

Schlussbericht zum Projekt

Grundlegende Untersuchungen von neuartigen Elektrodenwerkstoffen für Xe-Entladungen

Ausführende Stelle: Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik II
der RWTH Aachen
Sommerfeldstraße 24
52074 Aachen

Förderkennzeichen: 13N8155

Vorhabensbezeichnung:

Verbundprojekt: Energieeffiziente quecksilberfreie Niederdrucklampen
Teilvorhaben: Grundlegende Untersuchungen von neuartigen
Elektrodenwerkstoffen für Xe-Entladungen

Projektlaufzeit: 01.01.2002 - 31.03.2005

I. 1. Aufgabenstellung

Gesamtziel dieses Teilvorhabens war es, unter Nutzung der CSD-Beschichtungstechnologie im Bereich der vorwettbewerblichen Forschung und Entwicklung einen Beitrag zum Design neuartiger Elektroden für die röhrenförmige Xe-Niederdruckentladung und damit zur Verringerung der Quecksilberbelastung der Umwelt bei der Herstellung und Entsorgung von Gasentladungslampen der Lichtwerbeindustrie zu leisten. Zum Erreichen dieses Ziels müssen die Elektroden höheren Belastungen standhalten. Der Schwerpunkt des vorliegenden Projektes lag bei grundlegenden Untersuchungen zu verbesserten konventionellen Eisenelektroden bzw. komplett neuartigen Elektroden auf Keramikbasis unter Nutzung neuer Materialien.

I. 2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Am Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik II (IWE II) werden seit 1992 unter der Leitung von Prof. R. Waser schwerpunktmäßig elektrokeramische Bulk-Materialien und Dünnschichten sowie deren Technologien untersucht. Dies beinhaltet Aspekte der Technologie, der Charakterisierung und der Integration sowie der Modellierung. Darüber hinaus sind die unterschiedlichen Eigenschaften von keramischen Dünnschichten und von Bulk-Keramiken sowie deren Ursachen Gegenstand der Forschungen. Neben den Grundlagenarbeiten wurde am IWE II in der Zeit von September 1995 bis Dezember 1999 ein vom BMBF gefördertes Demonstrations- und Kompetenzzentrum (aixACCT) für anorganisch-nasschemische Oberflächenveredelung (sog. Chemical Solution Deposition – CSD) mit einer schwerpunktmäßigen Ausrichtung auf Anwendungen in der Informations- und Energietechnik betrieben. Aufgabe von aixACCT war es, Forschungsergebnisse des Lehrstuhls auf dem Gebiet der keramischen Dünnschichten für industrielle Anwendungen aufzubereiten und in die Industrie, vornehmlich in KMU, zu transferieren. Das Zentrum bot im Bereich elektrokeramischer Dünnschichten industriellen Anwendern die chemische Synthese und die Pilotfertigung von Precursoren, Beschichtungs- und Integrationsprozesse, dedizierte

Messsysteme zur Charakterisierung, Lohnfertigung und Lohncharakterisierung, den Aufbau spezifischer Geräte zur Herstellung integrierter Dünnschichten sowie Paketlösungen an.

Der Leiter dieses Teilvorhabens, Dr. Theodor Schneller, leitet seit Jahren die Forschungs- und Transferaktivitäten („aixACCT Laboratories“) im Bereich der CSD-Technologie am Institut. Wissenschaftlich unterstützt wurde er in vorliegendem Projekt von Herrn Dipl. Ing. Peter Gerber und Frau M. Sc. Ann-Christin Dippel. Daneben wurde das Team von verschiedenen technischen Mitarbeitern des Instituts in Bereichen, wie Lithographie, chemische Synthese und Deposition, REM/EDX tatkräftig unterstützt.

I. 3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Projekt verfolgte prinzipiell zwei Hauptansätze zur Verbesserung der Elektroden für die röhrenförmige quecksilberfreie Xe-Niederdruckentladung und wurde mit insgesamt 5 Arbeitspaketen geplant. In der ersten Projekthälfte wurden hauptsächlich Untersuchungen zur elektrisch isolierenden Außenbeschichtung handelsüblicher Elektroden durchgeführt, während die Arbeiten der zweiten Projekthälfte auf die Untersuchungen zu neuartigen keramischen Elektroden mit leitfähiger Innenbeschichtung fokussiert waren.

