



**Max-Planck-Institut für Metallforschung  
Stuttgart**

---

**Untersuchungen zur substratinduzierten  
Kristallisation amorpher SiC-Precursor-  
keramiken**

Christof Rau

Dissertation  
an der  
**Universität Stuttgart**

---

Bericht Nr. 100  
Dezember 2000

# Untersuchungen zur substratinduzierten Kristallisation amorpher SiC-Precursorkeramiken

Von der Fakultät Chemie  
der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von  
**Christof Rau**  
aus Tholey

Hauptberichter: Prof. Dr. rer. nat. F. Aldinger  
Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat. Dr. h.c. mult. G. Petzow  
Mitprüfer: Prof. Dr. Ir. E. J. Mittemeijer  
Tag der mündlichen Prüfung: 22.12.2000

Meiner Großmutter, die mir den Weg gezeigt hat.  
Meinen Eltern, die mir den Weg geebnet haben.  
Meiner Frau Yao, die den Weg mit mir geht.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Oktober 1995 bis April 1999 am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart in der Abteilung Prof. Aldinger sowie in der Abteilung Prof. Rühle durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Fritz Aldinger danke ich sehr herzlich für die Ermöglichung und die Förderung dieser Arbeit.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. rer. nat. Dr. h.c. mult. Günter Petzow für die Übernahme des Mitberichtes.

Herrn Dr. Joachim Bill sowie Herrn Dr. Thomas Wagner danke ich in besonderer Weise für die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit.

Herrn Kurt Röhm danke ich für seine unermüdliche Hilfe und seine großes persönliches Engagement beim Aufbau der Dünnschichtheizkammer.

Herrn Adolf Strecker und Frau Maria Sycha möchte ich für ihren Einfallsreichtum und ihre Geduld danken, mit der sie mir bei schwierigen TEM-Probenpräparationen zur Seite standen. In gleicher Weise möchte ich Herrn Peter Kobold für seine Einweisung in die Kunst der Transmissionselektronenmikroskopie danken.

Nicht zuletzt danke ich allen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen des Max-Planck-Instituts für Metallforschung sowie des Max-Planck-Instituts für Festkörperforschung, die durch ihre Unterstützung und ihre Diskussionsbereitschaft einen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet haben.

**Miß nie des Berges Höhe, ehe du den Gipfel erreicht hast.  
Dort wirst du sehen, wie niedrig er ist.**

Dag Hammarskjöld

## Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>Einleitung</b>	<b>4</b>
<b>3.</b>	<b>Grundlagen und Literaturübersicht</b>	<b>7</b>
3.1	Kristallographie des Siliciumcarbids	7
3.2	Kornwachstum	14
3.3	Herstellung amorpher und kristalliner SiC-Schichten	19
<b>4.</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>29</b>
4.1	Darstellung der Proben	29
4.2	Charakterisierung der Proben	38
<b>5.</b>	<b>Konzeption und Konstruktion der Dünnschicht-Heizkammer</b>	<b>49</b>
<b>6.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>54</b>
6.1	Charakterisierung der Polymere und Polymerlösungen	54
6.2	Charakterisierung der amorphen und kristallinen Pulver aus Polymethylvinylsilan	61
6.3	Herstellung und Charakterisierung von amorphen SiC <sub>x</sub> -Schichten	75
6.4	Untersuchung des substratinduzierten Kristallwachstums von ausgelagerten SiC <sub>x</sub> -Schichten auf SiC-Substraten	89
<b>7.</b>	<b>Summary</b>	<b>106</b>
<b>8.</b>	<b>Anhang</b>	<b>117</b>
8.1	<sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von Polymethylvinylsilan	117
8.2	<sup>29</sup> Si- und <sup>13</sup> C-MAS-NMR-Spektren von thermolysiertem Pulver aus PMVS (1030 °C, 1 h, Argon)	118
8.3	Abschätzung des Verhältnisses der Atome in der sich bildenden SiC-Schicht zu den während der Thermolyse im Quarzrohr durch Verunreinigung des Argon zugeführten Sauerstoffatome	119
8.4	SAD-Beugungsbild von Siliciumcarbid-Pulvern	120
8.5	REM- & TEM-Aufnahmen von Pulvern aus Polymethylvinylsilan nach der Auslagerung bei 1100...1800 °C	121
<b>9.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>136</b>

## Abkürzungsverzeichnis

$\alpha$	Aperturwinkel
$\beta_{1/2}$	Linienbreite in Höhe der halben Maximalintensität
$\bar{\gamma}_{GF}, \gamma_{GF}$	Mittlere Grenzflächenenergie; Grenzflächenenergie des Korns i
$\bar{\gamma}_{KG}$	Mittlere Korngrenzenenergie
$\bar{\gamma}_{OF}, \gamma_{OF}$	Mittlere Oberflächenenergie; Oberflächenenergie des Korns i
$\gamma_{s \leftrightarrow a}$	Spezifische freie Grenzflächenenergie Substrat / amorphe Schicht
$\gamma_{s \leftrightarrow k}$	Spezifische freie Grenzflächenenergie Substrat / Keim
$\gamma_{k \leftrightarrow a}$	Spezifische freie Grenzflächenenergie Keim / amorphe Schicht
$\lambda$	Wellenlänge
$\theta$	Benetzungswinkel
$\rho$	Dichte
$\psi_e$	Öffnungswinkel am Tripelpunkt
a	Gitterkonstante
AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie
AFM	Rasterkraftmikroskopie
BSU	Basic Structural Unit
c(i)	Konzentration des Stoffes i
CTEM	Konventionelle Transmissionselektronenmikroskopie
$C_s$	Koeffizient der sphärischen Aberration
CVD	Gasphasenabscheidung
d	Schichtdicke
D	Korngröße
$\bar{D}$	Mittlere Primärteilchengröße (berechnet mit Scherrer-Formel)
$D_F^{\min}$	Minimaler Feret'scher Durchmesser
$d_{hkl}$	Netzebenenabstand
D(T)	Diffusionskonstante
DPB	Zwillingskorngrenze
DSHK	Dünnschichtheizkammer
DTA	Differentialthermoanalyse
$\bar{E}$	Mittlere Korngrenzenenergie
$E_{\text{bind}}$	Bindungsenergie
EDX	Energiedispersive Röntgenmikroanalyse
FIB	Focused Ion Beam Microscope

## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

---

FT-IR	Fouriertransformierte Infrarotspektroskopie
g	Auflösung
$g_b$	Beugungsfehler
$g_s$	Sphärische Aberration
HRTEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
$I_d$	Durchgelassene Intensität
$I_0$	Primärstrahlintensität
l	Kernspinquantenzahl
LPD	Flüssigphasenepitaxie
K	Rekristallisationskonstante
k	Boltzmannkonstante
$\bar{M}$ :	Mittlere Korngrenzenmobilität
MAS-NMR	Kernmagnetische Resonanzspektroskopie
MBE	Molekularstrahlepitaxie
p	Druck
PA-CVD	Plasma-aktivierte Gasphasenabscheidung
PCS	Polymethylcarbosilan
PMVS	Polymethylvinylsilan
PVD	Sublimationsverfahren
$\bar{r}, r_i$ :	Mittlerer Kornradius; Radius des Kornes i
$R_a$	Mittenrauhwert
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur (25 °C)
SIMS	Sekundärionen-Massenspektroskopie
t	Zeit
T	Temperatur
$T_B$	Siedepunkt
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TG-MS	Thermogravimetrische Massenspektroskopie
$U_b$	Durchschlagsspannung
v	Rekristallisations- / Wachstumsgeschwindigkeit
$v_{sat}$	Elektronendriftgeschwindigkeit
$\bar{W}, W$ :	Mittlere Spannungsenergie; Spannungsenergie des Kornes i
XRD	Röntgendiffraktometrie
Z	Ordnungszahl

## 1. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Kristallisationsverhalten von amorphen, durch Precursor-Thermolyse gewonnenen Silicium-Kohlenstoff-Materialien ( $\text{SiC}_x$ ) untersucht. Den Schwerpunkt der experimentellen Untersuchungen bildete dabei die epitaktische Kristallisation von Siliciumcarbid-Dünnschichten auf einkristallinen Substraten aus Siliciumcarbid oder Silicium. Darüberhinaus wurde durch Thermolyse des Polymers amorphes  $\text{SiC}_x$ -Pulver hergestellt. Die Unterschiede im Kristallwachstum von ausgelagerten Schichten und Pulvern wurden anhand dieser Proben untersucht und der Einfluß des einkristallinen Substrats auf die Keimbildung und das Kornwachstum der  $\text{SiC}_x$ -Schichten charakterisiert.

In einem ersten Schritt wurde Polymethylvinylsilan (PMVS) synthetisiert und sein Thermolyseverhalten mittels Thermogravimetrie und Differenzthermoanalyse mit dem eines kommerziell erhältlichen Polycarbosilans (PCS) verglichen. Zur Schichtherstellung wurden die Polymere in Toluol gelöst, mittels Dip- oder Spin-Coating-Verfahren auf SiC- und Si-Einkristalle aufgetragen und anschließend bei 1000 °C thermolysiert.

Zur Charakterisierung des Einflusses der Thermolysebedingungen auf die Zusammensetzung der Schichten bzw. Pulver wurde die Thermolyse in verschiedenen Öfen unter Argon oder Vakuum durchgeführt. Die bei den Thermolysen entstehenden amorphen Pulver und Schichten wurden bei Temperaturen bis 1800 °C ausgelagert und der Einfluß der Auslagerungen auf die Struktur und die Zusammensetzung untersucht.

Bei Thermolysen und Auslagerungen in konventionellen Öfen wurden die weniger als 500 nm dicken  $\text{SiC}_x$ -Schichten vollständig oxidiert. Thermodynamische Rechnungen ergaben, daß der Sauerstoffpartialdruck im untersuchten Temperaturbereich kleiner  $5 \times 10^{-10}$  Pa sein muß, um die Oxidation des Siliciumcarbids zu unterbinden. Deshalb wurde eine spezielle Ofenanlage (DünnSchichtHeizKammer "DSHK") konstruiert und aufgebaut. Das Kernstück war eine gekühlte Hochvakuum-Edelstahlkammer mit einer eingebauten Induktivheizung. Die Thermolyse und Auslagerung der Proben erfolgte in Niobröhrchen, die gleichzeitig als Rezipienten der Induktivheizung und als Sauerstoffgetter dienten.

Die durch Thermolyse hergestellten amorphen Pulver bestehen hauptsächlich aus Silicium und Kohlenstoff im Verhältnis 1:1,5 bis 1:1,6. Zusätzlich enthalten sie 7...8 Atom-% Wasserstoff und Sauerstoffverunreinigungen von weniger als 3 Atom-%. Die amorphen  $\text{SiC}_x$ -Pulver kristallisieren bei Temperaturen oberhalb von 1000 °C in Form von nanokristallinem  $\beta$ -SiC. Die Umwandlung des  $\beta$ -SiC in  $\alpha$ -SiC kann ab einer Temperatur von 1500 °C beobachtet werden. Bei schrittweiser Erhöhung der Auslagerungstemperatur von 1100 °C bis auf 1800 °C steigt die mittlere Kristallitgröße des  $\beta$ -SiC bei konstanter Auslagerungszeit stark an. Dagegen führt eine Verlängerung der Auslagerungszeit von 15 min auf 600 min nur zu einer geringfügigen Vergrößerung der Kristallite.



## ZUSAMMENFASSUNG

---

Die Aktivierungsenergie des Kristallwachstums im Temperaturbereich 1200...1400 °C sowie 1400...1800 °C wurde auf der Grundlage der mittleren Kristallitgrößen berechnet und beträgt 80 kJ/mol bzw. 400...550 kJ/mol. Die unterschiedlichen Aktivierungsenergien in den beiden Temperaturbereichen können möglicherweise auf eine inhomogene Verdichtung der Pulverkörner bei höheren Temperaturen aufgrund von Temperaturgradienten innerhalb der relativ groben Pulverkörner zurückgeführt werden.

Die auf Substrate aufgetragenen Precursor-Schichten bestehen nach der Thermolyse ebenfalls aus amorphem SiC<sub>x</sub>. Sie weisen eine glatte Oberfläche und eine sehr gute Haftung auf. Allerdings kommt es bei der Überschreitung einer kritischen Schichtdicke zur Blasen- und Reißbildung sowie zur Ablösung der Schichten. Deshalb können dickere Schichten nur über Mehrfachbeschichtungen hergestellt werden. Die Sauerstoffverunreinigungen der in konventionellen Öfen thermolysierten SiC<sub>x</sub>-Schichten liegen zwischen 20 Atom-% und 60 Atom-%, während in den SiC<sub>x</sub>-Schichten, die in der DSHK thermolysiert wurden, der Sauerstoffgehalt 5 Atom-% nicht überschreitet. Nach der Thermolyse ergibt sich bei den Schichten aus PCS ein Si:C-Verhältnis von 1:1,6 und damit ein identischer Wert wie bei den Pulvern. Dagegen beträgt das Si:C-Verhältnis in den Schichten aus PMVS 1:1 und ist damit deutlich niedriger als in dem aus PMVS hergestellten Pulver (1:1,6).

Der Unterschied im Si:C-Verhältnis beruht auf den verschiedenen Bindungsverhältnissen des Kohlenstoffs in den beiden Polymeren. Im PMVS liegt ein Großteil des Kohlenstoffs in Form von Methylgruppen vor. Diese unvernetzten Gruppen können bei höheren Temperaturen aufgrund der kurzen Diffusionswege in Form von Methan und Ethan aus der dünnen Schicht entweichen. Im Gegensatz dazu haben die Kohlenwasserstoffe im vergleichsweise groben Pulver lange Diffusionswege zur Oberfläche, so daß der Kohlenstoff der Methylgruppen unter Abspaltung von Wasserstoffmolekülen in die amorphe Matrix eingebaut wird.

Im Gegensatz zum PMVS ist im PCS der Anteil der unvernetzten Methylgruppen, bezogen auf die Gesamtzahl der kohlenstoffhaltigen Gruppen, wesentlich geringer. Ein Großteil des Kohlenstoffs liegt bereits im Ausgangszustand in Form von Si-CH<sub>x</sub>-Si-Polymerketten vor, so daß eine Eliminierung des Kohlenstoffüberschusses weder in den Pulvern noch in den Schichten stattfindet.

Die Größe der β-SiC-Nanokristallite, die sich während der Aulagerung bei 1100 °C und 1200 °C bilden, ist in den Schichten und Pulvern identisch. Im Transmissionselektronenmikroskop kann in den Schichten kein Einfluß des Substrats auf die Kristallisation festgestellt werden.

Das epitaktische Wachstum von β-SiC-Kristalliten auf α-SiC-Substraten wird bei beiden Precursoren erstmals nach 15-minütiger Auslagerung bei 1300 °C beobachtet. Die Orientierungsbeziehung zwischen dem Substrat und den epitaktischen Kristalliten lautet

$$(0001)\alpha\text{-SiC} \parallel (111)\beta\text{-SiC} \quad \text{und} \quad [11\bar{2}0]\alpha\text{-SiC} \parallel [110]\beta\text{-SiC}.$$

## ZUSAMMENFASSUNG

---

Die  $\beta$ -/ $\alpha$ -SiC-Grenzflächenenergie weist bei der oben genannten Orientierung ein Minimum auf. Die epitaktisch gewachsenen Körner erreichen deshalb eine deutlich höhere mittlere Korngröße als die darüber befindlichen nicht orientierten Kristallite. Ein Einfluß des Kohlenstoffüberschusses in den Schichten aus PCS auf das Kristallisationsverhalten des  $\beta$ -SiC kann nicht beobachtet werden.

Eine weitere Erhöhung der Auslagerungstemperatur auf 1400 °C und 1500 °C bewirkt ein weiteres Wachstum der  $\beta$ -SiC-Kristallite. Dabei übertrifft die Größe der nicht orientierten Kristallite in den Schichten aus PMVS erstmals die in den Pulvern. Dies deutet darauf hin, daß der überschüssige Kohlenstoff im Pulver sich an den Korngrenzen anreichert und das SiC-Kristallitwachstum behindert. Dagegen begünstigt die stöchiometrische Zusammensetzung in der Schicht aus PMVS das Kristallwachstum.

Bei 1600 °C setzt eine  $\beta \rightarrow \alpha$ -Transformation und gleichzeitig ein starkes Wachstum der epitaktischen Kristallite ein. Dabei kann in den Schichten aus PMVS und PCS kein Unterschied gefunden werden. Darüberhinaus sind die chemischen Zusammensetzungen der Schichten aus PMVS und PCS bei 1600 °C identisch, da nach der Auslagerung in den Schichten aus PCS kein Kohlenstoffüberschuß mehr vorliegt. Der Abbau des freien Kohlenstoffs kann wahrscheinlich auf oxidativen Abtrag aufgrund von Restsauerstoff in der Apparatur zurückgeführt werden. Die Aktivierungsenergie des Kristallisationsprozesses im Temperaturbereich 1300...1600 °C wurde für die Schichten aus PMVS berechnet und beträgt 350...400 kJ/mol. Das Kristallwachstum in den SiC-Schichten läuft von daher schneller ab als im SiC<sub>x</sub>-Pulver. Dieses Phänomen kann auf den Einfluß des Kohlenstoffs an den Korngrenzen der Pulver zurückgeführt werden, dessen retardierender Effekt bei den Schichten entfällt.

## 2. Einleitung

Siliciumcarbid (SiC) ist die einzige binäre Verbindung von Silicium und Kohlenstoff, die als feste Phase existiert [1]. Mit einer Jahresproduktion von mehr als 700.000 t ist es der meistbenutzte nichtmetallische Hartstoff. Klassische Anwendungsbereiche des durch die Reaktion von Quarz und Kohlenstoff (Acheson-Prozeß [2]) großtechnisch hergestellten Siliciumcarbids sind Schleif- & Poliermittel, Filterkerzen sowie Auskleidungen und Heizelemente für Hochtemperaturöfen [3]. Seit Beginn der achtziger Jahre steigt im Zuge der rasanten Entwicklung der Halbleiterindustrie das Interesse am Einsatz von Siliciumcarbid als Halbleitermaterial für mikro- und optoelektronische Bauteile [4]. Aufgrund der Kombination seiner physikalischen Eigenschaften gilt Siliciumcarbid als eines der geeignetsten Halbleitermaterialien für den Einsatz bei hohen Temperaturen und/oder hoher Leistung und Frequenz (Tab. 1) [4-8]. Besonders attraktiv ist die Fähigkeit des Siliciumcarbids, durch einfache Oxidation eine elektrisch isolierende SiO<sub>2</sub>-Oberfläche zu bilden, sowie die große Löslichkeit von Dotierungselementen wie Phosphor und Bor im Siliciumcarbid.

	<b>3C-SiC (6H-SiC)</b>	Si	GaAs	GaN	Diamant
Bandlücke bei RT [eV]	<b>2.2 (2.9)</b>	1.1	1.4	3.4	5.5
Max. Arbeitstemperatur [°C] <sup>1</sup>	<b>873 (1240)</b>	300	460	930	1100
Schmelzpunkt [°C]	<b>Sublimiert &gt;2800</b>	1420	1238	1700	Phasenum- wandlung
Elektronenmobilität bei RT [cm <sup>2</sup> /Vs]	<b>1000 (600)</b>	1400	8500	600	2200
Durchschlagsspannung U <sub>b</sub> bei RT [V/µm]	<b>4</b>	0,3	0,4	2	10
Thermische Leitfähigkeit σ <sub>T</sub> bei RT [W/(cm×K)]	<b>5</b>	1,5	0,5	1.5	20
Elektronendriftgeschwindigkeit v <sub>sat</sub> bei RT [10 <sup>5</sup> m/s]	<b>2,5 (2,0)</b>	1	2	2.5	2,7
Dielektrische Konstante K	<b>9,7 (10)</b>	11,8	12,8	9.5	5,5
Johnson's Zahl (rel. zu Si) <sup>2</sup>	<b>1100 (700)</b>	1	7	280	8100
Key's Zahl (rel. zu Si) <sup>3</sup>	<b>6 (5)</b>	1	0,5	1.8	32

Tab. 1 *Vergleich der für den Einsatz als Hochtemperaturhalbleiter relevanten Eigenschaften von 3C-SiC, 6H-SiC, Si, GaAs, GaN und Diamant*

---

<sup>1</sup> Die maximale Arbeitstemperatur wurde relativ zu Silicium berechnet. Dabei wurde für Silicium ein Maximum von 300 °C angenommen und diese Temperatur mit dem Verhältnis der Bandlücken multipliziert. Im Diamant wird das Maximum durch die Phasenumwandlung zum Graphit bestimmt.

<sup>2</sup> Johnson's Zahl  $\propto U_b^2 \times v_{sat}^2$ : Maß für die Stromdichte- und Frequenz-Leistung eines Transistormaterials

<sup>3</sup> Key's Zahl  $\propto \sigma_T \times [v_{sat}/K]^{1/2}$ : Maß für die Geschwindigkeit eines Transistors

Mit Hilfe der chemischen Dampfphasenabscheidung (CVD: Chemical Vapour Deposition) [9, 10], der Molekularstrahlepitaxie (MBE: Molecular Beam Epitaxy) [11], sowie der Flüssigphasenabscheidung (LPD: Liquid Phase Deposition) [12, 13] gelang es in den achtziger Jahren erstmals, einkristalline SiC-Schichten von hoher Reinheit, definiertem Polytyp und gewünschter Dotierung auf Silicium- und Siliciumcarbid-Einkristallen abzuscheiden.

Die Verfügbarkeit von großflächigen, hochreinen SiC-Wafern führte seit dem Ende der achtziger Jahre zu einem weiteren Anwachsen der Forschungs- und Entwicklungstätigkeiten und letztlich zu einer Vielzahl von Prototypen verschiedener Halbleiterbauteile [5, 14, 15].

Dem breiten Einsatz von Siliciumcarbid im Bereich der Halbleiterelektronik sowie in anderen Feldern der Dünnschichttechnologie wie z.B. als Membranen für Hochtemperatur-Drucksensoren, wärmeleitende Dünnschichten oder Verschleiß-Schutzschichten stehen zur Zeit insbesondere die hohen Kosten entgegen, die durch den außerordentlich hohen apparativen Aufwand bei deren Herstellung entstehen.

Ein vielversprechender Weg zu kostengünstigeren SiC-Schichten eröffnet sich durch das Spin- bzw. Dip-Coating von Oberflächen mittels flüssiger oder löslicher Poly(carbo)silane und anschließender Thermolyse in inerter Atmosphäre [16-18]. Die Vorteile eines solchen Verfahren sind:

- Niedrigere Herstellungskosten durch geringeren apparativen Aufwand und hohen Durchsatz
- Homogenere Verteilung der Dotierungselemente in der Schicht im Vergleich zu physikalischen Abscheidungsverfahren durch chemischen Einbau der Elemente in den Precursor
- Übertragbarkeit der angewendeten Verfahren auf die ganze Bandbreite der aus Precursoren herstellbaren Hartstoffe, Hochtemperatur- und Halbleiterkeramiken wie z.B. Si-(B)-C-N [19] oder GaN [20]
- Herstellung amorpher Si:C:H-Filme für Solarzellen durch Thermolyse geeigneter Precursoren bei niedrigen Temperaturen [21]

Die ersten Untersuchungen an durch Thermolyse von Polycarbosilanen hergestellten dünnen SiC<sub>x</sub>-Schichten führten Chu et al. durch [21-24]. Diese Arbeiten bewiesen einerseits die Tauglichkeit des Precursor-Thermolyse-Verfahrens für die Herstellung dünner SiC<sub>x</sub>-Schichten; andererseits offenbarten sie aber auch drei Probleme, die bei der Herstellung von SiC<sub>x</sub>-Schichten durch Precursor-Thermolyse von Polycarbosilan auftreten:

- Erstens zeigte sich das prinzipielle Problem der extremen Oxidationsempfindlichkeit von Precursorschichten während der Thermolyse und der Auslagerung, was die

Untersuchungen von Chu auf maximale Auslagerungstemperaturen von 1300 °C begrenzte [22].

- Zudem resultieren aus der Thermolyse der derzeit verfügbaren kommerziellen Polycarbosilane Schichten aus Siliciumcarbid und einem unerwünschten Kohlenstoffüberschuß [22].
- Darüber hinaus sind für mikroelektronische Anwendungen Schichten von exakt definierter Dotierung und Struktur nötig, die durch Precursor-Thermolyse bis dato nicht gewonnen werden konnten [5].

Heimann et al. [18, 25] gelang es, Schichten aus Polymethylvinylsilan durch Pyrolyse in amorphe, sauerstoffhaltige Schichten umzuwandeln. Nach Auslagerung in einem Graphitofen konnte eine einkristalline, epitaktische 3C-SiC-Schicht auf dem Substrat nachgewiesen werden. Die Untersuchung der Reproduzierbarkeit dieses Versuches stellte ein Ziel dieser Arbeit da. Dazu wurden aus Precursorlösungen Polysilan- und Polycarbosilan-Filme auf Siliciumcarbid- und Silicium-Substraten aufgebracht und durch thermische Zersetzung unter Schutzgas in amorphe  $\text{SiC}_x$ -Schichten umgewandelt. Zum Vergleich des Kristallisationsverhalten von durch Precursor-Thermolyse hergestellten Schichten mit dem von auf dem gleichen Wege hergestellten Pulvern wurde durch Thermolyse von reinem Polymer amorphes Pulver hergestellt. Die amorphen Pulver bzw. Schichten wurden bei Temperaturen von 1100...1800 °C ausgelagert und der Einfluß der Auslagerungen auf die Struktur und die Zusammensetzung charakterisiert. Hierbei fanden insbesondere Rasterelektronenmikroskopie (REM), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES), Energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX) und Röntgendiffraktometrie (XRD) Anwendung.

### 3. Grundlagen und Literaturübersicht

#### 3.1 Kristallographie des Siliciumcarbids

##### 3.1.1 Polytypie im Siliciumcarbid

Ein besonderes Merkmal des Siliciumcarbids, das die Untersuchung seines Kristallisationsverhaltens besonders kompliziert gestaltet, ist seine ausgeprägte Polytypie<sup>4</sup>.

Alle SiC-Strukturen sind aus Schichten von eckenverknüpften SiC-Tetraedern (Abb. 1a) aufgebaut. Die große Anzahl der Polytypen entsteht allein durch die Vielzahl von Variationsmöglichkeiten in der Stapelsequenz der Tetraederlagen.

Es existieren zwei Möglichkeiten, auf einer ersten Tetraederschicht eine zweite aufzubauen (Abb. 1b und c). Die unmittelbar folgende Schicht kann entweder aus Tetraedern gleicher Orientierung aufgebaut sein (Abb. 1b) oder aus Tetraedern, die um  $180^\circ$  um die Stapelachse gedreht sind (Abb. 1c). Daraus ergeben sich drei mögliche Positionen der Tetraedermittelpunkte A (1. Schicht), B oder C (2. Schicht).

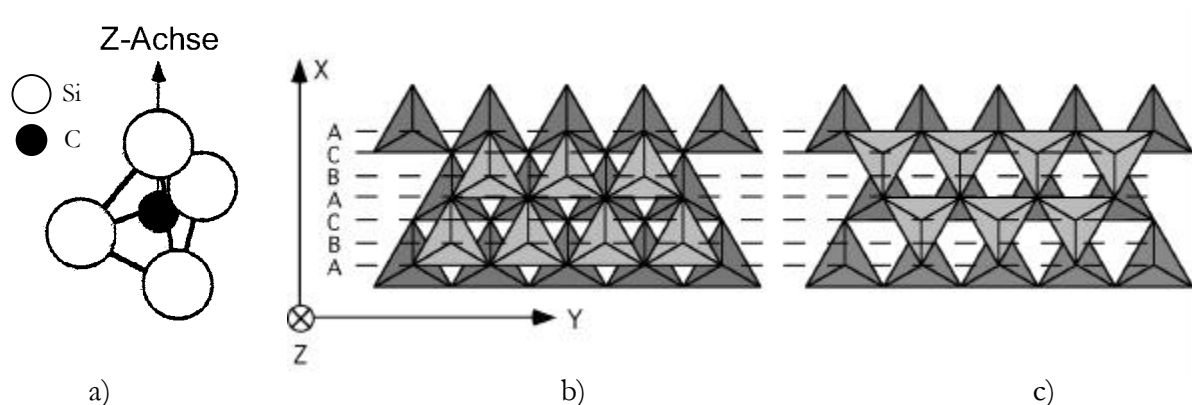


Abb. 1 Grundlage der Polytypie des Siliciumcarbids

a) Tetraederstruktur des Siliciumcarbids

Erlaubte Verknüpfung von Tetraederschichten. Ansicht in Richtung der Z-Achse:

b) Orientierung der Tetraeder in der 2. Schicht identisch mit der 1. Schicht: Stapelfolge AB

c) Orientierung der Tetraeder in der 2. Schicht entgegengesetzt zur 1. Schicht: Stapelfolge AC

<sup>4</sup> Strukturen, die sich aus den gleichen Baueinheiten und nach den gleichen Prinzipien ihrer gegenseitigen Anordnung aufbauen lassen, werden als polytype Strukturen bzw. als Polytypen bezeichnet. Die Polytypie ist ein Spezialfall der Polymorphie/Allotropie und vor allem bei Schichtstrukturen zu beobachten [26].

### 3.1.2 Siliciumcarbid-Polytypen

Über 180 verschiedene Polytypen von Siliciumcarbid sind aus der Literatur bekannt. In der heute allgemein gebräuchlichen Ramsdell-Notation [27] werden sie durch die Voranstellung einer Nummer und eines Buchstabens gekennzeichnet. Dabei gibt die Nummer die Sequenz der Stapelfolge wieder, der Buchstabe das Bravais Gitter des resultierenden Kristalls (Tab. 2).

Ramsdell-Notation	Stapelfolge	Gitterkonstanten
3C	...ABC...	$a = 4,36 \text{ \AA}$
2H	...AC'...	$a = 3,08 \text{ \AA} \quad c = 5,04 \text{ \AA}$
4H	...ABAC'...	$a = 3,08 \text{ \AA} \quad c = 10,08 \text{ \AA}$
6H	...ABCA'CB'...	$a = 3,08 \text{ \AA} \quad c = 15,12 \text{ \AA}$
15R	...ABCB'A'BCAC'B'CABA'C'...	$a = 3,08 \text{ \AA} \quad c = 37,81 \text{ \AA}$

Tab. 2 Ramsdell-Notation, Stapelfolge und Gitterkonstanten ausgesuchter SiC-Polytypen

Die grundlegenden Strukturen des Siliciumcarbids sind die beiden Polymorphen 3C-SiC ( $\beta$ -SiC), das die kubische Zinkblende-Struktur aufweist (Abb. 2a und Abb. 3a), und das 2H-SiC, das die hexagonale Wurtzit-Struktur aufweist. Aus diesen Grundtypen können alle Polytypen abgeleitet werden, die als eine Kombination der Grundtypen mit regelmäßig angeordneten Stapelfehlern angesehen werden können. Der technisch bedeutenste Polytyp ist dabei das 6H-SiC (Abb. 2b und Abb. 3b).

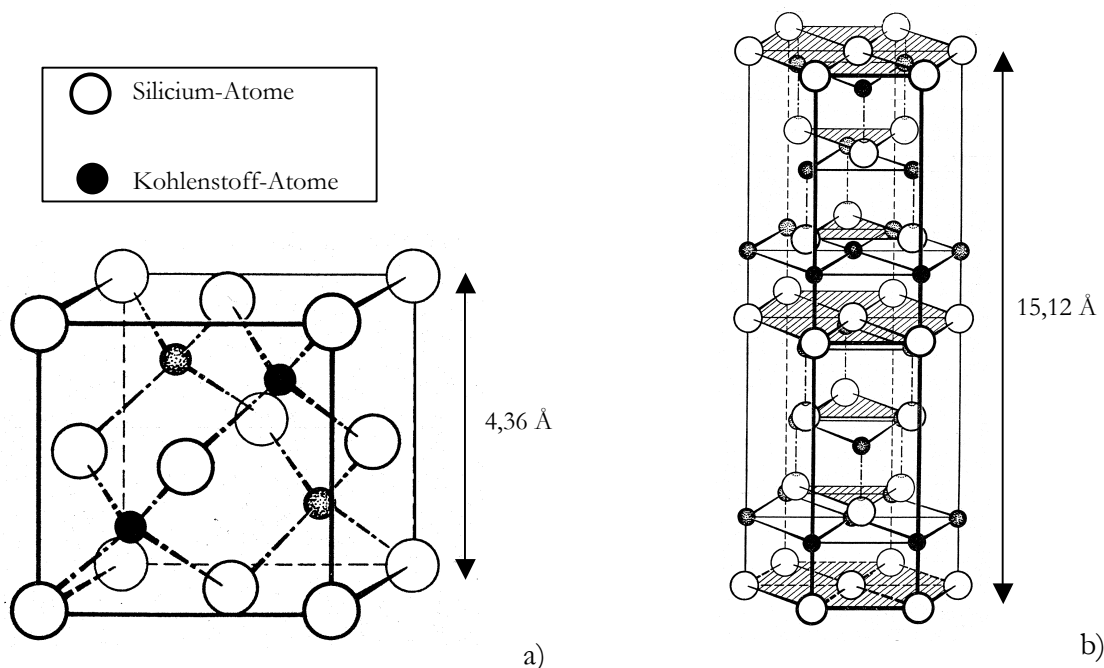


Abb. 2 Gitterstrukturen von a) 3C-SiC (Zinkblende-Struktur) und b) 6H-SiC [28]

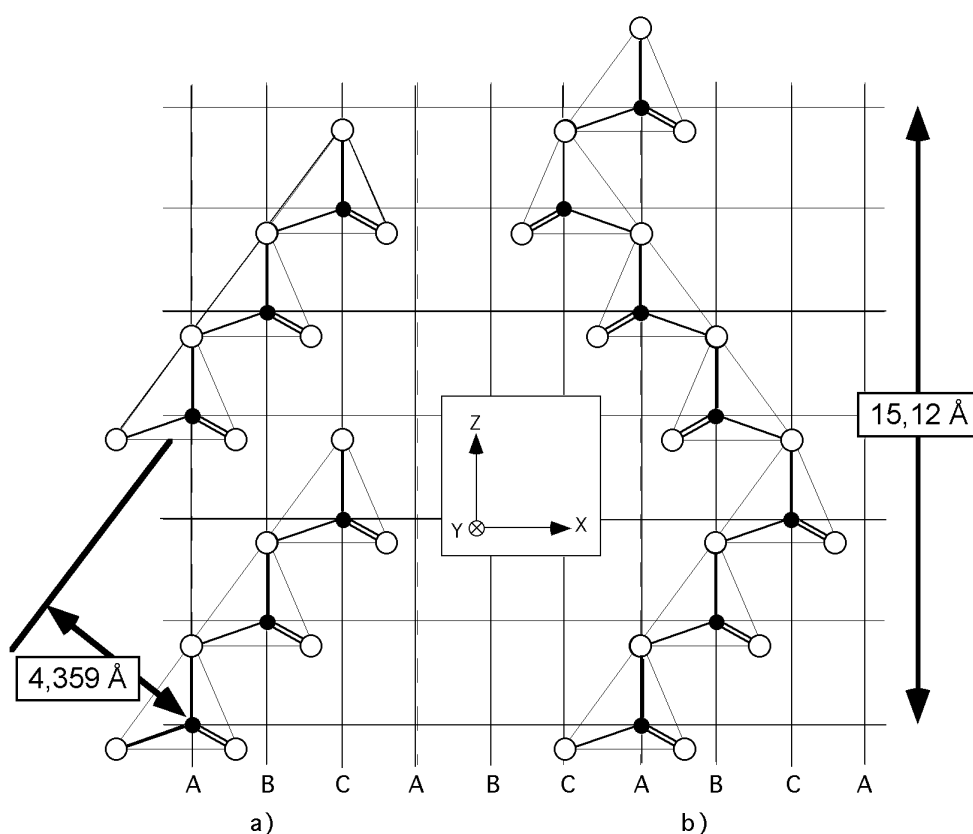


Abb. 3 Projektion der Stapelfolgen von a) 3C-SiC und b) 6H-SiC in die X-Z-Ebene. Die Dreiecke sind die Projektionen der SiC-Tetraeder in diese Ebene. Die SiC-Bindungen sind als durchgezogene, dicke Linien innerhalb des Tetraeders dargestellt. Die verschiedenen Ebenen in Z-Richtung sowie die einzelnen Positionen A, B und C der Tetraeder in X-Richtung sind als dünne, durchgezogene Linien eingezeichnet [29]

### 3.1.3 Entstehung und Umwandlung von Siliciumcarbid-Polytypen

Über weite Temperaturbereiche kann die Koexistenz verschiedener Polytypen beobachtet werden (Abb. 4) [30]. Ihre Bildungsenergien weisen so geringe Unterschiede auf, daß die Stabilitätsbereiche und das Umwandlungsverhalten der SiC-Polytypen nicht allein von der Temperatur und dem Druck, sondern auch von anderen Faktoren wie z.B. Heiz- und Abkühlraten, Verunreinigungen, Spannungen oder der Defektdichte im Kristall bestimmt werden. Neben den in Abb. 4 aufgeführten hexagonalen und rhomboedrischen Polytypen wird zwischen Raumtemperatur und 2750 °C sehr häufig die Bildung des kubischen 3C-SiC beobachtet. Dieser wird als ein thermodynamisch nicht stabiler Polytyp betrachtet [31], dessen Bildung stark von der chemischen Zusammensetzung und den Wachstumsbedingungen abhängig ist [32].



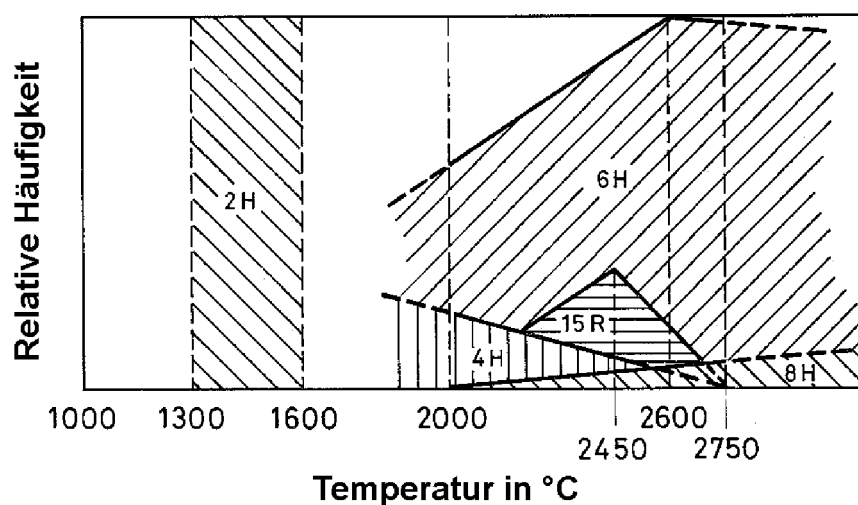


Abb. 4 Stabilitätsbereiche wichtiger  $\alpha$ -SiC-Polytypen als Funktion der Temperatur [30]

Theoretische Berechnungen der Bildungsenergien der Polytypen zeigen, daß beim Wachstum aus der Gasphase die sterische Anordnung der Atome aufgrund der verschiedenen Stapelfolgen (Abb. 3) einen dominierenden Einfluß auf die Entstehung der einzelnen Polytypen ausübt. So ergeben quantenmechanische Berechnungen von Heine et al. [33] für  $\beta$ -SiC einen um 1,5 meV erhöhten Energiebedarf zur Ausbildung einer Si-C-Bindung im Vergleich mit den  $\alpha$ -SiC-Polytypen 6H-SiC und 4H-SiC. Die dennoch häufig beobachtete Bildung von  $\beta$ -SiC bei niedrigen Temperaturen erklären die Autoren damit, daß auf einem vorliegenden Keim das Hinzufügen einer Stapel Ebene in gleicher Orientierung wie die darunterliegende ( $\beta$ -SiC-Anordnung) energetisch günstiger ist als das Hinzufügen in entgegengesetzter Orientierung ( $\alpha$ -SiC-Anordnung), weil aus der letzteren eine erhöhte sterische Abstoßung der Atome resultiert. Neuere Berechnungen von Limpijumng und Lambrecht [34] ergaben eine weitgehende Übereinstimmung mit den Resultaten von Heine.

Diese theoretischen Berechnungen werden durch die Ergebnisse der Untersuchungen bestätigt, die von Matsunami und Powell [11, 15, 35, 36] über die Abscheidung von einkristallinen SiC-Schichten aus der Gasphase (CVD, MBE) durchgeführt wurden. Bei geeigneten Versuchsbedingungen wird bei Abscheidung auf die Basalebene eines 6H-SiC-Substrats die Bildung von 3C-SiC beobachtet. Unter den gleichen Abscheidungsbedingungen wird auf ein 6H-SiC-Substrat, dessen Oberfläche mehr als  $3^\circ$  von der Basalebene abweicht, 6H-SiC abgeschieden.

Matsunami führt den Unterschied auf zwei verschiedene Keimbildungsmechanismen zurück. Bei geringer Fehlorientierung findet die Keimbildung der neuen Schichten auf den ebenen Bereichen der Oberfläche statt, wobei die erste dazukommende Schicht in Übereinstimmung mit der Theorie von Heine [33] die Orientierung der obersten Tetraederschicht des Substrats übernimmt und alle weiteren in gleicher Orientierung aufwachsen und damit  $\beta$ -SiC bilden (Abb. 5a). Bei

stärkerer Mißorientierung ist der Stufenabstand auf der Oberfläche durch die Fehlorientierung so gering, daß die Moleküle auf der Oberfläche zu den Stufen wandern können und sich dort in der durch das Substrat vorgegebenen Orientierung anlagern (engl. »step-flow growth«). Dadurch wird die Stapelfolge des Substrats in der Schicht exakt übernommen (Abb. 5b), was als »Homoepitaxie« bezeichnet wird.

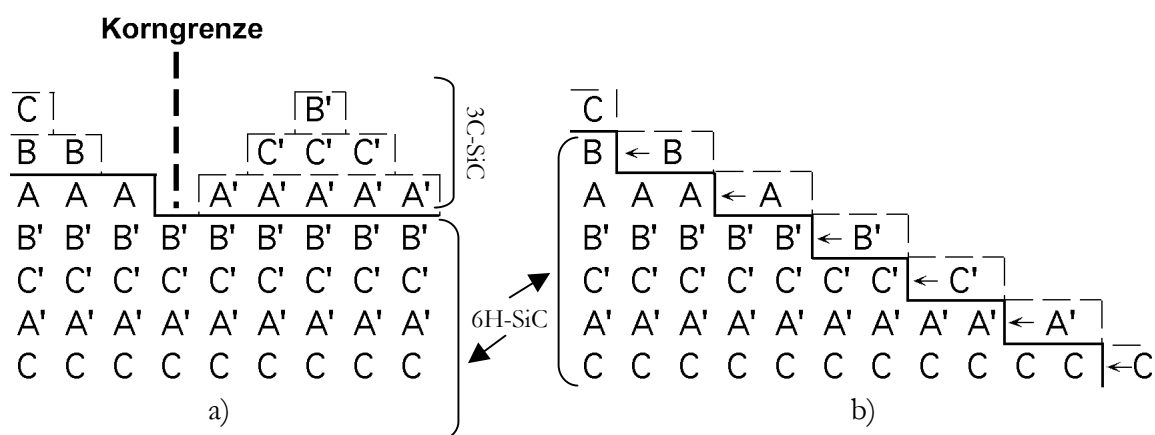


Abb. 5 Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen dem Keimbildungsmechanismus und der Polytypenbildung bei Gasphasenabscheidung auf 6H-SiC. [15]

a) Bildung von 3C-SiC durch zweidimensionale Keimbildung auf Oberflächen mit geringer Fehlorientierung (kleiner  $3^\circ$ ).

b) Homoepitaktisches Wachstum von 6H-SiC auf stark fehlorientierten Oberflächen durch stufengesteuertes Wachstum (»step-flow growth«).

Zusätzlich zu den Stufen einer fehlorientierten Oberfläche können auch Versetzungen (Versetzungsdichte:  $10^2 \dots 10^3 \text{ cm}^{-2}$  auf Standardwafern) einen Ausgangspunkt für Homoepitaxie bilden [37]. Auch andere im Siliciumcarbid häufig vorkommende Baufehler wie z.B. Stapelfehler, scheinen eine Rolle bei der Bildung von Polytypen zu spielen, insbesondere bei der Bildung von Polytypen hoher Stapelsequenz [38].

Versetzungen und Stapelfehler bilden auch den Ausgangspunkt bei der bis heute nicht vollständig verstandenen Polytypentransformation. Pirouz et al. [39] untersuchten die  $\alpha \rightarrow \beta$ -Transformation in einkristallinem 2H-SiC mit Hilfe der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) und beobachteten einen zweistufigen Umwandlungsprozeß: Durch Aufspaltung einer Schraubenversetzung in zwei Teilversetzungen kommt es innerhalb der Basalebene zu einer Verschiebung der mobileren Si-Atome und anschließend der C-Atome in neue Atomlagen und damit zu einer Änderung der Stapelfolge. Dies bewirkt einen starken Spannungszustand der darauffolgenden Schicht gegenüber der neuorientierten Schicht, was letztlich zu einer Neuorientierung dieser Schicht und nachfolgend

aller weiteren Schichten führt. Dieser Mechanismus kann auch zur Erklärung der  $\beta \rightarrow \alpha$ -Transformation in Einkristallen herangezogen werden [39].

Während noch keine Untersuchungen über den Ablauf der Polytypentransformation in polykristallinem Siliciumcarbid aus Precursoren vorliegen, wurde der Ablauf der  $\beta \rightarrow \alpha$ -Transformation in gesintertem  $\beta$ -SiC von Shinokazi et al. [40] sowie Heuer et al. [41-44] detailliert beschrieben. Bei den Arbeiten von Heuer et al. [41, 43] wurde konventionell gesintertes, heißgepresstes und reaktionsgesintertes  $\beta$ -SiC bei 1850...2050 °C ausgelagert. Die im  $\beta$ -SiC vorhandenen  $\alpha$ -SiC-Keime – der Ursprung dieser Keime wird nicht diskutiert – nehmen vor der Auslagerung weniger als 15 Prozent des Gesamtvolumens ein.

Der Anstieg auf über 75 Volumenprozent  $\alpha$ -SiC nach der Auslagerung erfolgt über einen zweistufigen Umwandlungsprozeß:

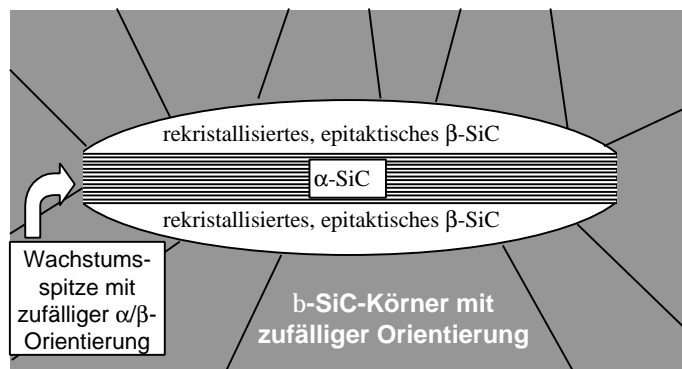
- Schnelles, zweidimensionales Wachstum der  $\alpha$ -SiC-Keime parallel zur Basalebene bis zur gegenseitigen Berührung der  $\alpha$ -SiC-Keime ( $\alpha$ -SiC-Plattenbildung). Die Basalebenen der  $\alpha$ -SiC-Körner sind dabei stets von einer dünnen, epitaktischen  $\beta$ -SiC-Schicht bedeckt. Durch TEM-Untersuchungen des reaktionsgesinterten Siliciumcarbids konnte die Orientierung an der Grenzfläche zwischen der dünnen, epitaktischen  $\beta$ -SiC-Schicht und der Basalebene der sich bildenden  $\alpha$ -SiC-Platten zu

$$(0001)\alpha\text{-SiC} \parallel (111)\beta\text{-SiC} \quad \text{und} \quad [11\bar{2}0]\alpha\text{-SiC} \parallel [110]\beta\text{-SiC} .$$

bestimmt werden (Abb. 6).

Abb. 6

Schematische Darstellung der Orientierungsbeziehungen bei der  $\mathbf{b} \rightarrow \mathbf{a}$ -Transformation von polykristallinem  $\mathbf{b}$ -SiC unter Bildung von  $\mathbf{a}$ -SiC-Plättchen



- Langsames Wachstum der  $\alpha$ -SiC-Körner senkrecht zur Basalebene bis zur vollständigen  $\beta \rightarrow \alpha$ -Transformation. Der Transformationsprozeß führt von  $\beta$ -SiC über die Zwischenstufe des rekristallisierten, epitaktischen  $\beta$ -SiC zu  $\alpha$ -SiC.

Heuer begründet diesen Wachstumsmechanismus mit einer starken Abhängigkeit der  $\beta \leftrightarrow \alpha$ -Grenzflächenenergien von der Orientierung des  $\beta$ -SiC-Korns zur  $\alpha$ -SiC-Basalebene. Die

Orientierungsabhängigkeit ist nicht quantifizierbar, aber sowohl Wachstumsexperimente [15, 36, 45] wie theoretische Betrachtungen [33, 34, 39, 42] weisen die oben genannte Orientierung als die energetisch bei weitem günstigste aus. Während des ganzen Umwandlungsprozesses steht nur die kleine »Wachstumsspitze« senkrecht zur Basalebene in Kontakt mit den zufällig orientierten  $\beta$ -SiC-Körnern (Abb. 6). Die Triebkraft für das schnelle Wachstum parallel zur Basalebene erklärt sich damit aus dem Energiegewinn durch die Eliminierung hochenergetischer Korngrenzen.

Das Modell von Heuer geht davon aus, daß die  $\beta \rightarrow \alpha$ -Transformation senkrecht zur Basalebene entlang der im rekristallisierten  $\beta$ -SiC häufigen Zwillingskorngrenzen verläuft (Abb. 7) [43]. Die Migration von Teilversetzungen parallel zur  $\alpha$ -SiC-Basalebene führt zur Bildung von  $\alpha$ -SiC-Keimen in der epitaktischen  $\beta$ -SiC-Schicht. Die Verbreiterung dieser Keime zu  $\alpha$ -SiC-Lamellen erfolgt über das Fortschreiten von Gruppen von Teilversetzungen des Shockley-Typs senkrecht zur Basalebene (bevorzugt entlang kohärenter Zwillingskorngrenzen).

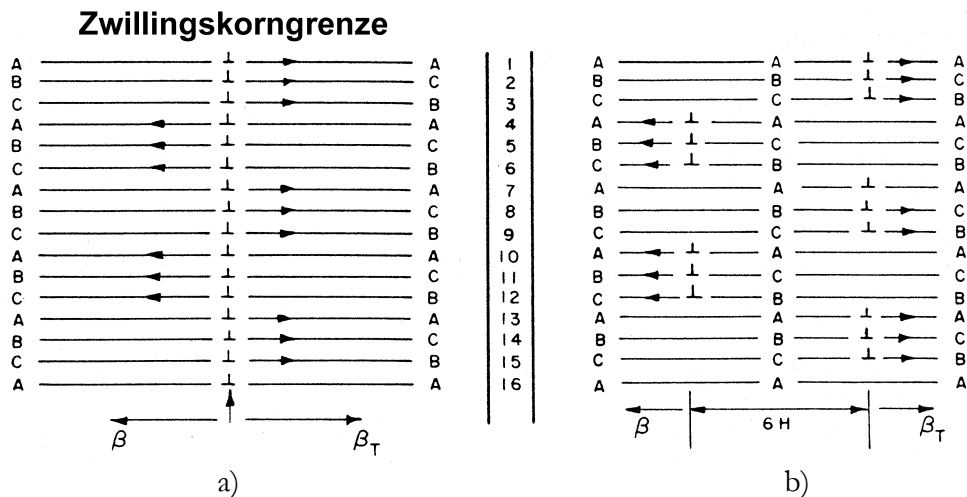


Abb. 7 *Bildung eines  $\alpha$ -SiC-Keimes [43]*  
 a) *Zwillingskorngrenze im  $\beta$ -SiC als Ausgangspunkt der  $\beta \rightarrow \alpha$ -Transformation*  
 b) *Formation des  $\alpha$ -SiC-Nukleus durch gruppenweise Migration von Teilversetzungen entlang der Basalebenen*

Mit Hilfe dieses Wachstumsmodells kann auch das häufige Auftreten von Mikrosyntaxie (die Koexistenz von  $\beta$ -SiC und  $\alpha$ -SiC-Polytypen auf engstem Raum in Form von epitaktischen Lamellen) sowie die Bildung von Polytypen mit längerer Stapelfolge – aus regelmäßig angeordneten Lamellen von kürzeren Polytypen – befriedigend erklärt werden.

Der Mechanismus der Beeinflussung der Polytypentransformation durch Verunreinigungen ist z.Z. noch ungeklärt; die Veränderung der Bindungslänge [46], die Ausbildung von Legierungsstrukturen [47] oder die Bildung von Punktdefekten und Stapelfehlern [48-50] werden als Auslöser des Umwandlungsprozesses vorgeschlagen.

## 3.2 Kornwachstum

### 3.2.1 Kornwachstum durch primäre Rekristallisation

Die Kinetik der normalen, primären Rekristallisation bei Erhöhung der Temperatur läßt sich formal mit der Johnson-Mehl-Kinetik [51] beschreiben. Dabei wird eine lineare Kornwachstums- bzw. Rekristallisationsrate  $v$  angesetzt, für die – im Falle eines kubischen Gittersystems – gilt:

$$v = \frac{D(T)}{kT} \times \frac{\Delta E}{a} \quad (1)$$

mit  $D(T)$ : temperaturabhängige Diffusionskonstante  
 $k$ : Boltzmannkonstante  
 $T$ : Temperatur  
 $\Delta E$ : Energiegewinn durch Verringerung der Korngrenzen-Energie pro Atomvolumen  
 $a$ : Gitterkonstante

Als treibende Kraft kann die spezifische Energie aller eliminierten Korngrenzen angesetzt werden:

$$\Delta E \approx \frac{\bar{E} \times r^2}{r^3} a^3 \quad (2)$$

mit  $\bar{E}$ : mittlere spezifische Korngrenzen-Energie  
 $r$ : mittlerer Kornradius

Daraus ergibt sich für  $v$

$$v = \frac{D(T)}{kT} \times \frac{\bar{E} \times a^2}{r} \equiv \frac{K}{r} \quad (3)$$

und durch Integration über die Zeit  $t$

$$r_t^2 - r_0^2 = 2Kt \quad (4)$$

mit  $r_t$ : mittlere Korngröße zum Zeitpunkt  $t$   
 $r_0$ : mittlere Korngröße zum Zeitpunkt 0

Dieses Zeitgesetz wird oft als das Zeitgesetz der »Ostwald-Reifung« bezeichnet und kann auch über die Burke & Turnbull-Analyse des Drucks auf gebogene Flächen hergeleitet werden [52].

Aus diesem Gesetz kann abgeleitet werden, daß Körner, die einen größeren als den mittleren Korndurchmesser aufweisen, die Tendenz haben, auf Kosten der kleinen Körner zu wachsen.

In der allgemein formulierten Gleichung  $r_t^n - r_o^n = 2Kt$  kann allerdings der Wachstumsexponent  $n$  nicht in allen Fällen  $n = 2$  gesetzt werden. In fast allen untersuchten Systemen nimmt  $n$  Werte zwischen  $n = 1$  und  $n = 4$  an [53]. Der Wert des Exponenten kann unter der Annahme, daß  $r_t \gg r_o$  als reziproke Steigung der Auftragung von  $\ln(r_t)$  als Funktion von  $\ln(t)$  ermittelt werden:

$$\ln(r_t) = 1/n \times \ln(t) + c, \quad (5)$$

mit  $c = \ln(2K)/n = \text{konstant}$ .

### 3.2.2 Epitaktische Keimbildung und epitaktisches Kornwachstum in dünnen Schichten

Aufgrund der Anisotropie der Grenzflächen- und Oberflächenenergien kann in polykristallinen dünnen Schichten ein bevorzugtes Wachstum von Körnern bestimmter Orientierung auftreten. Wird die Orientierung der Schicht durch die Orientierung eines einkristallinen Substrates bestimmt, spricht man von epitaktischem Wachstum.

An der Grenze zwischen Substrat und amorpher Schicht kann durch den Einfluß der einkristallinen Substratoberfläche substratinduzierte, epitaktische Keimbildung hervorgerufen werden. Die epitaktischen Keime weisen eine geringere Grenzflächenenergie zum Substrat auf als die amorphe Schicht oder die Keime mit nicht-epitaktischen Orientierungen.

