia: Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications, Springer New York, New York, NY (2014)
- [199] G. Williams, D.K. Thomas: Phenomenological and Molecular Theories of Dielectric and Electrical Relaxation of Materials, *Novocontrol Application Note Dielectrics*, **3**
- [200] M. Biswas: Debye-type relaxation in yttria stabilized zirconia, *J. Alloys Compd.*, **491**, 30–35 (2010), doi: 10.1016/j.jallcom.2009.10.233
- [201] S. Kasap: Springer handbook of electronic and photonic materials, Springer Science and Business Media, New York (2006)
- [202] J.S. Thorp, M. Akhtaruzzaman, D. Evans: The dielectric properties of alumina substrates for microelectronic packaging, *J. Mater. Sci.*, **25**, 4143–4149 (1990), doi: 10.1007/BF00582495
- [203] H. Yamamura, H. Nishino, K. Kakinuma: Relationship between Oxide-Ion Conduction and Dielectric Properties of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Having a Fluorite-Type Structure, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 5521–5525 (2008), doi: 10.1143/JJAP.47.5521
- [204] R. Moos: A Brief Overview on Automotive Exhaust Gas Sensors Based on Electroceramics, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **2**, 401–413 (2005), doi: 10.1111/j.1744-7402.2005.02041.x
- [205] J.H. Visser, R.E. Soltis: Automotive exhaust gas sensing systems, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **50**, 1543–1550 (2001), doi: 10.1109/19.982942
- [206] W.J. Fleming: Overview of automotive sensors, *IEEE Sensors J.*, **1**, 296–308 (2001), doi: 10.1109/7361.983469
- [207] M. Reisch: Elektronische Bauelemente: Funktion, Grundsaltungen, Modellierung mit SPICE, Springer, Berlin (1998)

- [208] H. Czichos: *Mechatronik: Grundlagen und Anwendungen technischer Systeme*, 3., überarbeitete und erweiterte Auflage, Springer Vieweg, Wiesbaden (2015)
- [209] S. Dietmann, C. Baerts, M. Sander, K. Wienand: Elektrischer Temperatur-Sensor mit Mehrfachsicht, Europäische Patentschrift, Aktenzeichen EP0973020B1, Prioritätsdatum 16.07.1998
- [210] L.E. Tanner, H. Okamoto: The Pt-Si (Platinum-Silicon) System, *J. Phase Equilib.*, **12**, 571–574 (1991)
- [211] I. Levin, D. Brandon: Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 1995–2012 (1998), doi: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02581.x
- [212] M. Schubert, N. Leupold, J. Exner, J. Kita, R. Moos: High-Temperature Electrical Insulation Behavior of Alumina Films Prepared at Room Temperature by Aerosol Deposition and Influence of Annealing Process and Powder Impurities, *J. Therm. Spray Technol.*, **27**, 870–879 (2018), doi: 10.1007/s11666-018-0719-x
- [213] M. Schubert, N. Leupold, J. Kita, R. Moos: Oxygen partial pressure dependency of the electrical conductivity of aerosol deposited alumina films between 650 °C and 900 °C, *Mater. Lett.*, **245**, 208–210 (2019), doi: 10.1016/j.matlet.2019.02.094
- [214] N. Leupold, M. Schubert, J. Kita, R. Moos: Influence of High Temperature Annealing on the Dielectric Properties of Alumina Films Prepared by the Aerosol Deposition Method, *Funct. Mater. Lett.*, **11**, 1850022 (2018), doi: 10.1142/S1793604718500224

Verzeichnis eigener Publikationen

Begutachtete Artikel (Erstautor)

- M. Schubert, N. Leupold, J. Kita, R. Moos: Oxygen partial pressure dependency of the electrical conductivity of aerosol deposited alumina films between 650 °C and 900 °C, *Mater. Lett.*, **245**, 208-210 (2019), doi: 10.1016/j.matlet.2019.02.094
- M. Schubert, N. Leupold, J. Exner, J. Kita, R. Moos: High-Temperature Electrical Insulation Behavior of Alumina Films Prepared at Room Temperature by Aerosol Deposition and Influence of Annealing Process and Powder Impurities, *J. Therm. Spray Technol.*, **27**, 870-879 (2018), doi: 10.1007/s11666-018-0719-x
- M. Schubert, M. Hahn, J. Exner, J. Kita, R. Moos: Effect of substrate hardness and surface roughness on the film formation of aerosol-deposited ceramic films, *Funct. Mater. Lett.*, **10**, 1750045 (2017), doi: 10.1142/S179360471750045X
- M. Schubert, J. Exner, R. Moos: Influence of Carrier Gas Composition on the Stress of Al₂O₃ Coatings Prepared by the Aerosol Deposition Method, *Materials*, **7**, 5633–5642 (2014), doi: 10.3390/ma7085633

