

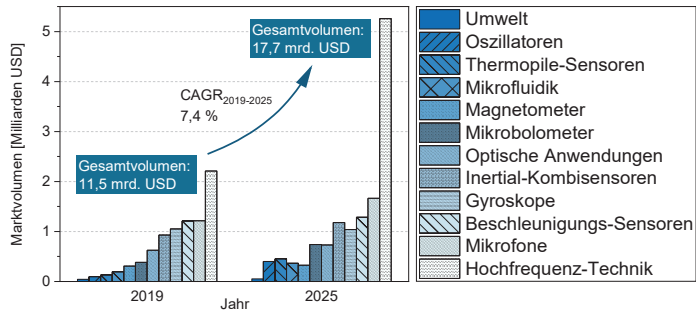
1 Motivation

Mit den wachsenden, technologischen Herausforderungen unserer globalisierten Welt wächst auch der Bedarf an hochspezialisierten Funktionsmaterialien, die eine Schlüsselrolle im technologischen Fortschritt einnehmen. Im Bereich der Werkstoff- und Materialwissenschaften werden stetig neue Materialien und Materialklassen entwickelt und erforscht, die spezifische technische Aufgaben erfüllen können. In den vergangenen Jahren finden dabei sogenannte Perowskite zunehmend Anwendung, Mineralien aus der Klasse der Oxide und Hydroxide der allgemeinen Strukturformel ABO_3 . A und B sind dabei Metallionen (z.B. Blei und Titan), die zusammen mit dem Sauerstoff ein kubisches Kristallgitter bilden. Diese Perowskite zeichnen sich aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften durch eine große Bandbreite an Anwendungs- und Einsatzmöglichkeiten aus. Sie finden Verwendung als Dielektrika in Kondensatoren ($BaTiO_3$ [1]), als Piezoelektrika in Sensoren oder Aktuatoren ($PbTiZrO_3$ – PZT [2]), in Katalysatoren für die Wasserstoffgewinnung ($SrTi_{0.7}Ru_{0.3}O_3$ [3]), als Funktionsmaterial in perowskitischen Solarzellen [4] und in vielen weiteren Bereichen.

In mikroelektronischen Anwendungen spielen vor allem piezokeramische Perowskite eine wichtige Rolle. Sie werden unter anderem in sogenannten mikroelektromechanischen Systemen (MEMS) eingesetzt. Da mittels dieser Piezokeramiken mechanische und elektrische Signale direkt ineinander umgewandelt werden können, werden sie in vielen Anwendungsbereichen eingesetzt. Beispiele sind Körperschallsensoren [5], Präzisionsaktuatoren [6], Mikromotoren [7], Mikroschalter [8], Mikrolautsprecher [2] und nichtflüchtige Speichermedien [9]. Diese Bauelemente finden Verwendung in Geräten des alltäglichen Lebens wie beispielsweise Inkjet-Druckern, Smartphones oder Hörgeräten. Blei-Zirkonat-Titanat (PZT) ist momentan das Material mit der höchsten Leistungsfähigkeit und wird daher in den meisten piezoelektrischen MEMS-Anwendungen eingesetzt. Eine aktuelle Marktstudie von Yole Développement [10] prognostiziert für den MEMS-Markt eine Zunahme des Marktvolumens um 54 % auf ein Gesamtvolumen von 17,7 Mrd. USD von 2019 bis 2025. Wie in Bild 1 dargestellt, wird dabei das prozentuale Wachstum vor allem in den Bereichen Hochfrequenz-Technik, Oszillatoren und Thermopile-Sensoren erwartet. Die prognostizierte, mittlere CAGR (Compound Annual Growth Rate) liegt bei 7,4 %.

Auch bei anderen Anwendungen für Perowskite, und hier vor allem perowskitischen Dünnschichten, aus dem Bereich Energietechnik wird hinsichtlich des aktuellen Fokus auf diese Technologien ein Wachstum erwartet. Die Anzahl der wissenschaftlichen Publikationen im Bereich perowskitischer Solarzellen hat beispielsweise von 2010 (7 Publikationen) bis 2022 (4018 Publikationen) deutlich zugenommen [11].