Im Falle der substratinduzierten Keimbildung ist die kritische Keimbildungsenthalpie proportional zu  $(1 - \cos \theta)^2 \times (2 + \cos \theta)/4$ , wobei  $\theta$  den Benetzungswinkel zwischen Keim und Substrat darstellt [54].

Dieser Faktor wird als »Volmer-Faktor« bezeichnet. Nach der Young-Gleichung

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{s \leftrightarrow a} - \gamma_{s \leftrightarrow k}}{\gamma_{k \leftrightarrow a}} \quad (6)$$

mit  $\gamma_{s \leftrightarrow a}$  = Spezifische freie Grenzflächenenergie Substrat/amorphe Schicht

$\gamma_{s \leftrightarrow k}$  = Spezifische freie Grenzflächenenergie Substrat/Keim

$\gamma_{k \leftrightarrow a}$  = Spezifische freie Grenzflächenenergie Keim/amorphe Schicht

erreicht  $\cos \theta$  bei substratinduziertem, homoepitaktischem Wachstum (SiC auf SiC bei Beibehaltung der Stapelfolge und Orientierung) im Idealfall den Wert Eins, da  $\gamma_{s \leftrightarrow k} = 0$  und

$\gamma_{s \leftrightarrow a} = \gamma_{k \leftrightarrow a}$ . Entsprechend erhalte der Volmer-Faktor und damit die Kristallisationsenthalpie im Fall des substratinduzierten, homoepitaktischen Wachstums den Wert Null. Auch wenn die Keimbildung diesem Idealfall selten völlig entspricht vollständig entspricht, ist die Enthalpie, die zur Bildung eines substratinduzierten Keims nötig ist, wesentlich geringer als die, die zur Nukleation innerhalb der amorphen Schicht benötigt wird, da bei Keimbildung in der amorphen Schicht der Volmer-Faktor annähernd den Wert eins besitzt.

Grundlegende Arbeiten von Thompson et al. [55, 56] über das Kristallisationsverhalten dünner Metallfilme zeigten, daß im allgemeinen das Kornwachstum in dünnen Schichten keine Unterschiede zum Kornwachstum im Innern von Vollmaterial aufweist, solange die mittlere Korngröße wesentlich kleiner als die Filmdicke ist. Erst wenn die mittlere Korngröße die Größenordnung der Schichtdicke erreicht, kommt es aufgrund von Anisotropien in den Grenzflächen- bzw. Oberflächenenergien zu einem sekundären Kornwachstum von Körnern mit energetisch begünstigter Beziehung zur Grenzfläche bzw. Oberfläche. Die Wachstumsgeschwindigkeit (Rekristallisationsrate)  $v$  des sekundären Kornwachstums auf kristallinen Substraten kann mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$v = \frac{dr_i}{dt} = \bar{M} \times \left[ \gamma_{KG} \times \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{r_i} \right) + \frac{\bar{\gamma}_{GF} - \gamma_{GF}}{h} + \frac{\bar{\gamma}_{OF} - \gamma_{OF}}{h} + (\bar{W} - W) \right] \quad (7)$$

mit	$\bar{M}$ :	mittlere Korngrenzenmobilität (als Funktion der Temperatur)
	$\gamma_{KG}$ :	mittlere Korngrenzenenergie zweier Körner der kristallinen Phase
	$\bar{r}, r_i$ :	mittlerer Kornradius; Radius des Kornes $i$
	$\bar{\gamma}_{GF}, \gamma_{GF}$ :	mittlere Grenzflächenenergie bzw. Grenzflächenenergie des Kornes $i$ der kristallinen Phase in Kontakt mit dem Substrat
	$\bar{\gamma}_{OF}, \gamma_{OF}$ :	mittlere Oberflächenenergie bzw. Oberflächenenergie des Kornes $i$ der kristallinen Phase in Kontakt mit der umgebenden Atmosphäre
	$\bar{W}, W$ :	mittlere Dehnungsenergie; Dehnungsenergie des Kornes $i$
	$h$ :	Filmdicke

Auf einkristallinen Substraten ist die Orientierung der epitaktischen Keime, die durch sekundäres Wachstum vergrößert werden, im allgemeinen von der kristallographischen Struktur des Substrats abhängig, d.h. bestimmte Orientierungen der Keime parallel zur Substratebene weisen geringere Grenzflächenenergien auf.

Erste Untersuchungen über das Kristallisationsverhalten von amorphen keramischen Dünnschichten wurden von Lange et al. an den oxidischen Modellsystemen  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ,  $\text{Zr}(\text{Y})\text{O}_2$ ,  $\text{SrZrO}_3$  u.a. vorgenommen [57-62].

Der Verlauf des sekundären Kornwachstums der epitaktischen Körner hängt nach Lange [57] stark davon ab, ob Spannungen in den Film eingebracht werden, sei es aufgrund des Verhältnisses der Gitterparameter des Schichtmaterials und des Substratmaterials oder aufgrund der sich bildenden Kristallstrukturen. Bei identischer Kristallstruktur von Substrat und Schichtmaterial und keinen oder geringen Abweichungen in den Gitterparametern treten keine oder nur sehr geringe Spannungen im kristallisierenden Film auf. In diesem Fall kann abnormales, epitaktisches Wachstum an der Grenzschicht auftreten, bevor die mittlere Korngröße die Abmessungen der Schichtdicke erreicht. Dieser Zustand ist gekennzeichnet durch eine gemeinsame Orientierung aller epitaktisch aufwachsenden Körner. Als Endform dieses epitaktischen Wachstums konnte nach der Eliminierung aller Korngrenzen im Film die Bildung eines einkristallinen, epitaktischen Films beobachtet werden [62, 63]. Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie konnten Lange et al. [58] mit steigender Auslagerungstemperatur folgende Schritte im Kristallisationsprozeß oxidischer Schichten identifizieren:

- Bildung von nanokristallinen epitaktischen Keimen an der Grenzfläche; die gleich großen, nicht orientierten Kristalle in der Schicht zeigen keine Vorzugsorientierung
- Zunahme der Kristallgröße; die epitaktischen Keime verändern sich nicht erkennbar
- Bildung einer epitaktischen, einkristallinen Schicht an der Grenzfläche; die Kristallgröße der nicht epitaktischen Kristallite in der polykristallinen Schicht darüber nimmt weiter zu
- Vollständige Umwandlung der polykristallinen Schicht in eine einkristalline, epitaktische Schicht. Die Defektdichte in der einkristallinen Schicht ist gering. Die Oberfläche enthält noch einige halbkreisförmige Löcher, die von den Autoren als die Reste von Poren aus der polykristallinen Schicht erklärt werden, die im Laufe des Kristallisationsprozesses bis zur Oberfläche vorgeschoben wurden. Nach Auslagerung bei höheren Temperaturen verschwinden diese Löcher durch Oberflächendiffusion.

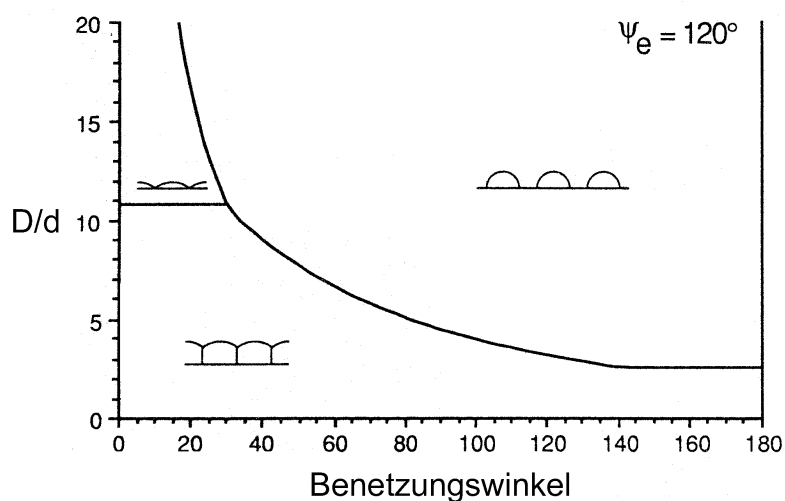
Versuche von Miller et al. [61] zeigten, daß bei Vergrößerung der Differenz in den Gitterparametern von Substrat und Schicht höhere Auslagerungstemperaturen nötig sind, um die Ausbildung einer einkristallinen epitaktischen Schicht zu erreichen. In diesem Fall kommt es bei steigender Dicke der epitaktischen Schicht zu einem Anstieg der Zug- oder Druckspannung in der Schicht, wodurch die freie Enthalpie des Systems verringert wird. Ab einer gewissen Dicke der epitaktischen Schicht ist die Zunahme der Spannung im Film größer als der Energiegewinn durch die Eliminierung von Grenzflächen, was zu einem Ende des Wachstums der epitaktischen Schicht vor dem Erreichen der Oberfläche führt. Eine Möglichkeit zum Abbau der Spannungen zwischen Film und Substrat ist der Aufbau eines Netzwerks aus Versetzungen in der Schicht, wie



an (Sr, Ba)(Ti, Zr, Ce)O<sub>3</sub>-Filmen, die auf SrTiO<sub>3</sub> oder LaAlO<sub>3</sub> abgeschieden wurden, gezeigt wurde [64].

Bei unterschiedlicher Kristallstruktur der epitaktischen Kristalle und des Substrats kann es zu einer Form von epitaktischem Wachstum kommen, bei der verschiedene Orientierungen parallel zur Grenzfläche nebeneinander auftreten und nur die Orientierung senkrecht zur Substratoberfläche übereinstimmt. Miller et al. [61] bewiesen durch Versuche an Zr(Y)O<sub>2</sub>-Filmen auf Saphir-Substraten und thermodynamischen Rechnungen die Instabilität dieser Konfiguration. Zwischen den sich bildenden großen epitaktischen Körnern (Höhe = Filmdicke) kommt es während des Kornwachstums an den Trippelpunkten der Korngrenzen zur Ausbildung von Löchern. In Abhängigkeit vom Verhältnis aus Korngröße und Schichtdicke ( $D/d$ ), vom Öffnungswinkel am Trippelpunkt  $\psi_e$  – der ein Maß für das Verhältnis von Korngrenzen- und Oberflächenenergie ist – und vom Benetzungswinkel des Schichtmaterials auf dem Substrat ergeben sich verschiedene Gleichgewichtskonfigurationen für einen polykristallinen Film mit kolumnarer Mikrostruktur (Abb. 8).

Abb. 8  
Gleichgewichtskonfiguration einer polykristallinen Schicht kolumnarer Struktur als Funktion des Benetzungswinkels und dem Korngröße/Schichtdicke-Verhältnis bei gegebenem Öffnungswinkel am Trippelpunkt  $\psi_e = 120^\circ$  (in zweidimensionaler Darstellung) [61]



In den betrachteten Systemen kommt es bei einem bestimmten Öffnungswinkel  $\psi_e$  und höheren Benetzungswinkeln sowie einem großen Verhältnis aus Korngröße und Schichtdicke im Extremfall zum Aufbrechen des Films in eine Reihe einkristalliner Inseln.

Die Untersuchung der Übertragbarkeit der von Lange et al. beobachteten Regeln für das Kristallisationsverhalten amorpher keramischer Dünnschichten von oxidischen Modellsystemen auf ein nichtoxidisches System bildet einer der Ausgangspunkte dieser Arbeit.

### 3.3 Herstellung amorpher und kristalliner SiC-Schichten

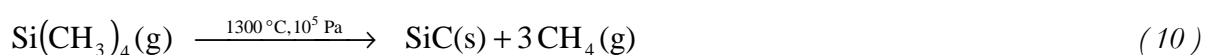
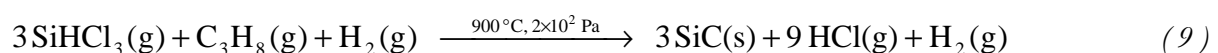
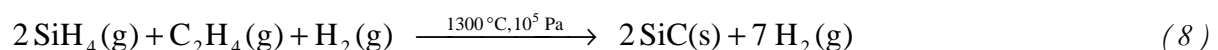
Das Potential des Siliciumcarbids in mikroelektronischen und mikromechanischen Anwendungen hängt von der Möglichkeit ab, SiC-Schichten definierter Struktur bei möglichst niedrigen Temperaturen herzustellen, um eine Kombination mit einer möglichst großen Bandbreite von Werkstoffen zu ermöglichen. Durch die Technik des epitaktischen Wachstums ist es möglich, einkristalline SiC-Schichten auf Siliciumcarbid oder anderen Substraten bei niedrigen Temperaturen mit einer geringen Fehlerdichte und genauer Kontrolle des Polytypenwachstums abzuscheiden.

Die folgenden Verfahren können dazu verwendet werden, amorphe oder kristalline SiC-Schichten auf Substratoberflächen aufzuwachsen:

- Chemische Dampfphasenabscheidung (CVD = Chemical Vapor Deposition)
- Molekularstrahlepitaxie (MBE = Molecular Beam Epitaxie)
- Sublimationsverfahren
- Flüssigphasenabscheidung (LPD = Liquid Phase Deposition)
- Ionenimplantation
- Precursor-Thermolyse-Verfahren

#### 3.3.1 CVD-Verfahren

Das CVD-Verfahren ist das meistbenutzte Produktionsverfahren zur Abscheidung dünner SiC-Schichten. Grundlage aller CVD-Verfahren sind chemische Prozesse von niedermolekularen, flüchtigen Reaktanden in der Gasphase. Im Falle des Siliciumcarbids werden entweder gasförmige Silicium-Verbindungen mit kohlenstoffhaltigen Gasspezies in Wasserstoffatmosphäre zu Siliciumcarbid und flüchtigen Nebenprodukten umgesetzt ( 8 ), ( 9 ) oder thermisch instabile Silane in einer Thermolysereaktion zersetzt ( 10 ).



Das gebildete Siliciumcarbid wird in Form von Schichten oder Pulvern auf dem geheizten Substrat abgeschieden.

1980 beschrieben Nishino et al. [9] als erste Gruppe die heteroepitaktische Abscheidung einer  $\beta$ -SiC-Schicht auf einer (100)-Silicium-Oberfläche mittels CVD unter Verwendung einer einige Atomlagen dünnen  $\text{SiC}_x$ -Zwischenschicht ( $x < 1$ ) (engl. »buffer layer«). So hergestellte Schichten weisen eine hohe Dichte von Stapelfehlern, Kleinwinkelkorngrenzen und Antiphasengrenzen auf [65]. Die typischen Abscheidungstemperaturen variieren zwischen 900 °C und 1300 °C, wobei die Fehlerdichte in den Schichten mit zunehmender Temperatur sinkt [66]. Die Anzahl der Antiphasengrenzen kann durch Verwendung von 2...4° fehlorientierten Silicium-Substraten oder Abscheidung auf (n11)-Oberflächen ( $n = 0,1,2,3\dots$ ) stark verringert werden [67].

Extrem tiefe Abscheidungstemperaturen von 410...630 °C für polykristallines Siliciumcarbid wurden durch Plasma-aktiviertes CVD (PA-CVD) ermöglicht [68].

Einen Überblick über die Vielzahl von Veröffentlichungen zu diesem Thema findet sich in den Übersichtsartikeln von Powell [4] und Davis [65].

Aus den Unterschieden der thermischen Ausdehnungskoeffizienten und der Gitterparameter von Silicium-Substrat und SiC-Schicht resultiert eine hohe Fehlerdichte, aufgrund der die mikro- und optoelektronische Leistungsfähigkeit der SiC-Schichten auf Silicium-Substraten weit hinter den theoretischen Werten zurückbleibt [65]. Mit dem Aufkommen kommerziell erhältlicher SiC-Einkristalle wandte sich deshalb die Aufmerksamkeit der homoepitaktischen Abscheidung von Siliciumcarbid auf SiC-Substraten zu. Die CVD-Abscheidung von 3C-SiC-Filmen auf der Basalebene von 6H-SiC gelang erstmals 1986 in der Gruppe von Davis [67]. Typische Abscheidungstemperaturen liegen zwischen 1200 °C und 1600 °C.

Bei Untersuchungen im Transmissionselektronenmikroskop erwiesen sich diese Schichten als fast fehlerfrei [6]. Häufigster Fehler in den 3C-SiC-Schichten, die auf den Basalebenen von 6H-SiC oder 3C-SiC-Substraten abgeschieden werden, sind Antiphasengrenzen, die durch das Zusammenwachsen von Keimen unterschiedlicher Stapelfolge verursacht werden (vgl. Abb. 5).

Die oben genannten Antiphasengrenzen treten nicht auf, wenn aus der Gasphase auf fehlorientierten 6H-SiC-Substrate abgeschieden wird. In Übereinstimmung mit der Wachstumstheorie von Matsunami (vgl. Abb. 5) werden in diesem Fall nicht 3C-SiC-Schichten, sondern polytypenreine 6H-SiC-Schichten gebildet. Diese Art von homoepitaktischem Wachstum wurde 1987 von Kuroda et al. erstmals beschrieben [69].

Einen guten Überblick über den aktuellen Stand der Forschung und der Technik bieten die Artikel von Larkin [70] und Matsunami [15].

Die Vorteile des CVD-Verfahrens bestehen in der guten Kontrolle der Schichtzusammensetzung und der Wachstumsgeschwindigkeit sowie der Möglichkeit einer in-situ-Reinigung des Substrats

mit Hilfe von Chlorgas direkt vor der Abscheidung. Generelle Nachteile der verschiedenen CVD-Verfahren sind der große apparative Aufwand sowie die technischen Schwierigkeiten bei der gleichmäßigen Beschichtung großer Substrate bzw. von Substraten komplexerer Geometrie.

### 3.3.2 Molekularstrahlepitaxie

Das MBE-Verfahren erlaubt ein kontrolliertes Aufwachsen von atomar dünnen Schichten in einer hochreinen Abscheidungs Umgebung bei niedrigen Substrattemperaturen. Allgemein wird nach der Art der Quelle zwischen Feststoff- und Gasphasen-MBE unterschieden. Kaneda gelang mit Kohlenstoff sowie einer Silicium/Bor-Mischung als Feststoffquellen erstmals die Herstellung eines p-n-Überganges durch Aufwachsen eines n-dotierten 3C-SiC-Films auf p-dotiertes (0001) 6H-SiC bei 1150 °C [71]. Auf 3...4°-off-axis orientierten 6H-SiC schied Fissel et al. [72] durch alternierendes Aufdampfen von Silicium und Kohlenstoff 6H-SiC ab.

Fuyuki et al. [11, 73] und Yoshibinobu et al. [74] schieden mittels Gasphasen-MBE 3C-SiC auf 3C-SiC-Substraten ab. Durch alternierende Zugabe von  $\text{Si}_2\text{H}_6$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  bei 1000 °C konnte das Wachstum auf 2...6 Monolagen genau kontrolliert werden. Auch auf C-terminierten 6H-SiC-Basalebene n sowie auf 5°-off-axis orientierten 6H-SiC-Basalebene n konnte 3C-SiC bei 1000...1150 °C abgeschieden werden [75]. Mit der gleichen Technik wurde eine von Antiphasengrenzen freie 3C-SiC-Schicht bei nur 850 °C auf der selten verwendeten  $(0\bar{1}\bar{1}4)$  6H-SiC-Oberfläche abgeschieden.

Einen guten Überblick über die verschiedenen Varianten des epitaktischen Wachstums von Siliciumcarbid mittels Molekularstrahlepitaxie bietet der Review-Artikel von Kern et al. [76].

Die Nachteile des MBE liegen in der geringen Wachstumsrate sowie in den sehr hohen Produktionskosten, der Vorteil in der sehr guten Kontrolle der Prozeßbedingungen und der Wachstumsgeschwindigkeit.

### 3.3.3 Sublimation

Die Abscheidung epitaktischer kristalliner SiC-Schichten aus der Gasphase wird oft durch Rekristallisation von SiC erreicht, wie z.B. im Lely-Prozeß zur Züchtung von SiC-Wafermaterial [77]. Die Abscheidung findet entweder bei Atmosphärendruck oder im Vakuum bei Temperaturen über 2000 °C in einem geschlossenen Hohlraum statt.

Die häufigste Technik ist die sogenannte »Sandwich-Technik«, bei der die SiC-Quelle und der SiC-Keim nur 0,01 bis 3 mm voneinander entfernt sind. Der kurze Abstand ermöglicht eine Quasi-Gleichgewichts-Einstellung der Gasphase trotz des höheren Dampfdrucks von Silicium

[78]. Zur zusätzlichen Kontrolle des Gasphasengleichgewichtes werden Tantal-Abstandshalter verwendet, die eine Graphitisierung der Substratoberfläche durch Bildung von festem Tantalcarbid vermeiden [7]. Wachstumsraten bis 1 mm/h bei 2000 °C können erreicht werden [78]. Welcher Polytyp abgeschieden wird, wird dabei ausschließlich vom Übersättigungsgrad der Gasphase bestimmt und nicht vom Polytyp des vorgegebenen SiC-Keims [79, 80].

Homoepitaktische Abscheidung aus den Elementen wurde erstmals von Brander beschrieben [81]. Dabei wird Silicium in fließender Argon-Atmosphäre in einem Graphitofen verdampft. Der Keim befindet sich im heißesten Teil des Ofens bei mehr als 1900 °C. Die Graphitwand muß dabei eine um 600...800 °C höhere Temperatur aufweisen als die Silicium-Quelle.

Während das Sublimationsverfahren das Verfahren der Wahl zur Herstellung von Einkristallen darstellt, ist es bei der Herstellung dünner Schichten aufgrund der benötigten Temperaturen von mehr als 1800 °C nur auf wenigen Substraten einsetzbar.

### **3.3.4 Flüssigphasenabscheidung (LPD)**

Die Flüssigphasenabscheidung eignet sich besonders zur Herstellung von Schichten mit Dotierelementen, die durch die Gasphase nicht oder nur in geringer Konzentration eingebracht werden können [82]. Die Flüssigphasenabscheidung von Siliciumcarbid ist im Gegensatz zu der von Silicium nur in einem Lösungsmittel möglich, da reines Siliciumcarbid bei hohen Temperaturen nicht schmilzt, sondern sublimiert.

Als Transportmittel zwischen der heißeren SiC-Quelle und dem kühleren SiC-Keim dient bevorzugt geschmolzenes Chrom [83, 84], aber auch Eisenlegierungen und seltene Erden wurden erfolgreich als Transport- und Dotiermittel eingesetzt.

Unter Verwendung von Kohlenstoff-Ummantelungen ist es auch möglich, geschmolzenes Silicium als Transportmittel und Quellmaterial zu verwenden, trotz der geringen Löslichkeit von Siliciumcarbid in diesem Material [85, 86]. Dabei werden die Kohlenstoffwände auf einer 10...40 °C höheren Temperatur gehalten als der Keim, so daß sich Kohlenstoff von den Wänden in der Schmelze löst. Bei Temperaturen von 1650 °C können epitaktische, polytypenreine SiC-Schichten an einem gekühlten Keim mit einer Wachstumsgeschwindigkeit von einigen Mikrometern pro Stunde abgeschieden werden [87].

### **3.3.5 Ionenimplantation**

Dieses Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung von sehr dünnen, amorphen und monokristallinen SiC-Schichten bei niedrigen Temperaturen [88]. Die bevorzugt durch

$^{12}\text{C}^+$ -Ionen-Beschuß von Siliciumkristallen hergestellten amorphen SiC-Schichten können durch Auslagerung bei Temperaturen oberhalb 500 °C in poly- bzw. monokristalline Schichten umgewandelt werden.

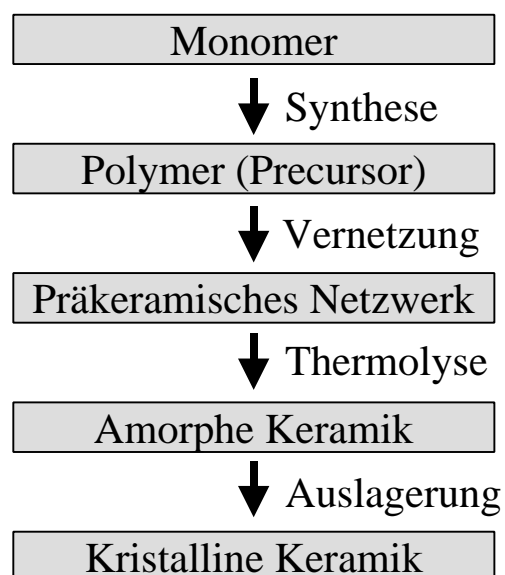
Edelman et al. [89] berichten über die Bildung von einkristallinen SiC-Schichten unterhalb der Oberfläche bei Beschuß mit  $^{12}\text{C}^+$ -Ionen mit Flüssen von  $10^{18}$  Ionen/cm<sup>2</sup>, einer Energie von 40 keV und einer Substrattemperatur von 850 °C. Bei Substrattemperaturen im Bereich von 600...800 °C bilden sich texturierte, polykristalline SiC-Schichten, die durch eine 30-minütige Auslagerung bei 1100 °C in einkristalline, endotaktische Schichten von 150...200 nm Dicke umgewandelt werden können. Bei tieferen Substrattemperaturen wird die Bildung von amorphen Schichten beobachtet, die sich bei Auslagerungstemperaturen von 600...850 °C zu polykristallinen Schichten umwandeln.

Nachteile der Ionenimplantation ist die sehr hohe Fehlerdichte im Substrat und in der Schicht, die zu einer deutlichen Verschlechterung der elektrischen Eigenschaften der so produzierten Bauteile führt.

### 3.3.6 Precursor-Thermolyse-Verfahren

Das in dieser Arbeit verwendete Precursor-Thermolyse-Verfahren wird allgemein zur Herstellung nichtoxidischer keramischer Materialien genutzt [90]. Dabei werden polymere, anorganische Vorstufen in sauerstofffreier Atmosphäre thermisch zersetzt. Die sich bildenden amorphen Materialien können bei höheren Temperaturen kristallisiert werden (Abb. 9).

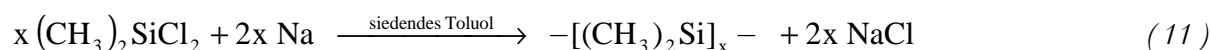
*Abb. 9  
Flußdiagramm des Precursor-  
Thermolyse-Verfahrens [91]*



Einer der wichtigsten Vorteile dieses Verfahrens ist die Möglichkeit, durch Variation der monomeren Grundbausteine bereits zu Beginn des Prozesses die Stöchiometrie der Endprodukte auf atomarer Ebene gezielt zu beeinflussen [91]. Zudem ist die Herstellung metastabiler Phasen möglich, die sich in ihrer Zusammensetzung und Kristallinität auf konventionellen Wegen nicht herstellen lassen [92].

Durch die Kombination von Precursor-Thermolyse und gängigen Formgebungsverfahren wie z.B. Spin-Coating, Pressen von Precursor-Pulvern, Schmelzspinnen oder Faserinfiltration können außer keramischen Pulvern auch Schichten, monolithische Formkörper [93], Fasern [94], oder Faserverbundwerkstoffe [95] hergestellt werden.

Im Falle des Siliciumcarbids konzentrieren sich die Forschungsaktivitäten hauptsächlich auf die Synthese verbesserter Precursoren für die Herstellung von SiC-Fasern [96-100]. Für diese aktuell einzige kommerzielle Anwendung des Precursor-Thermolyse-Verfahrens dient das von Yajima eingeführte Polymethylcarbosilan (PCS)  $-[(\text{CH}_3)\text{HSi-CH}_2]_x-$  [96] als Precursor. Die Standardsynthese von PCS basiert auf der von Burkhardt [101] erstmals beschriebenen Polymerisation von Dimethyldichlorsilan unter Abspaltung von Natriumchlorid (11). Die Reaktion ist eine zur Wurtz-Fittig-Reaktion analoge Dechlorierungsreaktion und führt mit Ausbeuten von über 80 % zur Bildung von Polydimethylsilan.



Das Polydimethylsilan zersetzt sich ab einer Temperatur von 180 °C in flüchtige Bestandteile [102], weshalb es zum linearen Polymethylcarbosilan umgelagert werden muß (12), um eine genügend hohe keramische Ausbeute zu ermöglichen [[103].



Bei dieser sogenannten »Kumada-Umlagerung« wird die schwache Si-Si-Bindung ( $\bar{E}_{\text{bind}} = 222 \text{ kJ/mol}$ ) durch stärkere Si-C-Bindungen ( $\bar{E}_{\text{bind}} = 318 \text{ kJ/mol}$ ) ersetzt und eine teilweise Vernetzung der linearen Oligomere zu dreidimensionalen Polymeren erreicht. Daher bildet die Kumada-Umlagerung die Schlüsselreaktion zur Synthese eines Precursors mit guter Verarbeitungsqualität und einer keramischen Ausbeute von mehr als 60 Masseprozent.

Die Herstellung von Beschichtungen durch Thermolyse von Polymethylcarbosilan wurden erstmals von Chu Anfang der neunziger Jahre systematisch untersucht [22]. Mittels Dip- bzw. Spin-Coating wurden PCS-Filme aus organischen Lösungen auf Glas-, Silicium- und Saphir-Substraten abgeschieden und in einem in einer Schutzgasbox eingebauten Ofen bei

Temperaturen bis 1300 °C zu dünnen amorphen bzw. kristallinen Filmen umgewandelt. Die SiC-Schichten mit Dicken zwischen einigen Nanometern und einigen Mikrometern erschienen im Rasterelektronenmikroskop einheitlich und ohne Risse oder Poren. Die mit AES gemessene chemische Zusammensetzung der Filme ist mit der von Pulverproben identisch und zeigt einen Kohlenstoffüberschuß von 40...50 Atom-%, sowohl in den amorphen wie in den kristallinen Schichten.

Chu et al. [23, 104-107] schlugen für die amorphe SiC<sub>x</sub>-Phase ein Strukturmodell aus Si-C-Ringen verschiedener Größe – überwiegend 5...7 Atome – mit anhängenden Resten von Wasserstoff und einem kleinen Anteil von C-C-, C=C- und freien C-Bindungen vor (Abb. 10).

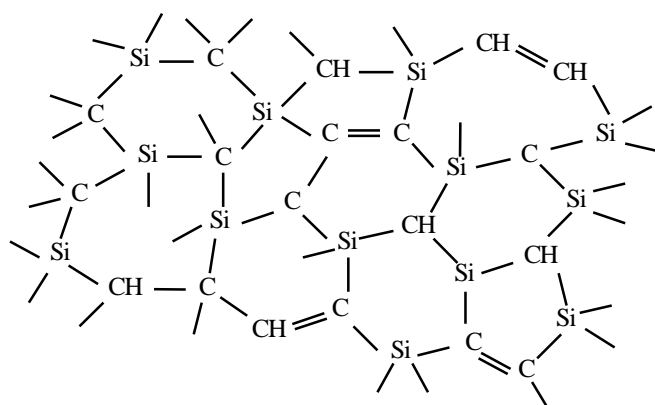


Abb. 10 Strukturvorschlag für die amorphe SiC-Phase nach [23]

Mit einsetzender Kristallisation des Siliciumcarbids oberhalb 900 °C scheidet sich turbostratischer bzw. graphitischer Kohlenstoff an den Korngrenzen ab [108]. Diese amorphe Korngrenzenphase wurde für das geringe Wachstum der nanokristallinen Körner bei Erhöhung der Auslagerungstemperatur verantwortlich gemacht.

Bei der Thermolyse/Auslagerung in einem Wasserstoff/Schutzgasgemisch wurde nach Chu [109] eine Verringerung der Kohlenstoffeinlagerungen und eine beschleunigte Kristallisation im Vergleich zur Thermolyse/Auslagerung im reinen Schutzgas gemessen; die Größe der Änderung der chemischen Zusammensetzung wurde nicht quantifiziert. Aus der unterschiedlichen Geschwindigkeitsabhängigkeit des Kristallisationsprozesses folgerte Chu einen Wechsel von einem diffusionskontrollierten Wachstumsmechanismus zu einem grenzflächenkontrollierten Mechanismus.

Bei identischen Auslagerungsbedingungen zeigten die amorphen SiC-Filme eine höhere Dichte und ein stärkeres Kristallwachstum als die entsprechenden Pulverproben. Nach einer Auslagerung bei 1300 °C bestimmte Chu die Korngröße im Film zu ca. 20 nm im Vergleich zu ca. 5 nm im Pulver [22].

Als mögliche Erklärung für die höhere Dichte gibt Chu den schnelleren Abtransport der gasförmigen Spezies aus der noch flüssigen Schicht an, da dann weniger Poren in der Schicht



verbleiben. Allerdings konnte Chu die Existenz von Poren nicht experimentell belegen, und ein Erklärungsversuch für die erhöhte Kristallitgröße in den dünnen Schichten wurde ebenfalls nicht gegeben. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß Chu die Kristallitgrößen in den Pulvern mit Hilfe der Scherrer-Formel aus der Verbreiterung der in den XRD-Diagrammen auftretenden Reflexen berechnete, in den Schichten aber aus Messungen an TEM-Hellfeld-Aufnahmen ermittelte. Arbeiten von Martin et al. [110] an durch Precursor-Thermolyse gewonnenem  $\text{SiC}_x$  belegen, daß ein SiC-Korn, das im TEM-Hellfeld als Einkristall erscheint, in der Röntgenbeugung aufgrund von Wachstumsfehlern als eine Vielzahl von kleineren Kristalliten erfaßt wird. Bei steigender Korngröße nimmt deshalb die Differenz zwischen der in TEM-Hellfeld-Abbildungen beobachteten Korngröße und der aus den XRD-Messungen berechneten stark zu.

Versuche von Colombo et al., mittels Thermolyse von PCS SiC-Schichten herzustellen, führten in Argon-Atmosphäre nur zu stark Sauerstoff-kontaminierten Filmen [111]. In der Folgezeit gelang es der Gruppe, durch Thermolyse unter Hochvakuum ( $10^{-4}$  Pa) in einem Quarz-Schlenkrohr, Polymethylcarbosilan-Filme in amorphe und nanokristalline SiC-Filme umzuwandeln [112]. Das Einsetzen des Kristallisationsprozesses konnte oberhalb von 900 °C beobachtet werden. Bei 1000 °C ausgelagerte Filme wiesen in Abhängigkeit von der Zeit eine mittlere Kristallitgröße von 3,3 nm (1 h) bis 4,6 nm (24 h) auf. Zugleich ergaben Messungen der chemischen Zusammensetzung an diesen Proben ein Absinken des C/Si-Verhältnisses von 1,5 auf 1 mit zunehmender Auslagerungsdauer. Die zu diesen Messungen verwendeten Schichten waren auf Silicium-Wafern aufgebracht worden, was die Annahme nahelegt, daß der freie Kohlenstoff in das Silicium diffundierte. Der Kohlenstoffverlust wurde begleitet von einer Halbierung der Wasserstoffkonzentration von 15 auf 7...8 Atomprozent. Tiefenprofile mit Hilfe von Sekundärionen-Massenspektroskopie ergaben keine Änderung der Zusammensetzung mit der Schichtdicke, woraus gefolgert wurde, daß die Diffusion in Schichten von weniger als 1 µm Dicke kein limitierender Faktor für die Umwandlung vom Polymer zur Keramik darstellt.

Der nach Auslagerung bei einer Maximaltemperatur von 1200 °C vorliegende Film konnte durch Röntgenbeugung als polykristallines  $\beta$ -SiC mit einer mittleren Kristallitgröße von 7,0 nm identifiziert werden. Eine Abhängigkeit des Kristallwachstums oder des sich bildenden Polytyps von der Substratbeschaffenheit konnte nicht beobachtet werden.

Einfachere Handhabbarkeit, gesteigerte Vernetzbarkeit, höhere keramische Ausbeute und eine stöchiometrische Zusammensetzung des Endprodukts waren die Anforderungen bei der Suche nach neuen Precursoren für die Herstellung von SiC-Produkten mit verbesserten mechanischen Eigenschaften.

West et al. [113] synthetisierten eine Reihe von Phenylmethylsilan-Dimethylsilan-Copolymeren (PPS) mit dem Ziel, leichter schmelzbare und stärker vernetzende Precursoren für die

Faserherstellung zu gewinnen. Die erhaltenen Copolymere sind in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich. PPS kann durch UV-Licht vernetzt werden, weshalb Miller et al. [114] dünne Polymerschichten von PPS erfolgreich auf ihre Verwendbarkeit als Bildübertragungsmaterial in der Mikrolithographie testeten. West et al. [115] schlugen vor, diesen Prozeß um einen Thermolyseschritt zu erweitern, um direkt SiC-Halbleiterstrukturen zu gewinnen. Literatur über eine erfolgreiche Umsetzung dieses Vorschlags ist nicht bekannt.

Rißfreie, amorphe SiC<sub>x</sub>-Schichten aus PPS-Polymeren erzielte Strecker durch Gasphasenabscheidung in Argon-Atmosphäre [116]. Im Quarz-Schlenkrohr wurde PPS in einer ca. 600 °C heißen Zone des Ofens verdampft und auf dem ca. 1000 °C heißen Substrat in der Ofenmitte als amorphes SiC<sub>x</sub> abgeschieden. Durch Mehrfachbeschichtung konnten Schichtdicken bis zu 4 µm hergestellt werden.

Die Tatsache, daß aus den kohlenstoffreichen Phenylseitengruppen ein hoher Überschuß an freiem Kohlenstoff in den keramischen Produkten resultiert, hat das Interesse an dieser Precursorfamilie in den letzten Jahren schrumpfen lassen.

Um lösliche Polymere mit vernetzungsfähigen Seitengruppen zu synthetisieren, setzten Schilling et al. [117] Dichlormethylvinylsilan [(CH<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>C=CH)SiCl<sub>2</sub>] und Dichlordimethylsilan [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>] mit Natrium in einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol und THF um. Als Produkt erhielten sie Polymethylvinylsilan (PMVS) und NaCl als Nebenprodukt. Während der Synthese des Polymers blieben die Vinylgruppen weitgehend unvernetzt. In Abhängigkeit von eingesetzten Verhältnissen der Monomere wiesen die Polymere einen löslichen Anteil von 20...60 Masseprozent auf [118]. Die Thermolyse dieser löslichen Polysilane ergab eine keramische Ausbeute von mehr als 50 Masseprozent, die sich auf über 55 Masseprozent steigern ließ, indem anstatt Dichlordimethylsilan Dichlormethylsilan [(CH<sub>3</sub>)HSiCl<sub>2</sub>] mit Dichlormethylvinylsilan copolymerisiert wurde.

Die Arbeiten von Kienzle [119] zeigten, daß durch die gezielte Variation der vier zur Synthese verwendeten Monomere Dichlormethylvinylsilan (MeVi), Dichlordimethylsilan (DiMe), Dichlormethylsilan (MeH) und Chlortrimethylsilan (TriMe) nicht nur eine Variation des Verhältnisses von löslichen zu unlöslichen Polymeren sowie der keramischen Ausbeute möglich ist, sondern auch das C/Si-Verhältnis in der Keramik zwischen 1,4 und 2,3 eingestellt werden kann (Tab. 3).

## GRUNDLAGEN UND LITERATURÜBERSICHT

Nr.	TriMe	DiMe	MeH	MeVi	Ausbeute [Masse-%]			Empirische Summenformel
	p	m/p	o/p	n/p	lösliches Polymer	unlösliches Polymer	Thermolysat	Thermolysat
1	1	1,0	-	1,9	70-81	10-15	45	Si <sub>1</sub> C <sub>2,29</sub> O <sub>0,05</sub>
<b>2</b>	<b>1</b>	<b>1,4</b>	<b>1,4</b>	<b>1,4</b>	<b>50</b>	<b>30</b>	<b>47</b>	<b>Si<sub>1</sub> C<sub>1,59</sub> O<sub>0,06</sub></b>
3	1	-	2,5	2,5	50	40	54	Si <sub>1</sub> C <sub>1,42</sub> O <sub>0,06</sub>

Tab. 3 *Ausbeute an löslichen bzw. unlöslichen Polyvinylsilanen sowie Ausbeute und Zusammensetzung der keramischen Produkte nach der Thermolyse bei 1100 °C in Ar als Funktion der molaren Verhältnisse m/p, o/p und n/p der eingesetzten Dichlorsilane, bezogen auf die molare Menge p des Chlortrimethylsilans (TriMe: Chlortrimethylsilan, DiMe: Dichlordimethylsilan, MeH: Dichlormethylsilan, MeVi: Dichlormethylvinylsilan) (nach Kienzle [119]).*

Der lösliche Anteil eines der von Kienzle produzierten Polmethylvinylsilane (Tab. 3, Polymer Nr. 2) wurde von Heimann et al. zum Beschichten von 6H-SiC Einkristallen durch Dip-Coating verwendet [18]. Der Polymerfilm wurde bei 1100 °C in Stickstoff ausgelagert und enthielt nach der Thermolyse 24,7 Atomprozent Silicium, 14,6 Atomprozent Kohlenstoff und 60,7 Atomprozent Sauerstoff [16]. Nach einer Auslagerungszeit von 10 h bei 1600 °C in einem Graphitofen wurde im TEM eine ca. 200 nm dicke, einkristalline, epitaktische 3C-SiC-Schicht auf dem 6H-SiC-Substrat beobachtet. EELS-Untersuchungen (EELS = Elektronenenergieverlust-Spektroskopie) zeigten, daß der Sauerstoffanteil in der Schicht während der Auslagerung im Graphitofen fast vollständig abgebaut worden war.

Die epitaktische Schicht wies eine sehr hohe Defektkonzentration sowohl an der Schicht-Substrat-Grenzfläche wie auch innerhalb der  $\beta$ -SiC-Schicht auf, was von den Autoren auf die ausgeprägte Oberflächenrauigkeit des Substrats zurückgeführt wurde.

## 4. Experimenteller Teil

### 4.1 Darstellung der Proben

#### 4.1.1 Präparation der Substrate

##### 4.1.1.1 Präparation der SiC-Substrate

Zwei Typen von SiC-Substraten wurden zur Beschichtung eingesetzt: 6H-SiC-Einkristalle aus dem Acheson-Prozess<sup>5</sup> sowie 6H-SiC-Wafer der Cree Inc. [120] (im weiteren bezeichnet als Acheson-SiC bzw. Cree-SiC).

Die Acheson-SiC-Substrate wurden aus Bruchstücken von Drusen, die gewachsene Basal-Oberflächen enthalten, gewonnen. Aus den Bruchstücken wurden Teile unterschiedlicher Geometrie von ungefähr einem Quadratzentimeter Fläche herausgeschnitten und mit einem Schleifgerät (Bühler Minimet) planparallel geschliffen. Die verbleibende Dicke variierte zwischen einem und drei Millimeter.

Zum Schleifen und Polieren der zum Beschichten vorgesehenen Oberfläche wurden die Acheson-SiC-Substrate in leitendes Kupfer-Einbettmittel (Resin 2, Struers GmbH) heiß eingebettet. Dies ermöglichte nach dem Polieren ein einfaches Ausbetten der zerbrechlichen Substrate durch Erwärmen.

Die beste Oberflächenqualität wurde mit der in Tab. 4 beschriebenen Präparation erreicht. Als wichtig erwies sich dabei die Verwendung eines frischen Tuches im letzten Polierschritt, da Polierrückstände immer zu tiefen Kratzern führten.

Verfahren	Unterlage	Diamant-Korngröße und Schmiermittel	Zeit
Schleifen	Diamantscheibe, metallgebunden	16 µm / Wasser	bis plan
Polieren 1	Diamantscheibe, Texmet P	15 µm / alkoholischer Lubrifikant	10 min
Polieren 2	Diamantscheibe, Texmet P	6 µm / alkoholischer Lubrifikant	15 min
Polieren 3	Diamantscheibe, Texmet P	3 µm / alkoholischer Lubrifikant	15 min
Polieren 4	Diamantscheibe, DAC	1 µm / alkoholischer Lubrifikant	15 min
Polieren 5	Velourtuch »G«	1 µm / alkoholischer Lubrifikant	30 min

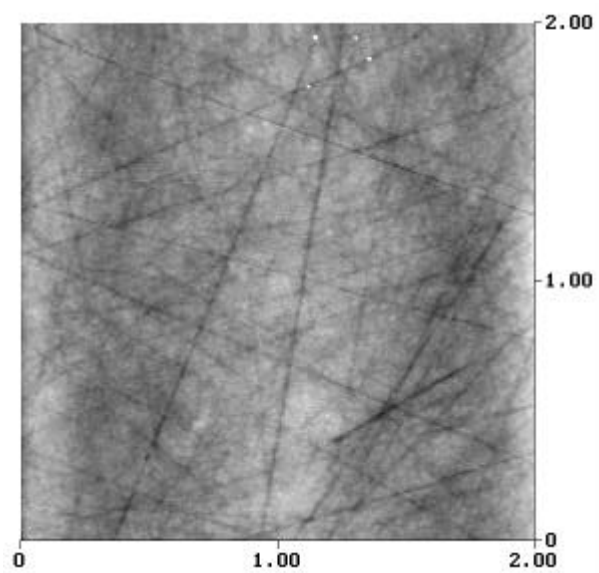
*Tab. 4 Oberflächenpräparation der Acheson-Substrate*

---

<sup>5</sup> Zur Verfügung gestellt von Dr. K. Schwetz, Elektro-Schmelzwerk Kempton, Wacker Chemie AG

Im Rasterkraftmikroskop (AFM) waren feine Kratzer auf der polierten Substratoberfläche erkennbar (Abb. 11); der mit dem AFM ermittelte Mittenrauhwert<sup>6</sup> der dazwischen liegenden Flächen betrug 0,07...0,16 nm.

Abb. 11  
AFM-Bild der Oberfläche eines Acheson-SiC-Substrates nach dem Polieren ( $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ , Tapping Mode)



Bei den Acheson-SiC-Substraten wurde die Abweichung der Oberflächenorientierung von der (0001)-Basalebene nach dem Polieren durch Auswertung von Laue-Beugungsbildern ermittelt (vgl. Kap. 3.2.1). Die Abweichung von der Basalebene betrug im Durchschnitt  $0,6^\circ$ , bei einem Maximalwert von  $2^\circ$ .

Die von Cree Inc. gelieferten, parallel zur (0001)-Ebene orientierten SiC-Wafer wurden in  $(7 \times 6,5) \text{ mm}^2$  große Rechtecke geschnitten, mit der längeren Seite entlang der  $[1\bar{1}20]$ -Achse. Die Dicke der Wafer betrug 0,35 mm. Die von Cree Inc. gelieferte Si-terminierte Oberfläche wurde ohne weiteres Polieren übernommen. Die Orientierungsgenauigkeit wird vom Hersteller mit  $\pm 0,5^\circ$  angegeben. Die Oberflächenqualität der Cree-Wafer wurde ebenfalls mit AFM untersucht und erwies sich als vergleichbar mit derjenigen der polierten Acheson-SiC-Substrate.

Zur Entfernung der  $\text{SiO}_2$ -Deckschicht wurden die polierten Substrate 15 min in 30-prozentiger Flußsäure geätzt und danach mehrfach mit Aceton und doppelt destilliertem Wasser im Ultraschallbad gewaschen. Zum Abschluß wurden die Substrate vor dem Beschichten in der Dünnschicht-Heizkammer (vgl. Kap. 4) bei  $1000^\circ\text{C}$  im Vakuum ( $< 10^{-3} \text{ Pa}$ ) ausgeheizt.

<sup>6</sup> Mittenrauhwert  $R_a = 1/N \times \sum_i^N |Z_i - Z_q|$  mit  $Z_q = 1/N \times \sum_i^N Z_i$ ;  $Z_i$  = Höhe an Punkt  $i$

#### 4.1.1.2 Präparation der Si-Substrate

Die einseitig polierten, (100)-orientierten Silicium-Wafer<sup>7</sup> von 0,4 mm Dicke wurden in (10 x 10) mm<sup>2</sup> große Quadrate zerschnitten und mit Chloroform, Aceton, Ethanol und doppelt destilliertem Wasser gewaschen. Vor dem Beschichten wurden die Substrate in der Dünnschicht-Heizkammer bei 500 °C im Vakuum (< 10<sup>-3</sup> Pa) ausgeheizt.

#### 4.1.2 Precursoren für die SiC-Schichtherstellung

Als Standard-Precursor für die vorliegenden Untersuchungen wurde Polymethylvinylsilan eingesetzt (PMVS; IUPAC-Bezeichnung:  $\alpha,\omega$ -Trimethylsilyl-*catena*-poly(methylvinylsilen-dimethylsilen-methylsilen, Abb. 12a)), dessen Synthese im folgenden Abschnitt beschrieben wird. Zu Vergleichszwecken wurde das kommerziell erhältliche Polycarbosilan »Nipusi S« (PCS) eingesetzt (Abb. 12b). Laut Herstellerangaben [100] hat dieses Polymer eine mittlere Molmasse von  $\approx$  2000 g/mol und einen Schmelzpunkt von 245 °C.

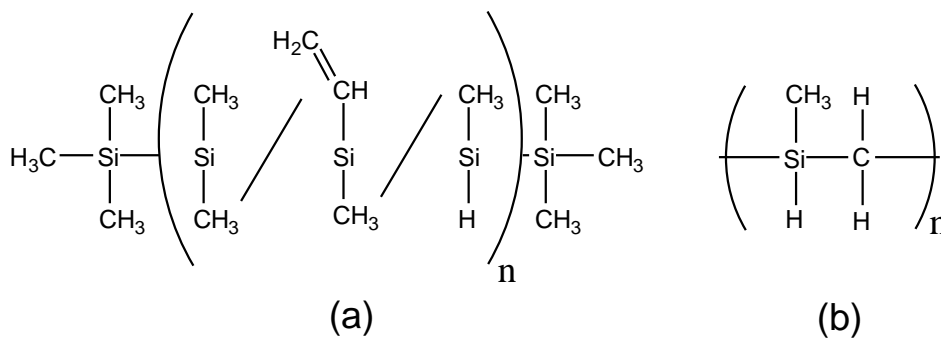


Abb. 12 Strukturformeln von (a) Polymethylvinylsilan (PMVS) und (b) Polycarbosilan (PCS)

##### 4.1.2.1 Synthese von Polymethylvinylsilan

Die Synthese erfolgt in einer Wurtz-Fittig-analogen Dechlorierungs-Polykondensations-Reaktion monomerer Chlorsilane (vgl. [119]). In einem 3000 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler, KPG-Rührer und Tropftrichter werden unter Argon 161 g (7,0 mol) Natrium in 1200 ml Toluol und 50 ml Tetrahydrofuran (THF) vorgelegt. Unter starkem Rühren wird die Mischung erhitzt, um das Natrium zu schmelzen und in der Lösung zu suspendieren. Anschließend wird eine Mischung aus 104,1 ml (1,0 mol) Dichlormethylsilan, 121,3 ml (1,0 mol) Dichlordimethylsilan, 130,62 ml (1,0 mol) Dichlormethylvinylsilan und 88,8 ml (0,7 mol) Chlortrimethylsilan langsam

<sup>7</sup> Zur Verfügung gestellt von Wacker Siltronic, Wacker Chemie AG

zutropft, wobei sich das anfangs wasserklare Gemisch zunehmend tiefviolett verfärbt. Nach Beendigung des Zutropfens wird das Reaktionsgemisch 8 h unter Rückfluß erhitzt. Die erkaltete Polymerlösung wird über eine G3-Schutzgasfritte unter mehrmaligem Spülen mit Toluol vom Feststoff (unlösliches Polymer, NaCl und überschüssiges Natrium) getrennt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum (50 °C, 1 Pa) wird der lösliche Anteil des PMVS in 35-prozentiger Ausbeute als hochviskoses, gelblich-transparentes Öl gewonnen.

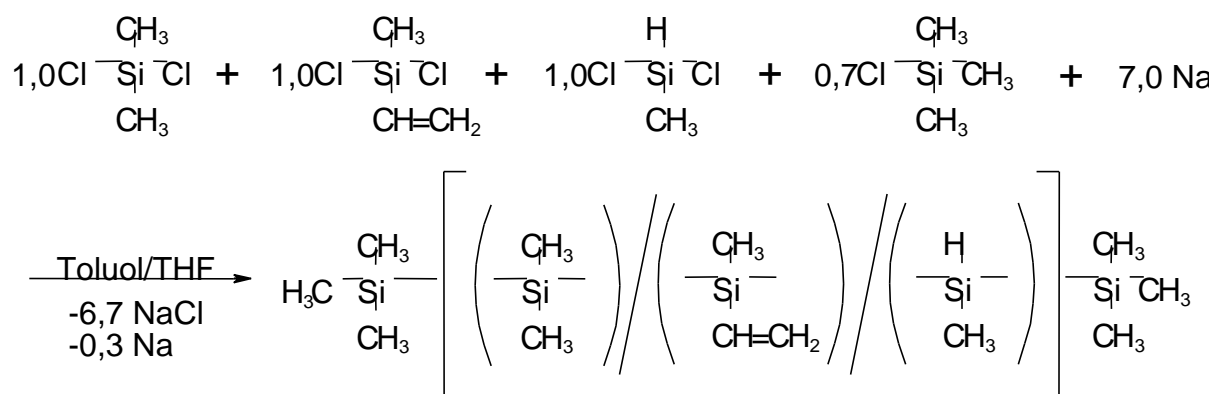


Abb. 13 Reaktionsgleichung der Synthese von Polymethylvinylsilan aus monomeren Chlorsilanen mittels Wurtz-Fittig-analoger Dechlorierungs-Polykondensations-Reaktion

### 4.1.3 Beschichtung der Proben

Als Lösungsmittel zur Herstellung stabiler Beschichtungslösungen wurde aufgrund seines hohen Siedepunktes (113 °C) und seiner geringen Polarität Toluol verwendet. Zur Verringerung der Kontaminationen wurde das Toluol vor der Verwendung 48 h in einer Rückflußapparatur mit geschmolzenem Natrium getrocknet und anschließend destilliert.

Die Konzentrationen der verwendeten Beschichtungslösungen betragen 20 Masseprozent bei Polymethylvinylsilan-Lösungen und 10 Masseprozent bei Polycarbosilan-Lösungen.

Zur gleichmäßigen Beschichtung der Substrate wurde entweder das Dip-Coating oder das Spin-Coating-Verfahren angewendet. Beide Verfahren zeichnen sich durch einen geringen apparativen Aufwand sowie durch einen niedrigen Materialverbrauch aus. Das Dip-Coating-Verfahren eignet sich für die schnelle und wirtschaftliche Beschichtung von allen Seiten [121]; Spin-Coating wird dagegen bevorzugt zum einseitigen Auftragen von dünnen Schichten auf planaren Oberflächen verwendet [122].

#### 4.1.3.1 Dip-Coating-Verfahren

Das Dip-Coating fand in einer Beschichtungsanlage aus Quarzglas statt (Abb. 14). Dabei wurde das an einer Klemme befestigte Substrat mit Hilfe eines stufenlos regelbaren Getriebemotors langsam so weit in die Beschichtungslösung eingetaucht, daß die Klemme nicht benetzt wurde. Nach einer Minute wurde die Probe mit einer Geschwindigkeit von 27 mm/s wieder aus der Precursorlösung herausgezogen.

Die bei den dünnen PMVS-Filmen besonders kritische Kontamination mit Luftsauerstoff wurde durch stetiges Durchspülen der Anlage mit Argon (99,999 % Reinheit) so niedrig wie möglich gehalten. Darüber hinaus beschleunigte der Argonstrom das Trocknen des Polymerfilms und verminderte so das Abfließen des Polymers zum unteren Substratrand.

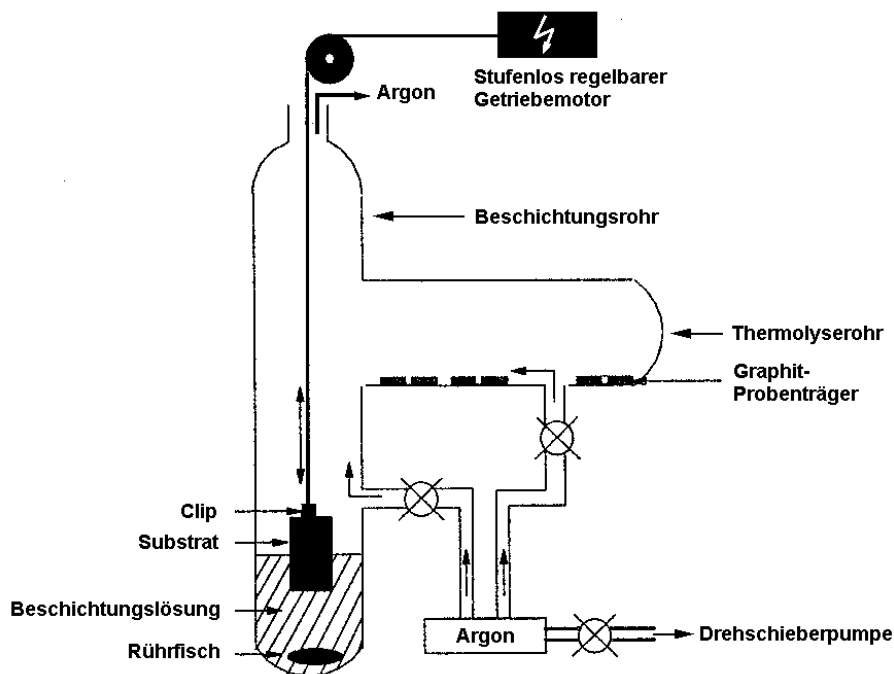


Abb. 14 Schematischer Aufbau der Dip-Coating-Anlage (vgl. [16])

#### 4.1.3.2 Spin-Coating-Verfahren

Als Standardverfahren zur Beschichtung der Proben wurde das Spin-Coating (Abb. 15) verwendet. Zur Vermeidung von Sauerstoffkontaminationen wurde der gesamte Spin-Coating-Prozeß in einer Argon-Schutzgasbox durchgeführt.