Begutachtete Artikel (Koautor)

- J. Exner, M. Schubert, D. Hanft, J. Kita, R. Moos: How to treat powders for the room temperature Aerosol Deposition Method to avoid porous, low strength ceramic films, *J. Eur. Ceramc Soc.*, **39**, 592-600 (2019), doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.08.008
- N. Leupold, M. Schubert, J. Kita, R. Moos: Influence of high temperature annealing on the dielectric properties of alumina films prepared by the aerosol deposition method, *Funct. Mater. Lett.*, **11**, 1850022 (2018), doi: 10.1142/S1793604718500224
- J. Exner, M. Schubert, D. Hanft, T. Stöcker, P. Fuieler, R. Moos: Tuning of the electrical conductivity of Sr(Ti,Fe)O₃ oxygen sensing films by aerosol co-deposition with Al₂O₃, *Sens. Actuators, B*, **230**, 427–433 (2016), doi: 10.1016/j.snb.2016.02.033

- G. Hagen, M. Feulner, R. Werner, M. Schubert, A. Müller, G. Rieß, D. Brüggemann, R. Moos: Capacitive soot sensor for diesel exhausts, *Sens. Actuators, B*, **236**, 1020–1027 (2016), doi: 10.1016/j.snb.2016.05.006
- T. Stöcker, J. Exner, M. Schubert, M. Streibl, R. Moos: Influence of Oxygen Partial Pressure during Processing on the Thermoelectric Properties of Aerosol-Deposited CuFeO₂, *Materials*, **9**, 227 (2016), doi: 10.3390/ma9040227
- D. Hanft, J. Exner, M. Schubert, T. Stöcker, P. Fuierer, R. Moos: An Overview of the Aerosol Deposition Method: Process Fundamentals and New Trends in Materials Applications, *J. Ceram. Sci. Technol.*, **6**, 147–182 (2015), doi: 10.4416/JCST2015-00018
- J. Exner, M. Hahn, M. Schubert, D. Hanft, P. Fuierer, R. Moos: Powder requirements for aerosol deposition of alumina films, *Adv. Powder Technol.*, **26**, 1143–1151 (2015), doi: 10.1016/j.apt.2015.05.016

Tagungsbeiträge (Erstautor)

- M. Schubert, N. Leupold, J. Kita, R. Moos: High Temperature Insulating Properties of Aerosol Deposited Alumina Films, *42nd International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites: ICACC18*, 21.01-26.01.2018, Daytona Beach, USA, ICACC-S2-P003-2018, S. 33
- M. Schubert, R. Wang, J. Kita, R. Moos: Influence of Carrier Gas Species on the Room Temperature Powder Aerosol Deposition Process, *42nd International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites: ICACC18*, 21.01-26.01.2018, Daytona Beach, USA, ICACC-S2-023-2018, S. 26
- M. Schubert, M. Hahn, J. Exner, J. Kita, R. Moos: Influence of substrate hardness and surface roughness on the formation of aerosol deposited films, *6th International Congress on Ceramics*, 21.-25.8.2016, Dresden, S. 290
- M. Schubert, J. Exner, T. Stöcker, D. Hanft, R. Moos: Effect of annealing on the permittivity of ceramic films manufactured by the Aerosol Deposition Method, *91. DKG Jahrestagung / Symposium Hochleistungskeramik 2016*, Freiberg, 07.03.-09.03.2016, S. 144
- M. Schubert, J. Exner, T. Stöcker, D. Hanft, R. Moos: Effect of annealing on the permittivity of ceramic films manufactured by the Aerosol Deposition Method. *91. DKG Jahrestagung / Symposium Hochleistungskeramik 2016*, Freiberg, 7.3.-9.3.2016, S. 144
- M. Schubert, J. Exner, T. Stöcker, R. Moos: Effect of annealing on the permittivity of ceramic films prepared by the Aerosol Deposition Method *PACRIM 11, The 11th*