Bild 1: Prognose der Marktentwicklung für MEMS-Anwendungen und -Bauteile von 2019 bis 2025. Im Mittel wird dabei ein CAGR (Compound Annual Growth Rate) von 7,4 % pro Jahr erwartet (Daten aus [10]).



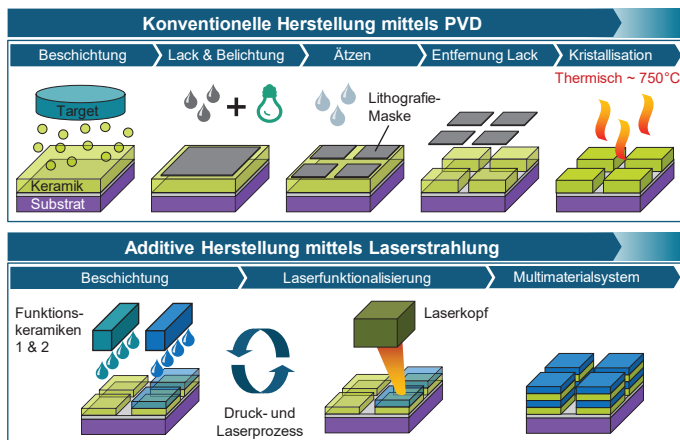
Dieser steigende Bedarf im Bereich der MEMS und die Weiterentwicklung der oben genannten Anwendungen für Perowskite erfordert neue Herstellungsverfahren. Um den Anforderungen an moderne und nachhaltige Wertschöpfungsketten zu genügen, müssen diese Technologien kosteneffizient, ressourcenschonend, flexibel, umweltfreundlich und digitalisierbar sein. Neben der Weiterentwicklung bereits bestehender Herstellungsverfahren können neue Technologien bisher nicht umsetzbare Bauteildesigns, Materialkombinationen und daraus hervorgehende Anwendungen ermöglichen. Ein innovativer Ansatz, die oben genannten Anforderungen an eine moderne Wertschöpfungskette zu erfüllen, ist die additive Herstellung von dünnen Perowskit-Schichten. Dabei werden die konventionellen, maskenbasierten Verfahren (z.B. Physical Vapour Deposition – PVD) durch nasschemische Beschichtungsverfahren ersetzt. In Kombination mit einer laserbasierten, thermischen Nachbehandlung können die notwendigen Prozesszeiten verkürzt und die thermische Belastung der Bauteile minimiert werden [12]. Dieser Ansatz wird in dieser Arbeit für die Perowskit-Keramik Lanthan-Nickel-Oxid (LNO) untersucht und evaluiert. LNO nimmt eine besondere Position unter den keramischen Feststoffen ein, da es bei Raumtemperatur eine elektrische Leitfähigkeit aufweist. Aufgrund dieser Eigenschaft und weiterer festkörperphysikalischer Materialeigenschaften ist LNO ein prädestinierter Kandidat für viele der oben genannten Anwendungen.

Ein konventionelles Verfahren zur Herstellung von dünnen keramischen Funktionsschichten ist in Bild 2 schematisch dargestellt. Die Funktionskeramik wird dabei mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (PVD) als amorphe Schicht flächig auf das Substrat aufgebracht. Dieses Beschichtungsverfahren muss im Vakuum durchgeführt werden. Anschließend werden in einem lithografischen Verfahren Strukturen mittels maskenbasierter Belichtung eines Fotolacks und einem angeschlossenen Ätzschritt freigestellt. Nach der Entfernung des Fotolacks erfolgt die Kristallisation der amorphen Schichten in einem thermischen Verfahren. Die Elektroden, meistens wird hier Platin verwendet, können z. B. in einem PLD-Verfahren (Pulsed Laser Deposition) appliziert werden. Für die Herstellung eines Mehrlagensystems müssten die Verfahrensschritte mehrfach wiederholt werden.

Die konventionelle Herstellung ist sehr kosten- und zeitintensiv. Durch die hohe chemische Beständigkeit von häufig verwendeten Funktionskeramiken wie z.B.