Grundsätzlich wurden sowohl für die el. isolierende Außenbeschichtung, als auch für die el. leitfähige Innenbeschichtung zunächst Untersuchungen zur Synthese geeigneter Precursorlösungen auf der Basis literaturbekannter Edukte durchgeführt. Zur Grundcharakterisierung dieser Lösungen wurden neben den physikalisch/chemischen Analysen (DTA/TG, FT/IR usw.) Beschichtungsversuche auf planaren Substraten vorgenommen. Die hieraus gewonnenen Daten dienten als Basis für die Übertragung des Prozesses auf die becher- bzw. röhrenförmigen Elektroden.

Typischerweise wurde bei den Beschichtungsversuchen nach jedem Beschichtungsschritt die Elektrode in Luft pyrolysiert und anschließend erneut solange beschichtet, bis die Isolationswirkung mittels Digitalmultimeter nachgewiesen werden konnte.

Zur ersten Evaluierung des Elektrodenverhaltens wurde in Abstimmung mit dem Kooperationspartner Neon Products am Institut ein Labormessplatz bestehend aus einem Musterentladungsrohr mit Mo-Messsonde und branchenüblichen Transformatoren und Pumpen, aufgebaut. Bei den Messungen zum Elektrodenverhalten der außen beschichteten Elektroden wurde meist ein höherer Strom als vom Hersteller der Elektroden zulässig ist eingeprägt, um eine Überlastung der Elektroden zu simulieren und den Effekt der Beschichtung zu studieren. Als Elektrodenbecher wurden nicht-aktivierte Typen des Kooperationspartners Neon Products verwendet. Als Messgröße wurde der Kathodenfall¹ der beschichteten Elektrode genommen. Dieser verändert sich bei beginnender Außenentladung und Degradation der Elektrode. Basierend auf den Messungen wurde der Beschichtungsprozess weiter optimiert.

¹ Unter „Kathodenfall“ wird in diesem Falle der Spannungsabfall zwischen Elektrode und der ca. 2 cm entfernt angebrachten Mo-Messsonde verstanden. Diese Größe dient der Abschätzung des eigentlichen Kathodenfalls, der aufwendiger gemessen werden müsste. Als Maß im Rahmen des hier erfolgten ersten Funktionstests ist die gemessene Größe jedoch ausreichend.

I. 4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde, insbesondere

• Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden

Die bisher in den Hg-Niederdruckentladungslampen für die Lichtwerbebranche verwendeten Becherelektroden aus Reinsteinen sind bei den für den effizienten Betrieb quecksilberfreier Xe-Niederdruckentladungslampen notwendigen elektrischen Betriebsarten (hohe Spannung und Impulsbetrieb) einem sehr hohen Verschleiß unterworfen, was zu einer nicht tolerierbaren Reduzierung der Lebensdauer führt. Darüber hinaus treten sowohl die von der Wand als auch von den Elektroden freigesetzten Verunreinigungen in Wechselwirkung mit Plasma und Leuchtstoff, was ebenso entscheidend für den Wirkungsgrad und das Langzeitverhalten der Röhren ist. In Vorversuchen beim Projektpartner Neon Products wurde Al_2O_3 mittels Plasmaspritzen als isolierende Außenbeschichtung aufgebracht. Diese Versuche zeigten, dass die lebensdauerreduzierende Außenentladung so reduziert, bzw. verhindert werden kann. Allerdings ist das verwendete Verfahren relativ kostenintensiv, weswegen es für dieses Projekt nicht in Frage kam.

Andererseits werden weltweit seit Jahren elektronische Keramiken, die den Forschungsschwerpunkt des Instituts darstellen, über verschiedenste Abscheidetechniken in Form dünner Schichten hergestellt. Die Herstellungsverfahren für elektrokeramische Dünnschichten lassen sich in physikalische Abscheidungsverfahren (Pulsed Laser Deposition (PLD), Sputtern) und chemische Verfahren (Metalorganic Chemical Vapor Deposition (MOCVD), Chemical Solution Deposition (CSD)) [1]) unterteilen. Letzteres schließt alle Verfahren ein, die als Sol-Gel-Prozesse und Metalorganic Deposition (MOD) bekannt sind. Zwischen diesen beiden Extremfällen (Sol-Gel $\leftrightarrow$ MOD) lassen sich Hybridrouten durch chemische Modifizierung der Edukte und/oder entsprechende Reaktionsführung realisieren. Eine Einteilung erfolgt dabei üblicherweise anhand der Reaktivität der Edukte bzw. der fertigen Lösungen bezüglich Wasser. Im Falle der Sol-Gel-Prozesse werden über Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen unter Freisetzung von Alkoholen Metall-Sauerstoff-Metall-Bindungen ausgebildet [2].