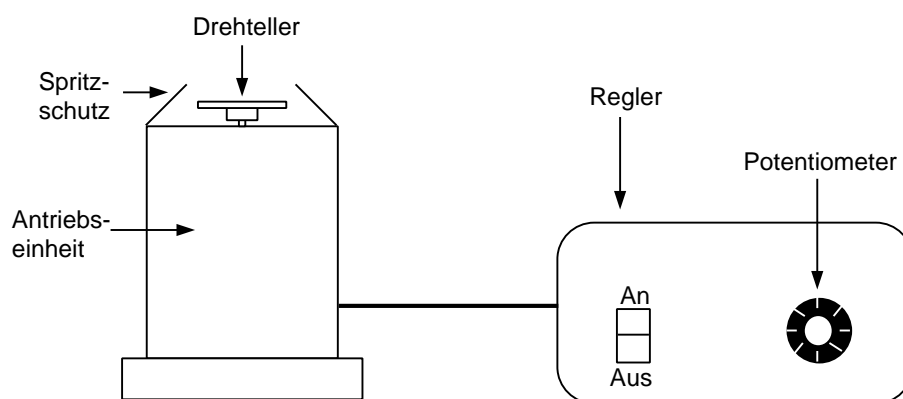


Abb. 15 Schematischer Aufbau der Spin-Coating-Anlage

Als Antrieb diente ein stufenlos regelbarer Dreiphasen-Drehstrommotor, der mittels eines separaten Reglers auf Drehzahlen zwischen 2000 und 9000 U/min einstellbar ist. Zur Gewährleistung einer konstanten Drehzahl wurde der Motor vor dem eigentlichen Beschichtungsprozess 30 min lang bei hohen Drehzahlen (7000 U/min) auf Betriebstemperatur gebracht.

Die Substrate wurden auf dem Drehteller mit Hilfe von doppelseitigen Klebepads befestigt. Mit einer Einmalpipette wurden zwei Tropfen der Precursorlösung aufgetropft und die Probe mit 3000 U/min für eine Minute in Rotation versetzt.

#### 4.1.4 Thermolyse der Proben

Die Thermolyse hat sich aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit der dünnen Polymerschichten als der mit den meisten Problemen behaftete Verfahrensschritt erwiesen. Im Hinblick auf eine Reduktion der Sauerstoffkontamination wurden verschiedene Thermolyse-Bedingungen zur Herstellung dünner Schichten aus Precursorschichten erprobt:

##### 4.1.4.1 Thermolyse im Quarz-Schlenkrohr

Die Thermolyse im Quarz-Schlenkrohr stellt das Standardverfahren für die Thermolyse von polymeren Precursoren dar. Die beschichteten Substrate wurden auf Graphit-Träger gelegt und in einem Quarz-Schlenkrohr unter schwachem Argonfluß (99,999 % Reinheit, 10 cm<sup>3</sup>/min) in einem horizontalen Rohrofen (Heraeus RO 4/25) auf 1000 °C aufgeheizt. Das durchströmende Argon sorgte für einen raschen Abtransport der Thermolysegase. Das Temperaturprogramm TP1 mit einer Gesamtdauer von 65:20 h wurde aus den Arbeiten von Heimann [16] übernommen (Abb. 16).

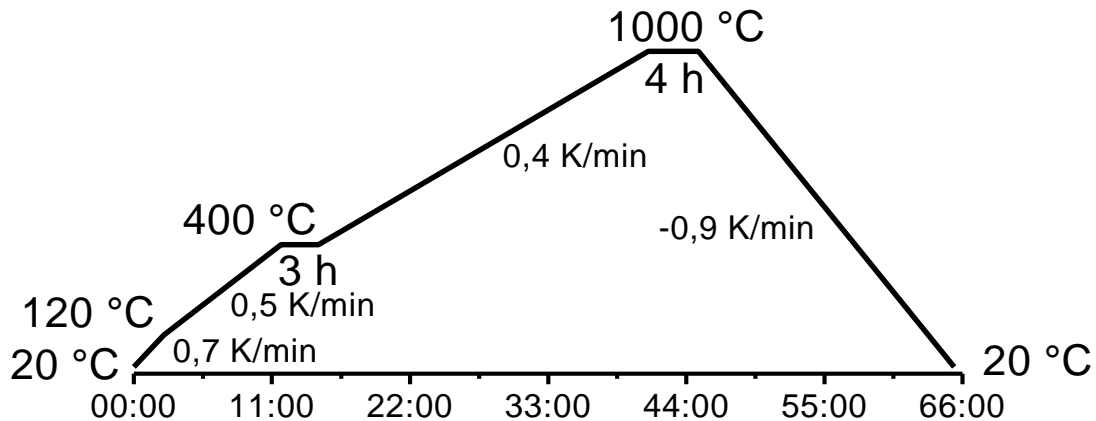


Abb. 16 Temperaturprogramm bei Thermolyse im Quarzglas-Schlenkrohr (TP1)

#### 4.1.4.2 Thermolyse im Aluminiumoxid-Rohr

Im Vergleich zum Quarz weist  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei 1000 °C im thermodynamischen Gleichgewicht einen geringeren Partialdruck an sauerstoffhaltigen Gasspezies auf. Entsprechend wurde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als mögliches Rohrmaterial bei der Thermolyse dünner Schichten in Rohröfen getestet.

Die beschichteten Substrate wurden auf Graphit-Trägern in die Mitte eines  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rohrs mit gekühltem Flansch-Verschluß an einem Ende und einem Überdruckventil ( $\Delta p = 10^4$  Pa) am anderen Ende plziert und bei 1000 °C im horizontalen Rohröfen thermolysiert. Als Schutzgas wurde über eine Edelstahlkappilare pro Minute  $10 \text{ cm}^3$  Argon von 99,9999 % Reinheit aus einer Druckgasflasche in das Thermolyserohr geleitet. Die Dauer des Temperaturprogramms TP2 wurde gegenüber TP1 von 65:20 h auf 16:05 h verkürzt (Abb. 17).

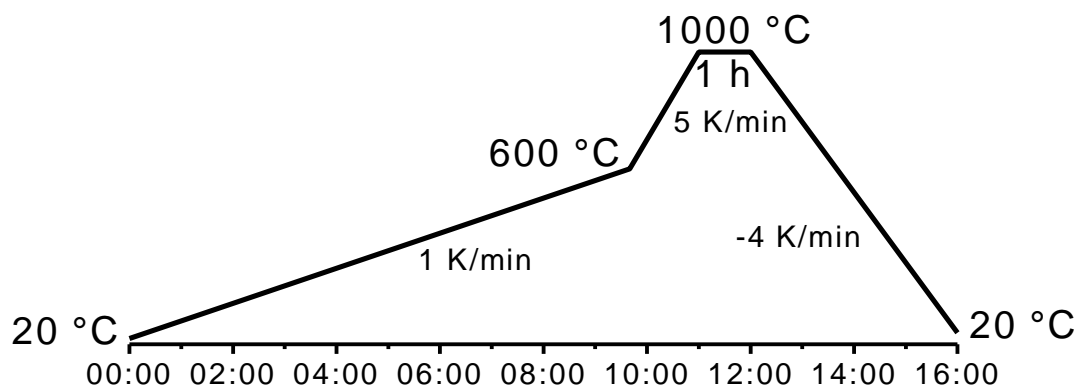


Abb. 17 Temperaturprogramm bei Thermolyse im  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rohr unter Argon (TP2)

Alternativ dazu wurden die Proben im oben beschriebenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rohr in einem geschlossenen Graphittiegel im Vakuum ( $< 10$  Pa) bei 1000 °C mit dem auf eine Gesamtdauer von 4:16 h verkürzten, in Abb. 18 dargestellten Temperaturprogramm TP3 thermolysiert. In einem weiteren

Versuch wurde das Rohr rund um den Graphittiegel zusätzlich mit entfetteten Titan-Spänen gefüllt, die bei höherer Temperatur als Sauerstoff-Getter wirken.

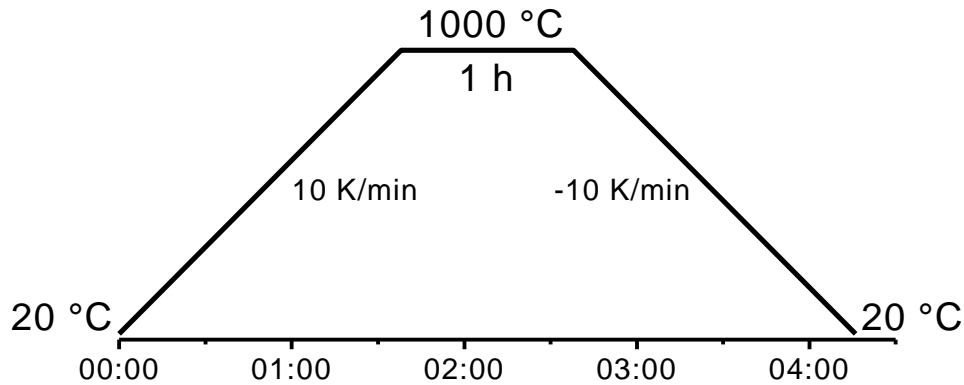


Abb. 18 Temperaturprogramm bei Thermolyse im  $Al_2O_3$ -Rohr im Vakuum (TP3)

#### 4.1.4.3 Thermolyse in der Dünnschicht-Heizkammer (DSHK)

Zur besseren Kontrolle der Thermolyseatmosphäre wurde speziell eine Heizkammer zur Thermolyse und Auslagerung von dünnen Precursorschichten konstruiert. Der Aufbau der DSHK ist in Kapitel 4 beschrieben.

Die mittels Spin-Coating beschichteten Substrate wurden mit der beschichteten Seite nach unten in ein Niob-Röhrchen gelegt. Die Proben wurden so plaziert, daß das mit  $Al_2O_3$  ummantelte Pt/PtRh-Thermoelement die Rückseite einer Probe berührt. Das Röhrchen mit den Proben wurde in die vorher ausgeheizte DSHK ( $10^{-3}$  Pa, 1000 °C) bis in die Mitte der Hochfrequenz-Spule zurückgezogen und das Ventil zur Box hin geschlossen. Die Thermolyse der Proben erfolgte in 2:08 h entsprechend Temperaturprogramm TP4 (Abb. 19) bei 1000 °C in stehender Argon-Atmosphäre ( $p = 1 \times 10^5$  Pa) oder Hochvakuum ( $p < 10^{-3}$  Pa).

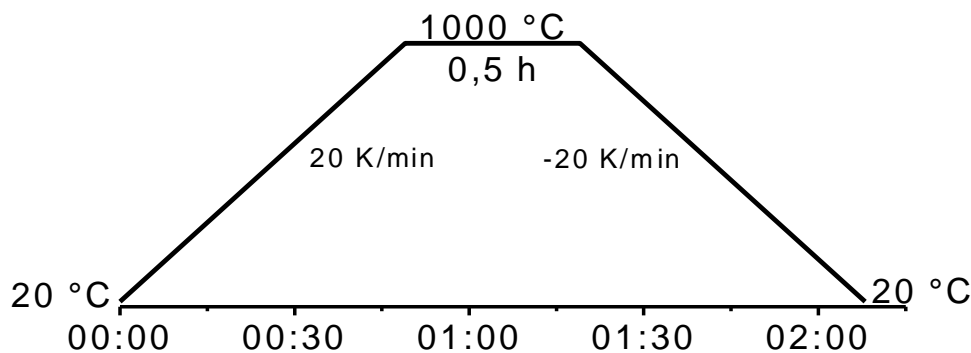


Abb. 19 Temperaturprogramm bei Thermolyse in der Dünnschicht-Heizkammer

### 4.1.5 Auslagerung der amorphen Filme

Die Auslagerung der thermolysierten SiC-Filme fand in der modifizierten DSHK unter Argon statt. Auf die Verwendung des mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ummantelten Thermoelements mußte verzichtet werden, da einerseits in Inertgas-Atmosphäre bei  $1627\text{ °C}$  ( $1900\text{ K}$ ) der Sauerstoffpartialdruck über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bereits  $10^{-5}\text{ Pa}$  beträgt [123], andererseits weitere sauerstoffhaltige Kontaminationen in der Keramikummantelung enthalten sind (adsorbiertes Wasser, Sinteradditive, Verunreinigungen). Die Temperatur wurde deshalb mit Hilfe eines Glühfaden-Pyrometers an der Außenseite des Niob-Röhrchens gemessen. Die Temperaturregelung erfolgte manuell über ein Potentiometer am Generator (vgl. Kapitel 4). Die Probe wurde dabei in  $30\text{ s}$  auf  $1000\text{ °C}$  hochgeheizt und die Temperatur dann alle  $10\text{ s}$  um weitere  $20\text{ K}$  bis zur Auslagerungstemperatur gesteigert. Nach einer Haltezeit ( $15\dots 600\text{ min}$ ) wurde die Probe nach der selben Vorgehensweise abgekühlt.

### 4.1.6 Herstellung von Pulverproben

Zur Untersuchung der Unterschiede zwischen den durch Precursor-Thermolyse hergestellten dünnen SiC-Schichten und dem auf gleicher Weise hergestellten Siliciumcarbidpulver wurden die reinen Polymere in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegeln im horizontalen  $\text{SiO}_2$ -Rohr bei  $1030\text{ °C}$  unter Verwendung des Thermolyseprogrammes TP3 (Abb. 18) thermolysiert. Zum Abtransport der Thermolysegase wurde pro Minute  $10\text{ cm}^3$   $99,9999\%$  reines Argon über die Probe geleitet. Die hohen Heizraten und die Verwendung von hochreinem Argon verringerten die Sauerstoffkontamination der Pulveroberflächen. Die resultierenden, glänzend schwarzen Keramikbruchstücke wurden ohne vorheriges Mahlen in einem Graphitofen oder in der DSHK in Graphittiegeln ausgelagert.

Im Graphitofen (Bähr-Astro) wurde unter Stickstoff bei Temperaturen zwischen  $1300\text{ °C}$  und  $1800\text{ °C}$  ausgelagert. Die Heizrate betrug  $20\text{ K/min}$  bis  $1000\text{ °C}$  und  $1\text{ K/min}$  bis zur Auslagerungstemperatur; nach einer Haltezeit von  $10\text{ h}$  wurde die Probe mit  $50\text{ K/min}$  auf Raumtemperatur abgekühlt.

In der DSHK wurden die Pulverproben mit dem gleichen Temperaturprogramm wie die Schichten (vgl. Kapitel 3.1.4.3) bei Temperaturen zwischen  $1100\text{ °C}$  und  $1600\text{ °C}$  in einem Graphittiegel ausgelagert.

## 4.2 Charakterisierung der Proben

### 4.2.1 Laue-Diffraktometrie

Die Abweichung der Oberflächenorientierung der polierten 6H-SiC-Substrate von der (0001)-Basalebene wurde anhand von Laue-Beugungsbildern bestimmt. Bei der Laue-Methode wird ein feststehender Einkristall mit weißem Röntgenlicht (Bremsstrahlung) bestrahlt, so daß zu jedem Netzebenenabstand  $d_{hkl}$  eine Wellenlänge  $\lambda$  im Primärstrahl vorhanden ist, welche die Bragg-Bedingung erfüllt. Aus dem Beugungsbild kann die kristallographische Orientierung der Oberfläche durch Abmessen der Abweichung des Schnittpunkts der Zonenachsen vom Mittelpunkt des ungebeugten Strahls ermittelt werden [124].

Die Untersuchungen erfolgten mit einem Seifert Diffraktometer ID 3000 mit Mo-Röhre. Die bei der manuellen Auswertung der Photos auftretenden Ablesefehler wurden mit  $\pm 10$  Winkelminuten angegeben [125].

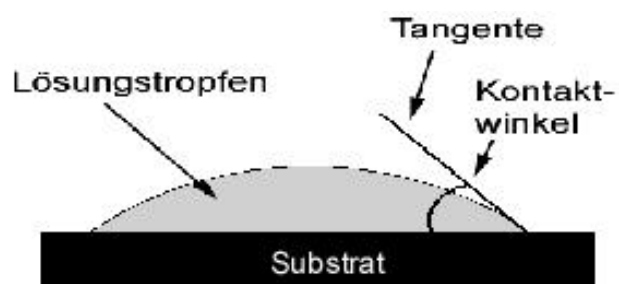
### 4.2.2 Kontaktwinkelmessung

Die Benetzbarkeit der Substratoberflächen durch die verwendeten Precursor-Lösungen wurde durch Messung der Kontaktwinkel bestimmt [126]. Hierzu wurde ein Kontaktwinkelmessgerät Krüss G 10 verwendet.

In einem mit Argon gefüllten und mit selbsthaftendem Transparentfilm gasdicht verschlossenen Glaskästchen wurde ein Tropfen der Precursorlösung auf die präparierten Oberflächen der Substrate getropft. Die Beobachtung des Tropfens von der Seite erfolgte durch ein Abstandsmikroskop mit einer in der Optik eingeblendeten Gradskala. Die Bestimmung des Kontaktwinkels erfolgte durch Anlegen einer Tangente (Abb. 20).

Abb. 20

Bestimmung des Kontaktwinkels



Der minimal meßbare Kontaktwinkel liegt bei  $10^\circ$ . Bei kleinen Winkeln betrug der absolute Fehler beim Anlegen der Tangente  $\pm 2^\circ$ .

### 4.2.3 Elementaranalyse

Die quantitative Analyse der chemischen Zusammensetzung der verwendeten Polymere sowie der daraus resultierenden keramischen Pulver erfolgte mit Hilfe der in Tab. 5 genannten Analysemethoden.

Analyisiertes Element	Bestimmungsmethode	Aufschlußmethode	Analysengerät	Einwaage (mg)	Erfassungsgrenze (µg)	relativer Fehler (%)
Si	Röntgenfluoreszenz	-	Siemens RFA SR300	50-100	500	< 0,5
Si	FT-IR-Spektroskopie	Fluorverbrennung	MAN FV-FTIR	< 10	30	0,5
Si, Na	Atomemissions-spektroskopie	Säureaufschluß	JY 70+	< 20	1 µg/ml	< 1
C, N, H	Wärmeleitfähigkeit / IRSpektroskopie	Sauerstoffverbrennung	Vario EL	< 1	1	< 0,5
C	IR-Spektroskopie	Schmelzaufschluß	Eltra CS-800	> 10	1	< 1
O	IR-Spektroskopie	Pyrolyse-aufschluß	Leco TC 436	< 5	1	< 1
Cl	Volumetrie	Säureaufschluß	-	> 50	500	< 0,2

Tab. 5 Liste der bei der Elementaranalyse eingesetzten Methoden (nach [127])

Im Falle des Polysilane mußte die Einwaage aufgrund der hohen Sauerstoffaffinität in einer Schutzgasbox stattfinden. Bei der Analyse von Keramiken im Vario EL konnten Resultatschwankungen beobachtet werden, die nicht auf den Fehler der Bestimmungsmethode zurückzuführen sind. Als Grund der Schwankungen werden Inhomogenitäten des keramischen Pulvers angenommen, die bei verringerten Einwaagen einen verstärkten Einfluß haben.

### 4.2.4 Fouriertransformierte Infrarotspektroskopie (FT-IR)

Die Infrarot-Spektren wurden mit Hilfe eines Infrarot-Spektrometers Bruker IFS 66 aufgenommen. Die Messung erfolgte im Bereich von 500...4000  $\text{cm}^{-1}$  mit einer nominalen Auflösung von 4  $\text{cm}^{-1}$ .

Um das sauerstoffempfindliche, hochviskose Polymethylvinylsilan vor Oxidation zu schützen, wurde es unter Schutzgas auf eine KBr-Platte aufgetragen und dann mit einer zweiten KBr-Platte in einem speziellen Halter (Graseby Special Inc.) zu einem dünnen Film gepreßt.

Flüssige, sauerstoffempfindliche Monomermischungen oder Polymerlösungen wurden in einer Flüssigkeitsmeßzelle (Graseby Special Inc.) zwischen zwei KBr-Platten gemessen.

### 4.2.5 Kernmagnetische Resonanzspektroskopie an Festkörpern

Die NMR-Spektroskopie ist eine zerstörungsfreie Volumenmeßmethode zur Bestimmung der ersten Koordinationssphäre eines Atomkerns. Nur magnetisch aktive Kerne mit einer Kernspinnquantenzahl  $I \neq 0$  besitzen ein magnetisches Moment und können mit dem Magnetfeld der Meßapparatur in Wechselwirkung treten. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Atomkernen handelt es sich um  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^1\text{H}$  ( $I = 0,5$ ).

Die Messungen wurden mit einem Bruker CXP 300 durchgeführt<sup>8</sup>. Alle Messungen wurden unter MAS (Magic Angle Spinning)-Bedingungen mit einer Spinrate von 5 kHz durchgeführt. Gemessen wurde sowohl mit der Einpulstechnik (90°-Puls, 4  $\mu\text{s}$  Pulslänge) als auch mit der Kreuzpolarisationstechnik (Spinlock-Field: 62,5 kHz).

Die chemische Verschiebung wurde auf einen externen Standard (Tetramethylsilan) bezogen; die Abstimmung des Spektrometers erfolgte mit Adamantan als Referenz für  $^{13}\text{C}$  und mit  $\text{Q}_8\text{M}_8$  für  $^{29}\text{Si}$ .

### 4.2.6 Thermogravimetrische Analysen

Zur Charakterisierung des Thermolyseverhaltens und zur Bestimmung der keramischen Ausbeute der Polymere wurden in einer Netsch STA 409 thermogravimetrische (TGA) und differentielle thermoanalytische (DTA) Untersuchungen durchgeführt. Gemessen wurde der Gewichtsverlust als Funktion der Zeit sowie die Temperaturdifferenz zwischen Probe und einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Standardkörper. Dazu wurden 50...100 mg Polymer in einen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel eingewogen und im Argonstrom mit 2 K/min auf 1450 °C aufgeheizt und mit der selben Rate abgekühlt. Um den Einfluß der Heizrate auf die keramische Ausbeute zu untersuchen, wurden die Proben in einem weiteren Versuch mit einer Heizrate von 20 K/min auf 1300 °C aufgeheizt.

Die Bestimmung der bei der Thermolyse freigesetzten Gase erfolgte in einer simultanen thermischen Analyse (Netsch STA 409) in Argon. Die Kombination aus Thermowaage und Massenspektrometer (Balzers QMS 413) erlaubte die sequentielle Bestimmung von 50 Massebruchstücken. Bis 500 °C wurden die Proben mit 2 K/min, danach bis 1300 °C mit 5 K/min aufgeheizt.

---

<sup>8</sup> Die MAS-NMR-Untersuchungen wurden am Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart von Dipl.-Chem. J. Schuhmacher im Arbeitskreis von Priv.-Doz. Dr. K. Müller durchgeführt. Beiden Herren möchte ich an dieser Stelle für ihre Hilfsbereitschaft danken.

#### 4.2.7 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie dient zur Bestimmung der kristallinen Phasen in den ausgelagerten Pulverproben. Zudem läßt sich mit der Scherrer-Formel [128] aus der Linienbreite in halber Höhe der Maximalintensität die mittlere Primärteilchengröße der kristallinen Phase berechnen:

$$\bar{D} = \frac{K \times \lambda \times 57,3}{\beta_{1/2} \times \cos \vartheta} \quad (13)$$

- $\bar{D}$  = mittlere Primärteilchengröße senkrecht zur reflektierenden Netzebene
- $K$  = Formfaktor (Funktion der Kristallgestalt mit Werten von 0,89 bis 1,39; bei annähernd kugelförmigen Kristallen näherungsweise 1)
- $\lambda$  = Wellenlänge der Röntgenstrahlen
- $\beta_{1/2}$  = Linienbreite in halber Höhe der Maximalintensität
- $\vartheta$  = Beugungswinkel

Zur Aufnahme der Pulverdiffraktogramme von thermolysierten und ausgelagerten Proben standen zwei Diffraktometer Siemens Modell D5000, mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0,15478$  nm) zur Verfügung. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, als Probenträger fanden Silicium-Wafer Verwendung. Der Meßbereich  $2\Theta$  reichte von  $0^\circ$  bis  $80^\circ$  bzw. von  $30^\circ$  bis  $100^\circ$  [129].

#### 4.2.8 Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)

Die Auger-Elektronen-Spektroskopie dient der chemischen Untersuchung von Oberflächen und erlaubt in Kombination mit einer Sputterkanone die Tiefenprofilanalyse dünner Schichten.

Die bei diesem Verfahren detektierten, elementspezifischen Auger-Elektronen entstehen als Sekundärelektronen beim Beschuß der Probe mit hochenergetischen Primärelektronen. Die Primärelektronen schlagen Elektronen aus den inneren Schalen der Atome heraus; das ionisierte Atom relaxiert durch einen kombinierten Elektronenübergang von einer äußeren zu der inneren Schale sowie Energieabgabe mittels Emission eines Auger-Elektrons. Dessen Energie ist für jedes Element charakteristisch und wird mit einem Energieanalysator bestimmt.

Das AES dient bevorzugt der quantitativen Analyse leichter Elemente, da die Wahrscheinlichkeit einer Auger-Elektronen-Emission mit steigender Ordnungszahl abnimmt, während die Wahrscheinlichkeit der Emission eines Röntgenquants zunimmt [130]. Die Elemente Wasserstoff und Helium können mit dieser Methode nicht bestimmt werden, da der Atomkern für die



Bildung des Auger-Elektrons mindestens von zwei Schalen umgeben sein muß. Erschwert werden die Untersuchungen mit AES durch die vom Primärelektronenstrahl hervorgebrachten Strahlenschäden sowie durch die elektrostatische Aufladung nichtleitender Proben, die eine quantitative Analyse isolierender Materialien beeinträchtigt.

Die Messungen in der vorliegenden Arbeit wurden an einem Perkin Elmer SAM 600 durchgeführt. Als Kalibrierung wurde reines Siliciumcarbid verwendet. Die spezifische Sputterrate für Siliciumcarbid wurde durch die Kombination von Sputterzeit und im TEM gemessener Schichtdicke bestimmt.

### 4.2.9 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Zur Charakterisierung der Oberflächenqualität der Substrate nach dem Polieren sowie der Topographie der Schichtoberfläche nach Thermolyse und Auslagerung wurde die Rasterkraftmikroskopie (AFM = Atomic Force Microscopy) eingesetzt [131]. Die Messungen wurden mit einem Multi Mode™ Scanning Probe Microscope (Digital Instruments Inc.) durchgeführt. Als Meßverfahren wurde der sogenannte »Tapping Mode« verwendet, bei der die Spitze des Cantilevers mit hoher Frequenz über der Probenoberfläche schwingt, ohne sie zu berühren. Aufgrund der Wechselwirkungskraften zwischen Cantilever und Probe führen Änderungen der Proben topographie zu Veränderungen im Schwingungsverhalten des Cantilevers, die durch laseroptische Verfahren registriert werden [132].

### 4.2.10 Rasterionenmikroskopie

Die Rasterionenmikroskopie bietet bei der Untersuchung dünner Schichten die nützliche Kombination aus hoher Punktauflösung ( $< 15 \text{ nm}$ ) und in-situ Sputtern zur Herstellung von Querschnittspräparaten zur Messung der Schichtdicke [133]. Die Untersuchungen fanden an einem FEI Focused-Ion-Beam-Microscope (FIB) statt. Zur Anregung wurden  $\text{Ga}^{3+}$ -Ionen verwendet; die Abbildung erfolgte mit Sekundärelektronen (zur Erzielung der maximalen lateralen Auflösung) unter einem Winkel von  $45^\circ$ . Für detaillierte technische Informationen sei auf die Handbücher des Gerätes verwiesen [134].

### 4.2.11 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen zur Charakterisierung der Oberflächenqualität der Substrate und Schichten sowie der Korngrößen der Pulverproben

wurden an einem Zeiss DSM 982 Gemini mit thermischem Schottky-Feldemitter durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung der Feldemissionskathode wurde zwischen ein und drei Kilovolt variiert, wobei die Eindringtiefe mit steigender Beschleunigungsspannung von einigen Nanometern auf einige hundert Nanometer ansteigt. Der Strahldurchmesser beträgt dabei weniger als 100 nm. Bei den verwendeten niedrigen Beschleunigungsspannungen erwies sich die elektrische Leitfähigkeit des Siliciumcarbids als ausreichend, um alle Beobachtungen auch ohne ein Besputtern der Proben mit leitfähigem Material durchführen zu können.

Zur qualitativen Bestimmung der Schichtzusammensetzung wurde energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX) mit einer Beschleunigungsspannung von 5 kV eingesetzt, wobei der Strahldurchmesser ca. 125 nm und die Eindringtiefe weniger als 1  $\mu\text{m}$  beträgt. Die typische Nachweisgrenze dieses Verfahrens liegt bei 0,1 Masseprozent [135], wobei die Empfindlichkeit mit steigender Ordnungszahl zunimmt. Eine quantitative Bestimmung des Kohlenstoffgehalts in den Proben ist nicht möglich.

### 4.2.12 Transmissionselektronenmikroskopie

Der Einsatz der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) erfolgte zur Untersuchung des Kristallisationsgrades, der Korngröße, der Orientierung der Körner, der Detektion von Ausscheidungen, der Ermittlung der Orientierungsbeziehungen zwischen Schicht und Substrat sowie zur analytischen Erfassung von Verunreinigungen in den Schichten mittels EDX.

#### 4.2.12.1 Grundlagen der Transmissionselektronenmikroskopie

Nachfolgend werden die Grundlagen sowie das Prinzip der Bildentstehung im Transmissionselektronenmikroskop kurz erläutert. Umfassende Abhandlungen über TEM finden sich in [136, 137].

Grundlage der Transmissionselektronenmikroskopie bildet die Durchstrahlung von Präparaten mit weniger als 200 nm Dicke mit hochenergetischen Elektronen. Zur Bündelung und Fokussierung der Elektronenstrahlen dienen rotationssymmetrische, inhomogene Magnetfelder und zur Strahlselektion Metallblenden.

Abb. 21 zeigt einen schematischen Strahlengang im CTEM. Der Strahl aus einer Elektronenquelle trifft nach der Beschleunigung in einem elektrischen Feld und Fokussierung in einem Kondensorsystem (parallele Beleuchtung) auf die Probe. Die Elektronen wechselwirken mit der Probe und werden anschließend mit Hilfe der Objektivlinse in deren hinteren Brennebene fokussiert. Die Aufnahme eines Beugungsbildes erfolgt durch Abbildung der Brennebene, die Aufnahme der Realstruktur durch Abbildung der Bildebene auf dem Schirm.

Der Wechsel von einer Ebene zur anderen wird durch geeignete Anregung der Zwischenlinse erreicht.

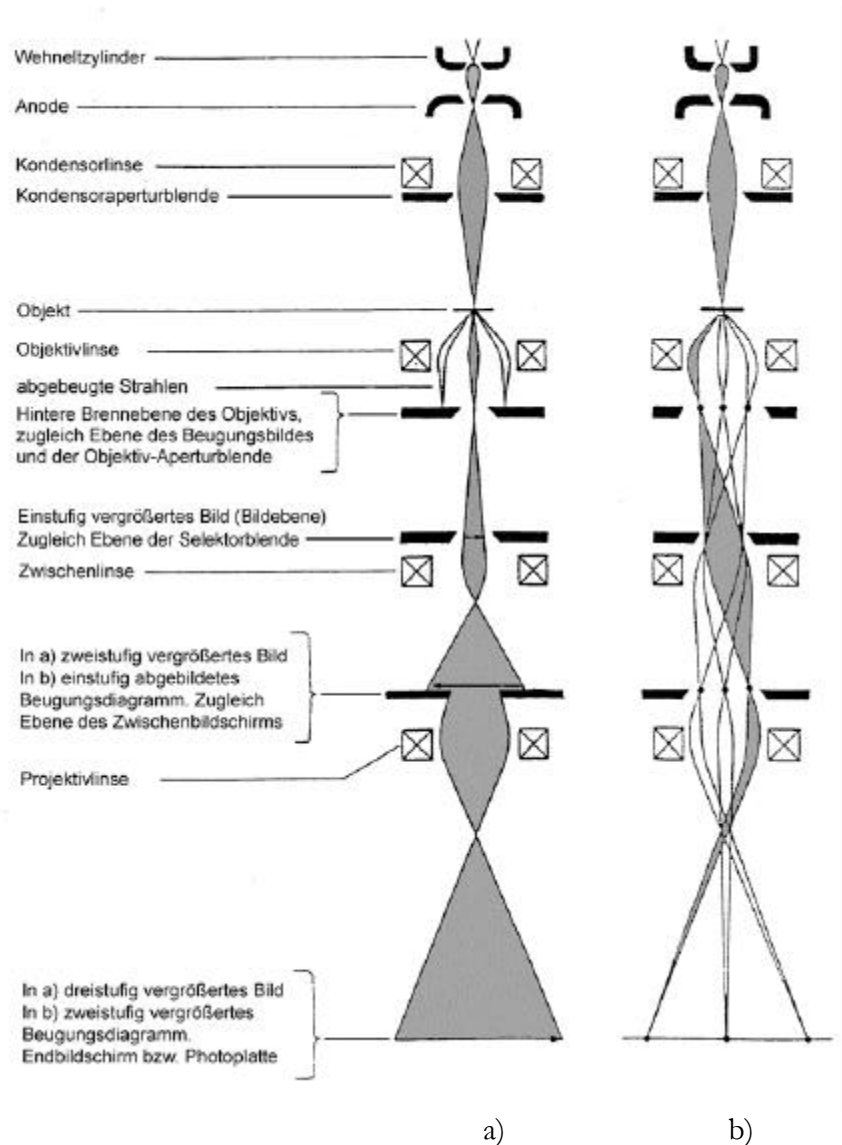


Abb. 21 Schematische Darstellung des Strahlengangs im Transmissionselektronenmikroskop (nach [137]) a) Abbildungsmodus b) Beugungsmodus

Die Kontrasterzeugung im CTEM ist abhängig von der Probenstruktur und erfolgt in amorphen Proben durch Streuung und in kristallinen Proben durch Beugung.

In einer kristallinen Probe wird eine Elektronenwelle beim Durchdringen an den Netzebenen des Gitters gestreut. Die Verteilung der maximalen Elektronenintensitäten im Beugungsbild wird aufgrund der Bragg'schen Bedingung für die konstruktive Interferenz ebener Wellen

$$n \times I = 2 \times d_{hkl} \times \sin \Theta \quad (14)$$

vom Netzebenenabstand  $d_{hkl}$ , der Wellenlänge  $\lambda$  sowie der Orientierung der durchstrahlten Probe (Einfallswinkel  $\Theta$ ) bestimmt. Dabei bezeichnen h, k und l die Millerschen Indizes der streuenden Netzebenenschar und n die Ordnung des Beugungsreflexes.

Bei der Abbildung der Realstruktur ermöglicht die Verwendung einer hinreichend kleinen Objektivblende in der Brennebene sowie eine gezielten Variation der Einstrahlrichtung den Wechsel zwischen Hell- und Dunkelfeldabbildung. Während beim Hellfeld der ungebeugte Strahl sowie eventuell zusätzlich abgebeugte Strahlen zur Bildentstehung beiträgt, formen bei der Dunkelfeldabbildung nur die an einer ausgewählten Netzebenenschar gebeugten Elektronen den verwendeten Sekundärstrahl. Korngrenzen können so durch Selektion eines lediglich zu einem der Körner gehörenden Beugungsreflexes sichtbar gemacht werden. Diese Möglichkeit wurde dazu verwendet, um durch Abbildung des polykristallinen Films mit verschiedenen Beugungsreflexen die einzelnen Körner abzubilden und die Korngrößenverteilung in der Probe zu ermitteln. Außerdem wurde durch Abbildung des Films mit einem oder mehreren der zum Substrat gehörenden Beugungsreflexe die Epitaxie der an der Grenzschicht entstehenden Keime geprüft.

Wenn möglich, wird zur Dunkelfeldabbildung ein einzelner Strahl verwendet. Bei den in dieser Arbeit untersuchten SiC-Schichten auf 6H-SiC-Substraten mußte in fast allen Fällen mit mehreren Strahlen abgebildet werden, da in dem zur Beobachtung günstigsten  $\{11\bar{2}0\}$ -Pol des 6H-SiC die abbildenden Netzebenenscharen so angeordnet sind, daß die Selektion eines einzelnen Beugungsstrahls auch mit der kleinsten verfügbaren Blende nicht möglich war. Zur Dunkelfeldabbildung wurde deshalb eine mittlere Blende bevorzugt, wodurch die Belichtungszeiten verkürzt und Einbußen in der Bildschärfe durch Probendrift verringert wurden.

#### 4.2.12.2 TEM-Probenpräparation

Die Herstellung der Querschnittsproben der beschichteten Substrate und der Referenzsubstrate erfolgte nach zwei Methoden:

1. Bei Filmen mit gleichmäßiger Beschichtungsqualität auf der gesamten Substratoberfläche wurde die von Strecker et al. [138] entwickelte Methode angewandt, wobei die mechanische Stabilität der gedünnten TEM-Probe durch Einbetten in einen speziellen keramischen Halter gewährleistet wird.

2. Bei Filmen, die durch aktive Oxidation an mehreren Stellen beschädigt waren, wurde eine Präparationstechnik angewendet, bei der auch kleine Bereiche der Probe für TEM-Untersuchungen präpariert werden konnten. Um die nötige mechanische Festigkeit zu erreichen, wurden die Probenstücke in einem Titan-Klemmhalter fixiert.

Bei der Präparation nach Strecker (Abb. 22) wurden zur Herstellung eines Querschnittspräparates zwei gleich lange, jeweils zwei Millimeter breite Stücke der Probe mit einer Diamantdraht-Säge (Well Modell 3141) abgetrennt und die beschichteten Seiten mit Epoxidharz (M-Bond 610) bei 150 °C 1 h im Schraubstock miteinander verklebt.

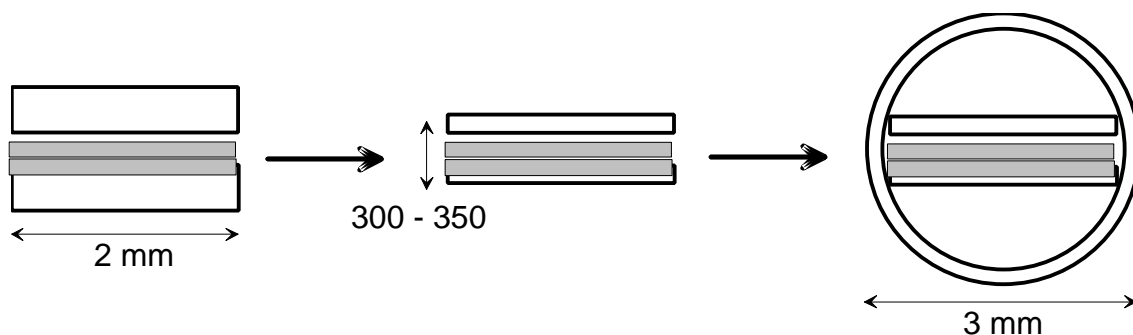


Abb. 22 Herstellung von Querschnittspräparaten dünner Schichten nach Strecker [138]

Das Substratmaterial dieser Sandwich-Probe wurde anschließend auf einem Schleifgerät (Bühler Minimet) mit Hilfe einer Diamantschleifscheibe (Körnung 30 µm) beidseitig planparallel abgeschliffen, bis die Gesamtdicke der Probe noch 300...350 µm betrug. Mit Hilfe eines Spezialklebers (M-Bond Adhesiv Resin Typ AE 15 mit Härter M-Bond Typ 15) wurde die Probe in einen speziellen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Halter (E. Strecker Techn. Service Büro) geklebt. Die Halter bestehen aus einem Hohlzylinder mit einem Außendurchmesser von drei Millimeter, in den ein 330...370 µm weiter und zwei Millimeter breiter Spalt eingesägt ist, der das Probenstück und den Spezialkleber aufnimmt. Nach dem Aushärten des Klebers (2 h bei 100 °C) wurden mit der Diamantdrahtsäge ca. 500 µm dicke Scheiben herausgesägt.

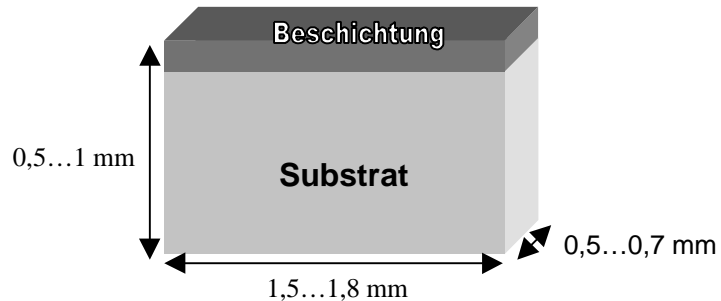
Die Scheiben wurden mit den oben genannten Schleifmethoden planparallel auf 80...110 µm abgeschliffen und mittels eines Präzisions-Konkavschleifgeräts (Gatan Dimpler Modell 656) für die Ionendünnung vorbereitet. Beim Konkavschleifen (Dimpeln) wurden vom Dimpler in die sich drehende Probe von beiden Seiten kreisförmige Mulden eingebracht, wobei soviel Material abgetragen wurde, daß die Probe in der Mitte 10...20 µm dick war, während sie am Rand die Ausgangsstärke behielt.

Dagegen wurde beim gezielten Präparieren einer Probenstelle mit Titan-Klemmhaltern ein geeignetes Probenstück von 0,5...0,7 mm Breite und 1,5...1,8 mm Länge mit einer Diamantdrahtsäge herausgearbeitet und soviel Substrat abgesägt, daß die Höhe zwischen 0,5 und

1 mm betrug (Abb. 23). Für diese Arbeiten erwies sich eine Well Diamantdrahtsäge mit 170  $\mu\text{m}$  Drahtstärke und angebautem Mikroskop als besonders geeignet.

Abb. 23

Schemazeichnung eines Probenstücks für die TEM-Probenpräparation mit Titan-Klemmhalter



Das Probenstück wurde in einen Titan-Klemmhalter (Bal-Tec Co., Abb. 24a) eingesetzt und durch Zusammendrücken der Titan-Stege fixiert. Dann wurde ein Tropfen Epoxidharz (M-Bond Adhesiv Resin Typ AE 15 mit Härter M-Bond Typ 15) aufgetragen, so daß alle verbleibenden Zwischenräume ausgefüllt wurden. Nach dem Aushärten des Klebers (2 h bei 100 °C) wurden die Proben wie im vorigen Abschnitt beschrieben abgeschliffen und konkav geschliffen (gedimpelt).

Um die gedimpelten Proben für die Strahlelektronen im TEM transparent zu machen, wurde durch Beschuß mit Argon-Ionen ein Loch in die Probenmitte gesputtert (sog. Ionen-Dünnen). Die dazu verwendeten Ionendünnen bestehen aus zwei Ionen-Kanonen, die eine Probe von oben und unten unter einem sehr flachen Winkel ( $4...6^\circ$ ) mit hochenergetischen Argon-Ionen (Beschleunigungsspannung 3...4 kV) beschießen. Am dabei erzielten keilförmigen Lochrand ist die Probe 10...100 nm dick und damit für die hochenergetischen Elektronen im TEM transparent.

Während des Dünnvorgangs wird die Probe gedreht, um Oberflächeneffekte wie Furchen oder einseitigen Abtrag zu vermeiden. Zum Schutz der Beschichtungen und der Klebnaht ist der Probenhalter (Abb. 24b) so konstruiert und der Rotationsvorgang im Ionendünnen so gesteuert, daß ein Abtrag entlang der Klebnaht nicht stattfindet. Empfindliche Schichten könnten sonst bereits vollständig abgetragen sein, bevor das Substrat für die Elektronen transparent ist.

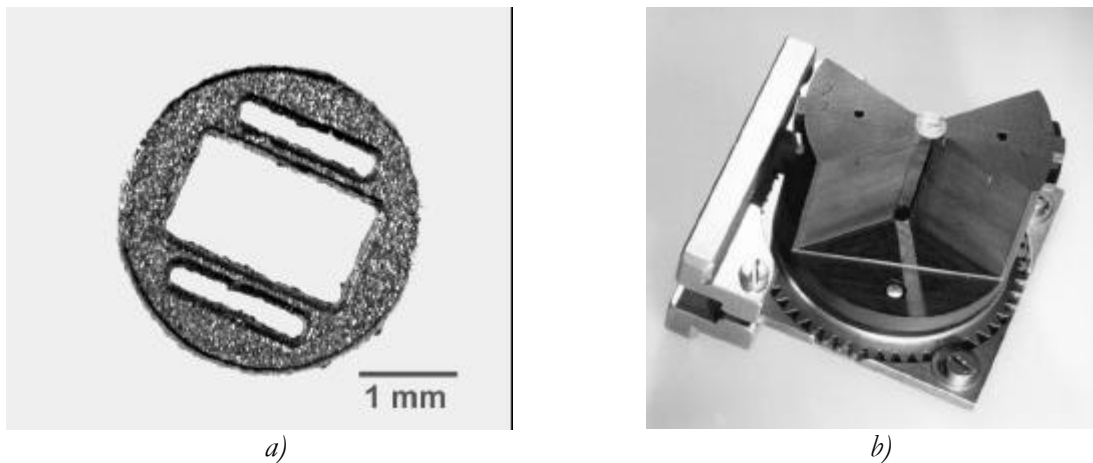


Abb. 24      a) Titanklemmhalter  
                  b) Graphit-Probenhalter für das Bal-Tec RES 010 auf Drehtisch

Zwei Typen von Ionendünner fanden bei der Herstellung der TEM-Proben Verwendung: Neben dem PIPS (Precision Ion Polishing System, Gatan Modell 691) wurde auch das Bal-Tec RES 010 eingesetzt. Beide Gerätetypen sind mit Graphit-Präzisions-Probenhaltern (Abb. 24b) sowie Mikroskop/Monitor-Überwachung ausgestattet, was die genaue Kontrolle des Dünnpzesses wesentlich erleichtert. Aufgrund seines sehr gebündelten Strahls zeichnete sich das PIPS durch die kürzeren Dünnzeiten aus (typische Dünnzeiten PIPS: 1...4 h, Bal-Tec: 3...12 h), während das Bal-Tec-Gerät aufgrund seines breiteren Strahles und der Möglichkeit des Arbeitens mit Gegenfeld (selektives Dünnen mit Neutralteilchen durch Ablenkung der Ionen) eine schonendere Probenbehandlung beim Nachdünnen von fast transparenten Proben erlaubte.

Um pulverförmige Proben für das TEM zu präparieren, wurden die im Achatmörser zerkleinerten keramischen Pulver zuerst im Ultraschallbad für 3 min in Ethanol dispergiert und anschließend mit einer Eppendorf-Pipette auf ein mit Kohlelochfilm bedampftes Kupfernetz (W. Plannet GmbH) aufpipettiert. Die getrockneten Proben konnten dann in ausgewählten, dünnen Randbereichen der Körner im TEM untersucht werden.

## 5. Konzeption und Konstruktion der Dünnschicht-Heizkammer

Die Grundlage für die erfolgreiche Durchführung der in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen war eine Dünnschichtheizkammer (DSHK), in der die Proben ohne Aufnahme von Sauerstoff wärmebehandelt werden konnten. Die Konstruktion der Anlage resultierte aus der systematischen Untersuchung des Thermolyse- und Auslagerungsverhaltens dünner Schichten aus PMVS und PCS.

Wie Literaturstellen [111, 112, 139, 140] und die in Kap. 5.3.1 gezeigten Ergebnisse belegen, gelang die Herstellung von sauerstofffreien SiC-Schichten aus sauerstoffempfindlichen Polymeren mit Dicken  $< 1 \mu\text{m}$  mit den bei Pulvern, Presslingen und dicken Schichten erfolgreich angewendeten Thermolyse- und Auslagerungsverfahren bisher nicht. Die ausgeprägte Reaktivität der elementorganischen Precursoren während der Thermolyse führt bei dünnen Schichten schon bei geringsten Verunreinigungen der Atmosphäre mit  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  u.a. zum Einbau von Sauerstoff in der gesamten Schicht. Oberhalb  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  zersetzen sich diese oxidierten Schichten und es bildet sich gasförmiges Siliciummonoxid und Kohlenmonoxid (15),



Auch sauerstofffreie, amorphe  $\text{SiC}_x$ -Schichten werden bei Temperaturen oberhalb  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  durch Spuren von Sauerstoff in der Auslagerungsatmosphäre oxidiert und zu SiO und CO zersetzt (vgl. Kap. 5.3). Im Gegensatz zu Pulvern oder Festkörpern sind die aus dieser Oxidationsreaktion resultierenden Masseverluste bei der Thermolyse dünner Schichten aufgrund der vorliegenden Oberflächen/Volumen-Verhältnisse und der kleinen Massen nicht vernachlässigbar.

Aus der Literatur sind bisher zwei Verfahren zur Herstellung weitgehend sauerstofffreier  $\text{SiC}_x$ -Schichten durch die Thermolyse von Polycarbosilanen bekannt: Einmal durch Verlagerung des Thermolyseprozesses in eine Schutzgasbox [22], zum anderen durch Thermolyse im Hochvakuum im Quarz-Schlenkrohr [112]. Die maximale Auslagerungstemperatur ist bei diesen Verfahren auf  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  bzw.  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  begrenzt. Um die für epitaktische Wachstumsuntersuchungen in dünnen Schichten benötigte Kombination von minimalen Sauerstoffpartialdrücken und Auslagerungstemperaturen über  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  realisieren zu können, mußte deshalb eigens eine spezielle Dünnschicht-Heizkammer (DSHK) konstruiert werden (Abb. 25).

Die Anlage mußte folgende Forderungen erfüllen:

- Aufnahmefähigkeit für Proben mit bis zu  $12 \text{ mm}$  Breite



- Sauerstofffreier Transfer der beschichteten Proben von der in der Schutzgasbox befindlichen Spin-Coating-Anlage in die Heizkammer
- Temperaturen bis 1700 °C und Heiz- und Abkühlraten über 100 K/min
- Automatische Steuerung des Thermolyseprogrammes durch PID-Regler und Temperaturerfassung mittels Thermoelement bis 1100 °C
- Temperaturmessung mit Pyrometer bei Temperaturen > 1100 °C
- Möglichkeiten zum Ausheizen der DSHK unter Hochvakuum zur Verringerung der H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>-Kontamination
- Aufbau der heißen Zone aus Niob-Gettermaterial zur Verringerung des Sauerstoffpartialdrucks
- Schutzgasversorgung mit hochreinem Argon ( $c(\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2) \leq 1 \text{ ppm}$ )



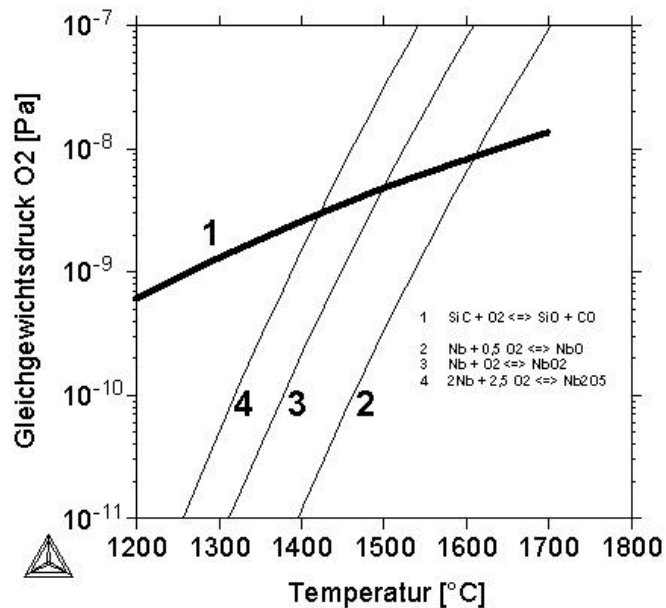
*Abb. 25 Ansicht der Dünnschicht-Heizkammer*

Das induktive Heizen erwies sich als die beste Methode, um die Forderungen an Reinheit der Thermolyseatmosphäre, die Auslagerungstemperaturen und die Heiz- bzw. Abkühlraten miteinander zu verbinden [141]. Die Heizzone konnte mit dieser Methode auf den induktiv erwärmten metallischen Probenhalter und auf die Probe mit dem Thermoelement begrenzt

werden. Als Energiequelle für das Induktionserwärmungsverfahren stand ein Hochfrequenzgenerator IG 2,5/200 Hy (Hüttinger Elektronik GmbH, Freiburg) mit einer Arbeitsfrequenz von 200 kHz und einer maximalen Leistung im Werkstück von 2,5 kW zur Verfügung.

Der induktiv geheizte Probenhalter bestand aus einem Niob-Röhrchen mit 14 mm Innendurchmesser, welcher gleichzeitig als Sauerstoff-Getter wirkte. Nach Kofstad [142] werden für die Oxidation des Niob bei 1000...1500 °C und Sauerstoffpartialdrücken  $< 1$  Pa in Abhängigkeit von der Zeit drei Reaktionsbereiche beobachtet: I) Sauerstoff-Lösung im Metall ohne erkennbare Bildung eines Oxids; II) Bildung einer schützenden  $\text{NbO}_2$ -Schicht und von  $\text{NbO}$ , das ins Innere der Probe wächst; III) poröses  $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ , das auf die  $\text{NbO}_2$ -Schicht aufwächst. Thermodynamische Berechnungen ergeben für den kritischsten Reaktionsschritt (Nr. II) einen Sauerstoff-Gleichgewichtsdruck von  $7 \times 10^{-9}$  Pa bei 1600 °C. Dieser Wert liegt knapp unterhalb des Werts, bei dem bei gleicher Temperatur die Oxidationsreaktion von Siliciumcarbid eintritt (Abb. 26). Bei der gleichen Temperatur sind die Gleichgewichtsdampfdrücke von gasförmigen  $\text{NbO}$  und  $\text{NbO}_2$  kleiner als  $10^{-3}$  Pa [143]. Im Verlauf der Versuche konnte auf keiner Probe Niob-Verunreinigungen detektiert werden.

Abb. 26  
Temperaturabhängigkeit der aus den Oxidationsgleichgewichten von Niob und Siliciumcarbid resultierenden Sauerstoffpartialdrücke



Die thermodynamischen Berechnungen belegen auch, daß mit Niob-Gettern bei Temperaturen über 1600 °C kein ausreichend niedriger Sauerstoffpartialdruck erreicht werden kann, um die Oxidation von Siliciumcarbid zu verhindern. Diese Berechnungen wurden durch Auslagerungsversuche bestätigt, die einen starken Abtrag von Siliciumcarbid bei 1700 °C zeigten (vgl. Kap. 5.4)

Als Induktor der DSHK diente eine wassergekühlte Kupferspule mit sechs Windungen. Der Induktor wurde in einen wassergekühlten, hochvakuumdichten Edelstahlrezipienten mit sieben Flanschanschlüssen eingebaut (Abb. 27).