PZT kommen entsprechend aggressive Ätzmittel zum Einsatz. Bei der selektiven Entfernung der Funktionskeramik im Ätzschritt entstehen im Falle von PZT bleihaltige Abfallprodukte, die aufwendig recycelt werden müssen. Durch die Verwendung von Belichtungsmasken können zwar hochaufgelöste Strukturen erzeugt werden, allerdings ist dieses Verfahren unflexibel und erfordert für jede neue Struktur einen eigenen Maskensatz. Die hohen Prozesstemperaturen von 600 – 800 °C bei der Kristallisation schränken die Auswahl an kompatiblen Elektrodenmaterialien ein, weshalb meist auf teures Platin zurückgegriffen werden muss. Platin weist eine hohe elektrische Leitfähigkeit ($\sim 1,0 \cdot 10^5$ S/cm), eine geringe Tendenz zur Oxidation bei hohen Temperaturen und eine hohe Austrittsarbeit (5,65 eV) auf [13]. Dadurch können Leckströme in mikroelektronischen Bauteilen minimiert werden [14]. Andere gängige Elektrodenmaterialien wie Kupfer, Gold oder Silber können nicht verwendet werden, da die Funktionalität durch Diffusionsvorgänge dieser Metalle in die Funktionskeramik hinein deren Funktionalität einschränken [15].

Bild 2: Gegenüberstellung der konventionellen und additiven Herstellung von strukturierten, keramischen Multimaterialsystemen.



Eine Alternative zur konventionellen Herstellung stellt der, ebenfalls in Bild 2 dargestellte, additive Verfahrensansatz dar. Bei diesem Ansatz werden Keramiken in Form von Lösungen in einem nasschemischen Verfahren auf das Substrat appliziert (Chemical Solution Deposition – CSD). Anschließend erfolgt die Umwandlung dieser nassen Schichten in einem thermischen Verfahren. Konventionell werden dabei Öfen, Heizplatten oder das Verfahren „Rapid Thermal Annealing“ (RTA) eingesetzt. Die thermisch induzierte Umwandlung dieser Schichten kann jedoch auch mittels Laserstrahlung durchgeführt werden. Dabei wird aus den in der Lösung enthaltenen Elementen bzw. Ionen eine keramische Dünnschicht gebildet. Diese Keramik weist dann die gewünschte Funktionalität auf, z.B. piezoelektrische Eigenschaften. Das Einstellen der gewünschten Eigenschaften (z.B. elektrische Leitfähigkeit) wird im Folgenden als Funktionalisierung bezeichnet, die eingesetzten Lösungen als Funktionstinten.

Die Applikation der Funktionstinten kann mittels Spincoating, Tauchbeschichtung oder Verfahren wie z.B. Inkjet-Druck erfolgen. Abhängig vom Applikationsverfahren kann die Beschichtung daher bereits in der angestrebten Geometrie erfolgen, wodurch aufwendige Masken- oder Ätzprozesse entfallen. So können der Materialbedarf und die Menge an schwermetallhaltigen Abfallprodukten reduziert werden. Da auf aufwendige Vakuumverfahren und lithografische Masken verzichtet werden kann, hat ein additiver Verfahrensansatz das Potential, auch komplexe Mehrschichtsysteme schnell aufbauen zu können. Dadurch können die Leistungsfähigkeit piezoelektrischer Bauelemente gesteigert und neue Einsatzgebiete erschlossen werden.

Für piezoelektrische Schichten aus Blei-Zirkonat-Titanat (PZT) ist die additive Herstellung mittels CSD und laserbasierter Funktionalisierung bereits eingehend untersucht worden, wie in Kapitel 2.5 beschrieben. In dieser Arbeit wird das Verfahren auf Dünnschichten aus Lanthan-Nickel-Oxid (LNO) übertragen. LNO ist ein vielversprechender Kandidat für Dünnschichtelektroden für MEMS auf PZT-Basis. Durch die Entwicklung eines lasergestützten Verfahrens zur Herstellung dünner LNO-Schichten kann der additive Verfahrensansatz aus Bild 2 auf Mehrlagensysteme aus PZT (Piezokeramik) und LNO (Elektrode) erweitert und so neue Bauteil-Designs realisiert werden.