MOD basierte Verfahren sind im Gegensatz hierzu stabil bezüglich Hydrolyse. Die Ausbildung des oxidischen Netzwerkes erfolgt überwiegend durch die thermische Zersetzung der organischen Matrix.

Zusammengefasst bedeutet dies, dass die Schichtherstellung durch eine gezielte Modifikation der Prozessführung bzw. der Precursorchemie optimiert werden kann. Die nasschemischen Verfahren gehen historisch gesehen auf die Vergütung von Gläsern zurück, wie ein Patent der Firma Schott aus dem Jahre 1939 zeigt [3]. Um 1960 wurden damit beispielsweise Antireflex-Beschichtungen aus TiO_2 - SiO_2 für Spiegel in der Automobilindustrie hergestellt [4].

Seit den 80-iger Jahren wird diese Technik zur Herstellung von ferroelektrischen, elektro-optischen, supraleitenden und ionenleitenden Keramiksichten verwendet. Sie bieten gegenüber den anderen Verfahren den Vorteil geringerer Investitionskosten bei gleichzeitig hoher Flexibilität bezüglich der Edukte und guter Kontrolle der Stöchiometrie der resultierenden Schichten. Außerdem lassen sich mit keinem anderen Verfahren große Flächen mit vergleichsweise geringem Aufwand beschichten. Darüber hinaus können nahezu alle Materialsysteme über dieses Verfahren hergestellt werden, sofern die beteiligten chemischen Elemente in eine stabile chemische Lösung überführt werden können. So konnten nasschemisch unterschiedlichste Oxide wie Erdalkalititanate, $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT), TiO_2 , RuO_2 , Al_2O_3 , $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ oder

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ in Form dünner Schichten hergestellt werden. Zur Deposition bieten sich neben dem in der Mikroelektronik hauptsächlich angewendeten Schleuderverfahren abhängig von der Form des Substrates und einer eventuell bereits vor der Beschichtung darauf vorhandenen Struktur, auch noch das Tauchverfahren und das Sprühverfahren an. Die Schichtdicke pro Beschichtungsschritt hängt dabei sowohl von der Depositionsmethode als auch von der Viskosität der Beschichtungslösung (Lösungsmittel, Kondensationsgrad bei Sol-Gel-Chemie dominierten Prozessen) ab. Falls die Zielschichtdicke nicht in einem Schritt erreicht wird, werden Mehrfachbeschichtungen zur Einstellung der gewünschten Schichtdicke durchgeführt. Durch Kenntnis der Einflussfaktoren können verschiedenste Mikrostrukturen [5] hergestellt werden. Diese reichen von polykristallin über texturiert, kolumnar und einkristallin [6], bis hin zu epitaktischen Dünnschichten [7,8] auf geeigneten Substraten.

Neben den auf Silizium basierten Substraten (Si-Wafer oder Glas) können dünne oxidische Schichten auch auf metallischen und keramischen Substraten nasschemisch abgeschieden werden. So wurden beispielsweise ferroelektrische PZT-Schichten für Aktor- und Sensor-Anwendungen auf Blechen [9] oder Drähten [10] abgeschieden. Aufgrund der zu Gasphasenverfahren relativ geringeren Kosten bei gleichzeitig hoher Flexibilität der Zusammensetzung gewinnt gerade die Beschichtung metallischer Substrate aus beispielsweise Kupfer und Nickel mit CSD-Methoden in letzter Zeit zunehmend an Bedeutung [11,12].

Aufgrund dieser Möglichkeiten und der zu erwartenden geringen Investitionskosten bot sich das CSD-Verfahren gerade für die am Projekt beteiligten KMU's besonders an. Die Einführung von gasphasengestützten Depositionsmethoden (Sputtern, CVD etc.) wurde aufgrund der zu erwartenden Investitionskosten bei diesen Betrieben ausgeschlossen.