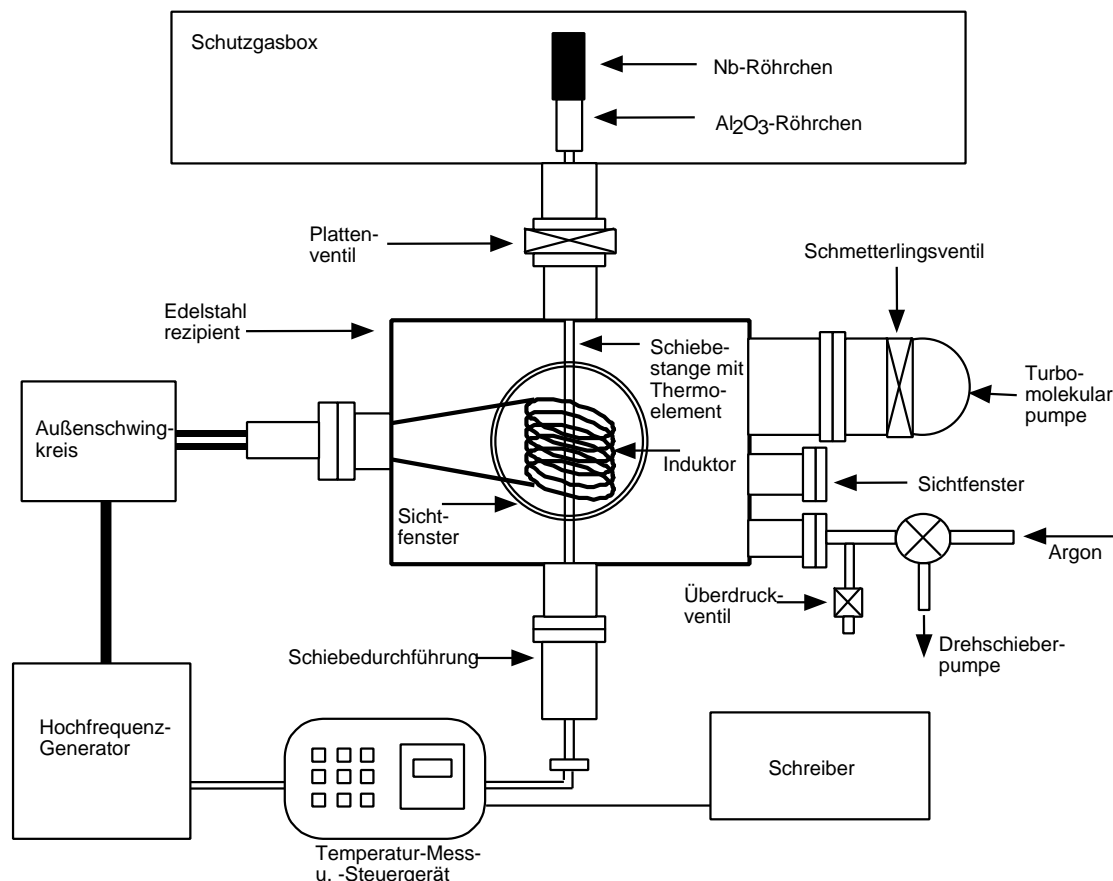


Abb. 27 Schematischer Aufbau der Dünnschicht-Heizkammer (Aufsicht)

Der Rezipient wurde so mit der Schutzgasbox verbunden, daß der Probenhalter, auf der Spitze einer Edelstahl-Schiebestange gesteckt, von der Schutzgasbox in den Induktor gezogen werden konnte. Aufgrund der geringen Hitzebeständigkeit der Dichtungsringe in der Schiebedurchführung (max. 190 °C) war es notwendig, zur thermischen Isolierung der Durchführung gegenüber dem bis 1700 °C heißen Probenhalter ein Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Röhrchen zwischen den Probenhalter und die Edelstahl-Schiebestange einzubauen.

Zur Temperaturmessung während der Thermolyse wurde ein mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ummanteltes Pt//Pt/Rh-Thermoelement durch die Schiebestange hindurch bis an die Probe geführt; die Ummantelung des Thermoelementes diente einerseits zur Isolierung der Thermoelement-Drähte und andererseits dem Schutz des Platins gegen siliciumhaltige Thermolysegase, da es durch die Anwesenheit des Siliciums zu einer Schmelzpunktniedrigung des Platins kommt. (Schmelzpunkt: 830 °C bei c(Si)= 23 Atomprozent [144]). Die Temperatursteuerung und

-anzeige während der Thermolyse erfolgte über einen PID-Regler (Novocontrol Micro 96TP). Die Aufzeichnung des Temperaturprogrammes erfolgte über einen 2-Kanal-Schreiber (BBC-Goerz Servogor T30).

Da bei Auslagerungstemperaturen über 1100 °C die durch die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramikummantelung des Thermoelementes verursachten Kontaminationen vermieden werden mußten (vgl. Kap. 3.1.5), wurde die Temperaturmessung in diesem Fall mit einem Glühfaden-Pyrometer (Keller GmbH) durchgeführt (vgl. Abb. 25, Bild oben Mitte). Die Temperatur wurde durch ein Schauglas im Rezipienten direkt oberhalb der Probe an der Außenseite des Niob-Röhrchens gemessen. Die Ableseposition mußte dabei mit der Probenposition sehr genau in Übereinstimmung gebracht werden, da bei Temperaturen über 1400 °C das Temperaturgefälle außerhalb der Kernzone des induktiv geheizten Probenhalters mehr als 3 K/mm beträgt.

Bei der Auslagerung erfolgte die Temperaturregelung manuell über ein Potentiometer am Generator. Die Probe wurde dabei in 30 s auf 1000 °C und dann in Schritten von 0,1 Umdrehungen der Potentiometerschraube alle 10 s auf die Auslagerungstemperatur aufgeheizt bzw. abgekühlt. Das entspricht einer Aufheizrate von  $20 \pm 3$  K/s (Abb. 28). Die durch die Leistungsschwankungen des Generators verursachten Temperaturschwankungen während der Haltezeit lagen unterhalb von  $\pm 10$  K.

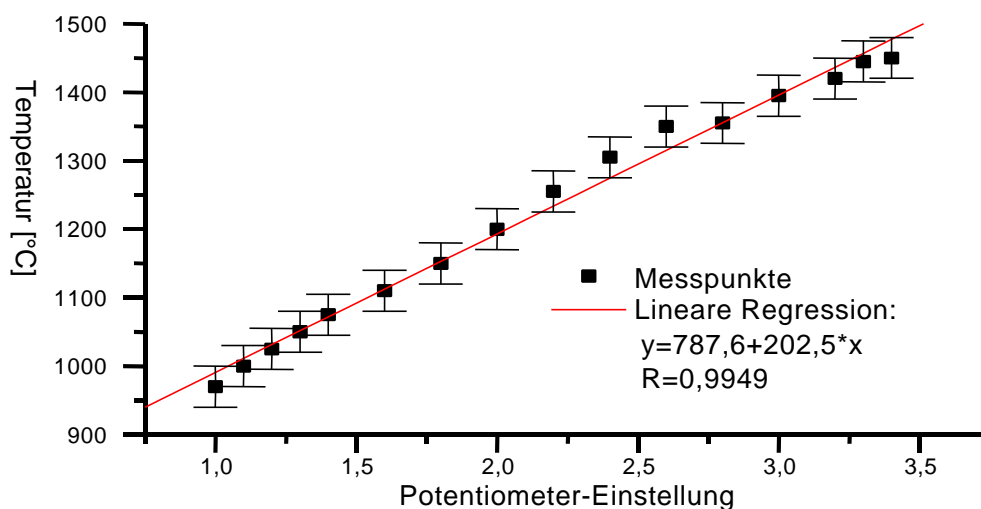


Abb. 28 Temperatur des Niob-Röhrchens in Abhängigkeit der Potentiometer-Einstellung

Eine Turbomolekularpumpe (VARIAN VT70) ermöglichte das Evakuieren der DSHK bis zu einem Druck von  $6 \times 10^{-5}$  Pa bei Raumtemperatur. Als Spülgas wurde Flaschen-Argon der Reinheit 6.0 (99,9999 %) über eine innenpolierte Edelstahlkapillare zugeleitet. Der beim Aufheizvorgang entstehende Überdruck wurde über ein Überdruckventil ( $\Delta p = 10^4$  Pa) abgeleitet. Der Druckausgleich beim Abkühlen wurde durch Zustrom von gereinigtem Argon aus der Schutzgasbox gewährleistet.

## 6. Ergebnisse und Diskussion

### 6.1 Charakterisierung der Polymere und Polymerlösungen

#### 6.1.1 Charakterisierung des Polymethylvinylsilans und Polycarbosilans

Voraussetzung für die erfolgreiche Herstellung von dünnen SiC<sub>x</sub>-Filmen durch Precursor-Thermolyse ist die reproduzierbare Synthese eines reinen Poly(carbo)silans mit hoher keramischer Ausbeute. Für diese Arbeit wurden aufgrund von Vorversuchen [18] und Literaturrecherchen das selbst synthetisierte Polymethylvinylsilan (PMVS) [119] sowie das kommerziell erhältliche Polycarbosilan (PCS) »Nipusi S« der Nippon Carbon Corp. [100] als Precursoren ausgewählt.

Die Elementaranalyse zeigt, daß der Anteil von Kontaminationen in beiden Polymeren deutlich weniger als fünf Atomprozent beträgt (Tab. 6). Die Chlorreste im Polymethylvinylsilan stammen von nicht vollständig reagierten Edukten der Polykondensations-Reaktion.

	Si	C	O	H	Cl	Summenformel
<b>PMVS [Masse-%]</b>	<b>44,8 ± 0,6</b>	<b>43,6 ± 0,8</b>	<b>1,9 ± 0,2</b>	<b>9,3 ± 0,5</b>	<b>0,9 ± 0,1</b>	SiC <sub>2,28</sub> H <sub>5,78</sub> O <sub>0,07</sub> Cl <sub>0,02</sub>
<b>PCS [Masse-%]</b>	<b>47,8 ± 0,7</b>	<b>42,1 ± 0,8</b>	<b>1,0 ± 0,1</b>	<b>7,8 ± 0,4</b>	<b>0,0</b>	SiC <sub>2,06</sub> H <sub>4,59</sub> O <sub>0,04</sub>

Tab. 6 *Durch Elementaranalyse ermittelte chemische Zusammensetzung der verwendeten Polymere in Masseprozent sowie die daraus ermittelten Summenformeln.*

Die Zusammensetzung des Polycarbosilans stimmt gut mit den vom Hersteller angegebenen Werten überein [100]. Das Atomverhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoff von  $\approx 2,2$  belegt, daß der Kohlenstoff im PCS (vgl. Strukturformel auf S. 31). überwiegend in Form von vernetzten Methylengruppen (-CH<sub>2</sub>-) mit einem H/C-Verhältnis von 2 und weniger in Form unvernetzter Methylgruppen (CH<sub>3</sub>-) mit einem H/C-Verhältnis von 3 vorliegt. Auf Basis der analytisch ermittelten Zusammensetzung kann ein Verhältnis von Methyl- zu Methylengruppen von ca. 0,2:1,8 errechnet werden. Der große Anteil an Methylengruppen erklärt auch das mittlere Molekulargewicht des PCS von  $\approx 2000$  g/mol, das aus dem hohen Vernetzungsgrad resultiert.

Zur Untersuchung der Struktur des Polymethylvinylsilans wurde Infrarot- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie eingesetzt. Die FT-IR-Untersuchungen (Abb. 29) des synthetisierten PMVS belegen die Präsenz von Si-H-Bindungen durch die starke Si-H-Schwingungsbande bei  $\nu = 2090$  cm<sup>-1</sup> (Nr. 4) und die Präsenz von Methylgruppen durch die C-H-Schwingungsbande bei  $\nu = 2950$  cm<sup>-1</sup> (Nr. 2) sowie durch die C-H- und die Si-CH<sub>3</sub>-Deformationsschwingungen bei  $\nu = 1405$  cm<sup>-1</sup> bzw.  $\nu = 1250$  cm<sup>-1</sup>. (Nr. 5 bzw. 6).

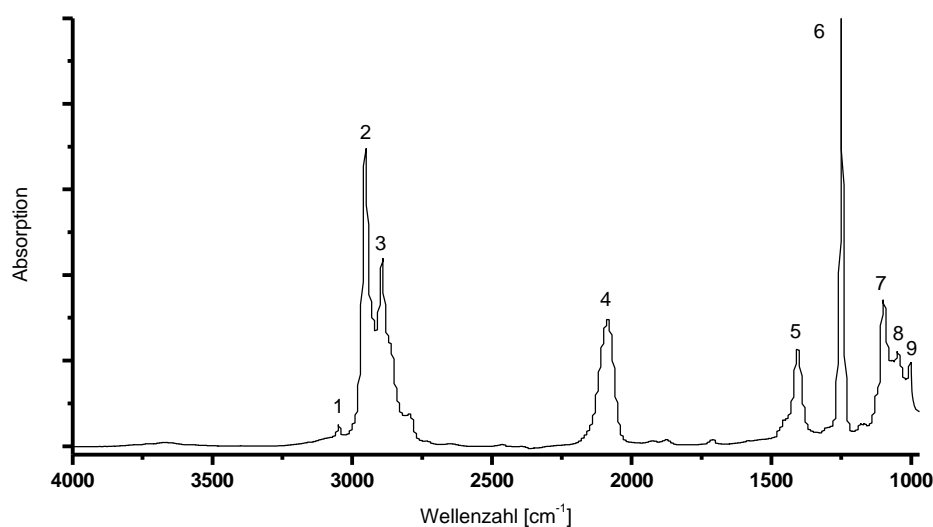


Abb. 29 FT-IR-Spektren von Polymethylvinylsilan (Film zwischen KBr-Platten)

Die Präsenz der Vinylseitengruppe im PMVS kann durch die typische C–H-Streck- und C–H-Torsionsschwingungsbande der Vinylgruppe bei  $\nu = 3050 \text{ cm}^{-1}$  (Nr. 1) bzw. bei  $\nu = 1005 \text{ cm}^{-1}$  (Nr. 9) nachgewiesen werden. Die für die Vinylgruppe charakteristische Bande bei  $\nu = 1600 \text{ cm}^{-1}$  läßt sich in Übereinstimmung mit den Resultaten von Kienzle [119] nicht detektieren. Trotz des bei der Synthese eingesetzten hohen molaren Anteils an Vinylgruppen treten die beobachtbaren Schwingungsbanden nur mit geringer Intensität auf. Auch im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Anhang 7.1) wird nur ein sehr schwaches Signal der Wasserstoffatome der Vinylgruppe im Bereich zwischen  $\delta = 5,5$  und  $6,5 \text{ ppm}$  gefunden, dessen Intensität nur rund  $1/20$  der Signalintensität der Methylgruppen ( $\delta = 0 \dots 0,7 \text{ ppm}$ ) beträgt. Im Ausgangsgemisch der Monomere (vgl. S. 32) beträgt das Verhältnis von Vinyl-/Methylgruppen noch  $1/6$ . Untersuchungen von Schilling [118] zeigen, daß es bei der gleichzeitiger Verwendung von Monomeren mit Si-CH=CH<sub>2</sub>- und Si-H-Gruppen (wie auch in diesem Fall) nicht nur bei der Verwendung von Kalium [117], sondern auch bei Verwendung von Natrium als Reduktionsmittel zu einer partiellen Vernetzung der Vinylseitengruppen durch Hydrosilylierung kommt, was die Abnahme der Anzahl der Vinylgruppen erklären kann.

Die Bildung von CH<sub>2</sub>-Gruppen während der Synthese des PMVS kann einerseits im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch schwache Resonanzsignale bei  $\delta = 1,2 \dots 1,6 \text{ ppm}$  belegt werden (Anhang 7.1), andererseits durch die C–H-Streckschwingung der CH<sub>2</sub>-Gruppen bei  $\nu = 2890 \text{ cm}^{-1}$  (Nr. 3) im FTIR-Spektrum (Abb. 29). Dagegen können die IR-Banden bei  $\nu = 1100 \text{ cm}^{-1}$  (Nr. 7) und  $\nu = 1050 \text{ cm}^{-1}$  (Nr. 8) nicht eindeutig der Si–CH<sub>2</sub>-Deformationsschwingung zugeordnet werden, da sie sich mit den Si–O–Si-Deformationsschwingung überlagern. Die Signale der CH<sub>2</sub>-Gruppen sind wahrscheinlich auf die durch die Vernetzung der Vinylgruppen entstandenen Ethylengruppen zurückzuführen.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die durch Auswertung der Signalintegrale des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums gewonnene Verhältnis der verschiedenen funktionellen Gruppen im PMVS und der Vergleich mit den Anteilen der funktionellen Gruppen in der eingesetzten Monomeren-Mischung sind in Tab. 7 aufgeführt.

	$\text{CH}_2=\text{CH-}$	H-	$-\text{CH}_2-$	$\text{CH}_3-$
Anteil im Monomer (%)	12,3	12,3	0	75,4
Anteil im PMVS (%)	3,8	13,9	12,7	69,6

Tab. 7 Anteil der funktionellen Gruppen in der Mischung der eingesetzten Monomere, verglichen mit dem Anteil der funktionellen Gruppen im Polymethylvinylsilan (PMVS), ermittelt durch die Auswertung des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums

Aufgrund der besonders großen Hydrolyse- bzw. Oxidationsempfindlichkeit des PMVS entstehen auch Si–O-Bindungen. Bei der Untersuchung der Reaktivität von dünnen PMVS-Schichten bei Raumtemperatur an Luft ist bereits drei Minuten nach Öffnen der Einfüllstutzen der IR-Küvette ein deutlicher Intensitätsanstieg der Si–O-Deformations-schwingungsbande bei  $\nu = 1000\dots 1100\text{ cm}^{-1}$  sowie der O–H-Schwingungsbande bei  $\nu = 3200\dots 3450\text{ cm}^{-1}$  erkennbar (Abb. 30).

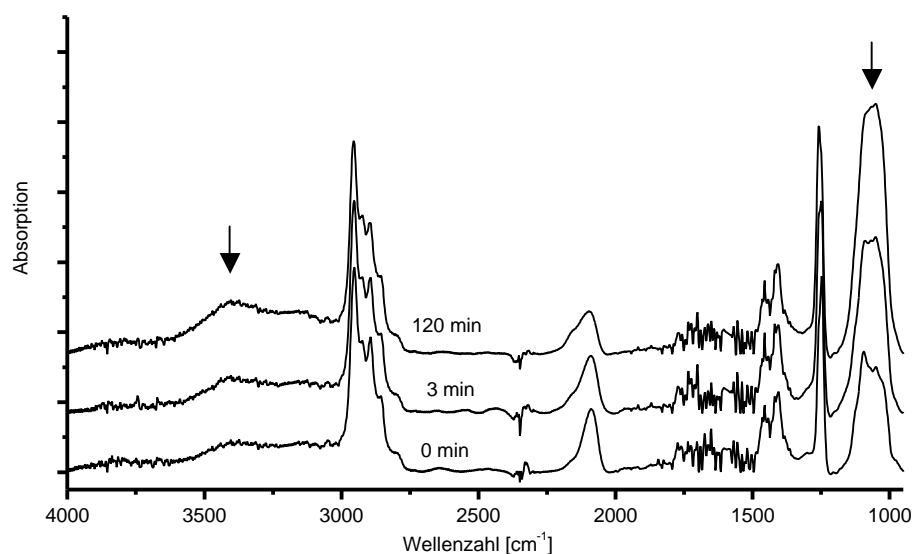


Abb. 30 FT-IR-Spektren von dünnen PMVS-Schichten in Kontakt mit Luft (vor Öffnen der Küvette, nach 3 min, bzw. 120 min Kontakt mit Luft) Schwarze Pfeile: Intensitätszunahme.

Aus den Untersuchungen kann geschlossen werden, daß bei der Herstellung und Handhabung des Polymethylvinylsilans besondere Schutzmaßnahmen erforderlich sind.

### 6.1.2 Charakterisierung der Precursorlösungen

Beide Polymere sind bei Raumtemperatur bis zur maximal untersuchten Konzentration von 50 Masseprozent vollständig in Toluol löslich und in der Schutzgasbox über lange Zeiträume lagerbar. Das PMVS und die daraus erstellten Precursorlösungen werden unter Lichtausschluß gelagert, da besonders bei höheren Polymerkonzentrationen eine lichtinduzierte Vernetzungsreaktion von Vinylseitengruppen nicht ausgeschlossen werden kann [145, 146].

Neben einer hohen keramischen Ausbeute ist eine gute Benetzung der verwendeten Substrate durch die Precursorlösung eine der wichtigsten Voraussetzungen für die Herstellung dünner, bedeckender Schichten. Zur Bestimmung der Benetzbarkeit wird der Kontaktwinkel zwischen Precursorlösung und Substrat gemessen.

Sowohl auf der (100)-Silicium- als auch auf der (0001)- bzw. (000 $\bar{1}$ )-6H-SiC-Oberfläche liegen die Kontaktwinkel aller Precursorlösungen (5...50 Masse-%) unterhalb des mit dem hier verwendeten Meßgerätes (s. Kap. 3.2.2) bestimmbaren Kontaktwinkels von 10°.

Aus den Kontaktwinkelmessungen kann geschlossen werden, daß die Benetzbarkeit der Substrate durch die Polymerlösungen kein Problem bei der Herstellung darstellt.

### 6.1.3 Thermische Analysen von Polymethylvinylsilan und Polycarbosilan

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) mit begleitender Massenspektroskopie (TG-MS) sowie die Differentielle Thermoanalyse (DTA) geben Aufschluß über die bei der Thermolyse auftretenden Masseverluste, über die Art und Menge der entstehenden Gase und über das Auftreten endothermer und exothermer Reaktionen in Abhängigkeit von der Temperatur. Diese Untersuchungsmethoden können nicht bei Polymerschichten angewendet werden, da aufgrund der geringen Massen der Schichten die bei der Thermolyse auftretenden minimalen Masseänderungen mit den zur Verfügung stehenden Apparaturen nicht meßbar sind. Deshalb mußten die Untersuchungen an reinen Polymeren durchgeführt werden. Die Thermogravimetrischen Analysen wurde bei zwei verschiedenen Heizraten (2 K/min bzw. 20 K/min) durchgeführt, um den Einfluß der Heizrate auf die keramische Ausbeute zu untersuchen. Zur Auswertung der Differentiellen Thermoanalyse (DTA) wurden nur die bei einer Heizrate von 2 K/min ermittelten Signale ausgewertet, da sich das Meßsystem bei der höheren Heizrate von 20 K/min als zu träge erwies.

Abb. 31 zeigt die Ergebnisse der TGA- und DTA-Messungen an PCS. Die keramischen Ausbeuten des PCS betragen 68 Masseprozent bei einer Heizrate von 2 K/min bzw. 65 Masseprozent bei einer Heizrate von 20 K/min.



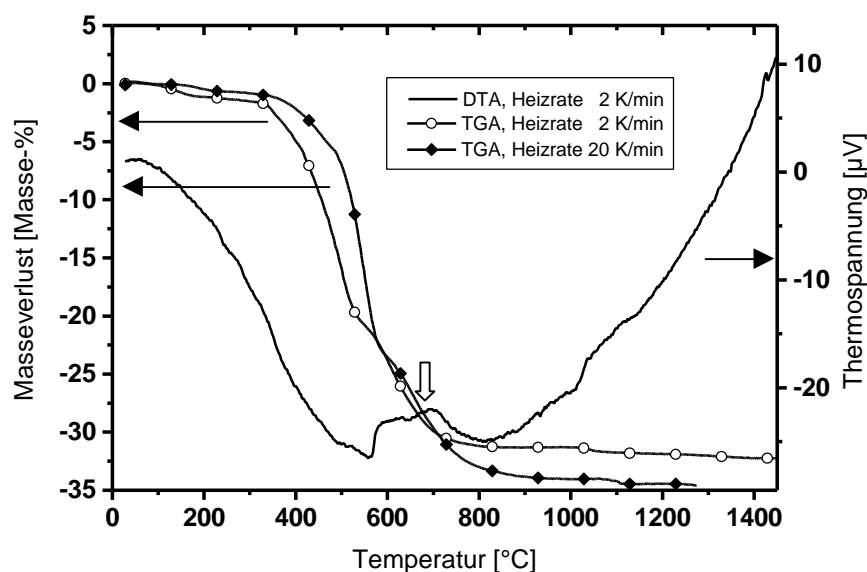


Abb. 31 TGA- und DTA-Messungen von PCS, Heizrate 2 K/min bzw. 20 K/min für die TGA und 2 K/min für die DTA; Blockpfeil: Abweichungen von der Basislinie der DTA

Der Thermolyseprozeß kann in zwei Abschnitte unterteilt werden: Die erste Thermolysestufe mit ca. 20 % Masseverlust reicht von  $\approx 320$  °C bis  $\approx 520$  °C, die zweite mit ca. 10 % Masseverlust von  $\approx 540$  °C bis  $\approx 750$  °C. Die in der ersten Thermolysestufe erfaßten Signale der Massenspektroskopie sind sehr schwach, und nur die Signale von  $\text{SiH}_4$  und  $\text{CH}_4$  liegen deutlich über dem Grundrauschen. Den ausgeprägten Masseverlust zwischen 320 °C und 520 °C führen Hasegawa und Okamura [147] hauptsächlich auf die Verdampfung von Oligomeren zurück, die bei der TG-MS-Messung nicht erfaßt werden konnten. Im geringen Maße ist auch die Abgabe von Wasserstoff<sup>9</sup> und Methan durch Polykondensation über die Si-H-Bindungen für den Masseverlust verantwortlich.

Die Masseverluste oberhalb von 540 °C (Abb. 32) sind hauptsächlich auf die Abgabe von Kohlenwasserstoffen zurückzuführen. An annähernd identischen Polycarbosilanen beobachteten Hasegawa und Okamura [147] eine stark endotherme Reaktion mit ausgeprägten Masseverlusten, welche sie mit einer radikalischen Eliminierungsreaktion von Seitengruppen unter Abspaltung von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen, insbesondere Methan, erklärten. In den am PCS gemessenen Thermoanalysen deutet sowohl der Verlauf der DTA-Kurve (Abb. 31, Blockpfeil) wie auch die Masseverluste zwischen 550 °C und 750 °C auf eine solche endotherme Eliminierungsreaktion hin. Der Mechanismus dieser Reaktion wird im Detail auf S. 83 f. diskutiert.

<sup>9</sup> Wasserstoff konnte mit der bei diesen Versuchen genutzten Apparatur aufgrund von Dichtigkeitsproblemen nicht detektiert werden.

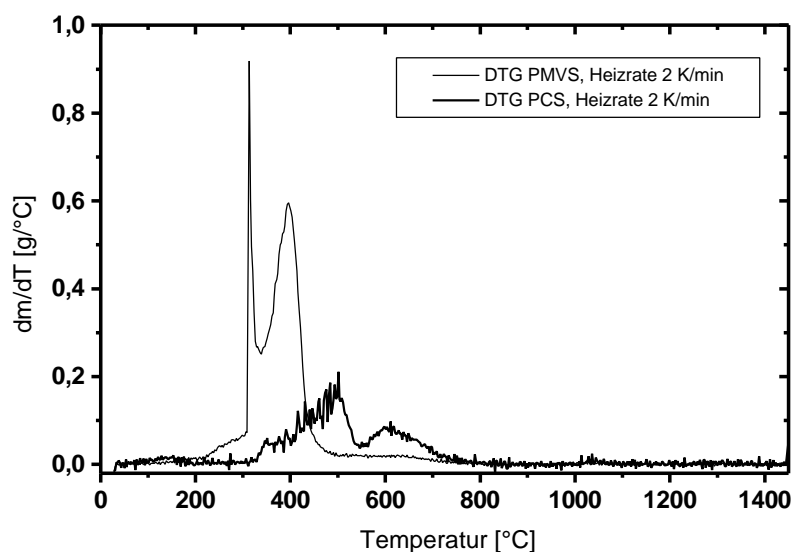


Abb. 32 Differenzielle Masseverluste von PMVS und PCS als Funktion der Temperatur.

Abb. 33 zeigt die Ergebnisse der TGA- und DTA-Messungen an PMVS. Im Temperaturbereich zwischen 305 °C und 430 °C wird ein Masseverlust von 57 Masseprozent bei der niedrigeren bzw. 62 Masseprozent bei der höheren Heizrate beobachtet, was über 90 % des Gesamtmasseverlustes darstellt. Ebenso wie beim PCS führt eine höhere Heizrate zu einem Anstieg des Masseverlustes. Die keramischen Ausbeuten erreichen bei einer Heizrate von 2 K/min 37 Masseprozent und bei einer Heizrate von 20 K/min 33 Masseprozent.

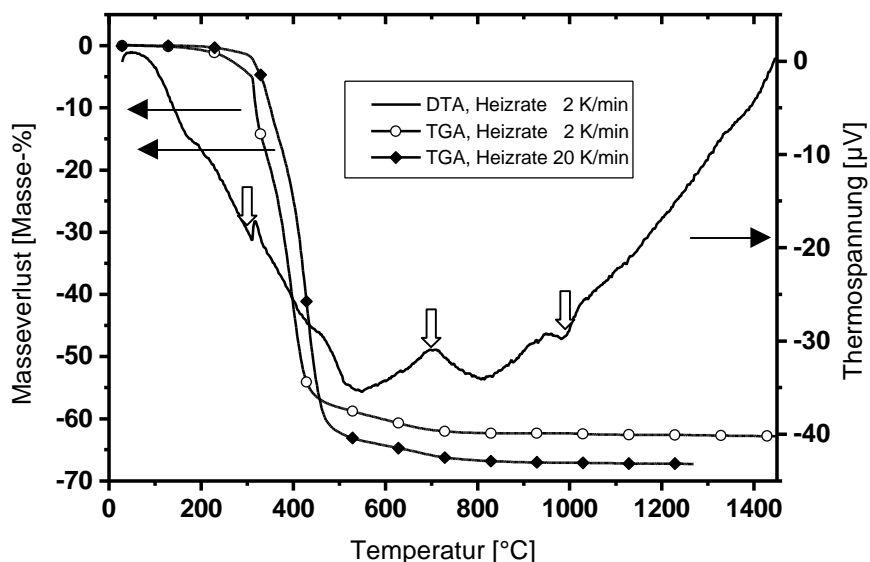


Abb. 33 TGA- und DTA-Messungen von PMVS, Heizrate 2 K/min bzw. 20 K/min für die TGA und 2 K/min für die DTA. Blockpfeile: Abweichungen von der Basislinie der DTA

Das Einsetzen der Masseverluste bei 305 °C ist in der DTA-Kurve durch den scharfen Peak einer endothermen Reaktion (Abb. 33, Blockpfeil links) gekennzeichnet. Bei dieser Reaktion kann es sich entweder um die Verdampfung niedermolekularer Oligomere oder um das Einsetzen der thermischen Zersetzung des Polymers handeln. Die Massenspektroskopie zeigt, daß in diesem Temperaturbereich neben kurzkettigen Kohlenwasserstoffen und  $\text{SiH}_4$  hauptsächlich monomere Methylsilane ( $\text{Me}_x\text{SiH}_{4-x}$ ) aus dem PMVS abgespalten werden. Die Auftragung der differentiellen Masseverluste zeigt (Abb. 32), daß die Masseverluste in zwei dicht aufeinander folgenden Abschnitten erfolgt, wobei das Maximum der ersten Phase bei 310 °C, das der zweiten Phase bei 395 °C liegt.

Bei höheren Temperaturen (600 bis 750 °C) sind die Masseverluste gering und es werden fast ausschließlich kurzkettige Kohlenwasserstoffe ( $\text{CH}_x$ ,  $\text{C}_2\text{H}_x$ ) und Wasserstoff abgespalten. Ebenso wie bei PCS wird im Temperaturbereich zwischen 550 °C und 800 °C eine positive Abweichung von der DTA-Basislinie (Abb. 33, Blockpfeil Mitte) beobachtet, die ebenso wie beim PCS durch endotherme Eliminierungsreaktionen von Seitengruppen erklärt werden kann. Bei knapp über 1000 °C (Abb. 33, Blockpfeil rechts) wird eine negative Abweichung von der DTA-Basislinie registriert. Der Vergleich mit den Ergebnissen aus Röntgenanalyse (Abb. 34) und Transmissionselektronenmikroskopie (Abb. 36) ergibt, daß diese exotherme Reaktion mit dem Einsetzen der Kristallisation in Zusammenhang gebracht werden kann. Bei PCS kann bei dieser Temperatur nur eine minimale negative Abweichung von der Basislinie beobachtet werden (Abb. 31), so daß nicht eindeutig von einer exothermen Reaktion gesprochen werden kann.

## 6.2 Charakterisierung der amorphen und kristallinen Pulver aus Polymethylvinylsilan

Um Aussagen über den Einfluß des Substrats auf die Kristallisation von aus Precursoren hergestellten dünnen SiC<sub>x</sub>-Schichten treffen zu können, wurde zuvor das Kristallisationsverhalten von SiC<sub>x</sub> ohne Beeinflussung durch ein Substrat oder andere Arten von Kristallisationskeimen untersucht. Im Fall dieser Arbeit wäre die Untersuchung der Kristallisation von dünnen, vom Substrat abgelösten amorphen SiC<sub>x</sub>-Schichten ideal, da diese ein ähnliches Oberflächen/Volumen-Verhältnis aufweisen würden wie die Schichten auf den Substraten. Die Arbeit mit solch dünnen Membranen wirft allerdings zu große Probleme auf, so daß die Kristallisationsuntersuchungen an Pulvern durchgeführt wurden.

Auf Versuche zur Beobachtung des Kristallisationsverhaltens von Pulvern, die aus PCS gewonnenen wurden, konnte dabei weitgehend verzichtet werden, da diese Pulver bereits ausgiebig untersucht wurden [22, 105-107, 110, 147-150]. Die Untersuchungen in dieser Arbeit konzentrieren sich deshalb auf Pulver, die aus PMVS hergestellt wurden.

### 6.2.1 Charakterisierung der Pulver aus Polymethylvinylsilan nach der Thermolyse

Die Elementaranalyse von bei 1030 °C thermolysierten Pulvern zeigt im Rahmen der Meßgenauigkeit keinen Unterschied zwischen der Zusammensetzung von aus PMVS oder PCS gewonnenen Pulvern.

	Si	C	O	H	Cl	Summenformel
<b>PMVS [Masse-%]</b>	55,7 ± 0,8	38,4 ± 0,6	1,9 ± 0,03	0,8 ± 0,3	0,0	SiC <sub>1,61</sub> H <sub>0,40</sub> O <sub>0,04</sub>
<b>PCS [Masse-%]</b>	57,1 ± 0,8	38,9 ± 0,7	2,4 ± 0,1	1,1 ± 0,2	0,0	SiC <sub>1,59</sub> H <sub>0,54</sub> O <sub>0,07</sub>

Tab. 8 Vergleich der chemischen Zusammensetzung der Thermolyseprodukte (1030 °C, Pulver) von PMVS und PCS in Masseprozent und resultierende Summenformel.

Im Röntgendiffraktogramm der bei 1030 °C thermolysierten Proben sind drei breite Reflexe sichtbar, die dem (111)-Reflex (35,5°), dem (220)-Reflex (59,9°) und dem (311)-Reflex (71,8°) des 3C-SiC entsprechen (Abb. 34).

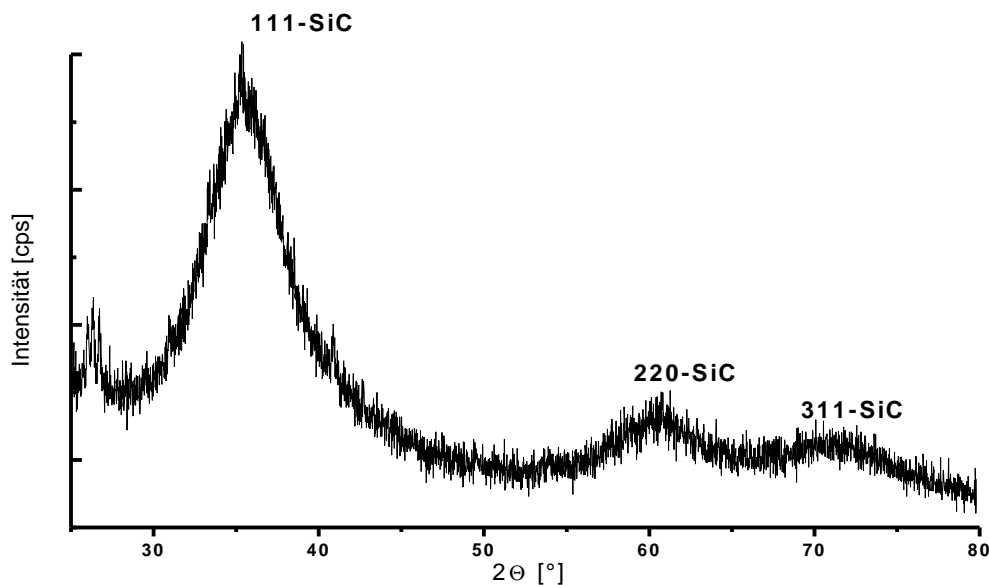


Abb. 34 Röntgendiffraktogramm der bei 1030 °C thermolysierten Pulverprobe aus PMVS

Im Röntgendiffraktogramm kann neben  $\beta$ -SiC keine andere kristalline Phase detektiert werden. Die bevorzugte Bildung des metastabilen  $\beta$ -SiC-Polytyps kann mit der sterisch günstigeren Anordnung der Atome im  $\beta$ -SiC im Vergleich zum  $\alpha$ -SiC erklärt werden. Während der Kristallisation kommt es zur Auflösung und Neubildung von Bindungen in der amorphen Matrix. Dabei ergibt sich ein Energievorteil bei Anordnung der sich neu bildenden Si-C-Bindungen in gestaffelter Stellung (Abb. 35a) – die der Anordnung im  $\beta$ -SiC entspricht – im Vergleich mit der Anordnung in ekliptischer Stellung (Abb. 35b), die im  $\alpha$ -SiC auftritt (vgl. auch theoretische Berechnungen in [33], S. 10).

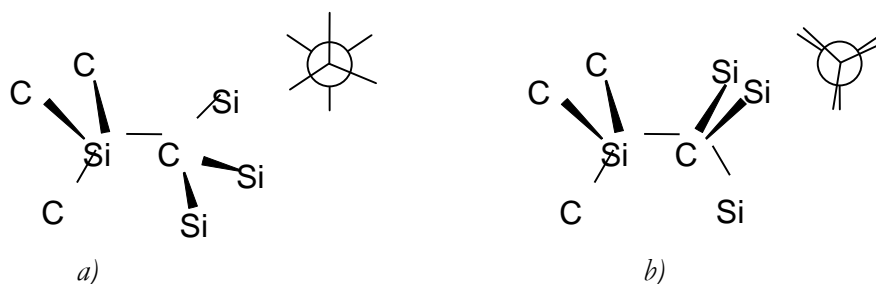


Abb. 35 Konformationen in kristallinem Siliciumcarbid

a) Gestaffelte Konformation

b) Ekliptische Konformation

Mit der Scherrer-Formel (S. 41) läßt sich aus der Linienbreite in Höhe der halben Maximalintensität die mittlere Primärteilchengröße  $\bar{D}$  des Siliciumcarbids berechnen. Im Falle der bei 1030 °C thermolysierten Probe ergibt sich  $\bar{D}$  zu  $2,0 \pm 0,2$  nm.

Die Bindungsverhältnisse im Thermolysat wurde mit Hilfe von  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR charakterisiert (Spektren: s. Anhang 7.2). Das mit Protonenkoppelung gemessene  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum der bei 1030 °C hergestellten Probe (Anhang 7.2 a) besteht aus zwei Signalen: Das Hauptsignal bei  $\delta = -12$  ppm entspricht dem mit Kohlenstoff abgesättigten Silicium des kristallinen Siliciumcarbids ( $\text{SiC}_4$ ) [47]. Das zweite, schwache Signal bei  $\delta = -100\dots-120$  ppm läßt sich den tetraedischen  $\text{SiO}_4$ -Einheiten zuordnen. Bei Messung mit Protonenkoppelung (Anhang 7.2 c) kommt es zu keiner meßbaren Verschmälerung der Signallbreite. Dies signalisiert die Abwesenheit von Si-H-Bindungen. Bei Messung mit Kreuzpolarisation (Anhang 7.2 b) verschwindet das durch  $\text{SiO}_4$ -Gruppen verursachte Signal. Dies zeigt, daß der noch in der Probe befindliche Wasserstoff zumindest teilweise an den aliphatischen Kohlenstoff ( $\text{C}_{\text{sp}^3}$ ) gebunden ist. Das mit Protonenkoppelung gemessene  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektrum (Anhang 7.2 d) zeigt neben dem starken aliphatischen Peak des Siliciumcarbids ( $\text{CSi}_4$ ) bei  $\delta = 17$  ppm noch einen breiten und schwachen Peak im Bereich von  $\delta = 120$  ppm, der durch graphitische Strukturen verursacht wird. Während der Peak des aliphatischen Kohlenstoffs bei Messung mit Kreuzpolarisation (Anhang 7.2 e) unverändert bleibt, zeigt der graphitische eine leichte Abschwächung sowie eine Hochfeldverschiebung ( $\delta = 130$  ppm). Daraus kann der Schluß gezogen werden, daß der Großteil des Wasserstoffes an den aliphatischen ( $\text{C}_{\text{sp}^3}$ ) und nur ein kleiner Teil an den graphitischen ( $\text{C}_{\text{sp}^2}$ ) Kohlenstoff gebunden ist.

Die  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektroskopie an anderen pyrolysierten Polysilanen [90] und Polycarbosilanen [105] zeigen ebenfalls übereinstimmend, daß der überschüssige Kohlenstoff während der Kristallisation des Siliciumcarbids in graphitischer Form auftritt. Es wird angenommen, daß dieser graphitische Kohlenstoff während der Bildung der SiC-Kristallite in turbostratischer Form an den Korngrenzen ausgeschieden wird. Diese Form wurde von Delvedier et al. [108] bei HRTEM-Untersuchungen des Kristallisationsvorgangs von kohlenstoffreichen, amorphen SiC-Fasern aus Polycarbosilanen erstmals beobachtet.

Die Tatsache, daß in den MAS-NMR-Spektren der bei 1030 °C hergestellten Probe nur Signale von  $\text{SiC}_4$ -,  $\text{SiO}_4$ - und graphitischen C-Gruppen, nicht aber von  $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$ -Gruppen nachgewiesen wurden, deutet darauf hin, daß bei diesen Temperaturen die Phasenseparation der amorphen Si-O-C-H-Phase bereits weitgehend abgeschlossen ist.

Die TEM-Hellfeld-Aufnahme (250 000-fache Vergrößerung) und das Feinbereichsbeugungsbild zeigen, daß das Siliciumcarbid in der bei 1030 °C thermolysierten Pulver aus in Form von Nanokristallen vorliegt (Abb. 36). Es sind keine Ausscheidungen, Inhomogenitäten oder Zeichen von abnormalem Kristallitwachstum zu erkennen.

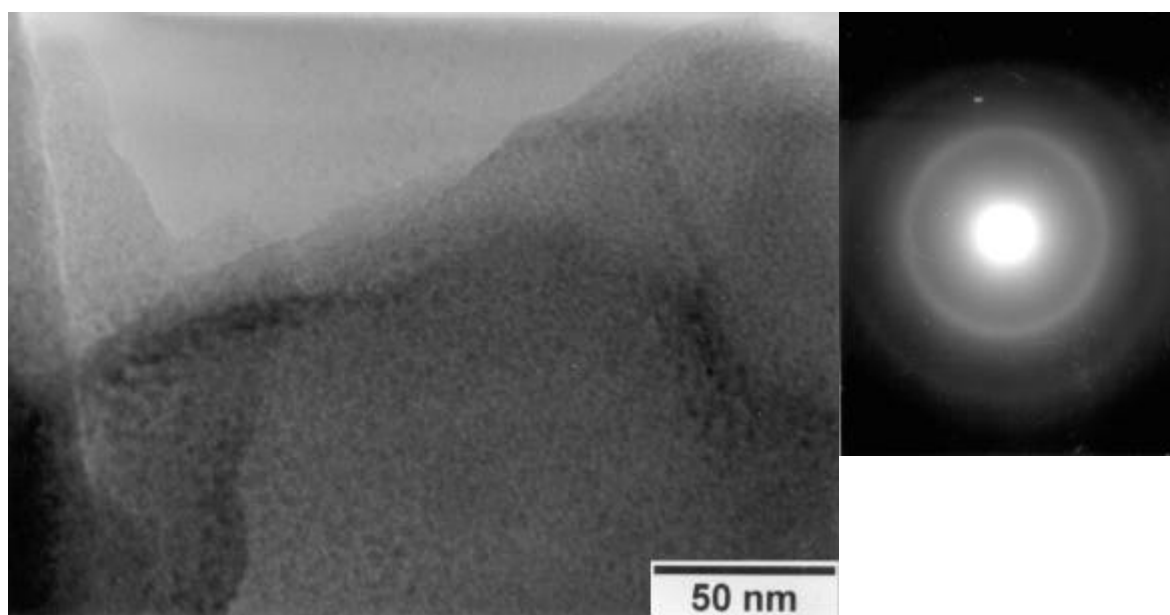


Abb. 36 TEM-Aufnahmen eines durch Thermolyse von PMVS bei 1030 °C hergestellten Pulverkorns (Hellfeld & Feinbereichsbeugungsbild)

## 6.2.2 Charakterisierung von ausgelagerten Pulverproben aus Polymethylvinylsilan

Zwei Auslagerungsreihen von bei 1030 °C thermolysierten Pulvern wurden bei Temperaturen von 1100 °C bis 1800 °C hergestellt (vgl. Kapitel 4.1.6).

### 6.2.2.1 Analyse der chemischen Zusammensetzung ausgelagerter Pulverproben

Die Elementaranalyse der ausgelagerten keramischen Pulver aus PMVS ergibt bei allen Temperaturen einen Kohlenstoffüberschuß in der Keramik (Tab. 9). Das Silicium-/Kohlenstoffverhältnis liegt in der selben Größenordnung wie bei ausgelagerten Festkörperproben aus Polycarbosilan (vgl. [22], [150]). Der Stickstoff, der bei den Proben in Serie II nachgewiesen wird, ist eine Verunreinigung, die durch die Reaktion des Thermolysats mit der Stickstoff-Atmosphäre im Graphitofen verursacht wurde. Die geringere Sauerstoffkontamination in den Proben der Serie I beruht auf dem kleineren Sauerstoffpartialdruck in der mit Gettermetallen gereinigten Argonatmosphäre der DSHK.

Die Zusammensetzung beider Serien variiert nur geringfügig mit der Auslagerungstemperatur. Eine Ausnahme bildet die bei 1500 °C im Graphitofen unter Stickstoff ausgelagerte Probe, die einen deutlich niedrigen Kohlenstoffgehalt und einen stark erhöhten Stickstoffgehalt aufweist (s. nächstes Kapitel).

Serie	Auslagerungs-temperatur [°C]	Si	C	O	N	Summenformel
I	1100	57,5 ± 0,8	38,0 ± 0,7	2,01 ± 0,02	≤ 0,05	SiC <sub>1,54</sub> O <sub>0,06</sub>
	1200	57,7 ± 0,8	37,9 ± 0,7	1,93 ± 0,02	s.o.	SiC <sub>1,54</sub> O <sub>0,06</sub>
	1300	57,9 ± 0,8	37,9 ± 0,6	1,98 ± 0,04	s.o.	SiC <sub>1,53</sub> O <sub>0,06</sub>
	1400	58,4 ± 0,8	37,6 ± 0,5	2,12 ± 0,08	s.o.	SiC <sub>1,51</sub> O <sub>0,06</sub>
	1500	57,7 ± 0,8	37,2 ± 0,4	1,61 ± 0,06	s.o.	SiC <sub>1,51</sub> O <sub>0,05</sub>
	1600	57,0 ± 0,8	39,1 ± 0,7	1,42 ± 0,03	s.o.	SiC <sub>1,60</sub> O <sub>0,04</sub>
II	1300	57,0 ± 0,8	36,3 ± 1,1	4,00 ± 0,02	1,06 ± 0,01	SiC <sub>1,49</sub> O <sub>0,12</sub> N <sub>0,04</sub>
	1400	55,6 ± 0,8	35,8 ± 0,8	4,63 ± 0,05	2,54 ± 0,04	SiC <sub>1,51</sub> O <sub>0,14</sub> N <sub>0,09</sub>
	1500	57,0 ± 0,8	30,3 ± 0,5	2,54 ± 0,03	5,20 ± 0,14	SiC <sub>1,24</sub> O <sub>0,08</sub> N <sub>0,18</sub>
	1600	56,3 ± 0,8	35,2 ± 0,4	3,50 ± 0,22	1,93 ± 0,03	SiC <sub>1,47</sub> O <sub>0,11</sub> N <sub>0,07</sub>
	1700	56,1 ± 0,8	35,9 ± 1,3	0,39 ± 0,02	0,73 ± 0,03	SiC <sub>1,55</sub> O <sub>0,02</sub> N <sub>0,03</sub>
	1800	57,6 ± 0,8	37,0 ± 0,9	0,15 ± 0,01	0,16 ± 0,05	SiC <sub>1,52</sub> O <sub>0,01</sub> N <sub>0,01</sub>

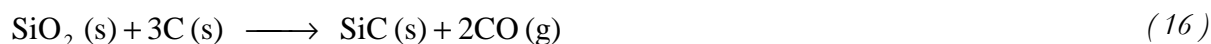
Tab. 9 *Zusammensetzung der ausgelagerten Pulver aus Polymethylvinylsilan in Masseprozent und resultierende Summenformel.*

*Serie I: DSHK, 15 min, Argon; Serie II: Graphitofen, 600 min, N.*

### 6.2.2.2 Thermodynamische Berechnungen der Phasenzusammensetzung in den ausgelagerten Pulver aus PMVS

Ausgehend von der in Tab. 9 angegebenen Zusammensetzung der Pulver nach einer Auslagerung bei 1400 °C in der DSHK (Serie I) bzw. im Graphitofen (Serie II), wurde mit ThermoCalc auf Basis der JANAF Thermochemical Tables eine thermodynamische Berechnung der Phasenanteile als Funktion der Temperatur durchgeführt (Abb. 37 und Abb. 38)<sup>10</sup>.

Die Pulver der Serie I enthalten nur Silicium, Kohlenstoff und Sauerstoff. Aus den Berechnungen (Abb. 37) geht hervor, daß bis zu einer Temperatur von 1507 °C Siliciumcarbid, Kohlenstoff und Siliciumdioxid die stabilen Festphasen sind. Oberhalb dieser Temperatur liegen nur noch Kohlenstoff und Siliciumcarbid als feste Phasen vor. Das Siliciumdioxid reagiert ab einer Temperatur von 1498 °C mit Teilen des freien Kohlenstoffs gemäß Gleichung ( 16 ) und ( 17 ).



<sup>10</sup> Die Berechnungen wurden von Dr. J. Golczewski, Max-Planck-Institut für Metallforschung, durchgeführt, dem ich an dieser Stelle für diese Berechnungen und seine stetige Bereitschaft zum kritischen Diskurs meiner Arbeit herzlich danken möchte.



Abb. 37

Phasenmengen-Diagramm für  
ein keramisches Pulver

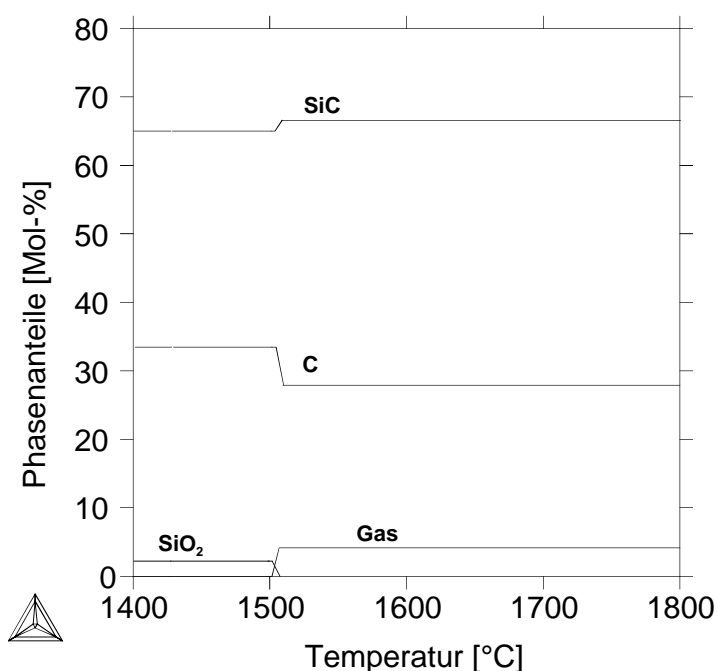
mit der Zusammensetzung:

Si: 58,4 Masse-%

C: 37,6 Masse-%

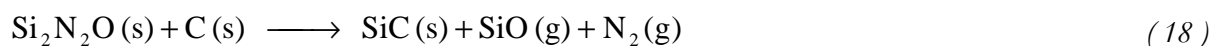
O: 2,1 Masse-%

Diese entspricht der in Tab. 9 gegebenen  
Zusammensetzung der aus PMVS  
hergestellten Pulver nach einer Auslagerung  
bei 1400 °C in der DSHK unter Argon  
(Serie I)



Im Widerspruch zu den Ergebnissen der thermodynamischen Rechnungen ergeben die Analysen der bei 1600 °C ausgelagerten Pulver (Tab. 9), daß die Umsetzung des SiO<sub>2</sub> noch nicht quantitativ erfolgt ist. Dies kann entweder auf eine räumliche Trennung des Kohlenstoffs und des SiO<sub>2</sub> oder auf die kinetische Hemmung der oben genannten Reaktionen zurückgeführt werden, da die bei diesen Reaktionen gebildeten Gase nur schwer aus dem Innern der dichten Partikel entweichen können (vgl. Kapitel 5.3, S. 85).

Die thermodynamischen Berechnungen für die Serie II (Abb. 38) ergeben bei Präsenz von Stickstoff in der Ofenatmosphäre die Bildung der Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O-Phase im Gleichgewicht mit Siliciumcarbid, Graphit und Siliciumdioxid, was den hohen Stickstoffgehalt in der bei 1500 °C ausgelagerten Probe erklärt. Die Zersetzung der Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O-Phase entsprechend Gleichung ( 18 ) beginnt bei 1498 °C. Die obere Stabilitätsgrenze liegt bei 1534 °C.



Oberhalb von 1534 °C sind wiederum Graphit und Siliciumcarbid die einzigen stabilen Festphasen. In der Gasphase liegen CO, N<sub>2</sub> und SiO vor. Auch in dieser Versuchsreihe weicht die gefundene Zusammensetzung der bei 1600 °C ausgelagerten Probe von der theoretischen Berechnung ab, was vermutlich wiederum auf die kinetische Hinderung der heterogenen Zersetzungsreaktionen ( 16 ), ( 17 ) und ( 18 ) zurückgeführt werden kann. Bei Proben, die bei noch höheren Temperaturen (T > 1700 °C) ausgelagert wurden, entspricht die Zusammen-

setzung annähernd der, die im thermodynamischen Gleichgewicht erwartet wird. Der Sauerstoff- und Stickstoffgehalt beträgt bei diesen Proben weniger als ein Masseprozent.

Abb. 38

Phasenmengen-Diagramm für ein keramisches Pulver

mit der Zusammensetzung:

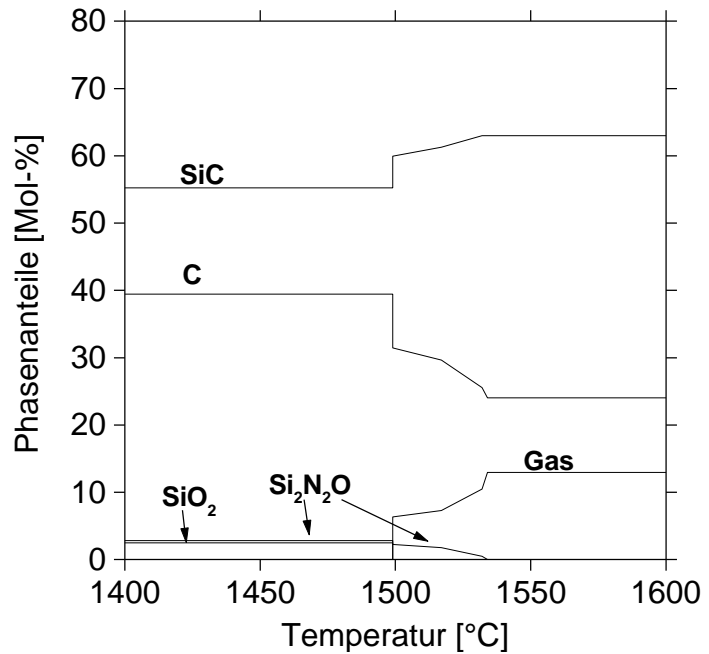
Si: 55,6 Masse-%

C: 35,8 Masse-%

O: 4,6 Masse-%

N: 2,5 Masse-%

Diese entspricht der in Tab. 9 gegebenen Zusammensetzung der aus PMVS hergestellten Pulver nach Auslagerung bei 1400 °C im Graphitofen unter Stickstoff (Serie II)



### 6.2.2.3 Mikrostruktur der ausgelagerten Pulverproben

Aus den Röntgendiffraktogrammen der Proben der Serie I (Abb. 39) und Serie II (Abb. 40) kann mit Hilfe der Scherrer-Formel die mittlere Primärteilchengröße der SiC-Kristallite berechnet werden (Tab. 10, kursive Zahlen).