Pacific Rim Conference of Ceramic Societies, Jeju, Südkorea, 30.8.-4.9.2015, S. 966, WP1-54

- M. Schubert, J. Exner, R. Moos: Influence of Carrier Gas Composition on the Stress of Alumina Coatings Prepared by the Aerosol Deposition Method, *90. DKG Jahrestagung / Symposium Hochleistungskeramik 2015*, Bayreuth, 15.3.-19.3.2015, S. 168
- M. Schubert, J. Exner, D. Hanft, R. Moos: Aerosol-Deposition: Kalte Abscheidung keramischer Schichten, *DKG FA 3 Sitzung / 4.: Diskussionsthema: Smart Tooling in der subtraktiven und additiven Verfahrenstechnik: Trends und zukünftige Entwicklungen*, Erlangen, 26.11.2014

Tagungsbeiträge (Koautor)

- R. Moos, J. Kita, M. Bektas, J. Exner, P. Glosse, D. Hanft, N. Leupold, T. Nazarenus, P. Nieke, M. Schubert, M. Schubert: Dense films prepared at room temperature directly from the ceramic powder: An overview on the Aerosol Deposition Method (ADM), *Materials Science and Engineering Congress (MSE)*, 26.-28.09.2018, Darmstadt
- D. Schönauer-Kamin, M. Schubert, Y. Jännsch, H. Kurz, I. Marr, R. Moos: Dosimeter for Low-Level NO_x Detection – Influence of the Deposition Method of the NO_x Storage Film, *17th International Meeting on Chemical Sensors - IMCS 2018*, 15.-19.07.2018, Wien, Österreich, P1GS.21, S. 558-559
- J. Exner, M. Schubert, D. Hanft, J. Kita, R. Moos: Annealing of conductive films formed at room temperature by powder Aerosol Deposition to improve their electrical properties, *42nd International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites ICACC18*, 21.-26.01.2018, Daytona Beach, USA, ICACC-S2-024-2018, S.72
- R. Moos, M. Schubert, J. Exner, M. Hahn, N. Leupold, J. Kita: Some novel aspects when manufacturing alumina films by the Aerosol Deposition Method (ADM), *12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM 12)*, 21.-26.05.2017, Waikoloa, USA, S14-007-2017
- J. Exner, M. Schubert, D. Hanft, M. Bruckner, P. Fuierer, R. Moos: Ceramic Composite Films formed by Aerosol Co-Deposition: Overview and Potential Applications, *8th International Conference on Electroceramics (ICE2017)*, 28.-31.05.2017, Nagoya, Japan, 29-W-21po, S. 108
- G. Hagen, R. Werner, M. Feulner, M. Schubert, A. Müller, D. Brüggemann, R. Moos: Soot Sensing: Modelling and Real Gas Test of a Capacitive Approach, *The 16th*

International Meeting on Chemical Sensors, IMCS 16, Jeju, Südkorea, 10.07-13.07.2016, 3.5.7