- [1] R. W. Schwartz, T. Schneller, R. Waser, *Chemical solution deposition of electronic oxide films*, C. R. Chimie **7** (2004) 433.
- [2] C. J. Brinker, G. W. Scherer, (1990). *Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing*. San Diego, Academic Press.
- [3] W. Geffchen und E. Berger, *Verfahren zur Änderung des Reflexionsvermögens optischer Gläser*, Deutsches Reichspatent 736 411 (1939) Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena.
- [4] H. Dislich, P. Hinz, *History and principles of the sol-gel process, and some new multicomponent oxide coatings*, J. Non-Cryst. Solids **48** (1982) 11.
- [5] R. Waser, *Microstructure of ceramic thin films*, Current Opinion in Solid State & Mat. Sci. **1** (1996) 706.
- [6] S. Hoffmann, R. Waser, *Control of the morphology of CSD-prepared (Ba,Sr)TiO₃ thin films*, J. Europ. Ceram. Soc. **19** (1999) 1339.
- [7] U. Hasenkox, C. Mitze, R. Waser, R. R. Aarons, J. Pommer, G. Güntherodt, *Chemical solution deposition of epitaxial $\text{La}_{1-x}(\text{Ca,Sr})_x\text{MnO}_3$ thin films*, J. Electroceramics **3:3** (1999) 255.
- [8] S.-Y. Bae, S. X. Wang, *Sol-gel epitaxial growth of $\text{La}_{1-x}\text{CaMnO}_3$ with colossal magnetoresistance effect*, Appl. Phys. Lett., **69** (1996) 121.
- [9] S. Seifert, H. Beige, M. Giersbach, T. Hauke, P. Löbmann, D. Sporn, *Ferroelectric PZT thin films on metallic substrates: preparation and properties as actor and sensor element*, Proceedings of 11th IEEE International Symposium on

Applications of Ferroelectrics (Cat. No. 98CH36245), IEEE, (1998) 85, Piscataway, NJ, USA.

- [10] G. Yi, Z. Wu, M. Sayer, C. K. Jen, J. F. Bussiere, *Piezoelectric Lead Zirconate Titanate coatings on metallic wires*, *Elect. Lett.*, **25** (1989) 907.
- [11] A. I. Kingon, S. Srinivasan, *Lead zirconate titanate thin films directly on copper electrodes for ferroelectric, dielectric and piezoelectric applications*, *Nature Materials*, **4** (2005) 233.
- [12] R. J. Ong, J. T. Dawley, P. G. Clem, *Chemical solution deposition of biaxially oriented (Ba, Sr)TiO₃ thin films on <100> Ni*, *J. Mater. Res.*, **18** (2003) 2310.

• **Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste**

In Vorbereitung auf die Projekt-Arbeiten und während der Projektlaufzeit wurden folgende nach Thematik unterteilte Publikationen, Patente und Fachbücher benutzt:

Al₂O₃-Schichten:

- [1] H. H. Pohland, *Aluminiumoxid: Herstellung, Eigenschaften, Einsatzgebiete*, Die Bibliothek der Technik (Band 176), Verlag Moderne Industrie 1998.
- [2] A. Petzold, J. Ulbricht, *Aluminiumoxid*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1991.
- [3] L. Lay, *Corrosion Resistance of Technical Ceramics*, HMSO Verlag, 1991.
- [4] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, *Chemical modification of alkoxide precursors*, *J. Non-Cryst. Solids*, **100** (1988) 65.
- [5] J. D. Wright, N. Sommerdijk, *Sol-Gel Materials: Chemistry and Applications*, Advanced Chemistry Texts Volume 4, Gordon and Breach Science Publishers, 2001.
- [6] G. Yi, M. Sayer, *Sol-gel processing of complex oxide films*, *Amer. Ceram. Soc. Bull.* **70** (1991) 1173.
- [7] Y. Kurakowa, T. Suga, S. Nakata, T. Ikoma, S. Tero-Kubuta, *Transparent alumina films derived from two sources of AlCl₃*6H₂O and aluminum isopropoxide by sol-gel method*, *J. Mater. Sci. Lett.* **17** (1998) 275.
- [8] A. Ayral, C. Guizard, *Preparation of sol-gel derived SiO₂ and Al₂O₃ layers with designed nanoporosity*, *Materials Transactions*, **42** (2001) 1641.
- [9] F. McNally, F. F. Lange, D. B. Marshall, *Processing and Hardness of single crystal Al₂O₃ films containing nano-ZrO₂ inclusions produced by chemical solution deposition*, *Phys. Stat. Sol.*, **166** (1998) 231.
- [10] R. Nass, H. Schmidt, *Synthesis of an alumina coating from chelated aluminum alkoxides*, *J. Non-Cryst. Solids* **121** (1990) 329.
- [11] N. Bahlawane, *Novel sol-gel process depositing α -Al₂O₃ for the improvement of graphite oxidation-resistance*, *Thin Solid Films* 396 (2001) 126.
- [12] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, 1978.
- [13] B. E. Yoldas, *Alumina sol preparation from alkoxides*, *Amer. Ceram. Soc. Bull.* **54** (1975) 289.