T <sub>Auslag.</sub>	Mittlerer Teilchendurchmesser [nm]							
	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800
Serie I (15 min)	-	-	-	-	<i>7,1 ± 0,4</i>	<i>10,5 ± 0,6</i>		
	<i>2,0 ± 0,2</i>	<i>3,2 ± 0,4</i>	<i>3,5 ± 0,4</i>	<i>3,9 ± 0,4</i>	<i>6,8 ± 0,7</i>	<i>10,0 ± 1,1</i>		
Serie II (600 min)			-	-	<i>7,9 ± 0,8</i>	<i>11,4 ± 1,0</i>	<i>15,6 ± 0,9</i>	<i>25,1 ± 1,4</i>
			<i>3,4 ± 0,4</i>	<i>4,6 ± 0,5</i>	<i>7,7 ± 0,8</i>	<i>12,8 ± 1,4</i>	<i>20,4 ± 2,2</i>	<i>47,7 ± 5,2</i>

Tab. 10 Mittlere Kristallitgröße der SiC-Kristalle in ausgelagerten, durch Thermolyse von PMVS hergestellten Pulvern.

*Fett-Schriftart: Mittlerer Feret'scher Durchmesser der in-situ-kristallisierten SiC-Kristalle, bestimmt mit Linienkoinzidenzverfahren.*

*Kursiv-Schriftart: Mittlere Primärteilchengröße der Gesamtprobe – in-situ-kristallisiertes SiC + SiC-Körner aus Gasphasenreaktion –, ermittelt mit der Scherrer-Formel*

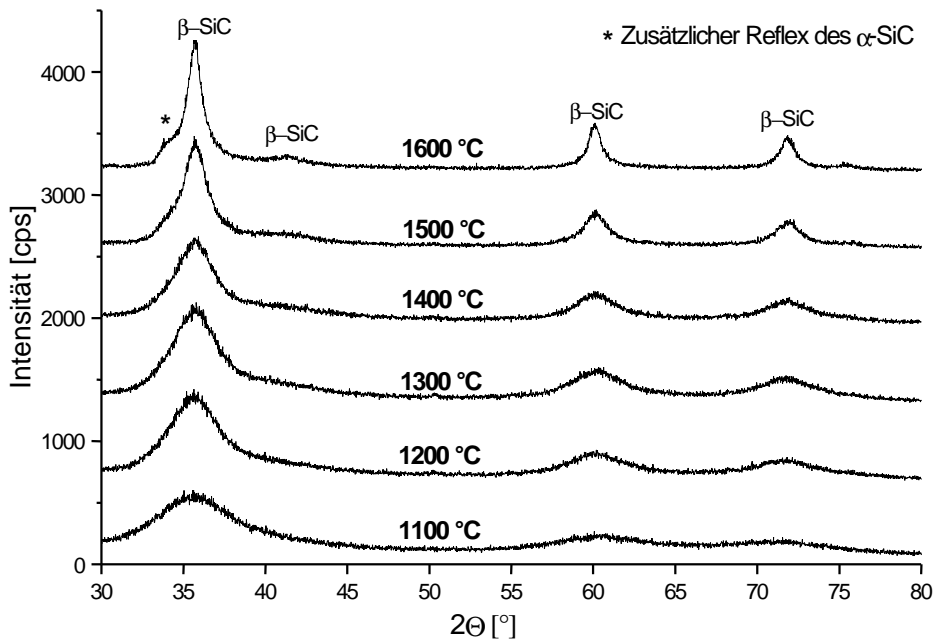


Abb. 39 Röntgendiffraktogramme der aus PMVS hergestellten Pulver nach Thermolyse und nachfolgender 15-minütiger Auslagerung bei 1100 bis 1600 °C in der DSHK unter Argon (Serie I)

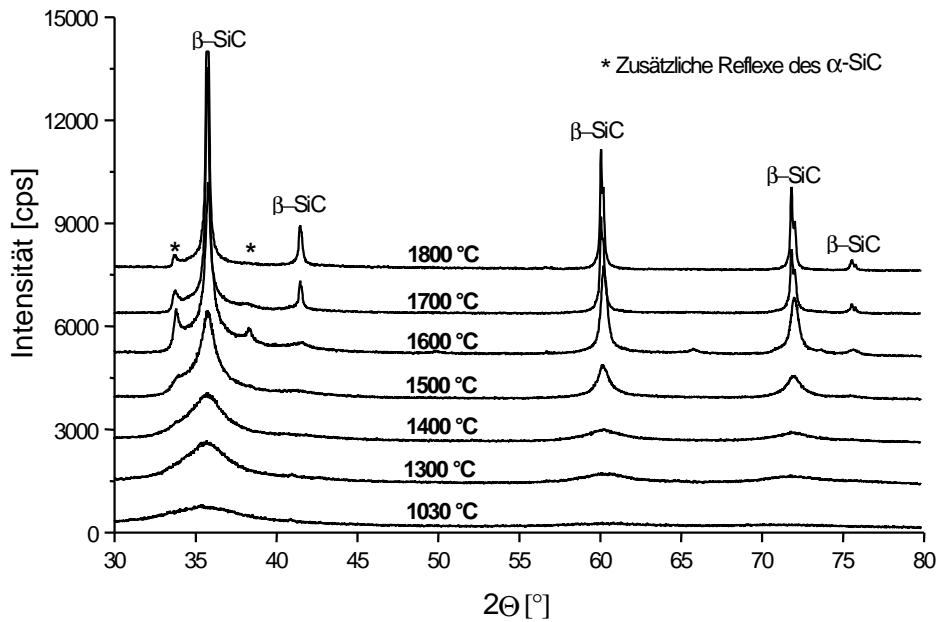


Abb. 40 Röntgendiffraktogramme der aus PMVS hergestellten Pulver nach Thermolyse bei 1030 °C und nach 600 min Auslagerung bei 1300 bis 1800 °C im Graphitofen unter N<sub>2</sub> (Serie II)

Zusätzlich durchgeführte REM- und TEM-Untersuchungen zeigen, daß ab einer Temperatur von 1500 °C abnormal wachsende SiC-Kristalle an der Oberfläche der Pulverkörner gebildet werden, die als  $\beta$ -SiC-Einkristalle identifiziert werden können (Abb. 41 & Abb. 42; siehe auch Anhang 8.5).

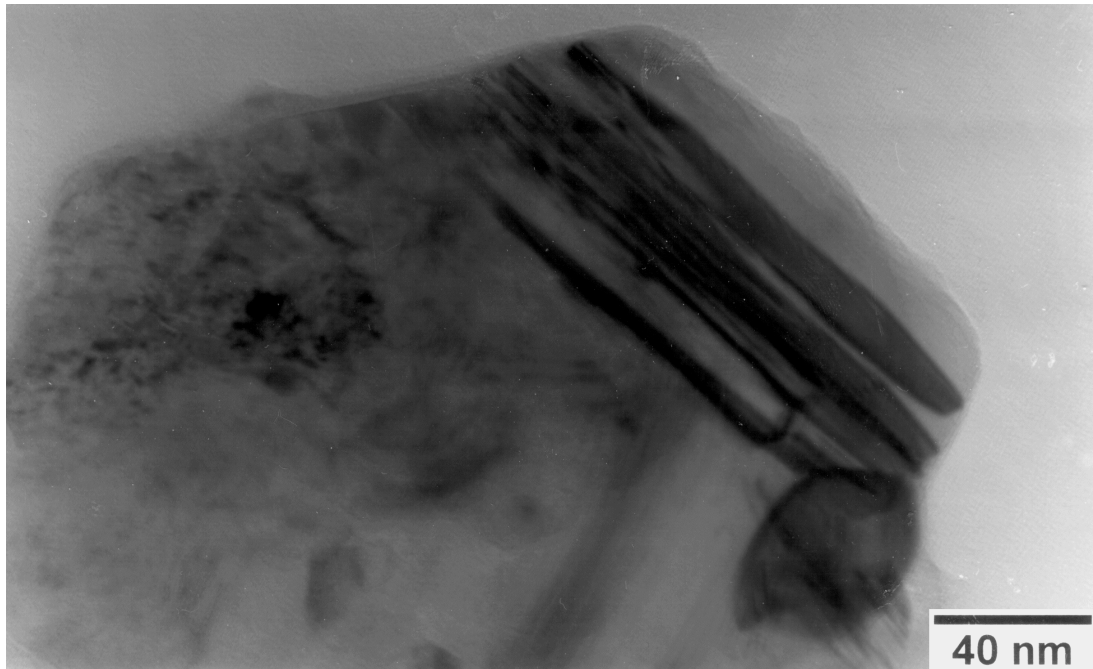
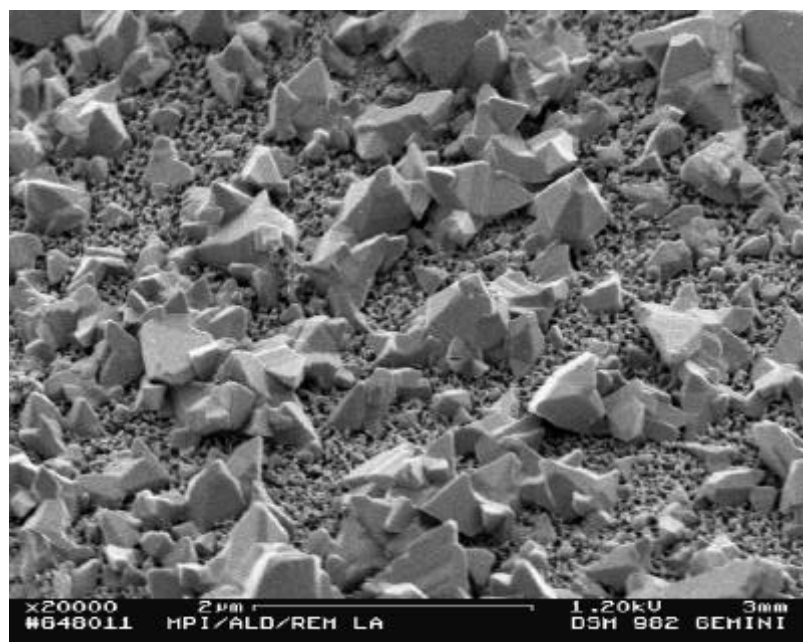
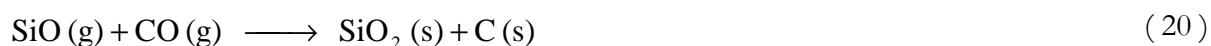
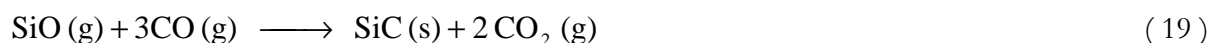


Abb. 41 Durch Gasphasenprozesse gebildeter  $\beta$ -SiC-Kristall an der Oberfläche eines bei 1600 °C für 15 min ausgelagerten nanokristallinen Korns (Hellfeldbild)

Abb. 42 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von durch Gasphasenprozesse entstandenen  $\beta$ -SiC-Kristallen an der Oberfläche einer bei 1700 °C für 600 min im Graphitofen ausgelagerten Pulverprobe (Precursor: PMVS)



Laut thermodynamischen Berechnungen ist ab einer Temperatur von 1410 °C die Bildung von Siliciumcarbid durch eine Gasphasenreaktionen zwischen SiO und CO ( 19 ) gegenüber der ebenfalls möglichen Bildung von Siliciumdioxid ( 20 ) bevorzugt (vgl. [151]).



Das bei Ablauf der in Gleichung ( 19 ) ablaufenden Reaktion gebildete CO<sub>2</sub> reagiert mit Kohlenstoff zu CO. Entsprechend genügen bereits geringe Mengen von Sauerstoff, um die Transportreaktion zu katalysieren.

Die durch die oben genannten Reaktionen gebildeten großen Einkristalle an der Oberfläche bewirken eine Erhöhung des mit der Scherrer-Formel ermittelten Wertes der Primärteilchengröße ab 1500 °C und verfälschen damit die Ergebnisse der Untersuchung der in-situ- Kristallisation innerhalb der Pulverkörner. Durch Untersuchung der Pulverproben im TEM ist es möglich, die beiden Kristallitwachstumsarten zu unterscheiden und damit die Kristallitgröße im direkt durch Kristallisation der amorphen Phase entstandenen SiC, d.h. ohne das durch Gasphasenprozesse rekristallisierte Siliciumcarbid, zu bestimmen. Die Bestimmung des mittleren Durchmessers der SiC-Kristalle erfolgt durch Anwendung des Linienkoinzidenz-Verfahrens [152] auf TEM-Dunkelfeldaufnahmen von in-situ-kristallisiertem nanokristallinem SiC. Als Meßgröße wurde der minimale Feret'sche Durchmesser  $D_F^{\text{min}}$  gewählt<sup>11</sup>. Durch Verwendung dieser Meßgröße wird sowohl der Einfluß des durch Aufladung verursachten Probendrifts im TEM wie auch die Meßpunktvergrößerung durch dreidimensionale Überlagerungen von Körnern weitgehend kompensiert. Unter Annahme eines annähernd kugelförmigen Kristallitwachstums – wie in diesem Material beobachtet (vgl. Anhang 7.5: Abb. 83a, Abb. 86a, Abb. 90a) – entspricht der Wert des minimalen Feret'schen Durchmessers dem des Kristallitdurchmessers.

Die Anwendbarkeit dieser Meßmethode ist sehr stark von der Dicke der TEM-Probe und der mittleren Kristallitgröße in der Probe abhängig. Bei den unterhalb von 1500 °C ausgelagerten Pulverproben mit Kristallgrößen kleiner als 4...5 nm war es nicht möglich, Aufnahmen zu erzielen, die eine zuverlässige Auswertung ermöglichten. Diese Proben wiesen allerdings auch kein anormales Kristallitwachstum an den Oberflächen der Pulverkörner auf, so daß die mittels der Scherrer-Formel gewonnenen mittleren Primärteilchengrößen der mittleren Kristallitgröße des in-situ kristallisierten Siliciumcarbids entsprechen.

---

<sup>11</sup> Der minimale Feret'sche Durchmesser ist der minimale Abstand, unter dem zwei parallele Linien das Teilchen, dessen Durchmesser zu bestimmen ist, einschließen können

In Tab. 10 (S. 67) sind die mittleren  $D_F^{\min}$  der in-situ-kristallisierten SiC-Kristalle im Vergleich mit der Primärteilchengröße der Gesamtprobe aufgeführt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit führen die Scherrer-Formel und das Linienkoinzidenzverfahren bei den Proben bei 1500 °C, bei denen kaum abnormales Kristallitwachstum durch Gasphasenprozesse beobachtet wird, zu sehr gut übereinstimmenden Kristallitgrößen. Die Kongruenz der Ergebnisse kann als Beweis für die Zuverlässigkeit dieser Bestimmungsmethoden der mittleren Kristallitgröße betrachtet werden.

Bei den Proben, die 600 min bei 1600 °C und darüber ausgelagert wurden, steigt die mittlere Kristallgröße der in-situ-kristallisierten SiC-Kristallite weiter an. Sie bleibt aber mit steigender Temperatur immer mehr hinter der mit XRD bestimmten mittleren Primärteilchengröße der Gesamtprobe zurück. Diese steigende Differenz kann auf den zunehmenden Anteil und die steigende Größe der durch Gasphasenprozesse gebildeten  $\beta$ -SiC-Einkristalle an der Probenoberfläche erklärt werden.

Bei Auslagerungstemperatur von 1100 °C und höher können im TEM bereits nach 15-minütiger Auslagerung keine größeren amorphen Bereiche mehr nachgewiesen werden, was darauf hinweist, daß der Prozeß der Kristallisation der amorphen Pulver sehr rasch ablaufen muß. Die geringe Differenz der Kristallitgrößen zwischen den 15 min bzw. 600 min ausgelagerten Pulverproben läßt dagegen darauf schließen, daß das Kristallitwachstum durch primäre Rekristallisation deutlich langsamer abläuft.

Die Zunahme der mittleren Kristallitgröße der SiC-Körner zwischen der 15. und der 600. Minute im Temperaturbereich von 1400 °C bis 1600 °C ist so gering, daß sie am Rande der Meßgenauigkeit der in dieser Arbeit angewendeten Methoden zur Kristallitgrößenbestimmung liegt (vgl. Tab. 10). Aus diesem Grund kann eine Bestimmung des Wachstumsexponenten  $n$  zur quantitativen Beschreibung des primären Rekristallisationsprozesses, wie in Kapitel 2.2.1, S. 15, beschrieben, nicht durchgeführt werden. Eine Verlängerung der Auslagerungszeit oder eine Erhöhung der Auslagerungstemperaturen, die zu einer größeren Differenz der SiC-Kristallitgrößen führen würden, würde auch eine zunehmende Verfälschung der Ergebnisse durch die Gasphasenreaktion bewirken, da die dabei entstehenden Kristallite nicht mehr zuverlässig von den in-situ gewachsenen unterschieden werden könnten.

Eine Einschätzung des Wertes von  $n$  ist dennoch möglich, wenn davon ausgegangen wird, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Kristallisation die Diffusion ist. In diesem Fall ist der Wert von  $n$ , wie durch eine Vielzahl von experimentellen Untersuchungen belegt [153], direkt vom Mechanismus der Diffusion abhängig. Im vorliegenden Fall von nanokristallinen, porenlosen Pulver mit seinem großen Volumenanteil an Korngrenzen kann davon ausgegangen werden, daß das Kornwachstums des Siliciumcarbids durch die Korngrenzendiffusion bestimmt wird. Bei diesem Wachstumsmechanismus weist der Wachstumsexponent einen Wert von  $n = 4$  auf [53, 153].

Eine Untersuchung des Kristallitwachstums in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur ermöglicht (bei bekanntem  $n$ ) die Bestimmung der Aktivierungsenergie des Wachstumsprozesses. Unter der Voraussetzung, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Kristallwachstums die Diffusion ist, ergibt sich für die Geschwindigkeitskonstante  $K$  [51],:

$$K = D_0 \times \exp^{-Q/RT} \quad (21)$$

mit  $D_0$  = Diffusionskonstante  
 $Q$  = Aktivierungsenergie  
 $R$  = Gaskonstante =  $8,314 \text{ J} \times \text{K}^{-1} \times \text{mol}^{-1}$

Aus der Kombination von Gleichung (5), S. 15 und (21) folgt:

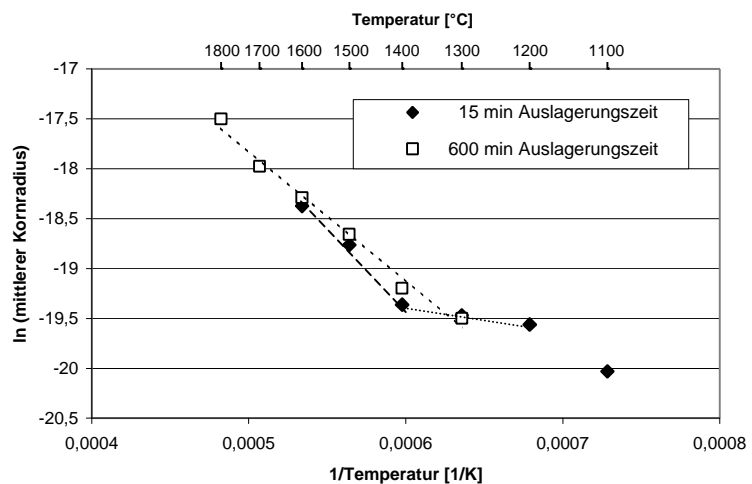
$$\ln \left( \frac{r_t^n}{2D_0 t} \right) = - \frac{Q}{RT}$$

bzw.

$$\ln(r_t) = - \frac{Q}{n \times R} \times \frac{1}{T} + c \quad \text{mit} \quad c = \ln(2D_0 \times t) / n = \text{konstant} \quad (22)$$

Abb. 43 zeigt  $\ln(r_t)$  nach einer Auslagerungszeit von 15 bzw. 600 min als Funktion der reziproken Temperatur.

*Abb. 43  
 Natürlicher Logarithmus des  
 mittleren Kristallitradius (in Meter)  
 von SiC-Kristallen ausgelagerter  
 Pulverproben als Funktion der  
 reziproken Temperatur (in Kelvin)  
 nach 15 min bzw. 600 min  
 Auslagerungszeit*



Nach einer Auslagerungszeit von 600 min wird im Temperaturbereich zwischen 1300 °C und 1800 °C eine lineare Abhängigkeit des  $\ln(r_t)$  von der reziproken Temperatur beobachtet. Die Steigung der linearen Regressionsgerade ( $= -Q \times n^{-1} \times R^{-1}$ ) in diesem Temperaturbereich beträgt -13033 K. Der Wert von  $Q \times n^{-1}$  ergibt sich damit zu  $\approx 108 \text{ kJ/mol}$ . Für die Aktivierungsenergie

Q des Wachstumprozesses im Temperaturbereich von 1400 °C bis 1600 °C ergibt sich mit  $n = 4$  ein Wert von 432 kJ/mol.

Nach 15-minütiger Auslagerungszeit ergibt sich bei Betrachtung des Temperaturbereiches zwischen 1400 °C und 1600 °C ebenfalls eine lineare Abhängigkeit des  $\ln(r_t)$  von der reziproken Temperatur. Die Steigung der linearen Regressionsgerade beträgt in diesem Temperaturbereich -15562 K. Die daraus berechnete Aktivierungsenergie liegt bei 520 kJ/mol und damit im selben Bereich wie die bei 600 min Auslagerungszeit gefundene.

Zwischen 1200 °C und 1400 °C wird dagegen eine deutlich kleinere Steigung von ca. -2400 K beobachtet, woraus sich unter der Annahme von  $n = 4$  eine Aktivierungsenergie des Kornwachstums von nur 80 kJ/mol ergibt.

Bei anderen nanokristallinen Materialien wie z.B.  $\text{ZrO}_2$ - 3 Mol-%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  wurden ebenfalls zwei Wachstumsregime in der Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet, wobei die Aktivierungsenergien bei höheren Temperaturen ebenfalls 300...500 kJ/mol betragen, während im unteren Temperaturbereich Aktivierungsenergien von ca. 100 kJ/mol berechnet wurden [154, 155]. Dieses Verhalten wurde auf eine inhomogene Verdichtung durch den Sinterprozeß bei höheren Temperaturen zurückgeführt. Die nanokristallinen Kristallite an der Außenseite der Pulverkörner werden im Ofen früher erhitzt als die innenliegenden und bilden bei höheren Temperaturen aufgrund ihrer guten Sintereigenschaften eine dichte und feste Außenhaut, welche die weiter innenliegenden Körner an der Schrumpfung hindert, die den Sinterprozeß begleitet. Ein vergleichbare inhomogene Verdichtung könnte auch bei der Rekristallisation der  $\text{SiC}_x$ -Pulverkörner auftreten, insbesondere, da die verwendeten Aufheizraten in der DSHK sehr hoch waren, was die inhomogene Verdichtung verstärkt.

Der einzige in der Literatur gefundene Vergleichswert wurde von Soraru et al. [156] im Temperaturbereich von 900 °C bis 1000 °C an Polycarbosilanen gemessen und liegt mit 343 kJ/mol deutlich oberhalb der in dieser Arbeit bei niedrigen Temperaturen gefundenen Werten. Laut Soraru [156] wird die Kristallisation in diesem Temperaturbereich von einer starken H-Elimination und einer damit einhergehenden Vernetzung begleitet, wobei das H/Si-Verhältnis mit verlängerter Auslagerungszeit von 0,65 auf 0,2 fällt. Diese Nebenreaktion führt zu einer Erhöhung der gemessenen Aktivierungsenergie, weswegen der von Soraru angegebene Werte nur bedingt als Vergleich herangezogen werden kann.

#### 6.2.2.4 Polytypentransformation in ausgelagerten Pulverproben

NMR- und Raman-Untersuchungen von SiC-Pulvern, die aus Precursoren vergleichbarer Zusammensetzung hergestellt wurden [110], zeigen, daß ein kleiner Anteil von  $\alpha$ -SiC-Keimen bereits direkt nach Einsetzen der Kristallisation vorhanden ist. Eine mittels XRD oder TEM erkennbare Transformation des ab 1000 °C zuerst kristallisierenden  $\beta$ -SiC zu  $\alpha$ -SiC wird aber



sowohl bei dem hier untersuchtem wie auch bei anderem aus Precursoren gewonnenem Siliciumcarbid erstmals bei 1500 °C beobachtet (Abb. 39 und Abb. 40).

Die relative Intensität der für  $\alpha$ -SiC spezifischen Peaks im Röntgendiffraktogramm erreicht in Serie II ihr Maximum bei 1600 °C. Bei höheren Auslagerungstemperaturen (1700 °C und 1800 °C) verringert sich der relative Anteil des  $\alpha$ -SiC erneut. Das gleiche Phänomen wurde von Martin et al. [110, 157] bei der Untersuchung von Keramiken aus Polychlorsilanen beschrieben, ohne daß eine Erklärung dafür gegeben wurde. Eine mögliche Erklärung bietet der mit steigender Temperatur stark ansteigende Anteil an durch Gasphasenprozesse gebildeten großen  $\beta$ -SiC-Kristallen an der Oberfläche der SiC-Körner (Abb. 42, Abb. 97b), die bei der Röntgenbeugung stark zur relativen Verstärkung der Peakintensität des  $\beta$ -Siliciumcarbids beitragen.

## 6.3 Herstellung und Charakterisierung von amorphen $\text{SiC}_x$ -Schichten

### 6.3.1 Herstellung von amorphen $\text{SiC}_x$ -Schichten durch Precursor-Thermolyse

Ein besonders kritischer Punkt bei der Herstellung dünner  $\text{SiC}_x$ -Schichten durch Thermolyse siliciumorganischer Vorstufen ist die Vermeidung der Oxidation bzw. Hydrolyse des Polymers durch Reaktionen mit sauerstoffhaltigen Spezies in der Gasphase. Eine Oxidation der Oberfläche, die bei monolithischen Festkörpern nur geringfügige Auswirkungen auf das Gesamtsystem hätte, kann im Fall der nur wenige hundert Nanometer dicken Beschichtungen die Eigenschaften drastisch verändern (vgl. [111, 139]).

Ausgangspunkt der Versuche zur Herstellung amorpher bzw. nanokristalliner  $\text{SiC}_x$ -Dünnschichten aus Polymethylvinylsilan waren die Experimente von Heimann [16, 18]. Dabei wurden füllstoffhaltige Precursorschichten mittels Dip-Coating in einer Glasapparatur im Argonstrom aufgetragen und im Quarz-Schlenkrohr unter fließendem Argon thermolysiert (Temperaturprogramm TP1, Abb. 16, S. 35). Dieses für die Produktion von Oxidationsschutzschichten mit Dicken von  $\approx 10 \mu\text{m}$  optimierte Verfahren erweist sich für die Herstellung dünner  $\text{SiC}_x$ -Schichten aus PMVS mit Dicken von weniger als  $0,5 \mu\text{m}$  als nicht geeignet, da der Sauerstoffanteil in den Schichten nach der Thermolyse bei  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  bei über 50 Atomprozent (Abb. 44) liegt [18]. Die in dieser Arbeit geplanten Kristallisationsuntersuchungen bei Temperaturen zwischen  $1100$  und  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$  können an diesen Schichten nicht durchgeführt werden, da der hohe Sauerstoffgehalt das Kristallisationsverhalten stark beeinflusst. Zudem werden diese sauerstoffhaltigen Schichten während der Auslagerung unter Schutzgasatmosphäre bei Temperaturen über  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  durch aktive Oxidation vollständig abgetragen [139].

Die Verlagerung des Dip-Coatings von der Glasapparatur in eine Schutzgasbox zur Vermeidung der Oxidation während des Beschichtungsvorganges führte zu keiner Verringerung des Sauerstoffanteils in der thermolysierten Schicht. Vergleiche mit dünnen Schichten, die aus bei Raumtemperatur luftunempfindlichen Polycarbosilan-Lösungen hergestellt wurden, zeigen, daß diese nach der Thermolyse ähnlich stark mit Sauerstoff kontaminiert sind (Abb. 45). Damit wird gezeigt, daß die Oxidation hauptsächlich während des Thermolyseprozesses stattfindet.

Abb. 44 Zusammensetzung der keramischen Schicht aus Polymethylvinylsilan nach Thermolyse im Quarz-Schlenkrohr bei 1030 °C in fließendem Ar 5.0, gemessen mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie

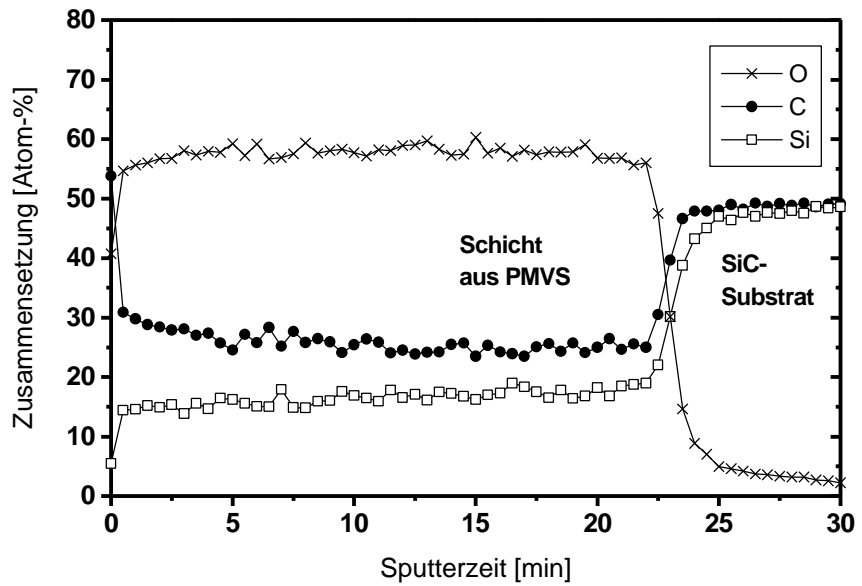
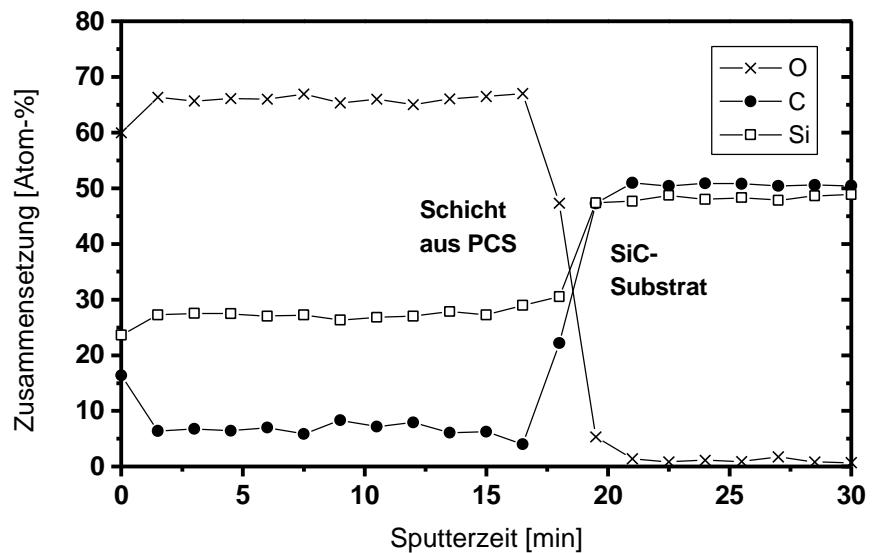


Abb. 45 Zusammensetzung der keramischen Schicht aus Polycarbosilan nach Thermolyse im Quarz-Schlenkrohr bei 1030 °C in fließendem Ar 5.0, gemessen mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie



Sowohl in den aus PMVS als auch in den aus PCS hergestellten Schichten ist im Tiefenprofil kein Gradient des Sauerstoffgehalts entlang der Schichtdicke zu beobachten. Daraus kann der Schluß gezogen werden, daß im Quarz-Schlenkrohr die Menge von reaktiven, sauerstoffhaltigen Spezies in der Thermolyseatmosphäre im Verhältnis zur Menge der in der Schicht vorhandenen, reaktiven Bindungen sehr groß sein muß.

Wie eine überschlägige Berechnung (Anhang 7.2) zeigt, kann der hohe Oxidationsgrad bereits mit der Sauerstoff- und Wasser-Kontamination im Argon 5.0 (99,999 % Reinheit) hinreichend erklärt werden. Die während der Thermolyse durch den Argonstrom eingebrachte Menge an Sauerstoffatomen ist bereits dreimal größer als die Anzahl der Silicium- und Kohlenstoff-Atome in der sich bildenden dünnen Schicht. Zur Sauerstoffkontamination der Thermolyseatmosphäre

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

tragen auch technische Mängel bei, wie z.B. Gasdiffusion durch PVC-Schläuche und undichte Anschlüsse.

Eine Versuchsreihe, bei der Schichten aus Polycarbosilan unter verschiedenen Bedingungen im Quarz-Schlenkrohr, im Aluminiumoxid-Schlenkrohr und in der Dünnschichtheizkammer (DSHK) einer Thermolyse unterzogen wurden (vgl. Kap 3.1.4), ergibt die in Tab. 11 gezeigten mittleren Sauerstoffgehalte in der Schicht.

	Quarz-Schlenk	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Schlenk	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Schlenk	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Schlenk	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Schlenk	DSHK	DSHK							
Gas	Ar 6.0	Ar 6.0	Ar 6.0	Vakuum	Vakuum	Vakuum	Ar 6.0							
Gasfluß [cm <sup>3</sup> /min]	10	10	0	-	-	-	0							
Gettermaterial	-	-	-	-	Titan	Niob	Niob							
Temperaturprogramm	T1	T2	T2	T3	T3	T4	T4							
Sauerstoffgehalt in Atomprozent	<table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td>65</td> <td>66</td> <td>63</td> <td>55</td> <td>16</td> <td>&lt; 5</td> <td>&lt; 5</td> </tr> </table>							65	66	63	55	16	< 5	< 5
65	66	63	55	16	< 5	< 5								

Tab. 11 *Mittlerer Sauerstoffgehalt der dünnen Schichten aus PCS in Abhängigkeit von den Thermolysebedingungen (ermittelt mit AES). Detaillierte Beschreibung der Thermolysebedingungen: Kap. 3.1.4*

Die Ergebnisse zeigen keine Verringerung der Sauerstoffverunreinigung beim Übergang vom Quarz-Schlenkrohr zum Aluminiumoxid-Schlenkrohr mit verbesserter Gaszuleitung. Die Thermolyse unter Vakuum führt im Vergleich zur Thermolyse unter Argon zu einer leichten Verringerung des Sauerstoffanteils. Eine deutliche Absenkung der Sauerstoffkonzentration kann aber erst durch den Einsatz von metallischen Gettermaterialien in der unmittelbaren Probenumgebung sowie einer deutlichen Verkürzung der Thermolysedauer erzielt werden.

Der Vergleich der Versuchsergebnisse führt zu der Schlußfolgerung, daß dünne SiC<sub>x</sub>-Schichten aus Precursoren nicht mit den aus der Pulverherstellung bekannten Thermolyseverfahren hergestellt werden können. Das hohe Oberflächen/Volumen-Verhältnis sowie die geringe Masse der Schichten führen bereits bei kleinen Verunreinigungen der Thermolyseatmosphäre mit Wasser oder Sauerstoff zu hohen Sauerstoffkonzentrationen in der Schicht.

Aus diesem Grunde war im Rahmen dieser Arbeit die Konstruktion der Dünnschichtheizkammer (DSHK) erforderlich (vgl. S. 49ff), in der alle weiteren Thermolysen und Auslagerungen dünner Schichten durchgeführt wurden.

### 6.3.2 Charakterisierung von thermolysierten $\text{SiC}_x$ -Schichten auf Siliciumcarbid-Einkristallen

Alle im folgenden behandelten Schichten wurden mit Spin-Coating (3000 U/min) auf einkristalline 6H-SiC-Substrate mit (0001)-Oberflächenorientierung in der Argon-Schutzgasbox aufgetragen und in der DSHK bei 1000 °C thermolysiert.

#### 6.3.2.1 $\text{SiC}_x$ -Schichten nach Thermolyse im Hochvakuum

Die in der DSHK unter Hochvakuum ( $< 10^{-5}$  Pa) thermolysierten Proben entsprechen in nahezu allen oben genannten Punkten den in Argon thermolysierten Proben (siehe nächstes Kapitel). Als einzigen Unterschied offenbaren Untersuchungen im REM (Abb. 46a) und im Focused-Ion-Beam-Microscope (FIB) (Abb. 46b) Kontaminationen, die sich an der Oberfläche der Schichten und auf den Referenzsubstraten abgeschieden haben. Die Kontaminationen sind annähernd kreisförmig ( $r = 0,5 \dots 1,5 \mu\text{m}$ ), mit einer pyramidenförmigen Erhebung in der Kreismitte (Abb. 46a). Sie bestehen laut EDX-Analyse fast vollständig aus Yttrium. Sauerstoff konnte nicht in größeren Mengen detektiert werden. Es kann angenommen werden, daß das Yttrium aus dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Röhrchen stammt, das zur Wärmeisolierung zwischen der Stahl-Schiebestange und dem Niobröhrchen eingebaut ist. Welche flüchtige Verbindung für den Transport des hochsiedenden Yttriums ( $T_B = 3337 \text{ °C}$ ) über die Gasphase auf die Substrate verantwortlich ist, konnte nicht geklärt werden. Da die Yttrium-haltigen Kontaminationen nur bei der Thermolyse im Hochvakuum auftraten, wurden alle weiteren Proben unter Argon thermolysiert.

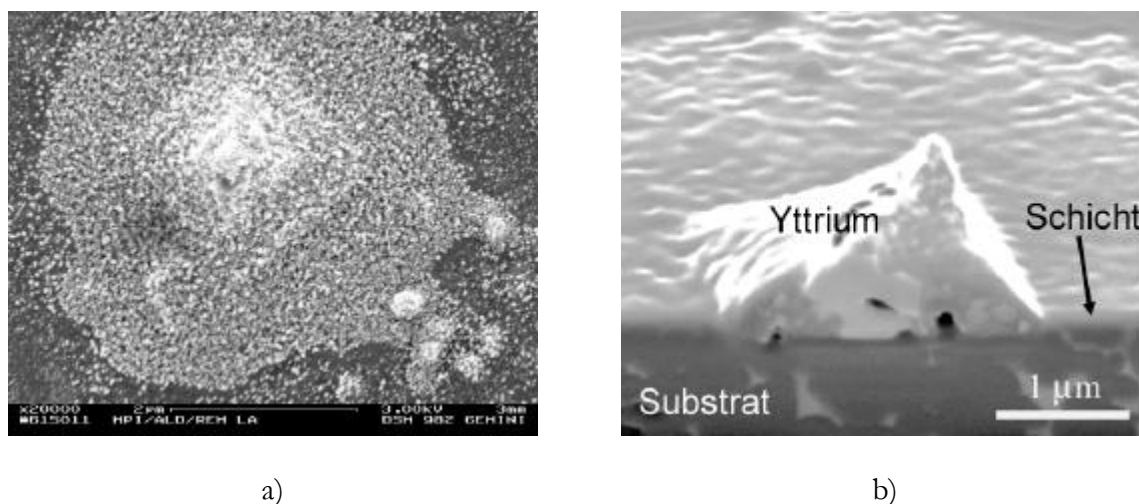


Abb. 46 Yttrium-Kontaminationen auf der  $\text{SiC}$ -Schichtoberfläche nach Thermolyse im Hochvakuum ( $< 10^{-5}$  Pa) bei 1000 °C in der DSHK. a) REM-Aufnahme senkrecht von oben; b) Querschnittsaufnahme nach Sputtern im FIB, Ansicht unter 45 °

### 6.3.2.2 SiC<sub>x</sub>-Schichten nach Thermolyse in Argon-Atmosphäre

Lichtmikroskopische Untersuchungen zeigen, daß nach der Thermolyse die Mitte der Substrate von einer dünnen, rißfreien Schicht bedeckt ist (Abb. 47). Die Dicke dieser Schicht wurde an Querschnittsproben im TEM bestimmt und beträgt zwischen 100 und 250 nm (Abb. 51, S. 82). Lichtmikroskopisch ist die Bildung der Schicht durch farbliche Änderungen der beschichteten und thermolysierten Substratoberfläche zu erkennen, welche durch Interferenz erklärt werden kann.

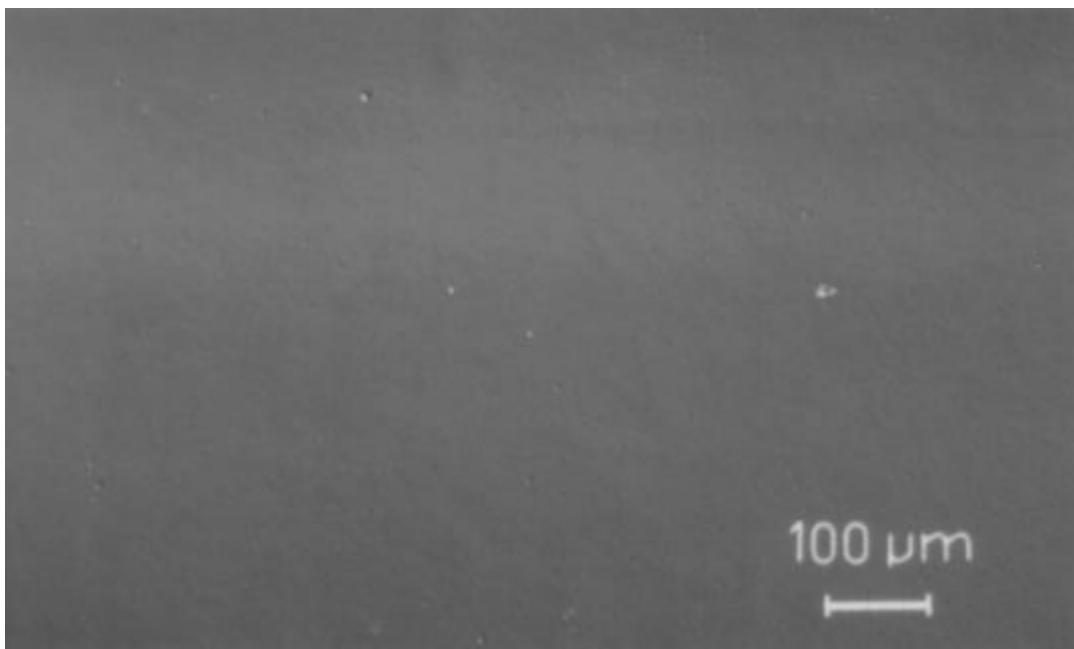
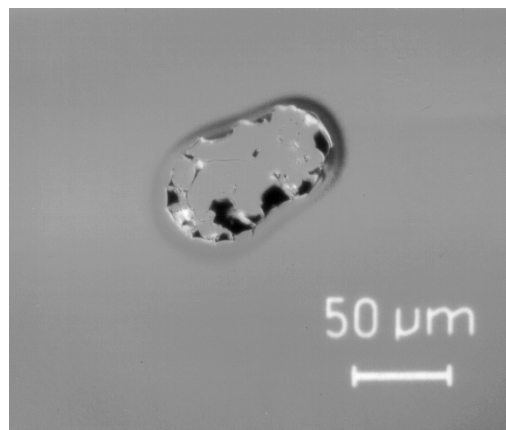


Abb. 47 Lichtmikroskopische Aufnahme der Schichtoberfläche einer bei 1000 °C thermolysierten Schicht (Interferenzlicht)

Vereinzelt kommt es in der Mitte der Schicht zur Bildung von aufgeplatzten Blasen (Abb. 48).

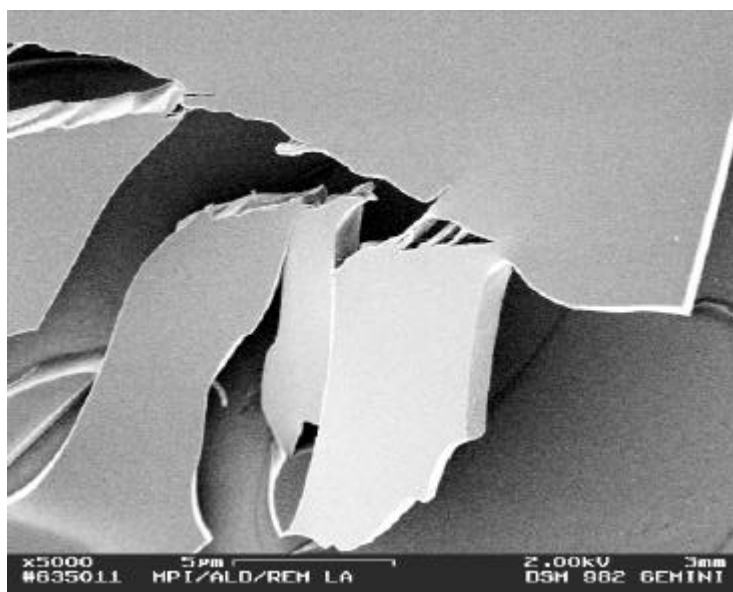
Abb. 48 Aufgeplatzte Blase in einer bei 1000 °C thermolysierten keramischen Schicht (Precursor: PMVS); lichtmikroskopische Aufnahme mit Interferenzlicht



Diese aufgeplatzten Blasen wurden bereits von Heimann [16] beobachtet und auf das lokale Entweichen größerer Mengen von Thermolysegasen zurückgeführt. Die Anzahl der Blasen kann durch langsamere Aufheizraten - insbesondere im Bereich zwischen 300 °C und 450 °C, in dem der größte Massenverlust gemessen wird – erheblich reduziert werden. Allerdings steigt mit längerer Thermolysedauer auch der Sauerstoffgehalt in den Schichten.

Am Rand und in den Ecken der rechteckigen Proben steigt die Schichtdicke auf 300...2000 nm an. Die dickeren Schichtträger sind auf die beim Spin-Coating auftretenden Zentrifugalkräfte zurückzuführen. In diesem Bereich wird neben einer großen Anzahl aufgeplatzter Blasen häufig die Bildung von Rissen und die Delamination der Schicht beobachtet (Abb. 49).

Dieses Phänomen führen Sakka et al. [158] hauptsächlich auf die Schrumpfung der Schicht während der Thermolyse zurück. Übersteigt die Schichtdicke einen kritischen Wert, so werden die Kohäsionskräfte innerhalb der Schicht größer als die Bindungskräfte zwischen Schicht und Substrat (Adhäsionskräfte), was zu einer Schrumpfung parallel zur Substratoberfläche und letztlich zur Ribbildung bzw. zum Abplatzen der Schicht führt. Unterhalb der kritischen Dicke sind die Adhäsionskräfte zwischen Schicht und Substrat größer als die Kohäsionskräfte innerhalb der Schicht. Die Schrumpfung findet nur senkrecht zur Oberfläche statt und die Schicht bleibt ribfrei.



*Abb. 49 REM-Aufnahme des abgeplatzten Schichtrandes einer bei 1000 °C thermolysierten Schicht (Precursor: Polycarbosilan)*

Untersuchungen des Übergangsbereiches von delaminierter zur fest haftenden Schicht im REM und im Rasterionenmikroskop (FIB) ergeben bei den aus PMVS hergestellten SiC-Schichten eine kritische Schichtdicke von etwa 300 nm (Abb. 50), bei PCS mit seiner höheren keramischen Ausbeute beträgt sie über 500 nm.

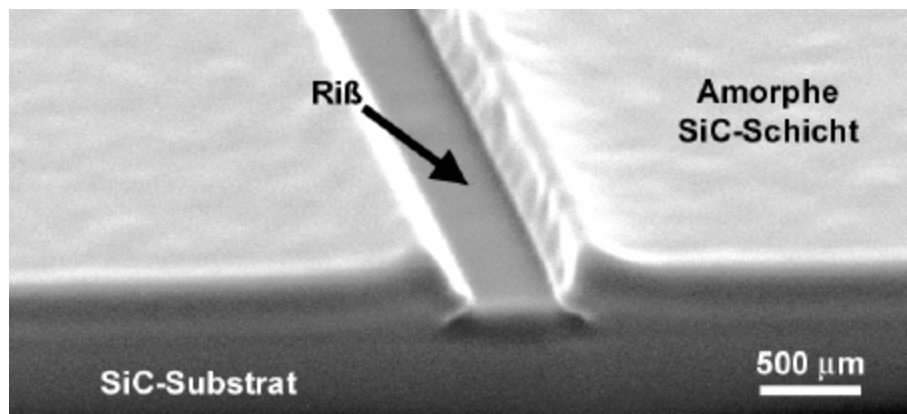


Abb. 50 *Rißbildung in einer SiC-Schicht aus Polymethylvinylsilan nach der Thermolyse (1000 °C, 30 min). Schichtdicke im Rißbereich 300...350 nm (Rasterionenmikroskop (FIB), In-situ-hergestellte Querschnittsprobe)*

Da die nanokristalline  $\text{SiC}_x$ -Schicht und das einkristalline SiC-Substrat aus weitgehend identischem Material bestehen, spielen Unterschiede im thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Schicht und Substrat als Auslöser von Rissen keine Rolle.

Abb. 51 zeigt die TEM-Aufnahme einer keramischen Schicht auf 6H-SiC nach der Thermolyse eines Polymethylvinylsilan-Films bei 1000 °C für 30 min.

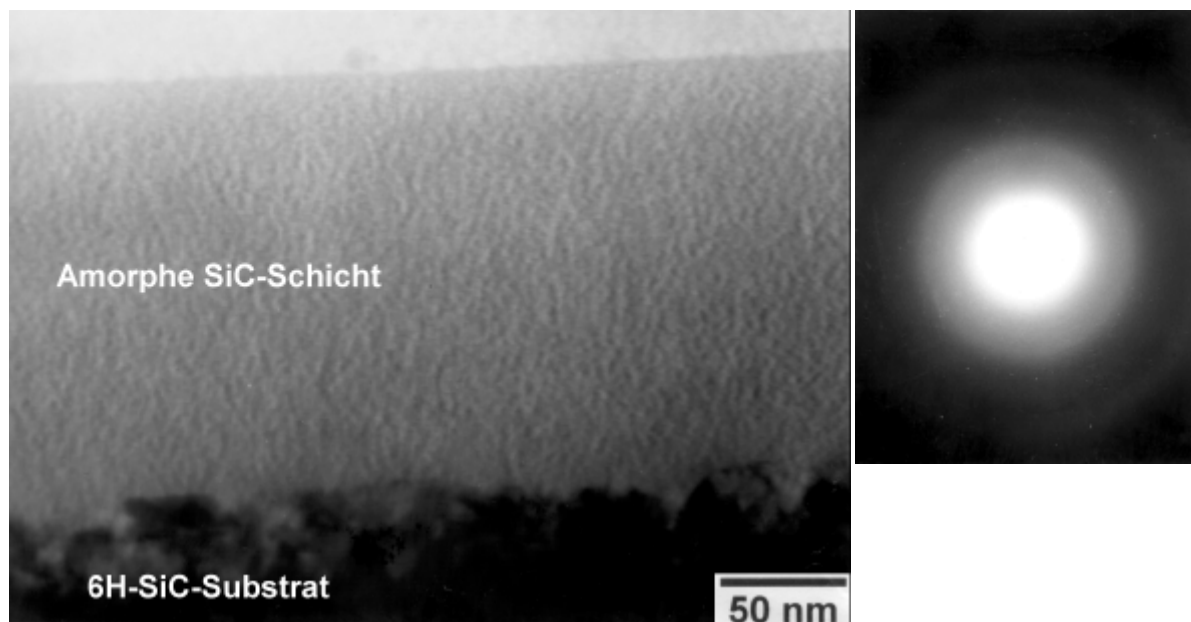


Abb. 51 *TEM-Querschnittsaufnahme einer SiC-Schicht auf 6H-SiC nach der Thermolyse bei 1000 °C (Hellfeld- & Feinbereichsbeugungsbild). Precursor: Polymethylvinylsilan*



Die Beschichtung ist über den gesamten beobachtbaren Bereich von gleichförmiger Dicke und zeigt eine glatte Oberfläche. Weder innerhalb der Schicht noch an der Schichtoberfläche sind Poren, Risse oder Ausscheidungen erkennbar. Eine Ablösung der Schicht vom Substrat wurde nur im dicken Randbereich der Schicht beobachtet.

Im Feinbereichsbeugungsbild erscheint die bei 1000 °C thermolytierte Schicht amorph. Anzeichen für das Einsetzen von epitaktischer Kristallisation an der Phasengrenze zwischen Schicht und Substrat sind nicht erkennbar.

Die chemische Zusammensetzung der aus Polymethylvinylsilan hergestellten Schichten auf SiC-Substraten zeigt einen signifikanten Unterschied zu der Zusammensetzung des aus dem gleichen Precursor hergestellten Pulvers (vgl. Tab. 8, S. 61). Die dünnen Schichten bestehen aus stöchiometrischem Siliciumcarbid (Abb. 52).

Abb. 52  
Auger-Tiefenprofile der keramischen Schichten aus Polymethylvinylsilan nach Thermolyse in der DSHK bei 1000 °C in stehender Argon-Atmosphäre (Substrat: 6H-SiC)

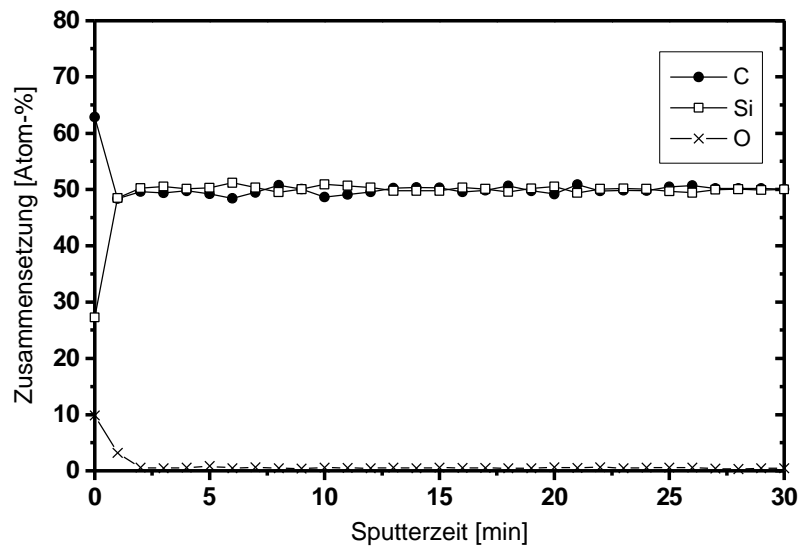
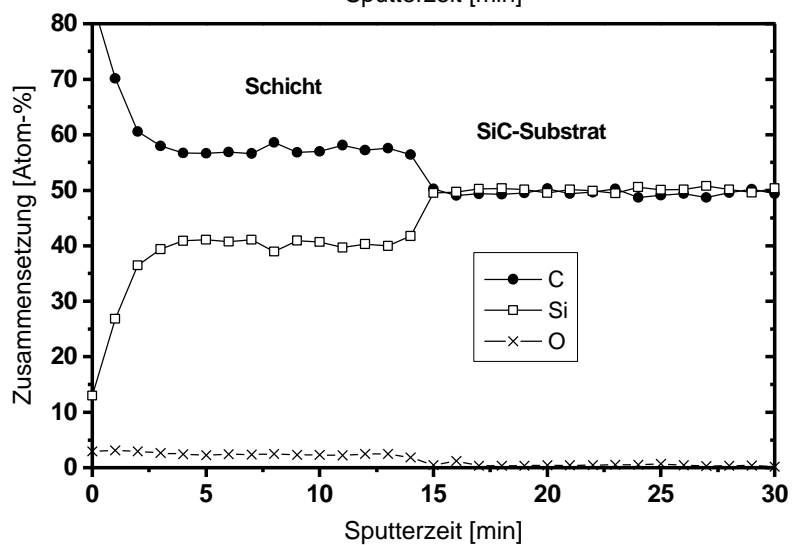


Abb. 53  
Auger-Tiefenprofile der keramischen Schichten aus Polycarbosilan nach Thermolyse in der DSHK bei 1000 °C in stehender Argon-Atmosphäre (Substrat: 6H-SiC)



Eine solche Differenz in der Zusammensetzung von durch Precursor-Thermolyse hergestellten dünnen Schichten und den Pulvern wurde bisher noch nicht beobachtet. Der Übergang von der Schicht zum Substrat konnte bei der Messung des Auger-Tiefenprofils nicht detektiert werden, obwohl die Präsenz der Beschichtung vor dem Sputtervorgang mit optischen Methoden zweifelsfrei belegt werden konnte. In keinem Fall konnte ein Kohlenstoffüberschuß wie in den Pulvern beobachtet werden.