- J. Exner, G. Albrecht, M. Schubert, T. Stöcker, D. Hanft, R. Moos: NO_x detection by pulsed polarization of YSZ films prepared by aerosol deposition, *6th International Congress on Ceramics*, 21.-25.8.2016, Dresden, S. 300
- T. Stöcker, J. Exner, M. Schubert, R. Moos: Thermoelectric properties of copper based oxide materials processed with the novel aerosol deposition method, *6th International Congress on Ceramics*, 21.-25.8.2016, Dresden, S. 335
- J. Exner, M. Schubert, D. Hanft, T. Stöcker, P. Fuierer, R. Moos: Tuning of the electrical conductivity of Sr(TiFe)O₃ oxygen sensing films by aerosol codeposition with Al₂O₃, *91. DKG Jahrestagung / Symposium Hochleistungskeramik 2016*, Freiberg, 7.3.-9.3.2016, S. 139
- G. Hagen, G. Rieß, M. Schubert, M. Feulner, A. Müller, D. Brüggemann, R. Moos: Capacitive Soot Sensor, *Procedia Eng.*, **120**, 241–244 (2015), doi: 10.1016/j.proeng.2015.08.590
- D. Hanft, M. Bektas, M. Schubert, J. Exner, R. Moos: Aerosol Deposition (AD) of doped and undoped SnO₂ films – Investigation of film formation and film properties, *PACRIM 11, The 11th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies*, Jeju, Südkorea, 30.8.-4.9.2015, S. 968, WP1-56
- T. Stöcker, J. Exner, D. Hanft, M. Schubert, R. Moos: The Aerosol-Deposition - a novel method to process dense ceramic thermoelectrics, *34th Annual Conference on Thermoelectrics (ICT 2015) and 13th European Conference on Thermoelectrics (ECT 2015)*, Dresden, 28.6.-2.7.2015, PA069
- R. Moos, J. Exner, D. Hanft, T. Stöcker, M. Bektas, M. Schubert: Die Aerosol-Depositions-Methode (ADM): ein neuartiges Verfahren zur Abscheidung dichter keramischer Schichten, *90. DKG Jahrestagung / Symposium Hochleistungskeramik 2015*, Bayreuth, 15.3.-19.3.2015
- J. Exner, M. Hahn, M. Schubert, D. Hanft, R. Moos, P. Fuierer: Powder requirements for Aerosol Deposition of alumina films, *90. DKG Jahrestagung / Symposium Hochleistungskeramik 2015*, Bayreuth, 15.3.-19.3.2015, S. 51
- D. Hanft, M. Schubert, J. Exner, R. Moos: Room temperature aerosol deposition (AD) for dense ceramic coatings – overview of a novel process, *90. DKG Jahrestagung / Symposium Hochleistungskeramik 2015*, Bayreuth, 15.3.-19.3.2015, S. 73
- D. Hanft, J. Exner, M. Schubert, R. Moos: Room temperature aerosol deposition process for dense ceramic coatings, *Aerosol Technology 2014*, 16.6.-18.6.2014, Karlsruhe, T240A04

Patente

- M. Bruckner, J. Exner, D. Hanft, R. Moos, M. Schubert, T. Stöcker: Vorrichtung zur Erzeugung eines Aerosols für die aerosolbasierte Kaltabscheidung (Aerosol-Depositions-Methode, ADM), Deutsche Patentanmeldung, DE102015014966A1, Prioritätsdatum 20.11.2015
- M. Bruckner, A. Engelbrecht, J. Exner, D. Hanft, R. Moos, M. Schubert, T. Stöcker: Vorrichtung zur aerosolbasierten Kaltabscheidung (Aerosol-Depositions-Methode, ADM), Deutsche Patentanmeldung, DE102015012425A1, Prioritätsdatum 25.09.2015
- M. Bruckner, J. Exner, D. Hanft, R. Moos, M. Schubert, T. Stöcker: Verfahren zur direkten Erzeugung von Porosität in Beschichtungen mit Hilfe der aerosolbasierten Kaltabscheidung, Deutsche Patentanmeldung, DE102015010475A1, Prioritätsdatum 14.08.2015
- M. Bruckner, J. Exner, D. Hanft, R. Moos, M. Schubert, T. Stöcker: Selbstreinigende Anlage zur aerosolbasierten Kaltabscheidung (Aerosol-Depositions-Methode, ADM), Deutsche Patentanmeldung, DE102015009526A1, Prioritätsdatum 27.07.2015
- M. Bruckner, J. Exner, D. Hanft, R. Moos, M. Schubert, T. Stöcker: Verfahren zur Herstellung von Schichten mit Hilfe der aerosolbasierten Kaltabscheidung, Deutsche Patentanmeldung, DE102015010476A1, Prioritätsdatum 14.08.2015
- S. Dietmann, R. Moos, M. Schubert, M. Turwitt, K. Wienand, M. Zinkevich: Verfahren zur Herstellung eines Sensors, Sensor und Verwendung eines Sensors, Deutsche Patentanmeldung, DE102016119340A1, Prioritätsdatum 11.10.2016
- T. Einhellinger-Müller, R. Moos, T. Schmidt, H.-J. Schreiner, M. Schubert: Schicht und Verfahren zu seiner Herstellung, Deutsche Patentanmeldung, DE102016216064A1, Prioritätsdatum 26.08.2015
- R. Bindig, T. Einhellinger-Müller, R. Moos, T. Schmidt, H.-J. Schreiner, M. Schubert: Feuchtigkeitsbeständige Schutzschicht, Deutsche Patentanmeldung, DE102016216065A1, Prioritätsdatum 26.08.2015
- J. Exner, P. Glosse, D. Hanft, J. Kita, N. Leupold, R. Moos, T. Nazarenus, M. Schubert, M. Schubert: Verfahren zur Einstellung der Kristallitgröße bei pulverförmigen Beschichtungsmaterial für die aerosolbasierte Kaltabscheidung (Aerosol-Depositions-Methode, ADM). Deutsche Patentanmeldung, DE102018003289A1, Prioritätsdatum 21.04.2018