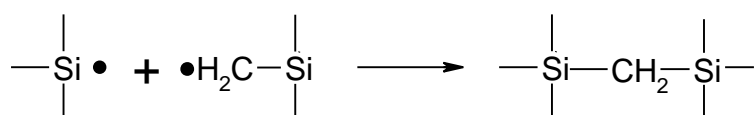
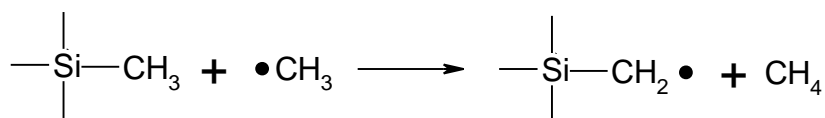
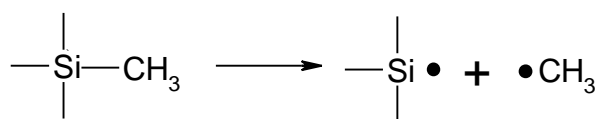
Die aus Polycarbosilan hergestellten dünnen Schichten dagegen zeigen ein Kohlenstoff-/Silicium-Verhältnis von ca. 1,4 (Abb. 53). Ihre chemische Zusammensetzung entspricht annähernd der der Pulver aus PCS und ist weitgehend identisch mit der Zusammensetzung, die in Untersuchungen von Schichten aus anderen Polymethylcarbosilanen [22, 112] gemessen wurden. Diese Übereinstimmung belegt, daß die Differenz im Kohlenstoffgehalt der Schichten und der Pulver, die aus PMVS hergestellt wurden, nicht auf die spezielle Konfiguration der DSHK zurückzuführen ist.

Das unterschiedliche Verhalten der Precursoren bei der Thermolyse in der Form dünner Schichten kann auf das unterschiedliche Verhältnis von unvernetzten Methylgruppen und vernetzten Methylengruppen zur Anzahl der Silicium-Atome im PMVS und PCS zurückgeführt werden. (Tab. 12).

	PMVS	PCS
Si/CH <sub>3</sub> -Verhältnis im Precursor	1 / 1,5...2	1 / 0,2...0,4
Si/CH <sub>2</sub> -Verhältnis im Precursor	1 / 0,5...0,7	1 / 1,6...1,8
Si/C-Verhältnis in der thermolysierten Schicht	1 / 1	1 / 1,4
Si/C-Verhältnis im thermolysierten Pulver	1 / 1,5	1 / 1,5

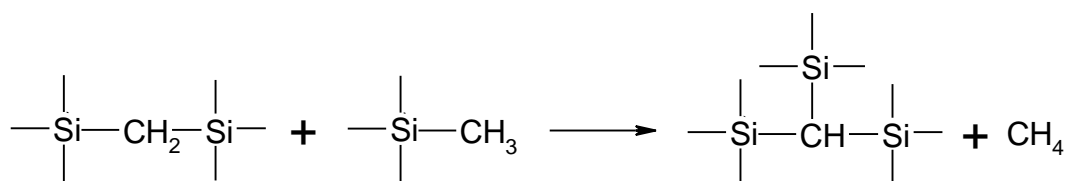
Tab. 12 *Si/CH - bzw. Si/CH<sub>2</sub>-Verhältnis in den Precursoren sowie Si/C-Verhältnis in der Schicht bzw. dem Pulver nach der Thermolyse*

Untersuchungen an Polycarbosilanen vergleichbarer Struktur [108, 147, 159] haben gezeigt, daß der Kohlenstoffanteil teilweise durch die Abspaltung flüchtiger, kohlenstoffreicher Oligomere bei oberhalb 350 °C abgebaut wird, hauptsächlich aber durch Abspaltung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe oberhalb 550 °C bis ca. 750 °C (vgl. auch S. 59f). In diesem Temperaturbereich kommt es während der Umwandlung des Polymers in ein präkeramisches Netzwerk durch radikalische Abspaltung von Methylradikalen und Weiterreaktion mit anderen Radikalen und Teilen der Polymerkette zum Entweichen von Methan [147]:



Dies bedeutet, daß im Zuge der Thermolyse die Reduzierung des Kohlenstoffgehalts fast ausschließlich durch Eliminierung von Methylgruppen (Si-CH<sub>3</sub>; Bindung an ein Silicium-Atom) in Form von Methan stattfindet. Die Verringerung des Kohlenstoffgehaltes durch Methan-Abspaltung kann aber nur dann erfolgreich abgeschlossen werden, wenn das Methan über offene Poren aus der amorphen Struktur entweichen kann. Wenn das Methan dagegen im Innern des Körpers zurückgehalten wird, zerfällt es bei Temperaturen oberhalb von 545 °C zu Kohlenstoff und Wasserstoff.

Im Gegensatz zu dem Kohlenstoff in den Methylgruppen kann der Kohlenstoff in den Methylengruppen während der Thermolyse auch bei vorhandener offener Porosität fast nicht eliminiert werden. Die Methylengruppen reagieren bei fortschreitender Vernetzung bevorzugt mit den Methylgruppen unter Ausbildung von Si-C-Bindungen und der Elimination von Methan:



Bei einem Überschuß an Methylengruppen gegenüber den Methylgruppen und den Silicium-Atomen allerdings wird ihr Kohlenstoff bei Temperaturen oberhalb von 600 °C überwiegend in Form von C-C- und C=C-Bindungen in die präkeramische Schicht bzw. das präkeramische Pulver eingebaut (Abb. 54).

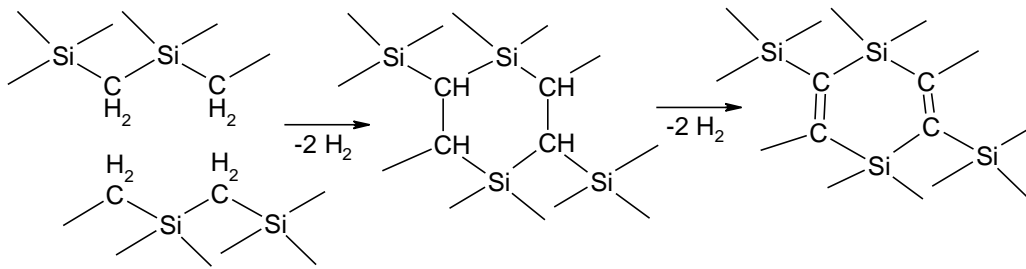


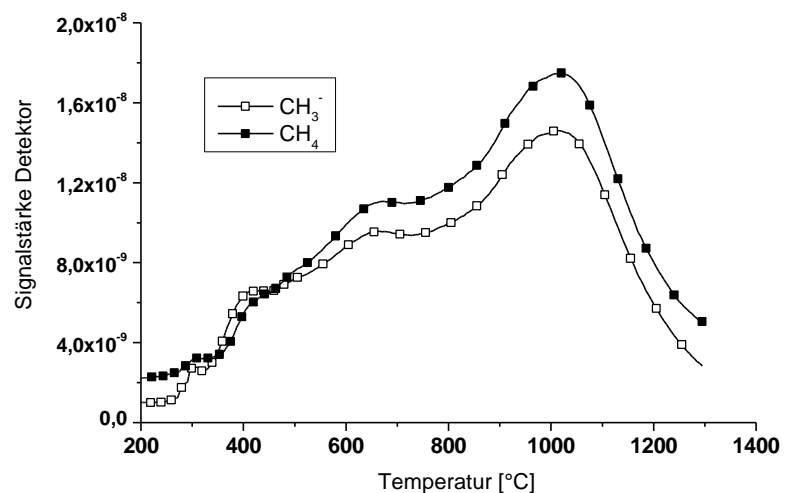
Abb. 54 Mechanismus des Einbaus von überstöchiometrischen Kohlenstoff in die amorphe  $\text{SiC}_x$ -Matrix [147]

Dementsprechend muß aus einem hochvernetzten Polymer wie dem PCS mit einem  $\text{Si}/\text{CH}_2$ -Verhältnis von ungefähr  $1 / 1,6 \dots 1,8$  (Tab. 12) und einem geringen Anteil an Methylgruppen ( $\text{Si}/\text{CH}_3 \approx 1 / 0,2 \dots 0,4$ ) ein Kohlenstoffüberschuß in der Keramik resultieren. Die Höhe des Kohlenstoffüberschusses im PCS wird, wie oben erläutert, aufgrund des geringen Anteils an Methylgruppen nur sehr wenig von den Möglichkeiten des Entweichens von Methan beeinflusst, so daß in der Schicht und im Pulver ein annähernd gleicher Kohlenstoffüberschuß von  $40 \dots 50 \%$  resultiert.

Dagegen wird bei der Thermolyse des PMVS der Kohlenstoffgehalt in der resultierenden Keramik aufgrund des großen Anteils von Methylgruppen (Tab. 12) stark vom Vorhandensein von Diffusionswegen für das abgespaltene Methan bestimmt.

Bei der Kumada-Umlagerung von Methylgruppen zu Methylengruppen bei  $450 \dots 500 \text{ }^\circ\text{C}$  [97] wird nur ein Teil der Methylgruppen in das Netzwerk eingebaut. Bei fortschreitender Thermolyse werden die noch existierenden Methylgruppen oberhalb von  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  nach dem oben beschriebenen Mechanismus in Form von Methan freigesetzt, wie durch TG-MS belegt werden kann (Abb. 55).

Abb. 55 Emission von  $\text{H}_3\text{C}$  und  $\text{CH}_4$  bei der Thermolyse von PMVS als Funktion der Temperatur



Es muß davon ausgegangen werden, daß im Fall der Pulver aufgrund der langen Diffusionswege nur ein Teil des Methans aus dem Innern der Pulver entweichen kann. Der Rest zerfällt, wie bereits vorher erwähnt, oberhalb 545 °C in Wasserstoff, der entweichen kann, und Kohlenstoff [160], der in das keramische Netzwerk des Pulvers eingebaut wird.

In den Schichten dagegen unterbleibt die Einlagerung von Kohlenstoff, da die Diffusionswege zur Oberfläche sehr kurz sind und das Methan aus der Schicht entweichen kann, bevor es zu Zerfallsreaktionen kommt.

Einen Beleg für den Einfluß des Diffusionsweges liefern Untersuchungen an Si-C-N-Keramik-Körpern [161], die gezeigt haben, daß Si-C-N-Keramiken, deren Grünkörper dichter gepreßt waren, einen deutlich höheren Kohlenstoffgehalt aufweisen als solche mit geringerer Grünkörperdichte, aus denen Keramiken mit einer höheren offenen Porosität resultierten. Auch hier wird die räumliche Behinderung der Methan-Eliminierung durch verlängerte Diffusionswege und das kleinere Oberflächen-/Volumen-Verhältnis als Grund für die hohe Kohlenstoffkonzentration angegeben.

Die beim Vergleich der Thermolyse von Poly(carbo)silan in Form von Pulver und in Form von Schichten gewonnenen Erkenntnisse führen zu dem Schluß, daß die chemische Zusammensetzung der Thermolyseprodukte sowohl von den Bindungsverhältnissen im Precursor wie auch von der Kinetik des Thermolyseprozesses bestimmt wird.

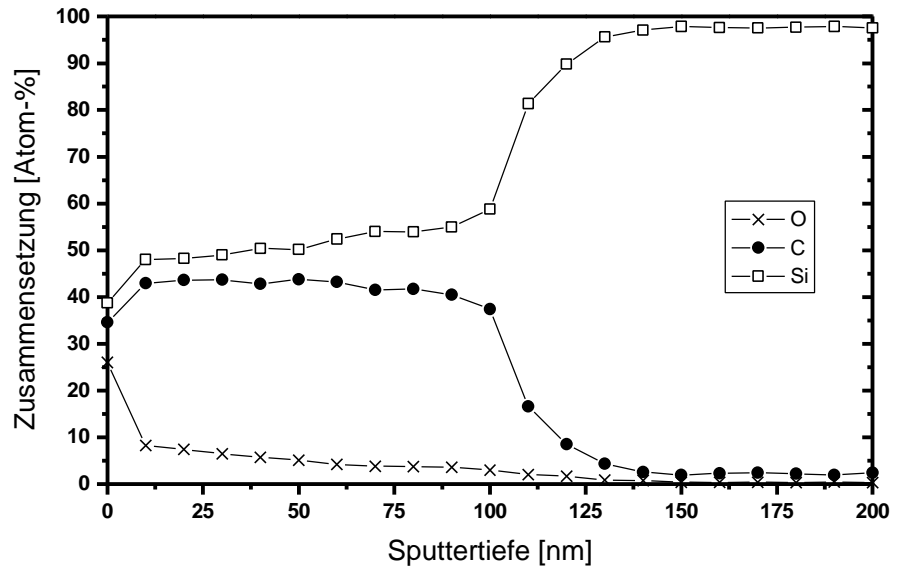
### 6.3.3 Charakterisierung von SiC<sub>x</sub>-Schichten auf Silicium-Substraten

Um die Übertragbarkeit des Verfahrens auf verschiedene Substrate und die Unterschiede zwischen homoepitaktischem und heteroepitaktischem Wachstum zu untersuchen, wurden Schichten aus PMVS außer auf Siliciumcarbid auch auf Silicium-Substraten aufgebracht, thermolysiert und anschließend bei 1300 °C für eine Dauer von 15 min ausgelagert. Untersuchungen auf oxidischen Substraten wurden nicht unternommen, da thermodynamische Berechnungen ergaben, daß der durch das Substrat verursachte Sauerstoffpartialdruck bei erhöhten Temperaturen zu einer Zerstörung der Schicht bei der Auslagerung führen würde.

Nach der Thermolyse bei 1000 °C in Argon-Atmosphäre in der DSHK zeigt die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung, daß die Schicht nahe der Oberfläche aus annähernd stöchiometrischem Siliciumcarbid besteht (Abb. 56). Mit Annäherung an die Schicht-/Substrat-Grenzfläche nimmt das Kohlenstoff/Silicium-Verhältnis in der Schicht langsam auf 40/60 ab. Die Grenze zwischen Substrat und Schicht ist im Auger-Tiefenprofil bei ≈ 100 nm Sputtertiefe deutlich zu erkennen. Ein Teil des Kohlenstoffs ist bis zu 40 nm tief in das Silicium-Substrat diffundiert.

Abb. 56

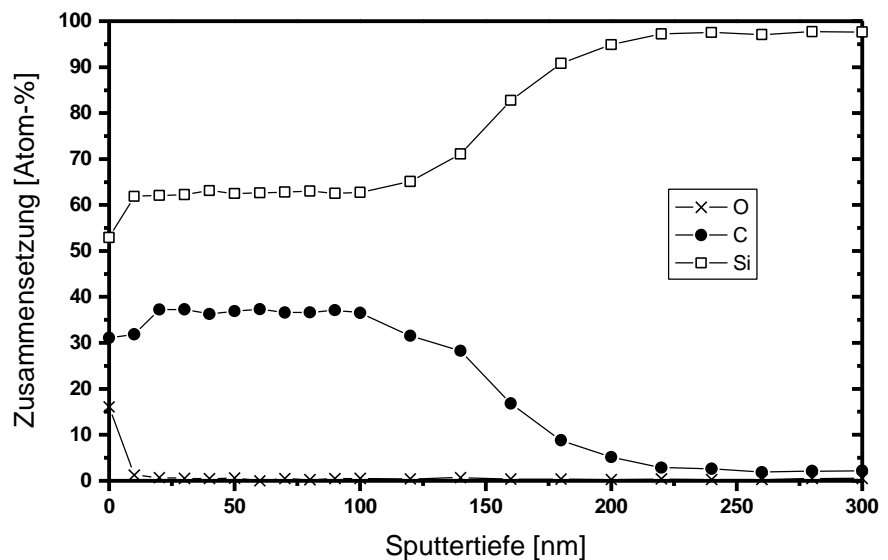
Auger-Tiefenprofil der  $\text{SiC}_x$ -Schicht auf Silicium nach Thermolyse bei  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  in der DSHK.  
Precursor:  
Polymethylvinylsilan



Nach Auslagerung bei  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  kann der Kohlenstoff bis in eine Tiefe von  $\approx 100\text{ nm}$  im Substrat nachgewiesen werden (Abb. 57). Das Kohlenstoff/Silicium-Verhältnis ist gegenüber der thermolysierten Schicht verringert und beträgt konstant  $0,65$ . Die Trennlinie zwischen Schicht und Substrat konnte im TEM im Gegensatz zu Schichten auf  $\text{SiC}$ -Substraten (vgl. S. 92) nicht lokalisiert werden.

Abb. 57

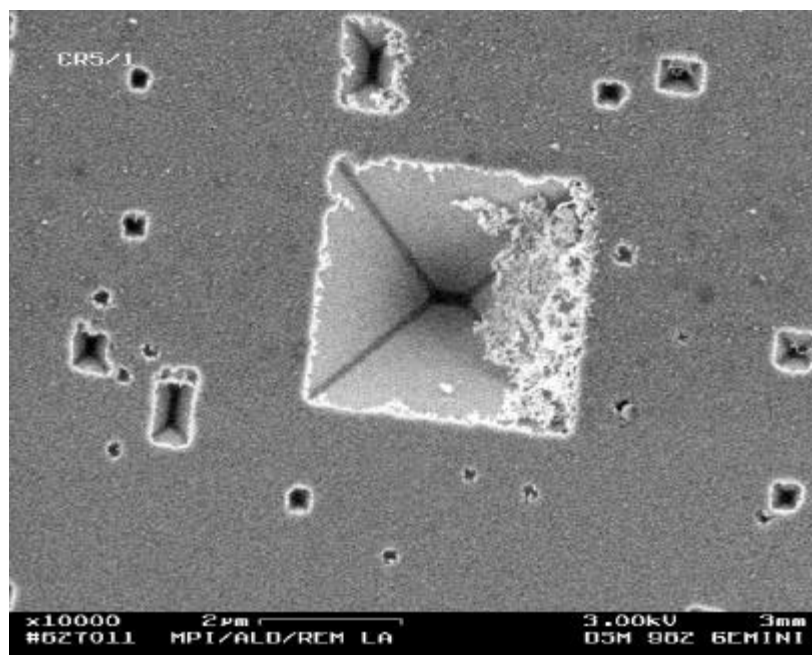
Auger-Tiefenprofil der  $\text{SiC}_x$ -Schicht auf Silicium nach Auslagerung bei  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  in der DSHK.  
Precursor:  
Polymethylvinylsilan



Bei der Auslagerung auf Silicium-Substraten kommt es zusätzlich zur Bildung einer Vielzahl von quadratischen und rechteckigen Löchern, die durch die polykristalline Schicht tief ins Substrat reichen. Die Seiten der pyramidenförmigen Löcher verlaufen parallel zu den  $\langle 111 \rangle$  Ebenen des Siliciums (Abb. 58).

Abb. 58

REM-Aufnahme der Oberfläche eines mit Polymethylvinylsilan beschichteten Silicium-Substrats nach Thermolyse und anschließender Auslagerung bei 1300 °C in der DSHK (15 min in Argon)



Diese pyramidalen Löcher sind bei der Herstellung von SiC-Schichten auf Silicium mittels CVD häufig beobachtet worden [162-164]. Der Mechanismus der Lochbildung ist umstritten, wobei die meisten Untersuchungen auf einen starken Einfluß der Kohlenwasserstoff-Konzentration oberhalb des Substrats ausgehen [165, 166]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde diese Frage nicht weiter untersucht.

Aus den Versuchen auf Silicium-Substraten kann der Schluß gezogen werden, daß die Precursor-Thermolyse von PMVS kein geeignetes Verfahren für die Herstellung von nanokristallinen SiC-Dünnschichten auf Silicium-Oberflächen darstellt, da es bereits während der Thermolyse und besonders während der Auslagerung zur Diffusion von Kohlenstoff in das Silicium-Substrat kommt. Weitere Versuche auf Silicium-Substraten wurden deshalb nicht unternommen.

## 6.4 Untersuchung des substratinduzierten Kristallwachstums von ausgelagerten $\text{SiC}_x$ -Schichten auf SiC-Substraten

### 6.4.1 Herstellung und Charakterisierung von ausgelagerten $\text{SiC}_x$ -Schichten aus Polymethylvinylsilan und Polycarbosilan

Das Kristallisationsverhalten dünner, quasi-zweidimensionaler Schichten unterscheidet sich deutlich von dem des gleichen Materials in Form von Pulvern, Faser oder Festkörpern, wie Untersuchungen an metallischen und oxidkeramischen amorphen Schichten zeigen [56, 59, 63]. Diese Variation im Kristallisationsverhalten wie auch die Möglichkeit einer substratinduzierten, epitaktischen Kristallisation zur Herstellung einer einkristallinen Schicht wurde an ausgelagerten keramischen Schichten aus PMVS und PCS mittels Transmissionselektronenmikroskopie untersucht.

Wie bei der Thermolyse ist auch bei der Auslagerung die extreme Oxidationsempfindlichkeit der dünnen Schichten eines der Hauptprobleme. Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie zeigen, daß der Abtrag der Schicht durch aktive Oxidation bei 1400 bis 1600 °C mit steigender Auslagerungsdauer und -temperatur zunimmt. Die Oberflächen der Schichten nach Thermolyse bei 1000 °C sind abgesehen von wenigen makroskopischen Fehlern glatt und zeigen keine Zeichen von oxidativem Abtrag (Abb. 59a). Dagegen ist nach 15 min Auslagerung bei 1600 °C die nanokristalline SiC-Schicht in einigen Bereichen bereits teilweise abgetragen (Abb. 59b).

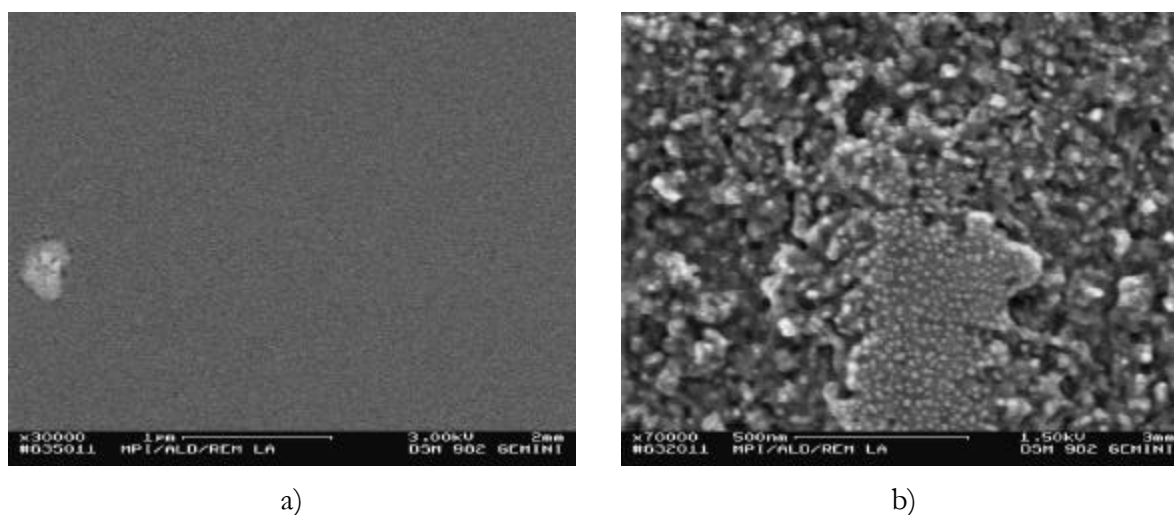


Abb. 59 REM-Aufnahmen der Oberflächen von aus PMVS hergestellten Schichten auf (0001)-Oberflächen von 6H-SiC-Substraten:  
 a) nach Thermolyse bei 1000 °C b) nach 15-minütiger Auslagerung bei 1600 °C



Aufgrund dieser Beobachtungen wurde die maximale Auslagerungstemperatur auf 1600 °C und die maximale Auslagerungsdauer bei dieser Temperatur auf 45 min beschränkt.

#### 6.4.1.1 SiC<sub>x</sub>-Schichten nach Auslagerung bei 1100 °C und 1200 °C

Nach 15-minütiger Auslagerung einer thermolysierten Schicht in der DSHK bei 1100 °C wird aus dem Feinbereichsbeugungsbild deutlich ersichtlich, daß zumindest große Teile der Schicht in Form von nanokristallinem  $\beta$ -SiC kristallisiert sind (Abb. 60). Eine Bestimmung der Kristallitgröße des Siliciumcarbids mit Hilfe von TEM-Dunkelfeldaufnahmen der Schichten ist bei den hier vorliegenden kleinen Kristallitgrößen nicht möglich. Größere amorphe Bereiche konnten in den untersuchten Proben nicht nachgewiesen werden. Im Feinbereichsbeugungsbild ergeben sich keine Hinweise auf andere kristallinen Phasen.

Zeichen für ein substratinduziertes, sekundäres Kristallitwachstum sind in der TEM-Querschnittsprobe (Abb. 60) nicht zu erkennen. Auch an der Schichtoberfläche können weder mit TEM noch mit REM Zeichen für abnormales Kristallitwachstum nachgewiesen werden.

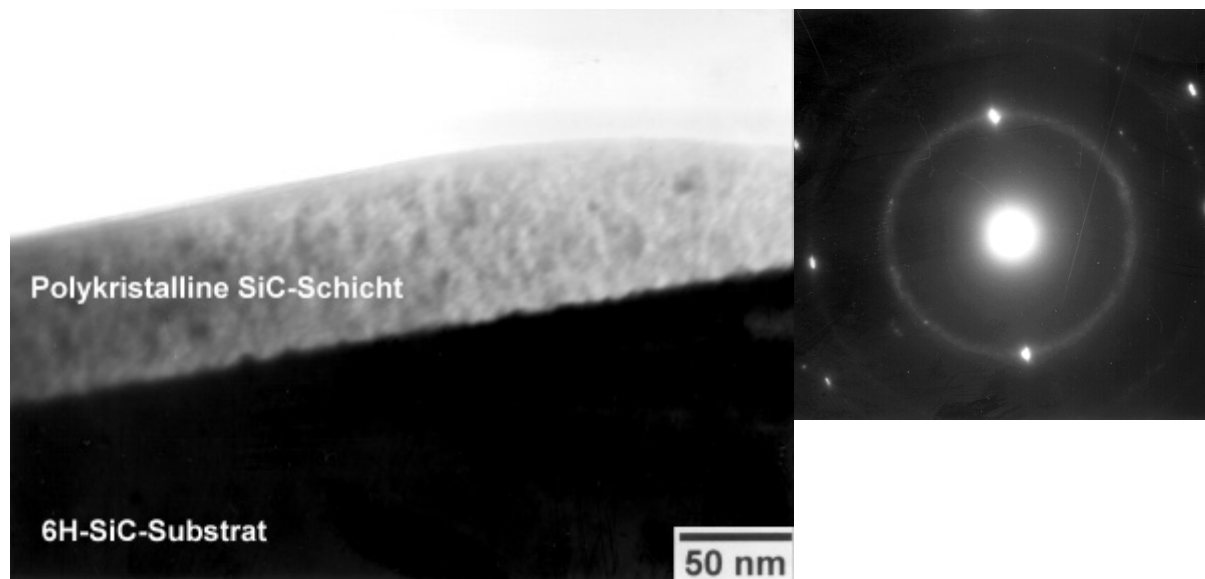


Abb. 60 TEM-Querschnittsaufnahme einer  $\beta$ -SiC-Schicht auf 6H-SiC nach 15-minütiger Auslagerung bei 1100 °C (Hellfeld- & Feinbereichsbeugungsbild). Precursor: Polymethylvinylsilan. Pol:  $\{10\bar{1}0\}$

Nach Auslagerung bei 1200 °C weisen die Schichten aus PMVS und PCS ebenfalls eine nanokristalline Mikrostruktur ohne Zeichen eines substratinduzierten Kristallwachstums auf. Das

TEM-Hellfeldbild der Querschnittsprobe läßt darüber hinaus ein weiter fortgeschrittenes Kristallwachstum in der Schicht erkennen (Abb. 61). Dieses Resultat stimmt mit der bei Pulverproben beobachteten Zunahme der mittleren Primärteilchengröße bei Erhöhung der Auslagerungstemperatur von 1100 °C auf 1200 °C überein (siehe Tab. 10, S. 67). Eine quantitative Bestimmung der Kristallitgröße durch Anwendung eines Linienkoinzidenzverfahrens auf eine Serie von TEM-Dunkelfeldaufnahmen scheiterte bei diesen Kristallitgrößen aufgrund der benötigten langen Belichtungszeiten, die zu Unschärfe aufgrund von Probendrift führten.

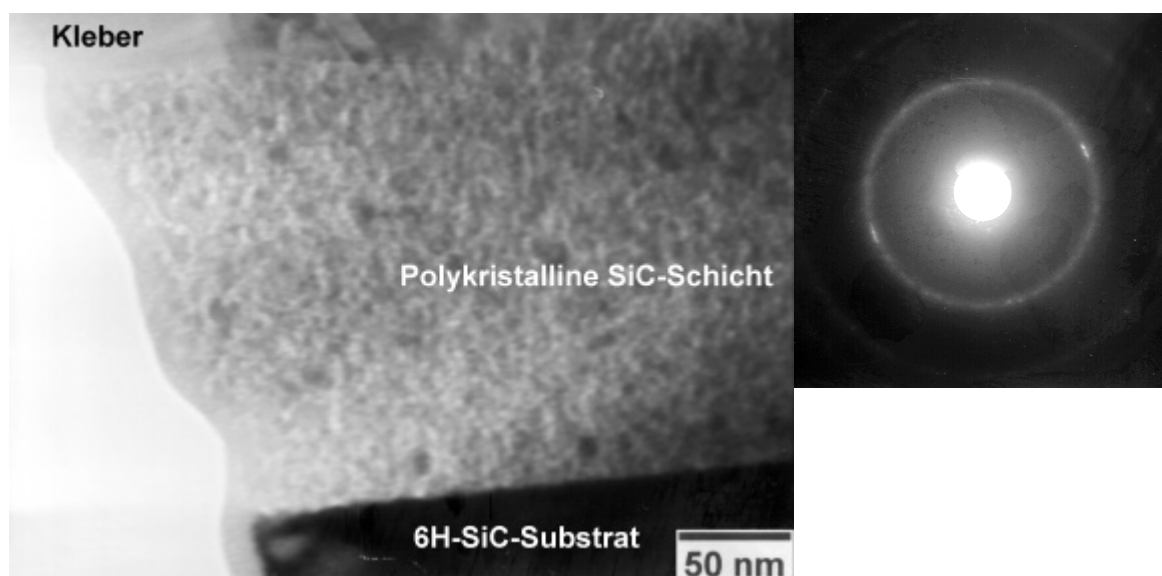


Abb. 61 TEM-Querschnittsaufnahme einer  $\beta$ -SiC-Schicht auf 6H-SiC nach 15-minütiger Auslagerung bei 1200 °C (Hellfeld & Feinbereichsbeugungsbild). Precursor: Polymethylvinylsilan. Pol:  $\{10\bar{1}0\}$

Eine Untersuchung der Schichten mit quantitativer Auger-Elektronen-Spektroskopie zeigt, daß die chemische Zusammensetzung nach der Auslagerung bei 1200 °C keine Änderung gegenüber der amorphen Schicht aufweist. Beim Vergleich der aus PMVS und PCS hergestellten Schichten nach Auslagerung bei 1100 °C und 1200 °C konnte im CTEM kein Einfluß des Kohlenstoffüberschusses in den aus PCS hergestellten Schichten auf das Kristallisationsverhalten der Schicht nachgewiesen werden.

#### 6.4.1.2 SiC<sub>x</sub>-Schichten nach Auslagerung bei 1300 °C

Bei den Proben, die bei 1300 °C ausgelagert wurden, wird erstmals bei durch Precursor-Thermolyse hergestellten Keramiken ein substratinduziertes, epitaktisches Wachstum von Siliciumcarbid-Kristalliten nachgewiesen.

Bei allen Schichten ist bereits nach 15-minütiger Auslagerung bei 1300 °C in den Aufnahmen des TEM-Querschnittspräparats eine durchgehende Schicht von epitaktischen Kristalliten entlang der Substratoberfläche zu erkennen (Abb. 62), während unbeschichtete Referenzsubstrate keine Veränderung der Oberfläche zeigen. Die Hellfeldaufnahmen zeigen auch, daß die Stapelfolge in den epitaktischen Kristalliten nicht perfekt ist. Die hohe Stapelfehlerdichte gestattet es nicht, den Poltyp der einzelnen Kristallite mittels Feinbereichsbeugungsbildern zu bestimmen. Die hohe Fehlerdichte in den epitaktischen Kristalliten kann auf die hohe Wachstumsgeschwindigkeit der epitaktischen Keime [43] und die durch die Rauigkeit der Substratoberfläche induzierten Fehler zurückgeführt werden [167, 168]. Zur Verringerung der Fehlerdichte bietet sich eine weitere Verbesserung der Oberflächenpräparation des Substrats und eine geringere Aufheizrate im Bereich oberhalb von 1200 °C an.

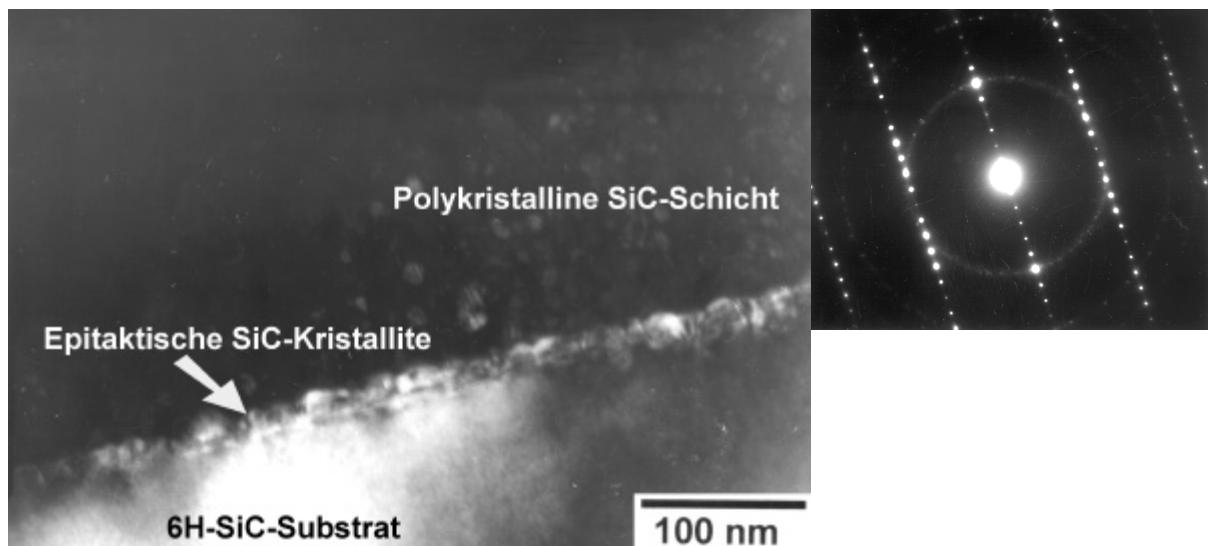


Abb. 62 TEM-Querschnittsaufnahme einer SiC-Schicht auf 6H-SiC nach 15-minütiger Auslagerung bei 1300 °C (Dunkelfeldabbildung mit 0005, 0006 und 0007-Reflex & Feinbereichsbeugungsbild). Precursor: Polymethylvinylsilan. Pol:  $\{11\bar{2}0\}$

Die einzelnen, meist annähernd kegelförmigen Kristallite erreichen eine Höhe von 10...20 nm. Eine Verlängerung der Auslagerungszeit auf 60 bzw. 180 min führt zu keinem meßbaren Wachstum der epitaktischen Kristallite (Abb. 63).

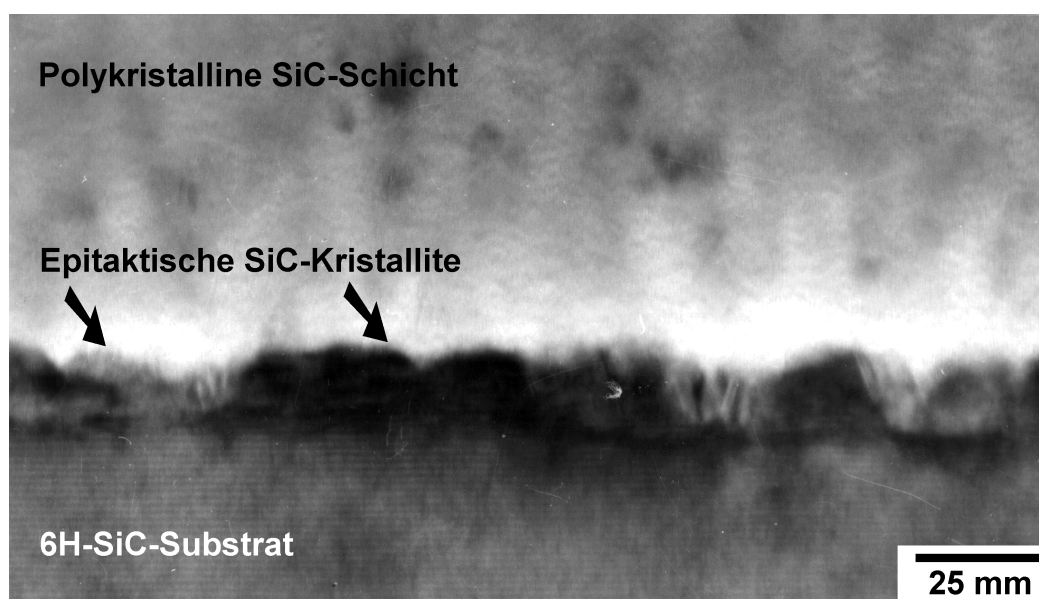


Abb. 63 TEM-Querschnittsaufnahme der epitaktischen SiC-Kristallite auf 6H-SiC nach 180-minütiger Auslagerung bei 1300 °C (Hellfeldabbildung).  
Precursor: Polymethylvinylsilan. Pol: {1120}

Das Linienkoinzidenzverfahren (vgl. Kap. 6.2.2) kann nicht auf die epitaktischen, substratinduzierten Kristallite angewendet werden, da diese im Dunkelfeld alle bei gleichen Einstrahlwinkeln die Bragg-Bedingung erfüllen und damit in den Aufnahmen nicht voneinander getrennt werden können.

Die Untersuchungen der Kristallitgröße der über den epitaktischen Kristalliten liegenden, nicht orientierten Kristallite ergeben bei Verlängerung der Auslagerungszeit von 15 auf 180 min eine minimale Steigerung des mittleren  $D_F^{\min}$ -Wertes von  $3,9 \pm 0,8$  nm auf  $4,2 \pm 0,9$  nm. Die Zunahme liegt innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen und bildet damit keinen Beleg für ein Kristallitwachstum aufgrund der verlängerten Auslagerungszeit.

Die durch Bildanalyse ermittelte mittlere Kristallitgröße der nicht orientierten Kristallite ist nur um ca. 10 % größer als die mittlere Kristallitgröße, die durch Messung der Halbwertsbreite von Röntgendiffraktogrammen für die bei gleicher Temperatur ausgelagerten Pulver bestimmt wurde (vgl. 6.2.2). Im Rahmen der Meßgenauigkeit kann damit kein Unterschied in der Kristallgröße von nicht epitaktisch orientierter Schicht und den Pulvern festgestellt werden. Auch an den Pulverproben wurde beobachtet, daß das primäre Kristallitwachstum nach 15 min fast vollständig abgeschlossen ist.

Der mittlere  $D_F^{\min}$ -Wert der aus PCS hergestellten Probe (Abb. 64) beträgt nach 15 min Auslagerungszeit  $4,1 \pm 0,6$  nm und ist damit mit den bei PMVS gefundenen Werten annähernd gleich. Ein Einfluß des Kohlenstoffüberschusses in den aus PCS hergestellten Schichten auf das Kristallisationsverhalten konnte nicht festgestellt werden.

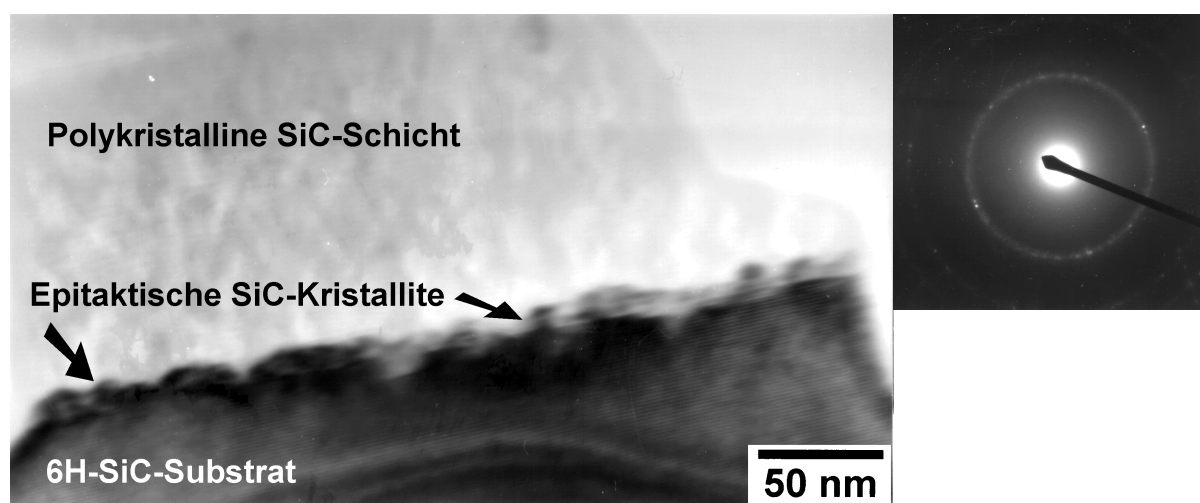


Abb. 64 TEM-Querschnittsaufnahme der SiC-Schicht auf 6H-SiC nach 15-minütiger Auslagerung bei 1300 °C (Hellfeld & Feinbereichsbeugungsbild). Precursor: PCS. Pol: {1120}

Die Auswertung der Feinbereichsbeugungsbilder aller bei 1300 °C ausgelagerten Schichten auf SiC-Substraten ergibt, daß die nicht orientierten Körner aus  $\beta$ -SiC bestehen. Anzeichen für ein Einsetzen der  $\beta \rightarrow \alpha$ -Transformation wurden ebenso wie in den bei gleicher Temperatur ausgelagerten Pulverproben nicht gefunden.

#### 6.4.1.3 SiC<sub>x</sub>-Schichten nach Auslagerung bei 1400 °C und 1500 °C

Eine Erhöhung der Auslagerungstemperatur auf 1400 °C führt sowohl bei den epitaktischen SiC-Kristalliten wie bei den nicht orientierten Körnern der Schichten aus PMVS zu einem weiteren Kristallitwachstum. TEM-Querschnittsaufnahmen zeigen, daß die Substratoberfläche nach 15-minütiger Auslagerung bei 1400 °C mit einer 15...25 nm hohen Schicht aus epitaktischen Kristalliten bedeckt ist (Abb. 65). Bei Verdoppelung der Auslagerungszeit kann weder ein weiteres Wachstum der epitaktischen Kristallite noch eine Verringerung der Anzahl der in ihnen vorhandenen Stapelfehler festgestellt werden.

Die Ermittlung der Kristallitgrößen der nicht orientierten Körner in den 15 bzw. 30 min bei 1400 °C ausgelagerten Proben aus PMVS anhand von TEM-Dunkelfeldaufnahmen erbringt für den mittleren  $D_F^{\text{min}}$  Werte von  $5,9 \pm 1,3$  nm bzw.  $5,6 \pm 2,9$  nm. Die nicht orientierten Körner in den bei 1400 °C ausgelagerte Schichten aus PMVS weisen eine deutlich erhöhte Kristallitgröße auf, sowohl im Vergleich zu den bei 1300 °C hergestellten Schichten wie im Vergleich zu den bei 1400 °C hergestellten Pulvern aus dem gleichen Precursor (5,5...6 nm verglichen mit 4...4,5 nm).

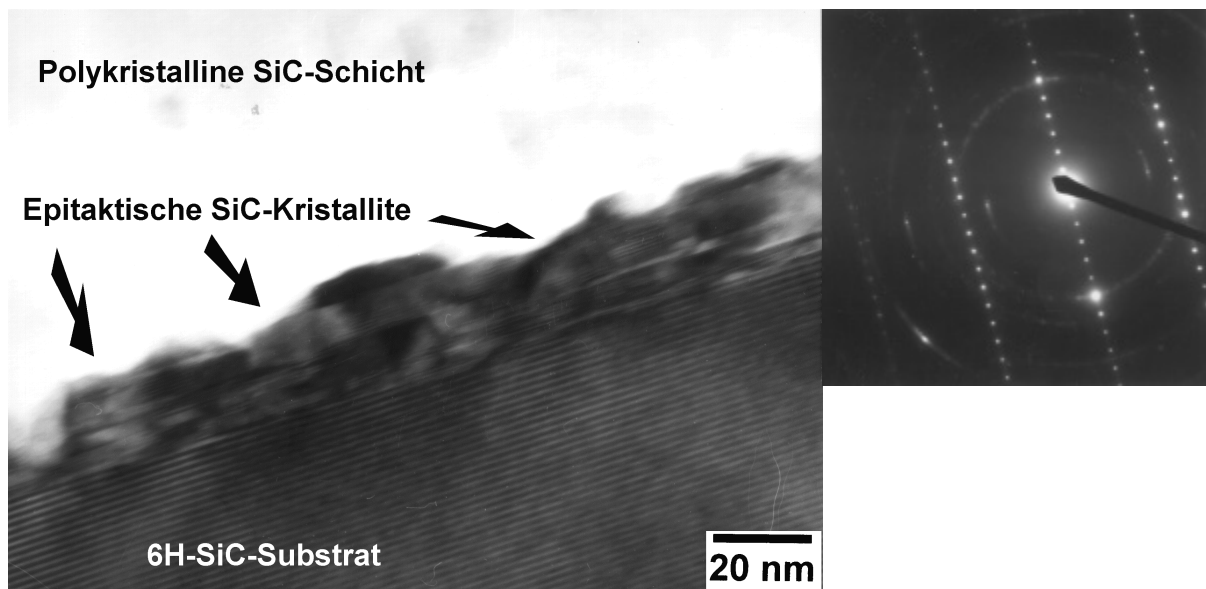


Abb. 65 TEM-Querschnittsaufnahme der **b**-SiC-Schicht auf 6H-SiC nach 15-minütiger Auslagerung bei 1400 °C, (Hellfeld & Feinbereichsbild).  
Precursor: PMVS. Pol:  $\{11\bar{2}0\}$

Die bei 1500 °C ausgelagerten Proben aus PMVS unterscheiden sich von den bei 1400 °C ausgelagerten Proben nur durch weiter steigende Kristallitgrößen der nicht orientierten Kristallite (Abb. 66).

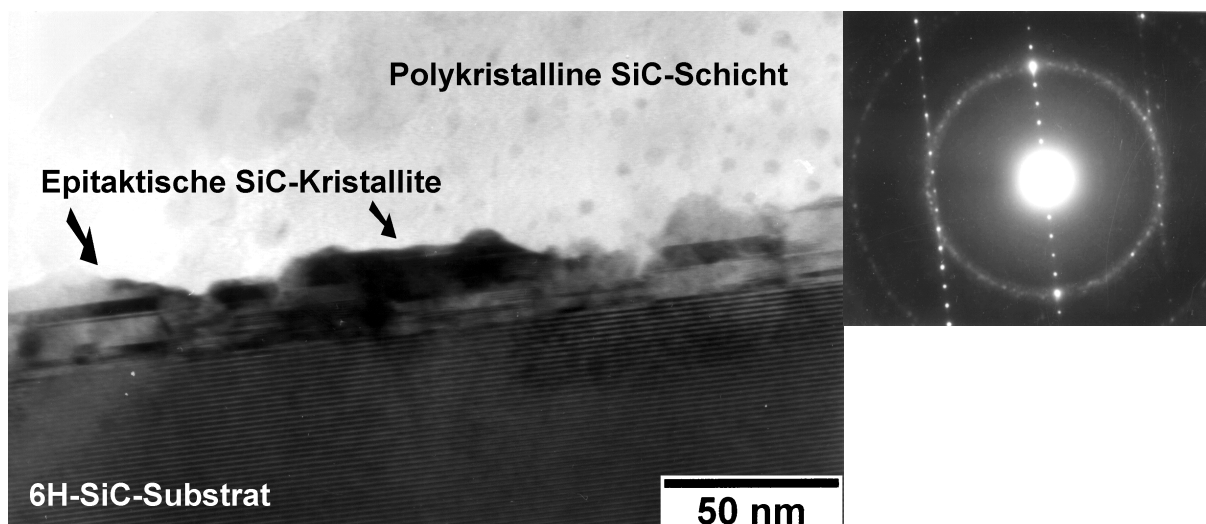


Abb. 66 TEM-Querschnittsaufnahme der epitaktischen SiC-Kristallite auf 6H-SiC nach der Auslagerung bei 1500 °C, 15 min (TEM-Dunkelfeldabbildung mit 0005, 0006 und 0007-Strahl & Feinbereichsbild). Precursor: PMVS. Pol:  $\{11\bar{2}0\}$

Der mittlere  $D_F^{\min}$ -Wert der nicht orientierten Körner steigt von  $5,9 \pm 1,3$  nm (1400 °C, 15 min) auf  $9,5 \pm 2,1$  nm (1500 °C, 15 min) bzw. von  $5,6 \pm 2,9$  nm (1400 °C, 30 min) auf  $9,0 \pm 1,4$  nm (1500 °C, 30 min). Der mittlere  $D_F^{\min}$ -Wert von Pulverproben aus PMVS beträgt demgegenüber nur  $7,1 \pm 0,4$  nm (1500 °C, 15 min).

In den bei 1400 °C (Abb. 65) bzw. 1500 °C (Abb. 66) für 15 min ausgelagerten Schichten konnte weder in dem orientierten noch in den nicht orientierten Teilen  $\alpha$ -SiC nachgewiesen werden; Dies stimmt mit den Ergebnissen der XRD-Messungen an Pulvern aus PMVS (s. Abb. 39, S. 68) sowie mit den aus der Literatur bekannten Messungen an Keramiken aus Polychlorsilanen [110] und Polycarbosilanen [147, 151] überein, wo das Einsetzen der  $\beta \rightarrow \alpha$ -Transformation bei diesen Temperaturen ebenfalls nicht beobachtet werden konnte.

#### 6.4.1.4 SiC<sub>x</sub>-Schichten nach Auslagerung bei 1600 °C

Abb. 67 und Abb. 68 zeigen TEM-Querschnittspräparate, die aus mit PMVS beschichteten SiC-Substraten hergestellt wurden, die bei 1600 °C 15 min unter Argon in der DSHK ausgelagert wurden.



Abb. 67 TEM-Querschnittsaufnahme von SiC-Kristalliten auf 6H-SiC nach 15-minütiger Auslagerung bei 1600 °C, 15 min (Hellfeld-Aufnahme). Precursor: Polymethylvinylsilan. Pol:  $\{11\bar{2}0\}$  Pfeil: Zone aus epitaktischem  $\alpha$ -SiC

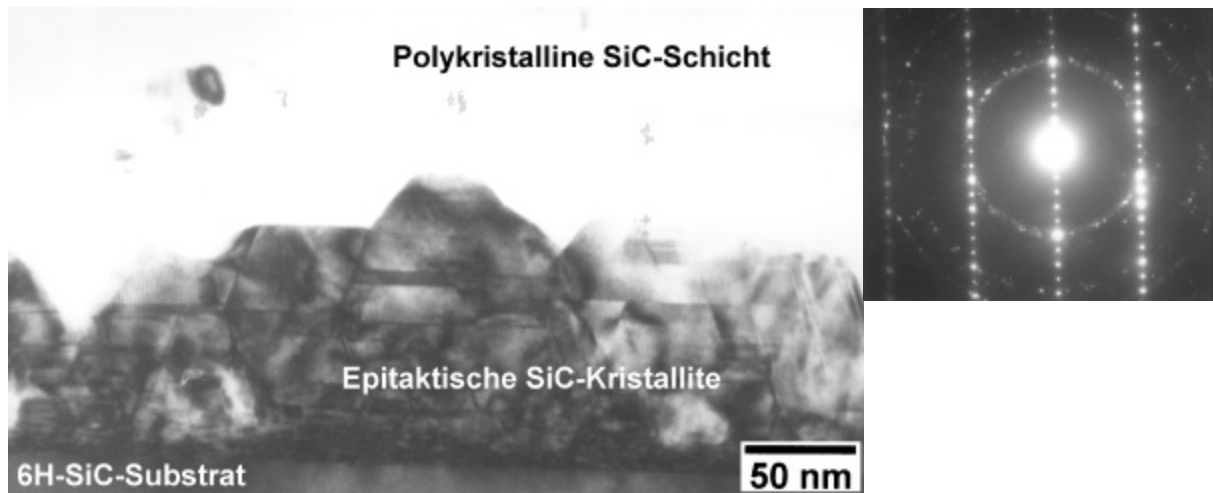


Abb. 68 TEM-Querschnittsaufnahme der epitaktischen SiC-Kristallite auf 6H-SiC nach 15 min Auslagerung bei 1600 °C (Dunkelfeldabbildung mit 0005, 0006 und 0007- Strahl & Feinbereichsbeugungsbild). Precursor: Polymethylvinylsilan. Pol:  $\{11\bar{2}0\}$

Die epitaktischen SiC-Kristallite in diesen Proben erreichen Höhen zwischen 50 und 100 nm und sind damit zweifach bis vierfach höher als in den bei 1500 °C ausgelagerten Proben. Im Gegensatz zu den epitaktischen Kristalliten, die nach Auslagerung bei 1300 °C, 1400 °C und 1500 °C beobachtet werden und deren Ausdehnung entlang der Basalebene größer ist als senkrecht dazu, übertrifft in den bei 1600 °C ausgelagerten Proben die Höhe der epitaktischen Kristallite in vielen Fällen ihre Breite (Abb. 69). In den epitaktischen Kristalliten können zwei Bereiche unterschieden werden: An der Basis eine 10...20 nm hohe Schicht mit hoher Stapelfehlerdichte, die keinem Polytyp zugeordnet werden kann. Mittels Feinbereichsbeugung wurde der darüberliegende, größere Teil der epitaktischen Kristallite als  $\beta$ -Siliciumcarbid identifiziert. Auch in diesem Bereich werden Stapelfehler beobachtet, besonders häufig Zwillingskorn Grenzen. In diesem Teil der epitaktischen Keime konnte in Hellfeldabbildung zudem die Existenz schmaler  $\alpha$ -SiC-Lamellen, speziell 6H-SiC, zwischen epitaktischen  $\beta$ -SiC-Lamellen beobachtet werden (sogenannte »Mikrosyntaxie«; Abb. 67, Pfeil).

Die Orientierung der  $\beta$ -SiC-Kristallite auf dem  $\alpha$ -SiC-Substrat entspricht der, die Heuer et al. [41] für epitaktische Schichten auf  $\alpha$ -SiC-Körnern in einem bei 2000 °C ausgelagerten  $\beta$ -SiC-Pulver gefunden haben (vgl. S. 12):

$$(0001)\alpha\text{-SiC} \parallel (111)\beta\text{-SiC} \quad \text{und} \quad [11\bar{2}0]\alpha\text{-SiC} \parallel [110]\beta\text{-SiC} .$$



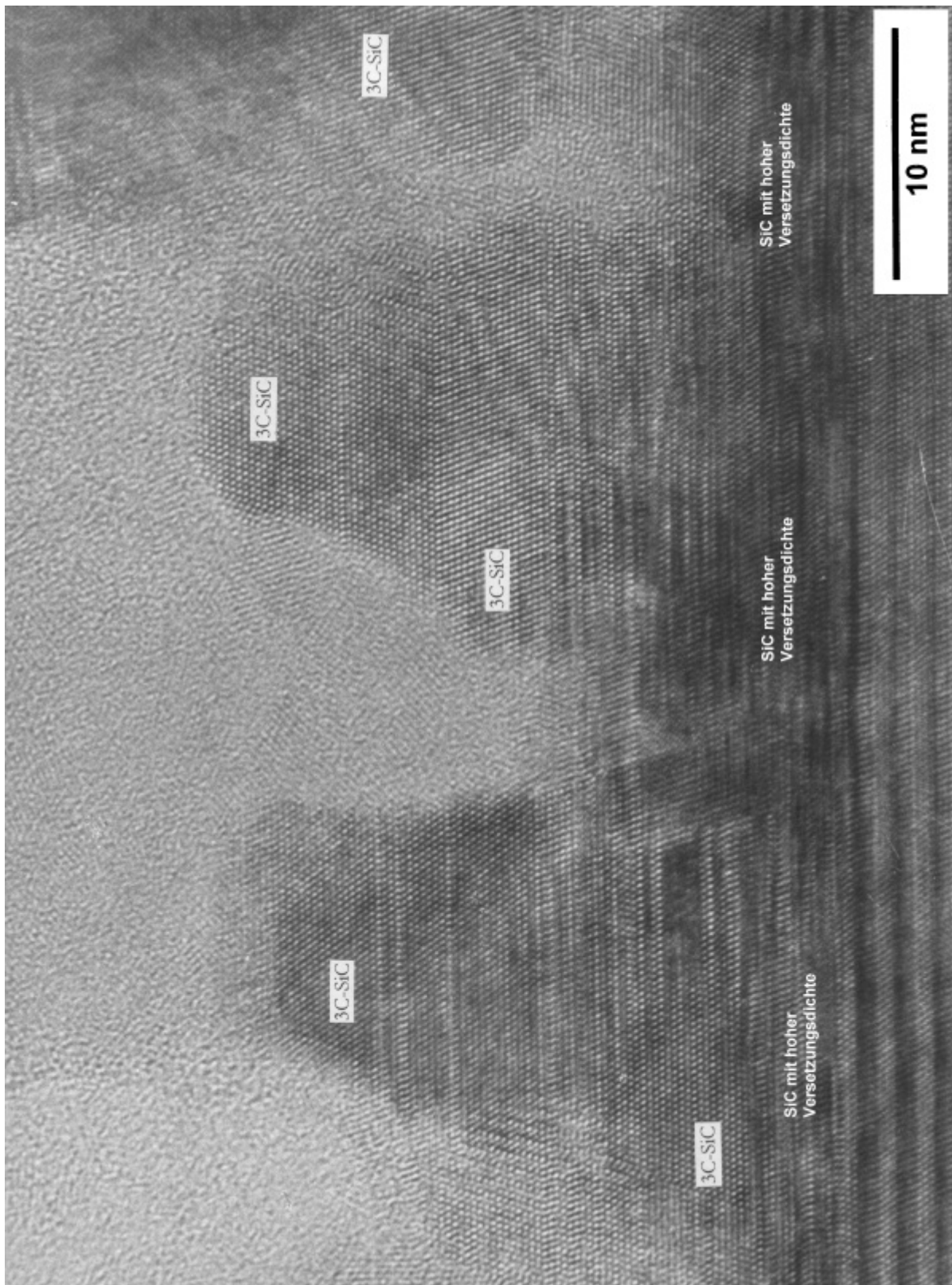


Abb. 69 HRTEM-Aufnahme der epitaktischen SiC-Kristallite auf 6H-SiC nach 15-minütiger Auslagerung bei 1600 °C. Precursor: PMVS. Pol: {1120}

Bei den bei 1600 °C für eine Dauer von 15 min ausgelagerten Proben besteht die polykristalline Schicht oberhalb der epitaktischen Kristallite aus SiC-Kristalliten mit einem mittleren  $D_F^{\min}$ -Wert von  $11,5 \pm 2,2$  nm. Dieser Wert liegt im Rahmen der Meßgenauigkeit im gleichen Bereich wie der von unter gleichen Bedingungen hergestellten Pulverproben ( $10,5 \pm 0,6$  nm). Die Feinbereichsbeugungsbilder belegen einen stark erhöhten Anteil an  $\alpha$ -SiC in der polykristallinen Schicht.

Bei Verlängerung der Auslagerungszeit auf 45 min kann kein weiteres Wachstum der epitaktischen Kristallite im TEM beobachtet werden. Eine deutliche Veränderung erfährt dagegen die Basis der epitaktischen Kristallite. Sie weist weniger Stapelfehler auf und in einigen Bereichen hat möglicherweise eine Polytypentransformation der epitaktischen Kristallite unter Bildung von epitaktischem 6H-SiC mit wenigen verbleibenden Baufehlern stattgefunden (Abb. 70, Pfeile). Da nur eine einzige Probe mit diesen Auslagerungsbedingungen hergestellt werden konnte, konnte dieses Einsetzen einer substratinduzierten  $\beta \rightarrow \alpha$ -Transformation nicht abschließend verifiziert werden. Der Vergleich mit der darüberliegenden polykristallinen Schicht (Abb. 68) und den bei gleicher Temperatur ausgelagerten Pulvern (Abb. 39, S. 68) zeigt aber, daß bei 1600 °C in allen Bereichen des Siliciumcarbids das Einsetzen der  $\beta \rightarrow \alpha$ -Transformation zu beobachten ist.

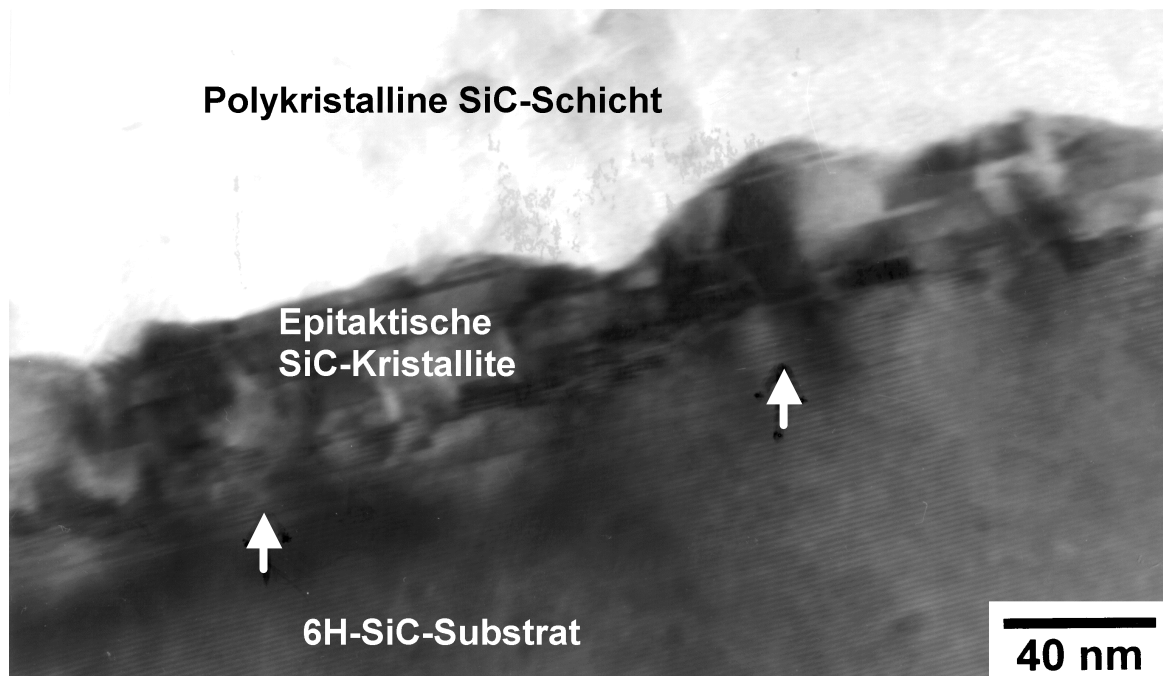


Abb. 70 TEM-Querschnittsaufnahme von epitaktischen SiC-Kristalliten auf 6H-SiC nach 45-minütiger Auslagerung bei 1600 °C (TEM-Hellfeld-Aufnahme).  
Precursor: Polymethylvinylsilan. Pol:  $\{11\bar{2}0\}$   
Pfeile: Bereiche epitaktischer  $\beta \rightarrow \alpha$ -Transformation entlang der Substratoberfläche

Zusätzlich zum homoepitaktischen Wachstum von 6H-SiC an der Substratoberfläche wird ein weiteres Wachstum der nicht orientierten Körner gemessen. Der mittlere  $D_F^{\min}$ -Wert beträgt nach 45 min Auslagerungszeit  $13,6 \pm 3,0$  nm.

Die aus PCS gewonnen  $\text{SiC}_x$ -Schichten bestehen nach 15-minütiger Auslagerung bei  $1600^\circ\text{C}$  – wie die Proben aus PMVS – aus stöchiometrischem Siliciumcarbid (Abb. 71). Dies läßt sich auf die Oxidation des Kohlenstoffs an den Korngrenzen durch Sauerstoff aus der umgebenden Gasatmosphäre zurückführen, wie Untersuchungen an  $\text{SiC}_x$ -Fasern mit identischer Ausgangszusammensetzung ( $\text{SiC}_{1,5}$ ) belegen [108, 147].

Abb. 71  
Auger-Tiefenprofil der  
keramischen Schicht aus  
Polycarbosilan nach 15 min  
Auslagerung bei  $1600^\circ\text{C}$  in der  
DSHK.

Substrat: 6H-SiC

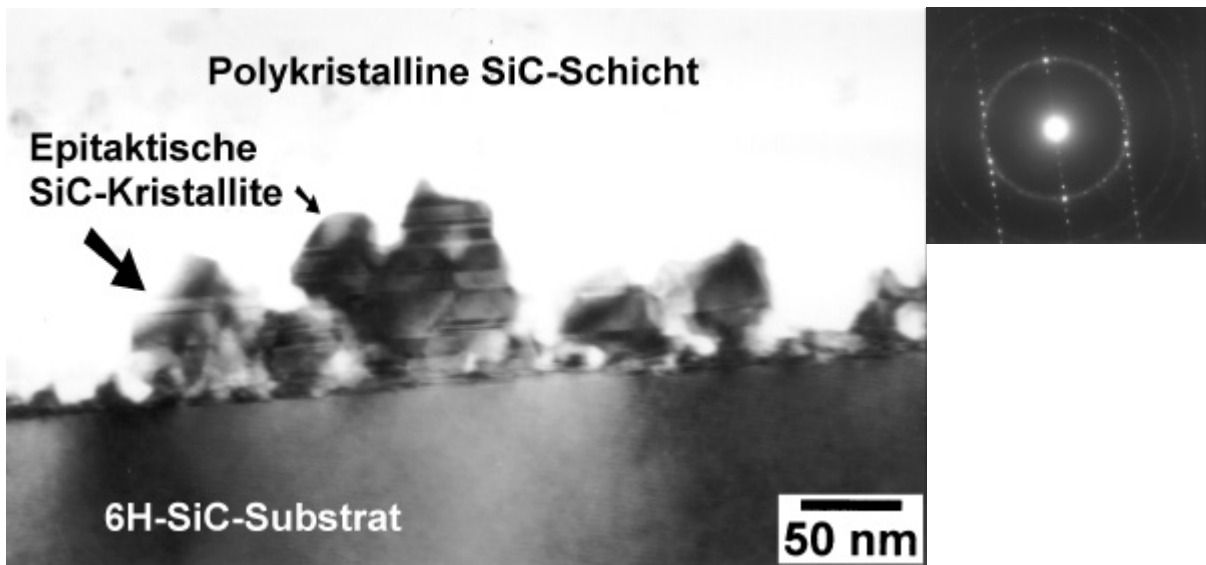
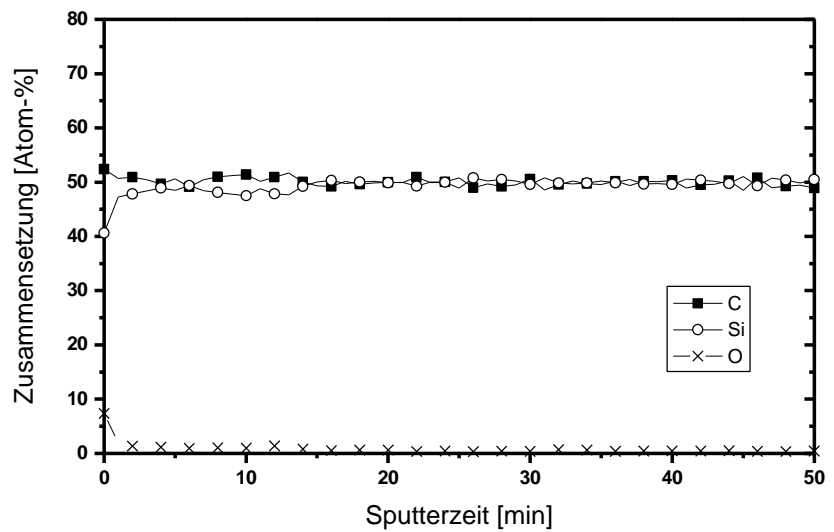


Abb. 72 TEM-Querschnittsaufnahme von SiC-Keimen auf 6H-SiC nach 15-minütiger Auslagerung bei  $1600^\circ\text{C}$ , (Hellfeld-Aufnahme). Precursor: PCS. Pol:  $\{11\bar{2}0\}$

Die aus Polycarbosilan hergestellten, bei 1600 °C für 15 min ausgelagerten Schichten unterscheiden sich nicht von den aus Polymethylvinylsilan hergestellten (Abb. 72). Der mittlere  $D_F^{\min}$ -Wert im nicht epitaktisch orientierten Schichtteil liegt bei  $10,6 \pm 1,9$  nm.

In Tab. 13 sind die in Kapitel 5.2.2.3 und 5.4.1 beschriebenen Ergebnisse der Kristallisationsuntersuchungen an  $\text{SiC}_x$ -Pulvern und Schichten aus PMVS zusammengefaßt:

	Schichten		Pulver
	epitaktische Kristallite	Nicht orient. Körner	
1100 °C	-	nanokristallin, $\beta$ -SiC	$\bar{D} = 2 \pm 0,2$ nm, $\beta$ -SiC
1200 °C	-	nanokristallin, $\beta$ -SiC	$\bar{D} = 3,2 \pm 0,4$ nm, $\beta$ -SiC
1300 °C	Abnormal wachsende, substratinduzierte, epitaktische Kristallite. Höhe 10...15 nm. Kein Kristallitwachstum nach > 15 min. Hohe Stapelfehlerdichte	$\bar{D} = 3,9 \pm 0,8$ nm, nach 15 min, $4,2 \pm 0,9$ nm nach 180 min, $\beta$ -SiC	$\bar{D} = 3,4 \pm 0,4$ nm, $\beta$ -SiC, kein Kristallitwachstum nach > 15 min
1400 °C	Epitaktische Kristallite wie bei 1300 °C. Höhe 15...20 nm, Hohe Stapelfehlerdichte. Kein Kristallitwachstum nach > 15 min	$\bar{D} = 5,9 \pm 1,3$ nm nach 15 min, $5,6 \pm 2,9$ nm nach 30 min, $\beta$ -SiC	$\bar{D} = 3,9 \pm 0,4$ nm nach 15 min, $4,6 \pm 0,6$ nm nach 600 min, $\beta$ -SiC
1500 °C	Epitaktische Kristallite wie bei 1300 und 1400 °C. Höhe 20...25 nm, hohe Stapelfehlerdichte. Kein Kristallitwachstum nach > 15 min	$\bar{D} = 9,5 \pm 2,1$ nm nach 15 min, $9,0 \pm 1,4$ nm nach 30 min, $\beta$ -SiC	$\bar{D} = 7,1 \pm 0,4$ nm nach 15 min, $7,9 \pm 0,8$ nm nach 600 min, $\beta$ -SiC + $\alpha$ -SiC
1600 °C	Starkes Wachstum epitaktischer Keime, Höhe und Breite bis 100 nm. Basis mit hoher Stapelfehlerdichte, darüber Lamellen aus $\beta$ -SiC, getrennt durch Zwillingskorngrenzen und schmale $\alpha$ -SiC-Lamellen. Bei 45-minütiger Auslagerung Bildung von $\alpha$ -SiC an der Grenzfläche Substrat↔Schicht	$\bar{D} = 11,5 \pm 2,2$ nm nach 15 min, $13,6 \pm 3,0$ nm nach 45 min, $\alpha$ -SiC + $\beta$ -SiC	$\bar{D} = 10,5 \pm 0,6$ nm nach 15 min, $11,4 \pm 1,0$ nm nach 600 min, $\beta$ -SiC + $\alpha$ -SiC

Tab. 13 Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen des Hochtemperaturverhaltens von keramischen Pulvern und Schichten aus PMVS

## 6.4.2 Das Kristallisationsverhalten ausgelagerter $\text{SiC}_x$ -Schichten auf SiC-Substraten

### 6.4.2.1 Keimbildung im amorphen $\text{SiC}_x$

DTA-Untersuchungen (Abb. 33), Röntgendiffraktometrie (Abb. 39) und Feinbereichsbeugungsbilder (Abb. 51 & Abb. 60) zeigen, daß die Kristallisation des Siliciumcarbids in den aus den Precursoren gewonnenen amorphen Pulvern bei etwa 1000 °C einsetzt. Die Transformation

vom amorphen zum kristallinen Zustand ist ein schnell ablaufender Prozeß; nach 15-minütiger Auslagerung amorpher Schichten bei 1100 °C konnten im TEM weder im Pulver noch in den Schichten größere amorphe Bereiche beobachtet werden. Sowohl im Pulver wie in den Schichten ist das Siliciumcarbid weitestgehend in Form von  $\beta$ -SiC kristallisiert.

Eine wichtige Rolle bei der Keimbildung der amorphen  $\text{SiC}_x$ -Matrix spielt vermutlich die von Hasegawa et al. [147] bei der Untersuchung von Polycarbosilanen beobachtete Abspaltung von Wasserstoff aus der amorphen  $\text{SiC}_x$ -Phase in diesem Temperaturbereich. Die Bildung von Kristallisationskeimen ist überall dort möglich, wo nach Abspaltung des Wasserstoffs eine Reorganisation der amorphen Matrix zur kristallinen Ordnung des Siliciumcarbids stattfindet (Abb. 73).

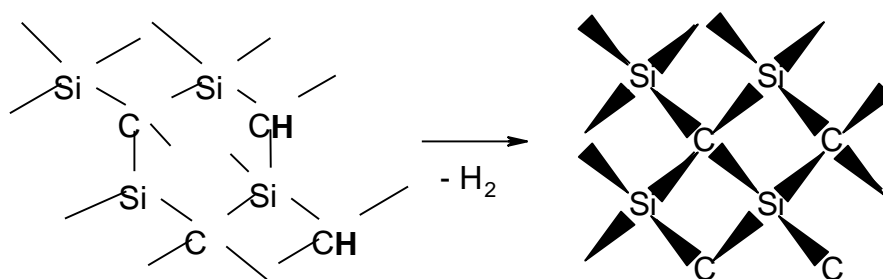


Abb. 73 Kristallisation von Siliciumcarbid nach thermischer Wasserstoffabspaltung

Da die Wasserstoff-Atome in der amorphen Schicht homogen verteilt sind, ist die Anzahl der sich bildenden Keime hoch. In der Folge entsteht ein nanokristallines Gefüge. Die Kristallisation kann im Pulver ebenso ungehindert ablaufen wie in der Schicht, da die entstehenden Wasserstoff-Moleküle aufgrund des kleinen Molekülradius auch aus den inneren Bereichen der Pulverkörner schnell entweichen können.

Ein Einfluß des im Pulver gefundenen Kohlenstoffüberschusses auf die Keimbildung konnte nicht beobachtet werden. Die Keimbildung in der SiC-Schicht ohne und im SiC-Pulver mit Kohlenstoffüberschuß findet im selben Temperaturbereich statt und die sich bildende Kristallitgröße ist weitgehend identisch.

Ob in den Schichten durch substratinduzierte Nukleation epitaktische Keime gebildet werden, kann aufgrund der geringen Größe der Kristallite nach der Auslagerung bei 1100 °C bzw. 1200 °C nicht geklärt werden. Ebenso konnte in dieser Arbeit der Zusammenhang zwischen Keimbildungsrate und Kornwachstum sowie die Temperaturabhängigkeit der Keimbildung nicht näher untersucht werden.

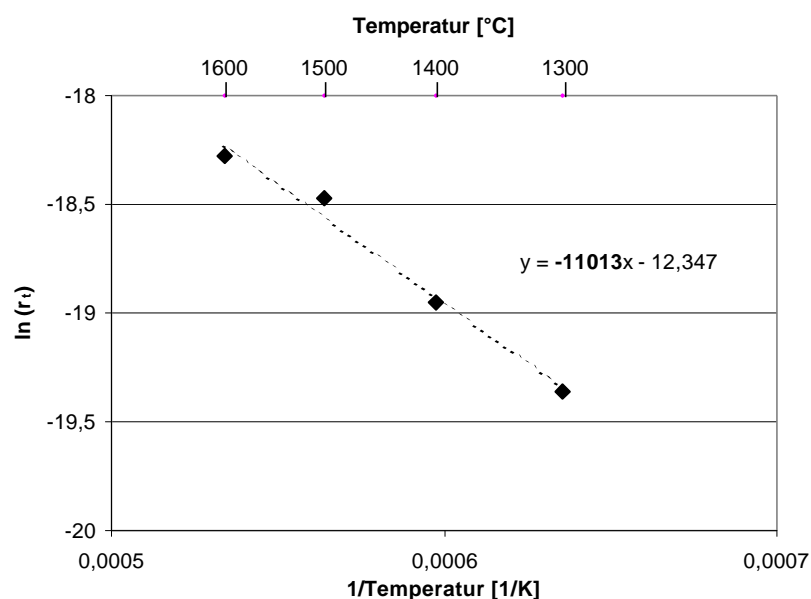
### 6.4.2.2 Wachstum der nicht epitaktisch orientierten SiC-Kristallite

Grundlage für die Untersuchung des Kristallwachstums der nicht epitaktisch orientierten SiC-Kristallite bildet wie bei den Pulvern das Zeitgesetz der primären Rekristallisation (vgl. S. 72).

In Abb. 74 ist der Logarithmus des mittleren Radius der SiC-Kristallite in ausgelagerten dünnen Schichten aus PMVS nach 15 min Auslagerungszeit gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Im untersuchten Temperaturbereich von 1300 bis 1600 °C besteht dabei eine lineare Abhängigkeit.

Abb. 74

Natürlicher Logarithmus des mittleren Radius (in Meter) von SiC-Kristalliten ausgelagerter dünner Schichten (Precursor: PMVS) als Funktion der reziproken Temperatur (in Kelvin) nach 15 min Auslagerungszeit



Aus der Steigung dieser linearen Funktion wird mit Gleichung ( 22 ) (s. S. 72) der Wert des Quotienten  $Q \times n^{-1}$  (Aktivierungsenergie/ Wachstumsexponenten) zu 91500 J/mol ermittelt. Eine experimentelle Bestimmung des Wachstumsexponenten  $n$  des Rekristallisationsgesetzes (Gleichung ( 5 ), S. 15) ist auch bei den SiC<sub>x</sub>-Schichten nicht möglich, da aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit der dünnen Schichten keine Verlängerung der Auslagerungszeiten möglich ist, die zu einer ausreichenden Zunahme der Kristallradii in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit führen würde.

Eine theoretische Betrachtung zur Bestimmung des Wachstumsexponenten  $n$  geht davon aus, daß die Wachstumsgeschwindigkeit der SiC-Körner von der Korngrenzendiffusion des Siliciumcarbids bestimmt wird [51, 153]. Damit kann, wie bereits in Kap. 5.2.2.3 erläutert, für den Wachstumsexponenten ein Wert von  $n = 4$  angesetzt werden. Die Aktivierungsenergie des Wachstumsprozesses ergibt sich damit zu 366 kJ/mol. Dieser Wert liegt deutlich unterhalb der bei Pulvern gefundenen Aktivierungsenergie von 520 kJ/mol. Die höhere Aktivierungsenergie in den Pulvern kann auf den retardierenden Effekt der Kohlenstoff-Korngrenzenphasen zurück

geführt werden, wie Delvedier et al. [108] an SiC-Fasern mit unterschiedlichen Kohlenstoffüberschüssen qualitativ nachgewiesen haben, ohne allerdings die Aktivierungsenergien quantitativ zu bestimmen.

### 6.4.2.3 Wachstum der epitaktischen SiC-Keime

Das sekundäre Wachstum epitaktischer SiC-Kristallite beruht auf der Orientierungsabhängigkeit der Grenzflächenenergien (vgl. Kap. 2.2.2) [59]. Die  $\beta/\alpha$ -Grenzflächenenergie ist stark von der vorliegenden Orientierung des  $\beta$ -SiC-Kristallits abhängig. Diese Grenzflächenenergie erreicht aufgrund der Abwesenheit einer Fehlpassung und der damit verbundenen Spannungen [41, 42] ein Minimum bei

$$(0001)\alpha\text{-SiC} \parallel (111)\beta\text{-SiC} \quad \text{und} \quad [11\bar{2}0]\alpha\text{-SiC} \parallel [110]\beta\text{-SiC}$$

was zu einem bevorzugten Wachstum von  $\beta$ -SiC-Keimen dieser Orientierung führt. Wie bei metallischen [55, 56] und oxidischen [59] Filmen gezeigt, bildet die Verringerung der Grenzflächenenergie zwischen Schicht und Substrat zu Beginn des Wachstumsprozesses bis zur vollständigen Bedeckung des Substrats mit epitaktischen Keimen die stärkste Triebkraft für das sekundäre Kristallitwachstum. Welche Rolle in diesem Zusammenhang die unterschiedlichen Keimbildungsmechanismen - homogen und heterogen - spielen, sollte einer der Ziele von Nachfolgearbeiten sein.

Bei 1100...1200 °C tritt das sekundäre Wachstum an der Substrat $\leftrightarrow$ Schicht-Grenzfläche noch nicht im beobachtbaren Maße auf. Die für das abnormale Kristallitwachstum nötige Diffusion läuft aufgrund der niedrigen Temperatur nur langsam ab.

Das bevorzugte Wachstum epitaktischer Kristallite durch Einsetzen der sekundären Kristallisation wird erstmals bei 1300 °C beobachtet. TEM-Untersuchungen zeigen, daß die (0001)-Ebenen des  $\alpha$ -SiC-Substrats von einer dünnen, epitaktischen  $\beta$ -SiC-Schicht bedeckt sind, wie sie auch bei gesintertem Siliciumcarbid beobachtet wurde [40]. Dies ist vergleichbar mit den Beobachtungen von Miller et. al. [60] (vgl. S. 15), die in durch Sol-Gel-Verfahren hergestellten nanokristallinen oxidischen Filmen auf einkristallinen Substraten ebenfalls als ersten Schritt die Bedeckung der Substratoberfläche durch eine Schicht flacher epitaktischer Kristalle an der Grenzfläche beobachteten. Das Wachstum der Kristallite entlang der Grenzfläche ist energetisch bevorzugt, da durch die Bedeckung der Substratoberfläche mit epitaktischen Keimen die Grenzflächenenergie zwischen Substrat und polykristalliner Schicht verringert wird (s.o.). Die resultierenden epitaktischen Keime weisen einen größeren mittleren Durchmesser auf als die nicht epitaktisch gewachsenen Kristallite darüber. Miller et. al. beobachteten in ihren oxidischen Filmen darüber hinaus bereits in diesem frühen Stadium des epitaktischen Wachstums an der Grenzfläche ein Zusammenwachsen der epitaktischen Kristallite zu einem dünnen, einkristallinen epitaktischen Film. Dieses Phänomen kann bei den SiC-Schichten bei weniger als 1600 °C nicht nachgewiesen werden. Aufgrund der hohen Dichte an Stapelfehler nahe der

Oberfläche können die einzelnen epitaktischen SiC-Keime nicht zusammenwachsen. Die dazu nötige Änderung der Stapelfolge ganzer Stapelebenen entlang von Zwillingskorngrenzen läuft erst bei höheren Temperaturen ab.

Triebkraft für die Ausbreitung der abnormal gewachsenen Kristallite senkrecht zur Substratoberfläche und damit auch senkrecht zur Stapalebene ist die Verringerung der Gesamtenergie durch die Elimination der Korngrenzen. Dabei haben die epitaktischen Kristallite aufgrund ihrer überdurchschnittlichen Größe die Tendenz, auf Kosten der darüber liegenden, nicht orientierten Kristallite zu wachsen [51]. Beim Übergang von 1500 °C auf 1600 °C kommt es zu einem starken Anstieg der Wachstumsgeschwindigkeit der epitaktischen Keime senkrecht zur Basalebene, der nicht vollständig erklärbar ist. Mit Sicherheit spielt die erhöhte Diffusionsrate der Gitterbausteine aufgrund der höheren Temperatur eine entscheidende Rolle.

Im Unterschied zum oben zitierten Wachstum in oxidischen Filmen wird kein Wachstum eines einkristallinen epitaktischen Films von der Grenzfläche in Richtung Oberfläche beobachtet, sondern ein starkes Wachstum einzelner, einander nicht berührender Kristallite, zwischen denen Bereiche mit vergleichsweise geringer Höhe der epitaktischen Schicht liegen. Ob als Triebkraft für diese Art von sekundärem Wachstum der epitaktischen Kristallite neben der Reduktion der Grenzflächenenergie evt. auch der Abbau von inneren Spannungen in der nanokristallinen Schicht durch das Wachstum der epitaktischen Kristallite in unter Spannung stehende Bereiche eine Rolle spielt, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Beobachtungen zeigen, daß es ähnlich wie bei in Sol-Gel-Verfahren hergestellten oxidischen, nanokristallinen Filmen im Falle des durch Precursor-Thermolyse hergestellten Siliciumcarbids auch dann zu einem abnormalen Kristallitwachstum kommen kann, wenn die mittlere Kristallitgröße der epitaktischen Kristallite wesentlich kleiner ist als die Filmdicke (vgl. [55, 56]). Diese Form von epitaktischem Wachstum ist auf die starke Orientierungsabhängigkeit der Grenzflächenenergien zwischen dem nanokristallinen  $\beta$ -SiC-Film und dem  $\alpha$ -SiC-Substrat sowie auf die große spezifische Korngrenzenenergie des nanokristallinen Films zurückzuführen.



## 7. Summary

### Introduction

For the past few years, the precursor route i.e. the thermolysis of preceramic compounds, has shown a high potential for the production of advanced ceramic materials such as carbides and nitrides [92]. Organometallic polymers have been used as starting materials that have been transformed to amorphous or polycrystalline ceramics by firing in an inert gas atmosphere. This process has been mostly applied to the production of silicon-based ceramics like SiC [91], but also to other ceramics like GaN [20]. The precursor thermolysis provides numerous advantages; it allows the production of new materials with a completely homogeneous distribution of the elements on the atomic scale and a controlled microstructure like e.g. nanocrystalline SiBCN ceramics which can not be produced by other processes [91]. Generally, the control of the composition and structure of the precursor together with the control of the processing allows the design of the product's chemical and physical properties. A further highly interesting advantage is that the polymer can easily be shaped by standard polymer processing to form fibers or thin films that are difficult to produce by ceramic processing techniques.

Recently, the precursor route attracted a considerable interest for deposition of SiC thin films [16, 18, 22]. With techniques like CVD or MBE, production of abrasion resisting or semiconducting SiC films on substrates is difficult to achieve and very expensive. Dip- or spin-coating of ceramic precursors allows the cheap coating of large surfaces. Chu et al. [23, 24] and Colombo et al. [112] have spin coated sapphire, glass and silicon substrates with solutions of commercial Polycarbosilane (PCS). The thermolysis of the films at temperatures up to 1000 °C in vacuum or in inert gas atmosphere resulted in amorphous, carbon-rich SiC<sub>x</sub>-films (x > 1) with small amounts of remaining hydrogen and oxygen contaminations smaller 10 Atom-%. All films had a thickness of less than one micrometer. By heating up to temperatures of 1100 °C, both authors observed the crystallisation of randomly oriented β-SiC nanocrystals. However, no epitaxial growth of crystals could be found at annealing temperatures of 1200 °C (Colombo) or 1300 °C (Chu), respectively.

For many applications, amorphous, nanocrystalline or epitaxial grown single crystalline SiC-films with stoichiometrical composition would be favorable [4, 5]. Thus, the objective of this work was the production of SiC-films with stoichiometrical composition by the precursor route and the characterization of the crystallisation behaviour of amorphous films at temperatures up to 1600 °C. The focus has been placed on the behaviour of thin films produced from Polyvinylmethylsilane (PMVS) and Polycarbosilane (PCS). The influence of the precursor polymer onto the crystallisation was investigated. In order to study the influence of the substrate on the crystallisation, with PMVS, the behaviour of the film was compared with that of powder.

## Experimental procedure

PMVS (Fig. 1a), synthesized by a Wurtz-Fittig-like reaction, and commercially available PCS (»Nipusi S«, Nippon Carbon Corp. LTD; Fig. 1b) were used as precursors. They were characterized by Elemental Analysis,  $^1\text{H-NMR}$ , Fourier-transformed infrared spectroscopy, thermogravimetric mass spectroscopy (TG-MS) and differential thermoanalysis (DTA). The determination of the chemical composition, the structure and the decomposition process provides the base for the understanding of the crystallisation behaviour.

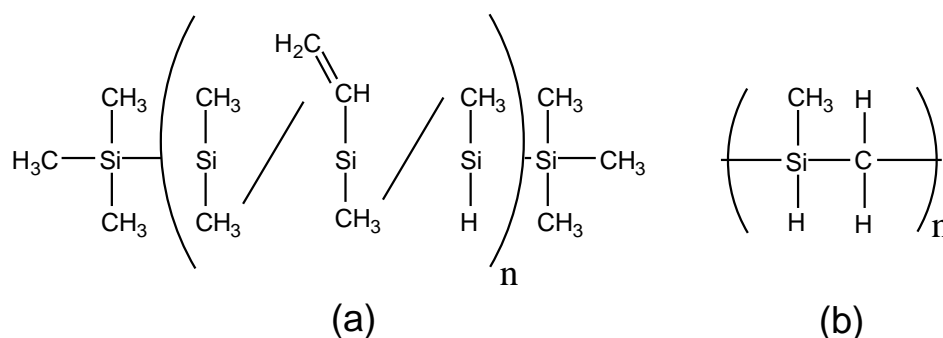


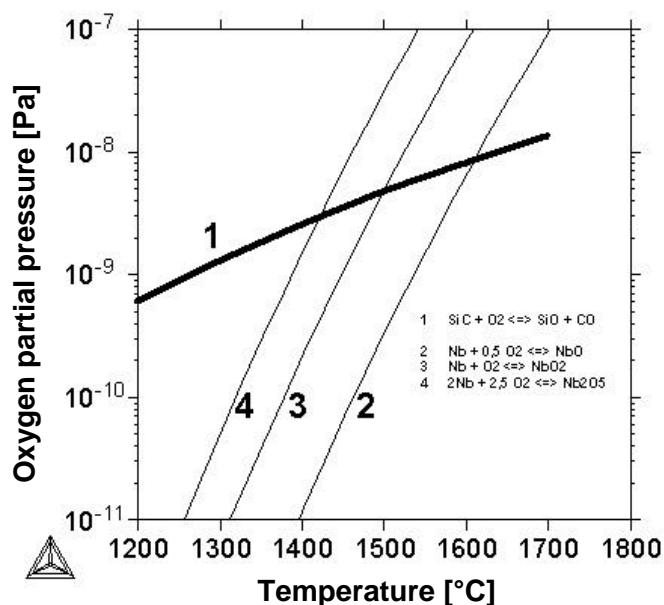
Fig. 1 Structure formula of (a) Polymethylvinylsilane (PMVS) and (b) Polycarbosilane (PCS)

For coating, the polymers were dissolved in toluene with a concentration of 20 Mass-% for PMVS and 10 Mass-% for PCS, respectively. The difference of the concentration was due to the two times higher ceramic yield of PCS as compared to PMVS. (0001) oriented 6H-SiC wafers and (100) oriented Si wafers were spin-coated with the resulting solutions. The spin-coating took place in an inert gas box to exclude contamination of the precursor film by oxygen or water. The films were dried and afterwards heated to 1000 °C in inert atmosphere. To examine the influence of the atmosphere and different heating conditions, heating was performed with different heating rates in a quartz tube, in an alumina tube or in a heating chamber (DSHK) that was specially build for the purpose of thin film thermolysis. The heating chamber was constructed to meet the following demands:

- Heating zone constructed of Niobium acting as oxygen getter material (Fig. 2)
- Inert gas supply with oxygen/water contaminations < 1 ppm
- Contamination-free transfer of the precursor coated samples from the inert gas box to the heating chamber
- Computer controlled heating programs

Fig. 2

Temperature dependence of the oxygen partial pressure resulting from the oxidation reactions of niobium and silicon carbide



The heating rate of thermolysis in the heating chamber was 20 K/min. The heat treatment of the thermolysed samples was also performed in the heating chamber in high purity argon. The heating rate was 2000 °/min up to 1000 °C followed by 120 °/min up to the various temperatures (1100...1600 °C). The holding time was varied between 15 min and 600 min.

To determine the chemical composition of the films and the powder samples quantitatively, Auger Electron Spectroscopy (AES) and Elemental Analysis was used. The surface quality of the film samples was characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM). By Transmission Electron Microscopy (TEM), the film thickness, the grain growth and the orientation relation between grains in the film and the substrate was determined.

## Results and Discussion

### Polymer and Thermolysis

The chemical analysis of the PCS indicated that the composition is  $\text{SiC}_{2,1}\text{H}_{4,6}$ . The low C/H-ratio of 2,2 suggested a high degree of crosslinking by Si-C-Si-bondings which corresponded to the high molecular weight of 2000 g/mol [100]. For the PMVS, a composition of  $\text{SiC}_{2,3}\text{H}_{5,8}$  was found. The ratio of the functional groups in the polymer was determined by  $^1\text{H-NMR}$ -spectroscopy and was summarized in Table 1.

## SUMMARY

functional groups	CH <sub>2</sub> =CH-	H-	-CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub> -
ratio in the monomers (%)	12,3	12,3	0	75,4
ratio in the polymer PMVS (%)	3,8	13,9	12,7	69,6

*Table 1* Ratio of functional groups in the mixture of the monomers used for synthesis of PMVS, compared with the ratio of these groups in the polymer.

The strong decrease of the vinyl-groups and the formation of CH<sub>2</sub>-groups suggested a crosslinking of the polymer PMVS during synthesis [117]. In contrast to PCS, most of the carbon in the PMVS was nevertheless present in form of uncrosslinked methyl-groups. The oxygen contamination of both polymers was smaller than 1 Atom-% and could thus be neglected.

During the thermolysis, the mass lost of the polymers was found to be 37 % for PMVS and 68 % for PCS, respectively. More than 90 % of the mass lost of PMVS took place between 300 °C and 430 °C by decomposition of the polymer and evaporation of oligomers. The mass loss of PCS took place in two steps: By evaporation of oligomers in the temperature range of 320 °C to 520 °C and by radicalic elimination of hydrogen and hydrocarbons between 540 °C and 750 °C [147].

### Bulk material from PMVS

The precursor was thermolysed at 1030 °C for 1 h. The powder received from PMVS yielded a composition of SiC<sub>1,6</sub>H<sub>0,4</sub> which was identical with the composition found for pyrolysed powder made from PCS. The XRD patterns confirmed the formation of β-SiC nanocrystals with a crystallite size of 2,0 ± 0,2 nm. With the help of <sup>13</sup>C-MAS-NMR, it was found that the excess carbon was present as a graphitic phase. It was supposed that the excess carbon is precipitated as intergranular phase during the crystallisation of the SiC crystals [108]. No sign of inhomogenities, abnormal crystal growth or precipitations could be found by TEM.

The XRD patterns for the powders heat treated at various temperatures for 15 min are displayed in Fig. 3. The inset of the β→α-transformation can be observed at 1600 °C for the first time. The mean crystallite size of the SiC nanocrystals increases from 2,0 ± 0,2 nm at 1100 °C to 10,0 ± 1,1 nm at 1600 °C (Fig. 4). The mean crystallite size does not show a significant increase after the heat treatment time was extended from 15 min to 600 min.

Based on the mean crystallite size measured at different temperatures, the activation energy of the crystal growth has been calculated. The activation energy in the temperature range 1400...1600 °C was found to be 500...550 kJ/mol and in the temperature range 1200...1400 °C

## SUMMARY

60...100 kJ/mol. The different activation energies in the both temperature ranges are supposed to be caused by inhomogeneous densification of the powder at high temperature due to temperature gradients along the powder grains. A similar difference in activation energy has also been observed for the crystal growth of  $ZrO_2$  nanocrystalline powder [154, 155].

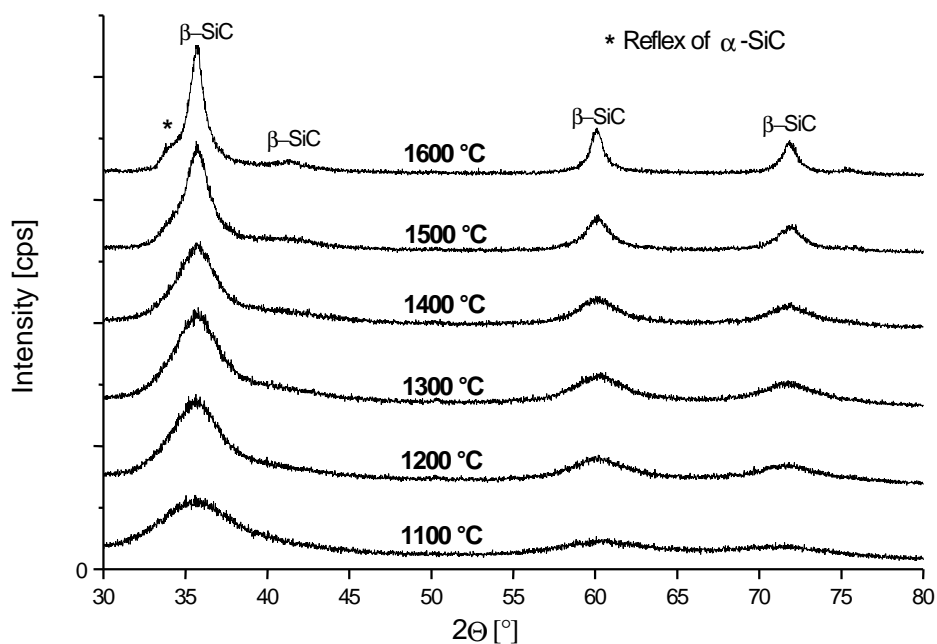


Fig. 3 XRD patterns for PMVS films heat treated at various temperatures for 15 min in Argon

	Mean crystallite size [nm]					
$T_{\text{heat treatment}}$	1100	1200	1300	1400	1500	1600
powder	$2,0 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,4$	$3,5 \pm 0,4$	$3,9 \pm 0,4$	$6,8 \pm 0,7$	$10,0 \pm 1,1$
film	-	-	$3,9 \pm 0,8$	$5,9 \pm 1,3$	$9,5 \pm 2,1$	$11,5 \pm 2,2$

Fig. 4 Mean crystallite size of PMVS derived powders and thin films heat treated at different temperatures for 15 min in Argon

## Thin films from PMVS and PCS

### I) Pyrolysed thin films

Unlike the powders, thin films pyrolysed in conventional furnaces showed a high degree of oxidation. The oxygen content of the films pyrolysed in Argon atmosphere (99,9999 % purity) in quartz or alumina tubes always exceeded 60 Atom-%. By using titanium as a getter material, the

## SUMMARY

oxygen content could be limited to around 15...20 Atom-%. But only in the special heating chamber with niobium as oxygen getter, the oxygen content was found to be lower than the 5 Atom-% that could be detected by AES. Therefore, for all examinations, the thermolysis of films took place in the special heating chamber .

PMVS films were deposited both on silicon carbide and silicon single crystals. After thermolysis, a carbon diffusion in the silicon was determined by AES. After heat treatment at 1300 °C, the diffusion zone of the carbon was more than 100 nm in depth and no clear interface could be detected any more. So only SiC-substrates were used for further experiments.

For PMVS, the critical film thickness of the precursor-derived films was limited to around 300 nm because of the low ceramic yield. Cracks and delamination were observed in films thicker than 300 nm. The SiC<sub>x</sub>-films from PCS could be crack-free pyrolysed up to a thickness of around 500 nm. No signs of delamination of the films from the substrate could be observed.

After thermolysis at 1000 °C, all films appeared amorphous in the diffraction electron patterns of the TEM. A significant difference was found in the composition of the films produced from PMVS and PCS. The films from PCS showed the same amount of excess carbon that was found in all powders (SiC<sub>1.6</sub>, Fig. 5) whereas the films from PMVS showed a stoichiometrical composition (Fig. 6).

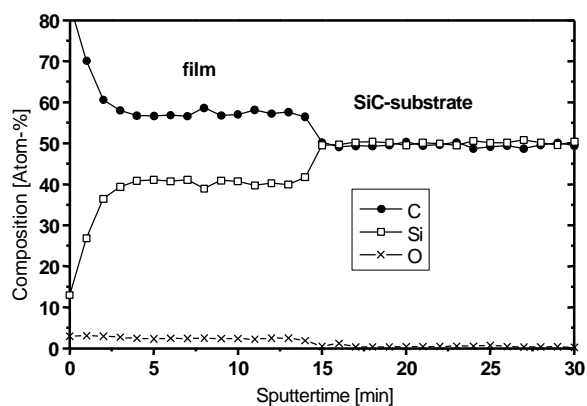


Fig. 5 AES-profile of a PCS-derived film on 6H-SiC substrate after thermolysis at 1000 °C in Ar

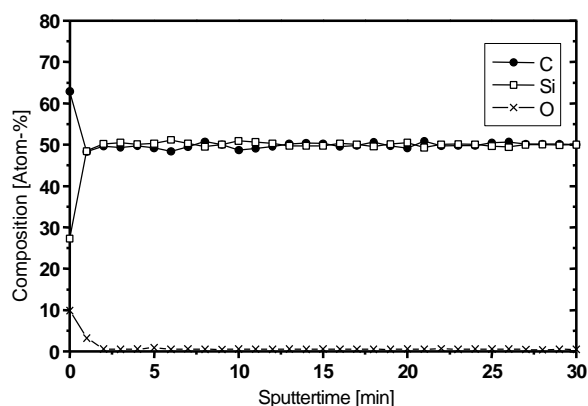


Fig. 6 AES-profile of a PMVS-derived film on 6H-SiC substrate after thermolysis at 1000 °C in Ar

The different composition of the films was due to the different bounding of the hydrocarbon groups in PCS and PMVS. Most of the carbon in the highly crosslinked PCS is multiply bounded to silicon atoms and will not be removed during the polymer-to-ceramic transformation. In the case of PMVS, the <sup>1</sup>H-NMR showed only a very small percentage of multiple bounded

hydrocarbon groups. So most of the carbon was removed in the form of oligomeres or as Methane or Ethane during the thermolysis process and therefore stoichiometrical silicon carbide was formed.

## II) Microstructural evolution after heat treatment

In the following, the results of the heat treatment of films from PMVS and PCS will be discussed in the ascent sequence of temperature.

### a) 1100 °C and 1200 °C

After a heat treatment at 1100 °C for 15 min, transformation of the amorphous films to polycrystalline  $\beta$ -SiC films was observed. The films derived from PCS still showed excess carbon, but the SAD showed no other diffraction rings than that of SiC. Image processing was carried out on the TEM dark field images. However, because the medium size of the SiC-grains was smaller than 3...4 nm, this method could not be successfully applied for these samples. Signs of abnormal grain growth could neither be detected on the substrate-film interface nor on the film surface.

No new features of the microstructural evolution could be observed after heat treatment at 1200 °C except a slight increase in the mean crystal size of the polycrystalline SiC (Fig. 7).

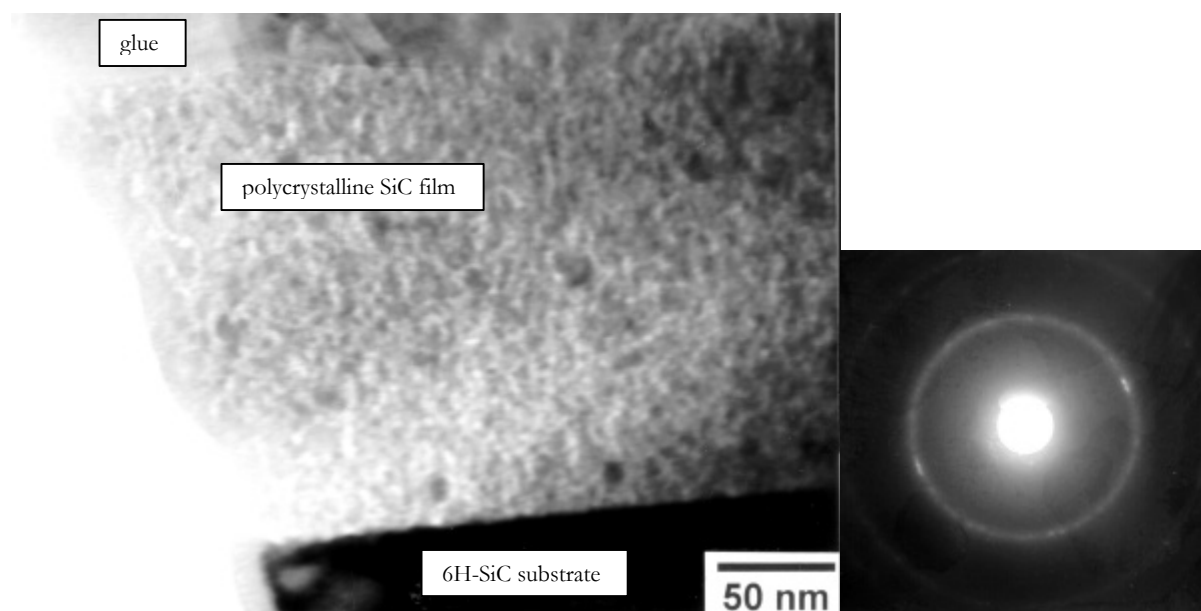
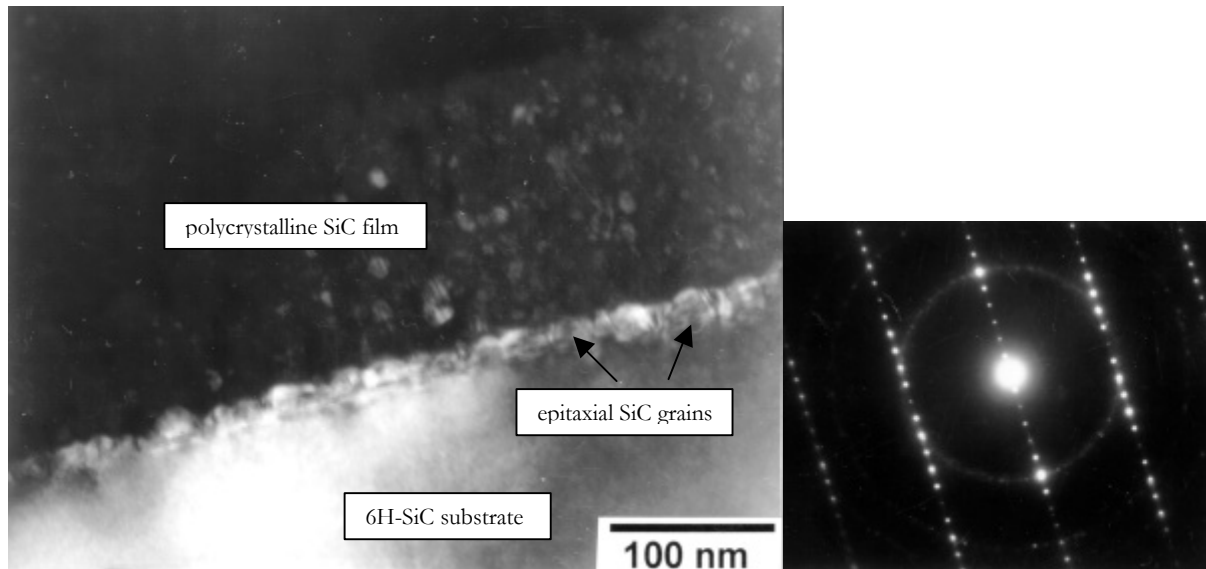


Fig. 7 TEM bright field image + SAD of the  $\beta$ -SiC-film on 6H-SiC substrate after 15 min heat treatment at 1200 °C. Precursor: PMVS. Pole:  $\{10\bar{1}0\}$

**b) 1300 °C**

Epitaxial grain growth was observed for the first time in films heat treated at 1300 °C (Fig. 8). The surface of the substrate was covered with a layer of epitaxial SiC-grains of about 10...20 nm. The polytype of the epitaxial grains could not be determined because of the high density of stacking faults.



*Fig. 8* TEM-dark field image (0005, 0006 & 0007-reflexes) + SAD of the SiC-film on 6H-SiC after 15 min heat treatment at 1300 °C. Precursor: PMVS. Pole: {1120}

A prolongation of the heat treatment time from 15 min to 180 min did not cause a further growth of the grains, neither in the epitaxial layer nor in the not oriented grains. The average grain size in the film remained around 4 nm, which was about the same grain size as that in the powders (Fig. 4). It seemed that the excess carbon did not affect the grain growth at this temperature.

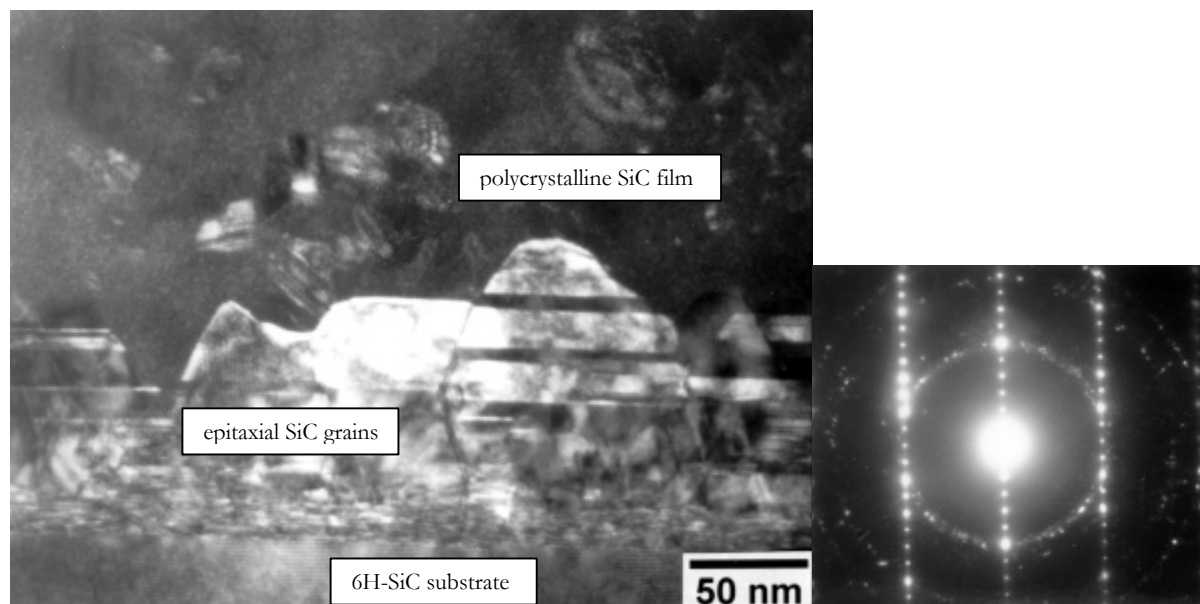
**c) 1400 °C and 1500 °C**

The grain size of the epitaxial grains was 20...25 nm at both temperatures. A growth of the not oriented grains was caused by a heat treatment of 1400 °C and 1500 °C, respectively. The average grain size in the film from PMVS was increased to  $\approx 6$  nm at 1400 °C and  $\approx 9$  nm at 1500 °C, respectively, which were bigger than those in the powders. The higher grain size in the film was probably due to the absence of excess carbon on the grain boundaries, since Delvedier et al. [108] have shown that a higher free carbon content in SiC<sub>x</sub>-ceramics decreases the grain growth of the silicon carbide.



**d) 1600 °C**

The epitaxial grain size after the heat treatment at 1600 °C was more than doubled compared to the size found at 1500 °C (Fig. 9).



*Fig. 9 TEM-dark field image (0005, 0006 & 0007-reflexes) + SAD of the epitaxial SiC-crystals on 6H-SiC after 15 min heat treatment at 1600 °C. Precursor: PMVS. Pole:  $\{11\bar{2}0\}$*

Single epitaxial grains reached heights of more than 100 nm. Two sections could be distinguished in the epitaxial grains: Near the substrate interface a SiC-layer of 10...20 nm with an extremely high density of stacking faults and above it a section of  $\beta$ -SiC with only a small number of stacking faults. In some parts of the epitaxial  $\beta$ -SiC, small lamellas of 6H-SiC could be detected (so called microsyntaxy). The high density of stacking faults nearby the interface and, in a lower degree, in the rest of the epitaxial grains, could be explained by the high heating rate that forces a high growth rate of the epitaxial grains.

The orientation of the epitaxial  $\beta$ -SiC crystals to the  $\alpha$ -SiC substrate was determined as

$$(0001)\alpha\text{-SiC} \parallel (111)\beta\text{-SiC} \quad \text{and} \quad [1120]\alpha\text{-SiC} \parallel [110]\beta\text{-SiC}.$$

On the other hand, the grain size of the not oriented grains in the SiC-films was increased to about 11 nm which was comparable to that of the powders. As for the powders, the start of the  $\beta \rightarrow \alpha$ -transformation in the not oriented grains was detected at this temperature.

No difference could be found in the films produced from PMVS or PCS heat treated at 1600 °C. At 1600 °C, similar to the films from PMVS, the films from PCS showed a stoichiometrical composition, too. The absence of free carbon could be explained by an increase of oxidation with increasing temperature. This process was first observed in PCS-derived fibres [108, 147].