Danksagung

Ohne große Unterstützung und Hilfe wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Deshalb möchte ich mich hier nochmals bei allen Beteiligten herzlich bedanken.

Zu allererst gilt mein Dank meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos. Ohne seinen Anstoß wäre meine Zeit am Lehrstuhl und somit auch diese Arbeit für mich nicht vorstellbar gewesen. Besonders bedanken möchte ich mich für die hervorragende Betreuung, die konstruktiven Diskussionen und seine Geduld mit mir, wobei mir immer ein großer Freiraum in der Bewältigung der Aufgabenstellungen gewährt wurde. Für das entgegengebrachte Vertrauen bin ich sehr dankbar.

Den Mitarbeitern am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien danke ich für die schöne und angenehme Zeit, die ich hier verbringen durfte. Maßgeblichen Anteil an der schönen Zeit haben vor allem mein langjähriger Bürokollege Dr.-Ing. Jörg Exner, sowie Dr.-Ing. Thomas Stöcker, Dr.-Ing. Isabella Marr, Dr.-Ing. Daniela Schönauer-Kamin, Dr.-Ing. Markus Dietrich und Dipl.-Ing. Dominik Hanft. Die Tatsache, dass ich in dieser Aufzählung bei fast jedem Namen ein Dr.-Ing. schreiben darf, zeugt von der langen Zeit, die ich am Lehrstuhl verbringen durfte. Die vielen (nicht)wissenschaftlichen Diskussionen mit Euch haben meine Zeit am Lehrstuhl sehr bereichert und es konnten in den wissenschaftlichen Diskussionen auch die eine oder andere gute Idee erzeugt werden.

Weiterhin danke ich meinem Gruppenleiter Dr.-Ing. Jaroslaw Kita für die jederzeit unkomplizierte und freundliche Art, mit der er sich um die gemeinsamen Aufgabenstellungen gekümmert hat. Frau Angelika Mergner danke ich für Schliffpräparation, die Aufnahmen der REM-Bilder und die Herstellung von Siebdruckschichten. Bei Monika Röthel bedanke ich mich für Unterstützung bei allen organisatorischen Aufgaben, dem entgegengebrachten Vertrauen und ihrer Hilfe bei der Bewältigung der Bürokratie.

Bei der Bayerischen Forschungsstiftung bedanke ich mich für die Projektförderung. Bei den Firmen CeramTec GmbH und Heraeus Sensor Technology GmbH für die gute Zusammenarbeit im Rahmen des BFS-Projektes. Dabei danke ich vor allem Dr. Schreiner, Dr. Wienand, Herrn Dietmann und Dr. Zinkevich für die stets konstruktive Zusammenarbeit.

Der Firma Heraeus gilt zudem mein besonderer Dank für die Freigabe der gemeinsam erzielten Ergebnisse in dieser Arbeit.

Weiterhin bedanke ich mich bei Peter Kellner M.Sc., Dipl.-Ing. Svenja Kinzel und Dr.-Ing. Lars Fuhrmann vom Lehrstuhl für Metallische Werkstoffe und Dr. Wolfgang Milius vom Lehrstuhl Anorganische Chemie 1 für die Unterstützung bzw. Durchführung der XRD-Messungen. Ebenso danke ich Gabriele Jena vom Lehrstuhl für Technische Mechanik und Strömungsmechanik für die Durchführung der Partikelgrößenmessungen. Der Mechanikwerkstatt der Fakultät, vor allem Michael Groll und Klaus Burger, danke ich für die tatkräftige Unterstützung.

Zu guter Letzt bedanke ich mich bei meinen Eltern, meiner Familie und vor allem bei Julia für die bedingungslose Unterstützung in allen Lebenslagen und dass sie immer an mich geglaubt haben. Eure Unterstützung ist der wichtigste Pfeiler in meinem Leben.