### III) The crystallisation behaviour of heat treated SiC<sub>x</sub>-films on SiC-substrates

#### a) Nucleation

Shown by DTA, XRD and SAD, the crystallisation process of the amorphous SiC<sub>x</sub> started at around 1000 °C. The complete transformation from amorphous to crystalline was finished in less than 15 min. No sign for a preferential nucleation at the film-substrate interface was found. The homogeneity of the average grain size in all parts of the film indicated that the nucleation took place in every part of the film simultaneously. The formation of nanocrystals resulted from a high nucleation rate and a low growth rate at these temperatures. The high nucleation rate was probably linked to the thermally induced elimination of the hydrogen which was homogeneously distributed in the film and went off at temperatures from 900 °C to 1200 °C [147] (Fig. 10).

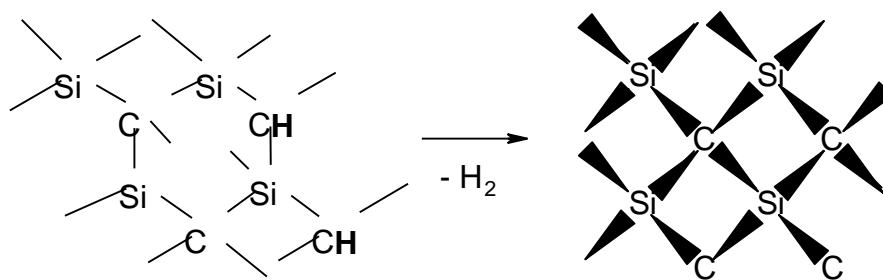


Fig. 10 Nucleation of silicon carbide after thermally induced elimination of hydrogen

The crystallisation of either  $\beta$ -SiC or  $\alpha$ -SiC was realized from amorphous SiC<sub>x</sub> by a rearrangement of the bondings. By the crystallisation of the  $\beta$ -SiC polytype, all bondings were rearranged in the staggered conformation (Fig. 11a), whereas in  $\alpha$ -SiC, only a part of the bondings would be arranged in staggered conformation. The rest would be arranged in ecliptical conformation with much higher sterical energy (Fig. 11b).

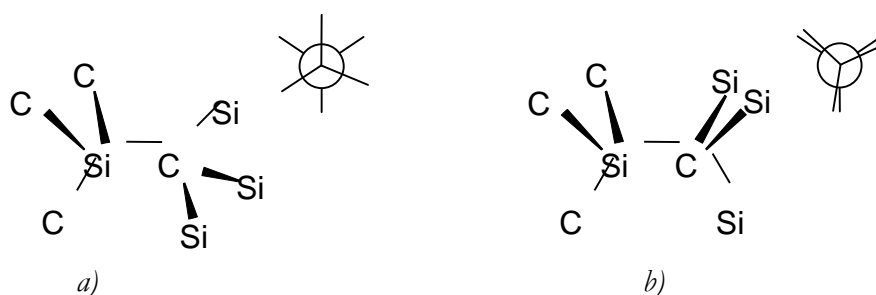


Fig. 11 Conformation in crystalline silicon carbide  
a) staggered conformation

b) ecliptical conformation

A influence of the excess carbon on the nucleation process could not be found. The nucleus formation for carbon rich and stoichiometrical amorphous  $\text{SiC}_x$  took place in the same temperature range.

**b) Growth of not oriented SiC crystals**

The grain growth activation energy of the not oriented grains in the temperature range 1300...1600 °C was found to be 360...370 kJ/mol. In opposite to the powders, where inhomogeneous densification caused a change of activation energy at lower temperature (see above), only one activation energy has been observed for thin films. Because of the homogeneous temperature distribution in the thin films with  $h < 500$  nm, no inhomogeneous densification did take place.

The activation energy found for films of PMVS was lower than that found for powders of PMVS at the same temperatures (500...550 kJ/mol). The higher activation energy for the powders was due to the growth retarding effect of the excess carbon on the grain boundaries [108].

**c) Growth of the epitaxial SiC crystals**

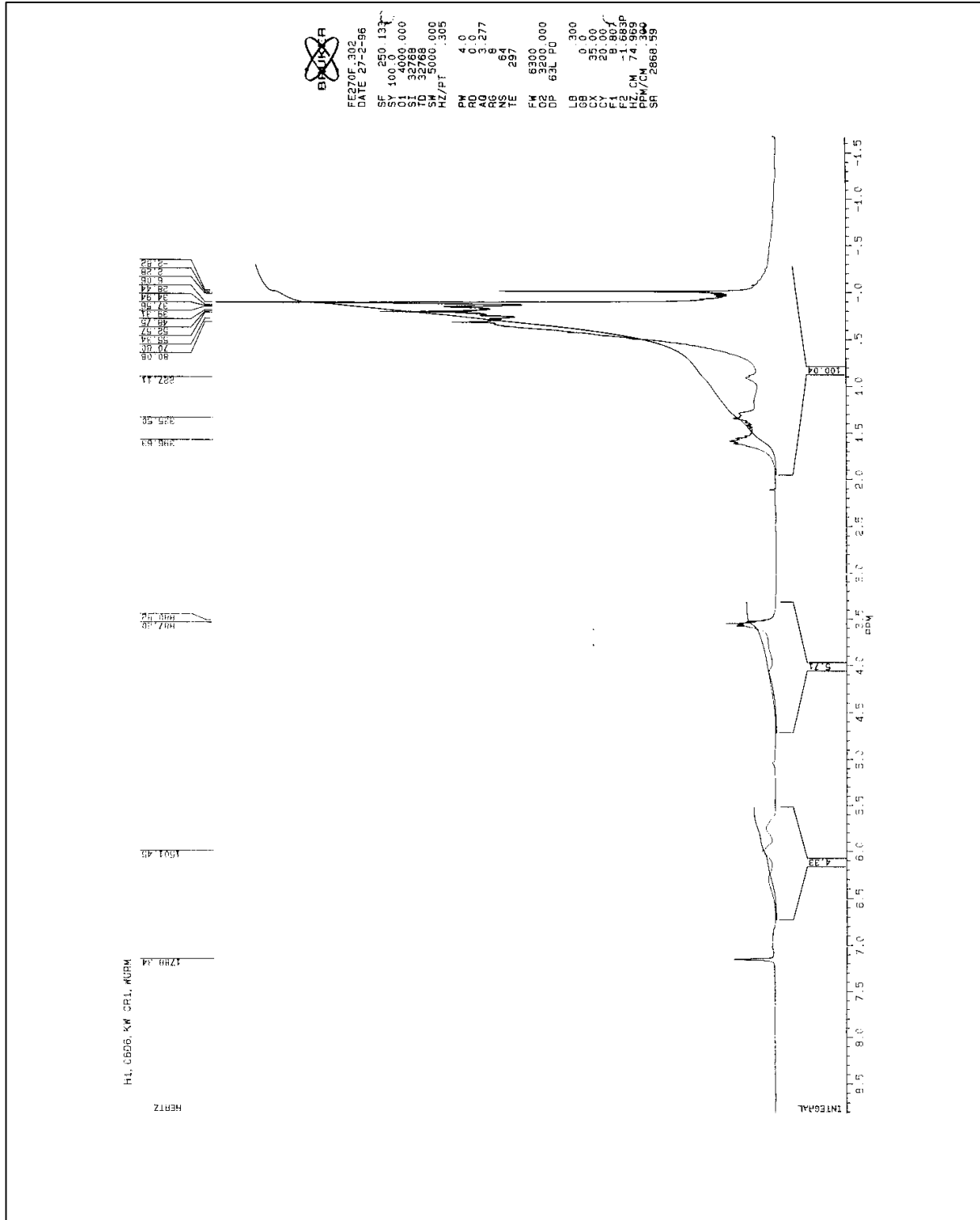
Compared with not oriented grains, the epitaxial oriented crystals grew preferentially. According to the study, the growth did not start at temperatures lower than 1300 °C which can be explained by the low diffusion rate of the silicon carbide at low temperatures. The epitaxial crystals formed at higher temperatures all followed the same orientation relationship (see above). With this orientation relationship, the surface tensions between substrate and films were minimized. Therefore, compared to the not oriented SiC crystals, the growth of the epitaxial SiC crystals was energetically preferred and formation of larger crystals was possible.

Because of the high density of stacking faults, the epitaxial crystals did not grow together to form a single crystalline epitaxial film. First signs for a transformation of the epitaxial single crystals to a quasi continuous single crystalline film have been observed in samples heat treated at 1600 °C for 45 min. Further investigations are necessary to characterize this process.

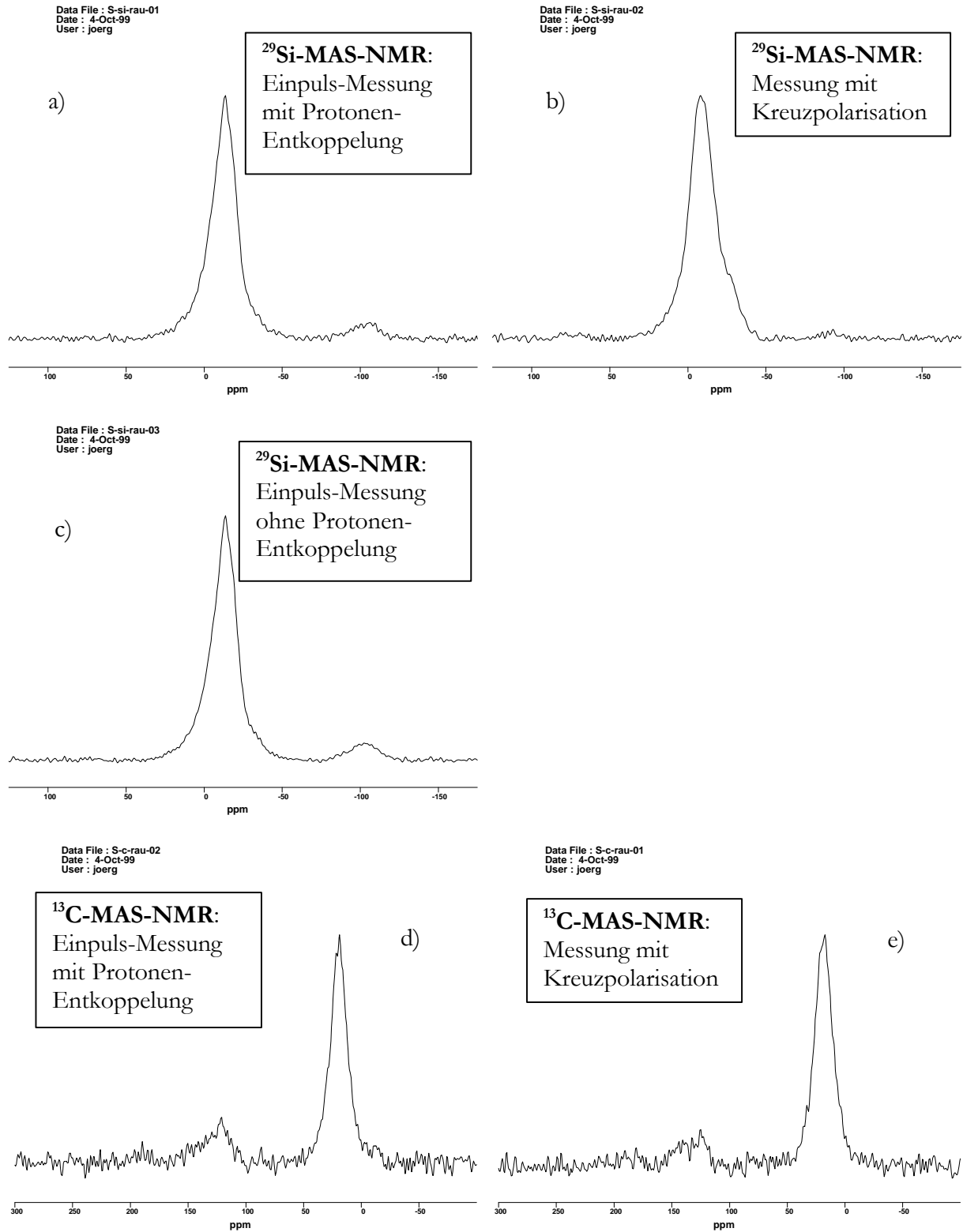
The growth of the epitaxial crystals perpendicular to the surface orientation, observed only at 1600 °C, caused an energy reduction by the elimination of grain boundaries. In this process, the large epitaxial grains grew at the expense of the small not oriented crystals. The reason of this process was the bigger surface curvatures of the large grains which corresponded to lower surface energies [51]. This preferred growth of epitaxial crystals is similar to the growth mechanism that has been observed for sol-gel derived oxide films[59], where epitaxial grains also grew preferentially with the grain size much lower than the film thickness. The growth mechanism is different to that found in metal thin films [55, 56] where the preferred growth of epitaxial crystals could not take place unless the epitaxial grains were similar in size to the film thickness.

## 8. Anhang

### 8.1 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Polymethylvinylsilan



## 8.2 $^{29}\text{Si}$ - und $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektren von thermolysiertem Pulver aus PMVS (1030 °C, 1 h, Argon)



### 8.3 Abschätzung des Verhältnisses der Atome in der sich bildenden SiC-Schicht zu den während der Thermolyse im Quarzrohr durch Verunreinigung des Argon zugeführten Sauerstoffatome

Anzahl der Schichtatome in der SiC-Schicht: 
$$N(\text{SiC}) = \frac{A \times h \times \rho}{M(\text{SiC})}$$

Substratoberfläche:  $A = 100 \text{ mm}^2$

Schichtdicke:  $h = 100 \text{ nm}$

Dichte (SiC):  $\rho = 3,2 \text{ g/cm}^3$

Molmasse (SiC):  $M = 40,1 \text{ g/mol}$

$$N(\text{SiC}) = 7,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \quad \text{D} \quad N(\text{Si+C}) = 2 \cdot 7,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

Anzahl der Sauerstoffatome im Argon: 
$$N(\text{O}) = \frac{V \times t \times c(\text{O})}{V_M}$$

Durchströmendes Volumen des Argon 5.0:  $V = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$

Thermolysezeit:  $t = 30 \text{ h}$

Anteil des Sauerstoffs im Argon 5.0:  $c(\text{O}) = c(\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2) = 6 \times 10^{-6}$  (6 ppm)

Molvolumen bei Standardbedingungen:  $V_m = 2,24 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{mol}$

$$N(\text{O}) = 4,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$\frac{N(\text{O})}{N(\text{Si+C})} = \frac{4,8 \times 10^{-6} \text{ mol}}{1,5 \times 10^{-6} \text{ mol}} = 3,2$
--

Das Verhältnis der während der Thermolyse mit dem Schutzgas in das Quarzrohr einströmenden Sauerstoffatome  $N(\text{O})$  zu den in der Schicht vorhandenen Silicium- und Kohlenstoff-Atomen  $N(\text{Si+C})$  beträgt **3,2**.

## 8.4 SAD–Beugungsbild von Siliciumcarbid-Pulvern

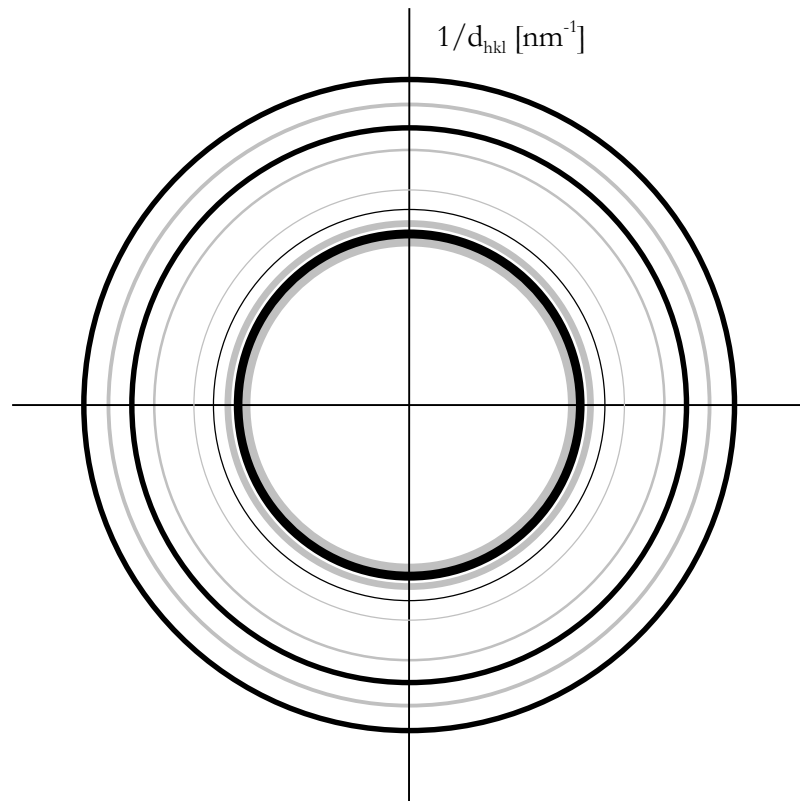
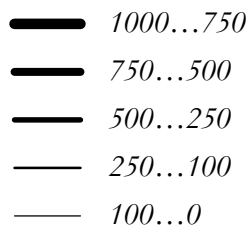
Abb. 75

Skizze des  
Feinbereichsbildes von  
3C-SiC und 6H-SiC.

Schwarze Ringe:  
3C-SiC und 6H-SiC

Graue Ringe:  
nur 6H-SiC

Intensität:



h k l (3C-SiC)	h k l (6H-SiC)	1/d <sub>hkl</sub> [nm <sup>-1</sup> ]	Intensität	Radius [mm]
	1 0 1	3,81	611	11,48
1 1 1	0 0 6 & 1 0 2	3,97 & 3,98	1000 / 670 & 1000	11,96 & 11,99
	1 0 3	4,25	421	12,80
0 0 2	1 0 4	4,58	61 / 81	13,81
	1 0 5	5,01	58	15,08
	1 0 7	5,97	128	17,97
2 0 2	1 0 8 & 1 1 0	6,50 & 6,51	473 / 316 & 629	19,57 & 19,59
	1 0 9	7,05	259	21,22
1 1 3	1 0 10 & 1 1 6	7,62 & 7,63	256 / 85 & 340	22,94 & 22,96

Tab. 14 Miller-Indizes, reziproker Ebenenabstand, Intensität und Radius der Debye-Scherrer-Ringe von 3C- und 6H-SiC-Pulverproben [169]. Der Radius ist für 200 kV Beschleunigungsspannung und 1200 mm Kameralänge berechnet (Verwendete Einstellungen am JEOL 2000 FX).

## 8.5 REM- & TEM-Aufnahmen von Pulvern aus Polymethylvinylsilan nach der Auslagerung bei 1100...1800 °C

### 8.5.1 Serie I: Auslagerung in der Dünnschichtheizkammer, 1100...1600 °C, 15 min, Argon-Atmosphäre

#### 8.5.1.1 Serie I, Auslagerung bei 1100 °C

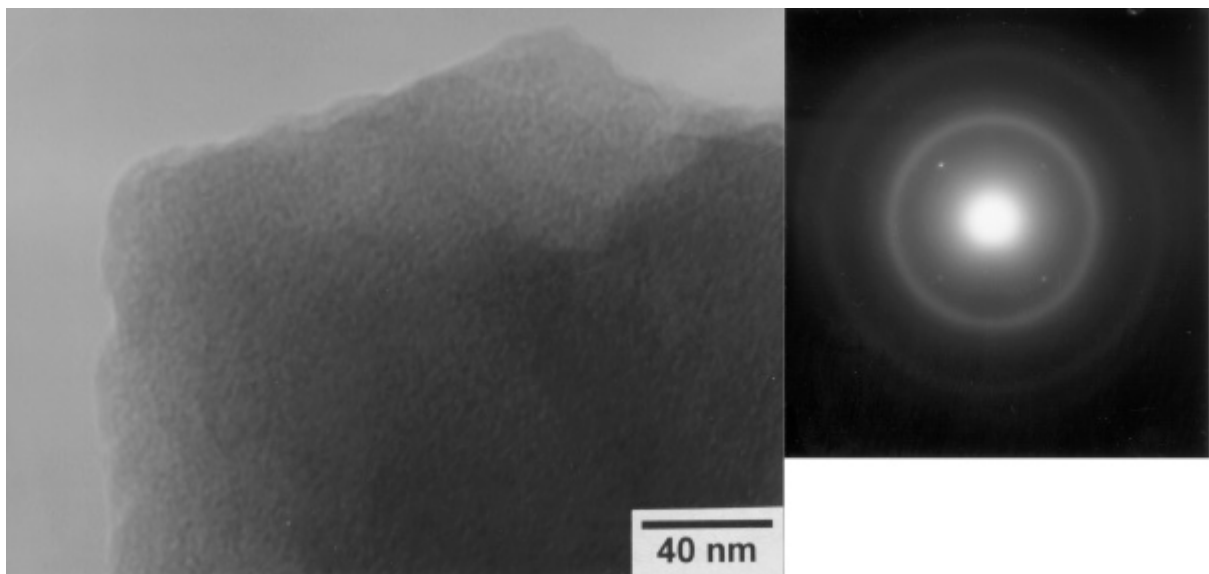


Abb. 76 TEM-Aufnahmen des nanokristallinen **b**-SiC -Pulvers aus PMVS nach Auslagerung bei 1100 °C, 15 min (Hellfeld & Feinbereichsbeugungsbild)



8.5.1.2 Serie I, Auslagerung bei 1200 °C

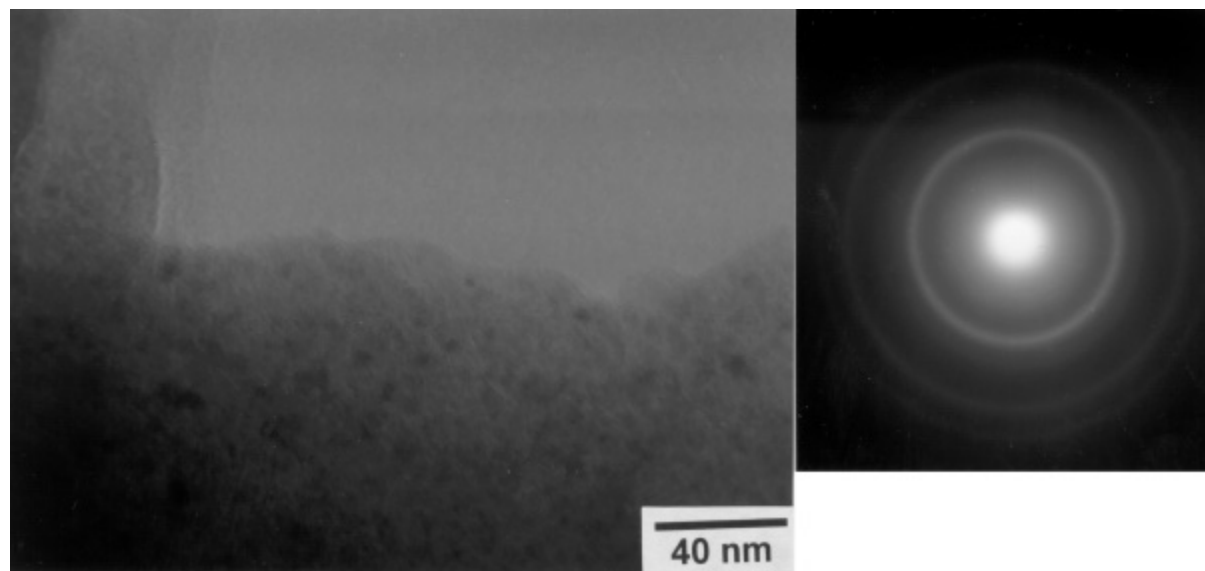
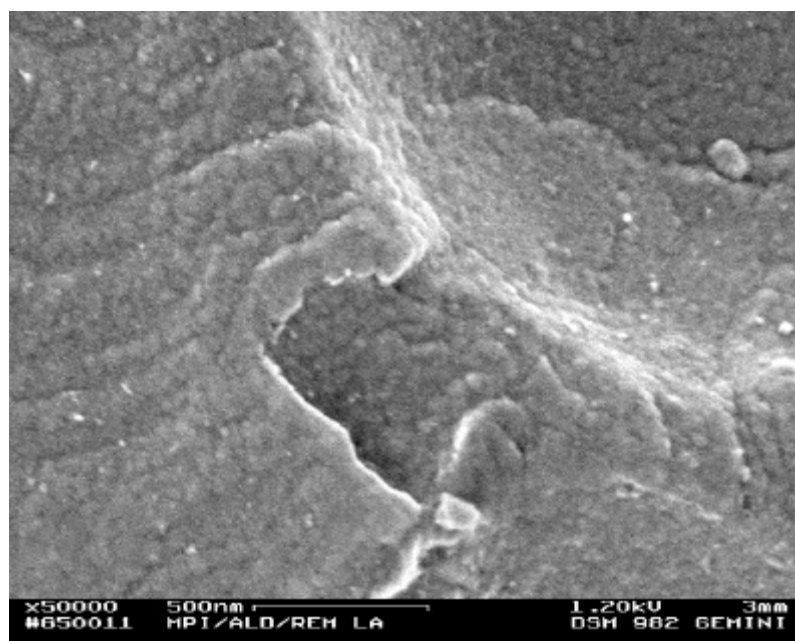


Abb. 77 TEM-Aufnahmen des nanokristallinen **b**-SiC -Pulvers aus PMVS nach der Auslagerung bei 1200 °C, 15 min (Hellfeld- & Feinbereichsbeugungsbild)

Abb. 78 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche einer bei 1200 °C für 15 min in der DSHK ausgelagerten Pulverprobe (Precursor: PMVS)



8.5.1.3 Serie I, Auslagerung bei 1300 °C

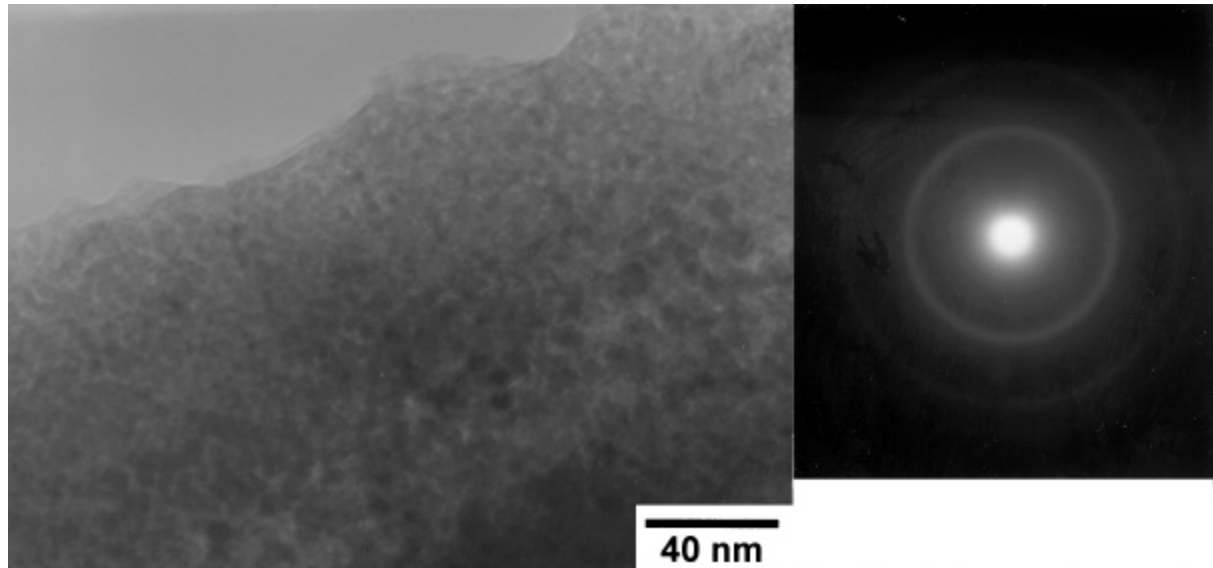
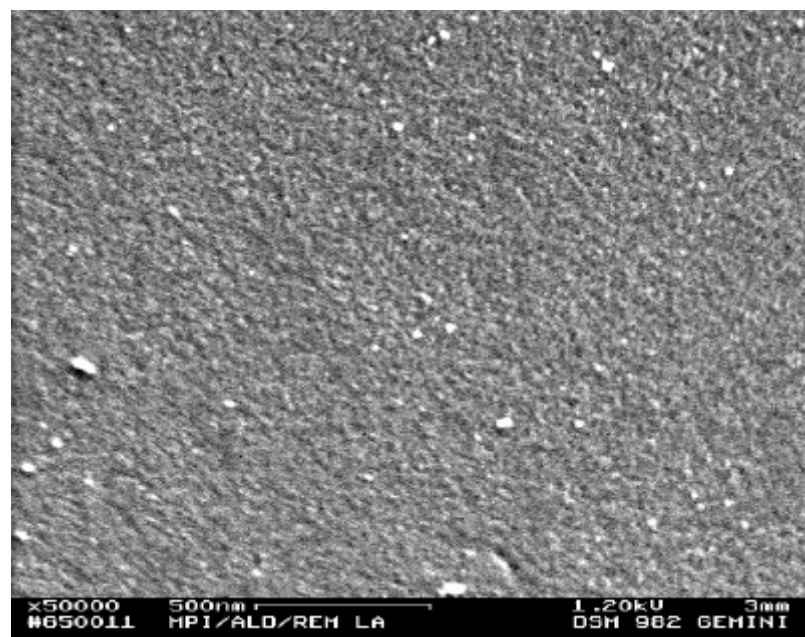


Abb. 79 TEM-Aufnahmen des nanokristallinen **b-SiC** -Pulvers aus PMVS nach der Auslagerung bei 1300 °C, 15 min (Hellfeld- & Feinbereichsbild)

Abb. 80 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche einer bei 1300 °C für 15 min in der DSHK ausgelagerten Pulverprobe (Precursor: PMVS)



8.5.1.4 Serie I, Auslagerung bei 1400 °C

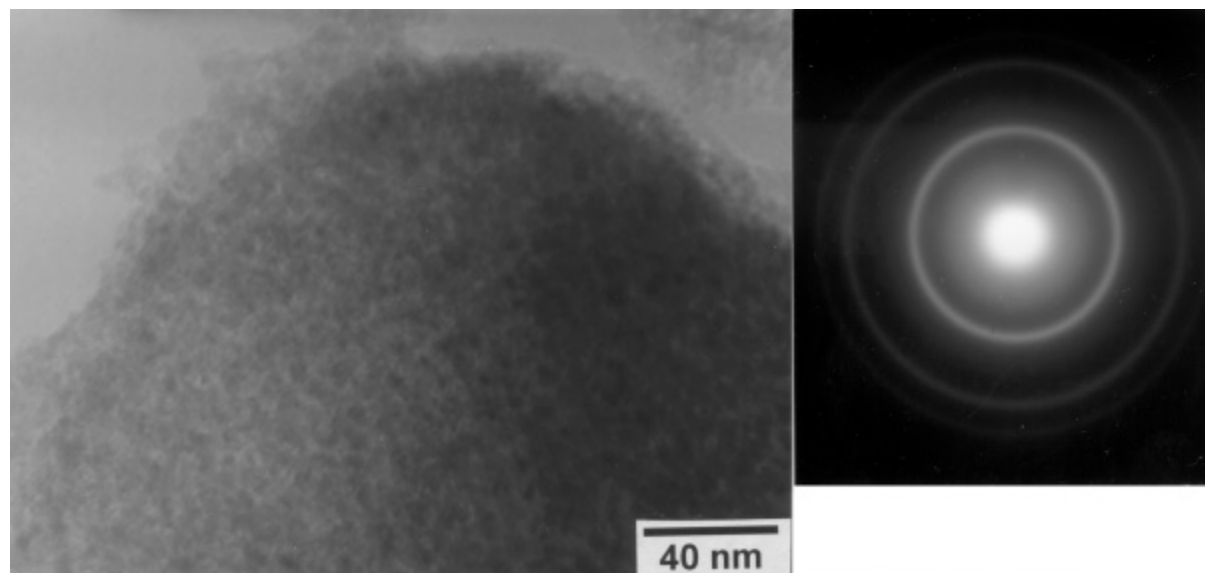
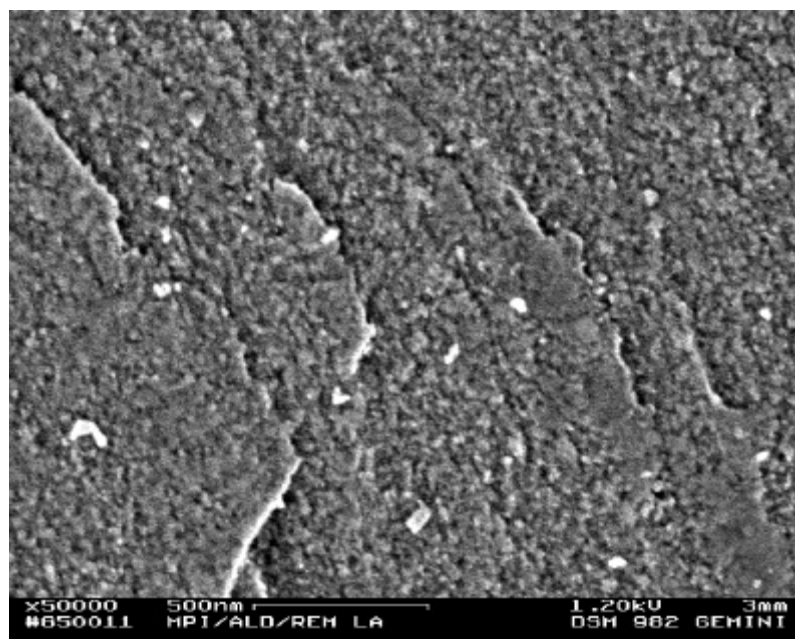


Abb. 81 TEM-Aufnahmen des nanokristallinen **b**-SiC -Pulvers aus PMVS nach der Auslagerung bei 1400 °C, 15 min (Hellfeld- & Feinbereichsbild)

Abb. 82 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche einer bei 1400 °C für 15 min in der DSHK ausgelagerten Pulverprobe (Precursor: PMVS)



8.5.1.5 Serie I, Auslagerung bei 1500 °C

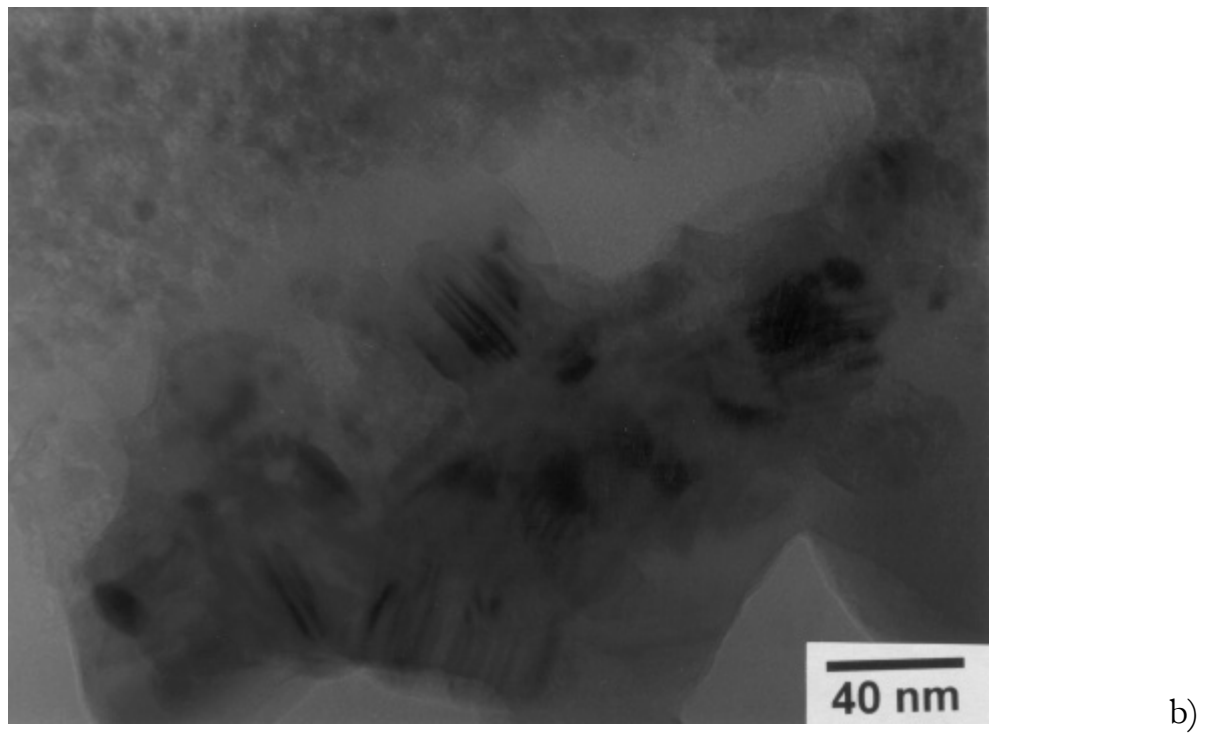
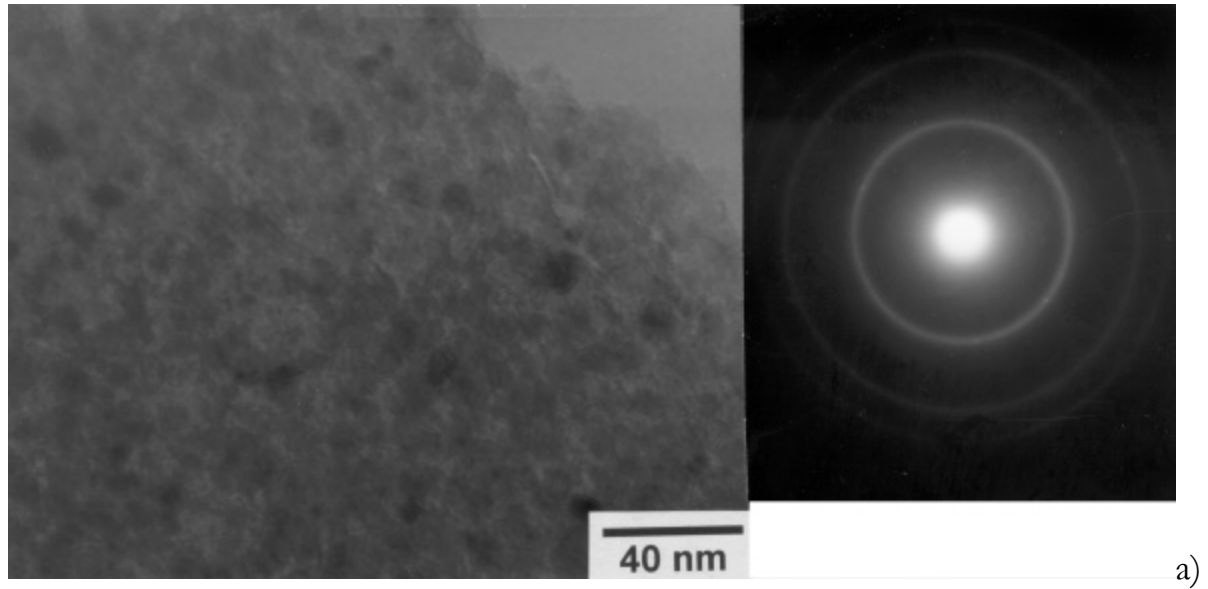
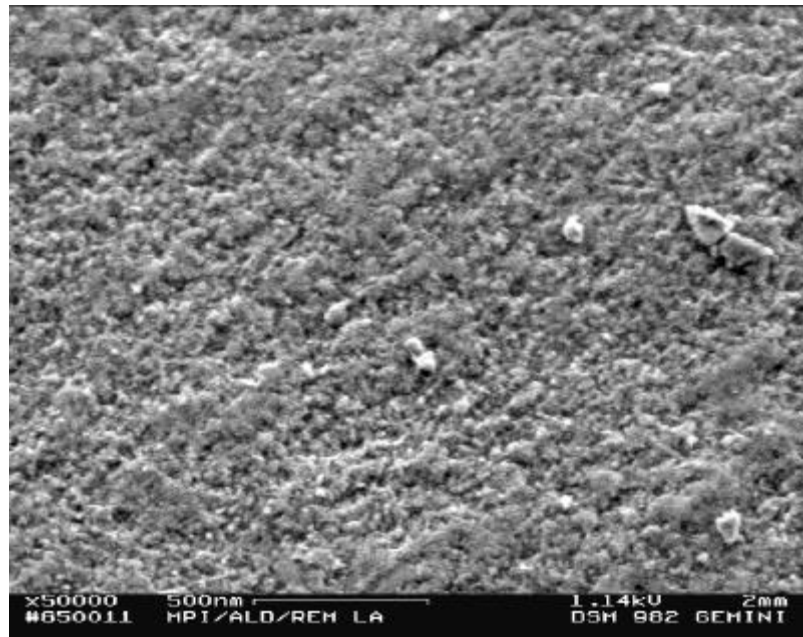


Abb. 83 TEM-Aufnahmen des  $\text{SiC}_x$ -Pulvers aus PMVS nach 15 min Auslagerung bei 1500 °C:  
 a) Nanokristallines  $\text{SiC}_x$ -Pulver, entstanden durch Thermolyse und Kristallisation des Precursors (Hellfeld- & Feinbereichsbeugungsbild)

Abb. 84

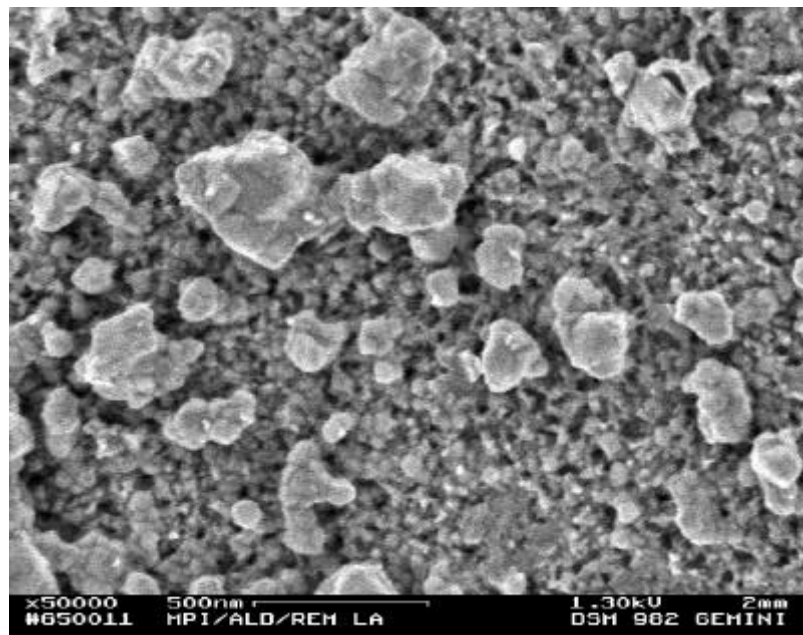
Rasterelektronenmikroskopische  
Aufnahmen der Oberfläche einer bei  
1500 °C für 15 min in der DSHK  
ausgelagerten Pulverprobe  
(Precursor: PMVS)

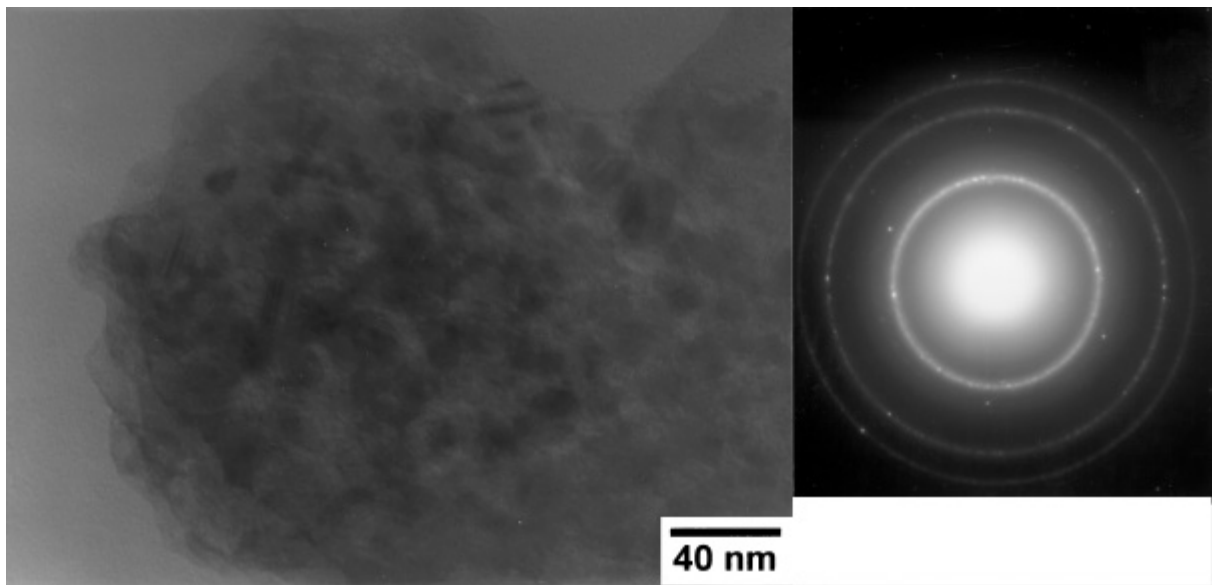


#### 8.5.1.6 Serie I, Auslagerung bei 1600 °C

Abb. 85

Rasterelektronenmikroskopische  
Aufnahmen der Oberfläche einer bei  
1600 °C für 15 min in der DSHK  
ausgelagerten Pulverprobe  
(Precursor: PMVS)

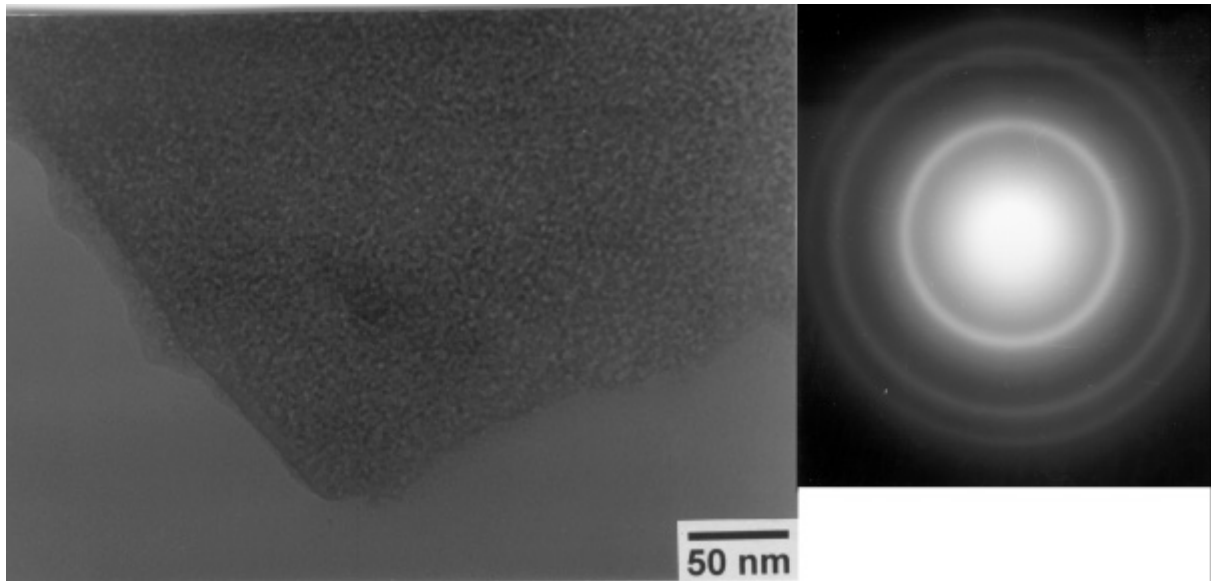




*Abb. 86* TEM-Aufnahmen des SiC -Pulvers aus PMVS nach 15 min Auslagerung bei 1600 °C:  
Nanokristallines SiC<sub>x</sub>-Pulver, entstanden durch Thermolyse und Kristallisation des Precursors  
(Hellfeld- & Feinbereichsbeugungsbild)

**8.5.2 Serie II: Auslagerung im Graphitofen, 1300...1800 °C, 600 min, Stickstoff-Atmosphäre**

**8.5.2.1 Serie II, Auslagerung bei 1300 °C**



*Abb. 87 TEM-Aufnahmen des nanokristallinen SiC -Pulvers aus PMVS nach der Auslagerung bei 1300 °C, 600 min (Hellfeld- & Feinbereichsbeugungsbild)*

8.5.2.2 Serie II, Auslagerung bei 1400 °C

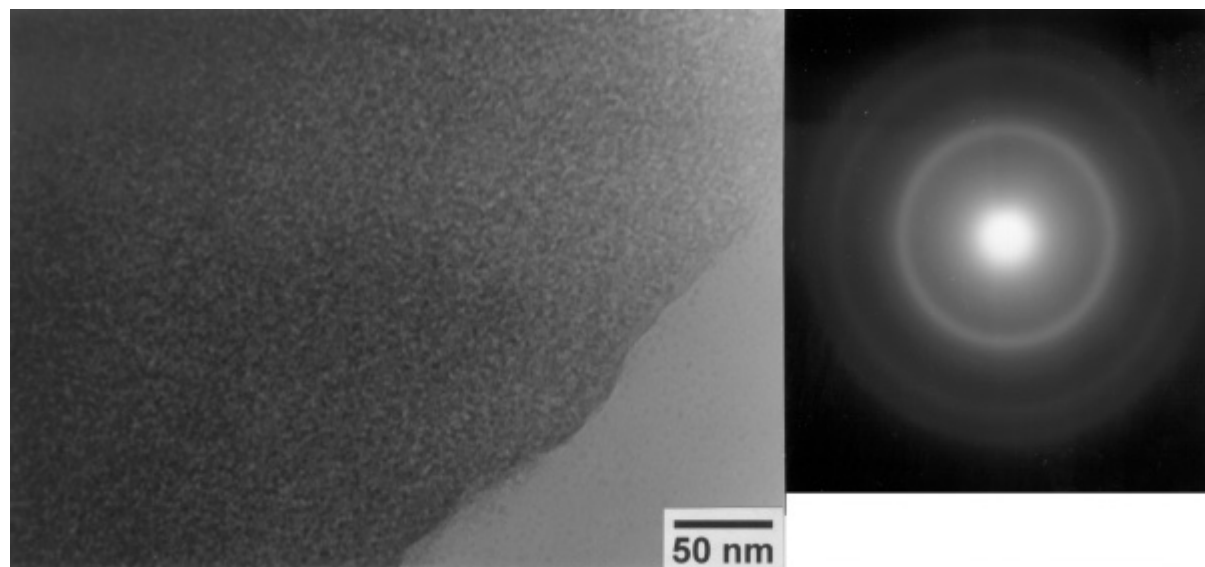
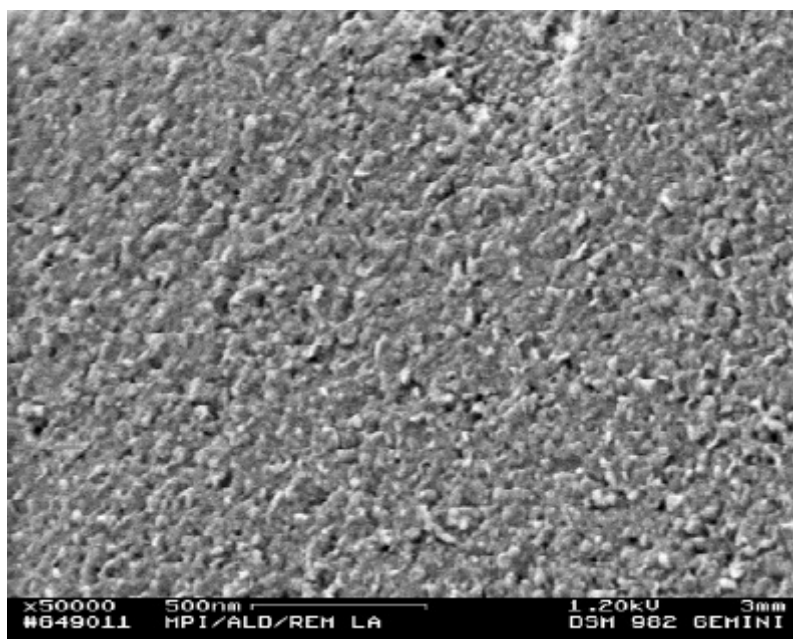


Abb. 88 TEM-Aufnahmen des nanokristallinen SiC -Pulvers aus PMVS nach der Auslagerung bei 1400 °C, 600 min (Hellfeld- & Feinbereichsbeugungsbild)

Abb. 89

Rasterelektronenmikroskopische  
Aufnahmen der Oberfläche einer bei  
1400 °C für 600 min im  
Graphitofen ausgelagerten  
Pulverprobe (Precursor: PMVS)





8.5.2.3 Serie II, Auslagerung bei 1500 °C

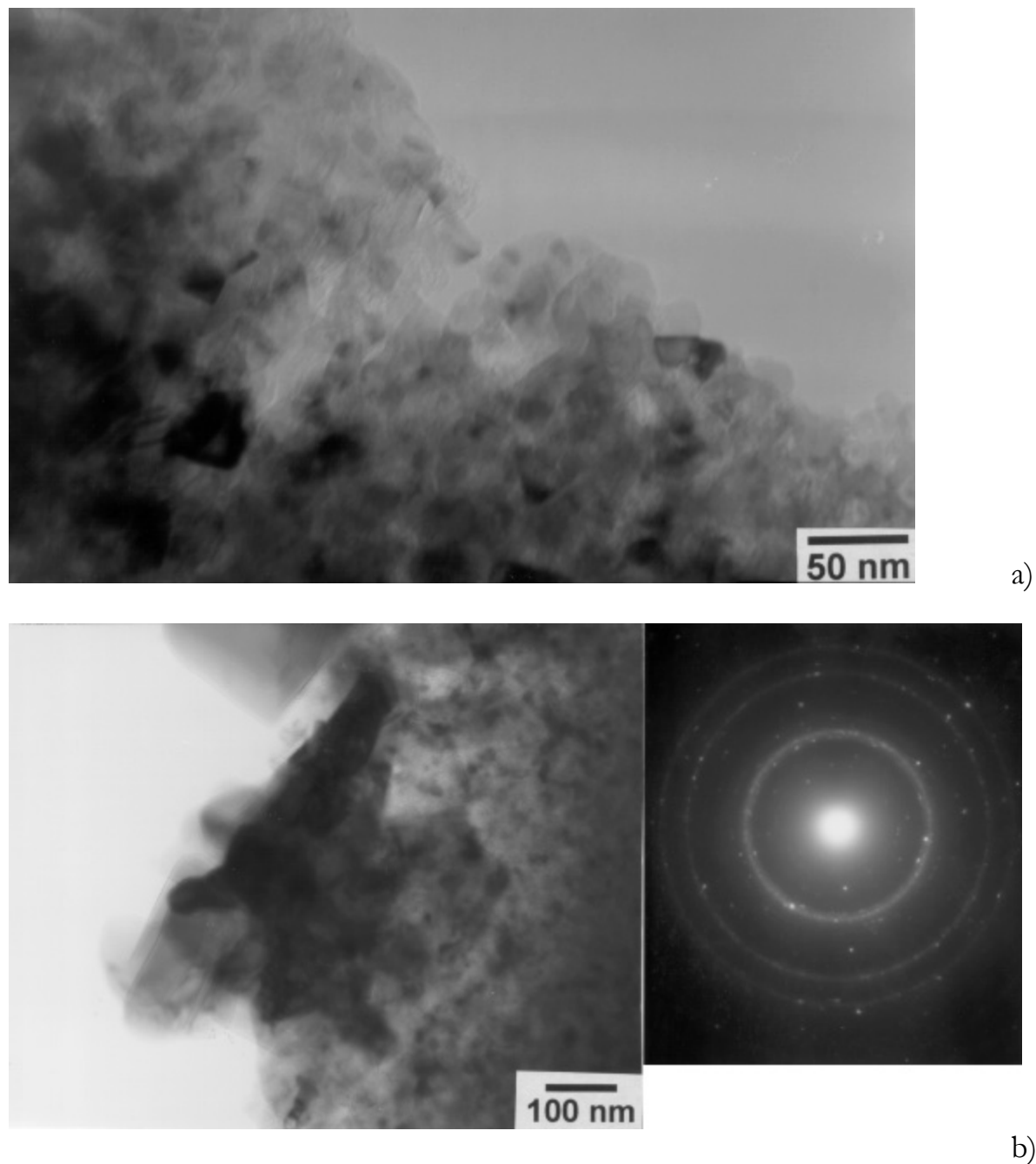
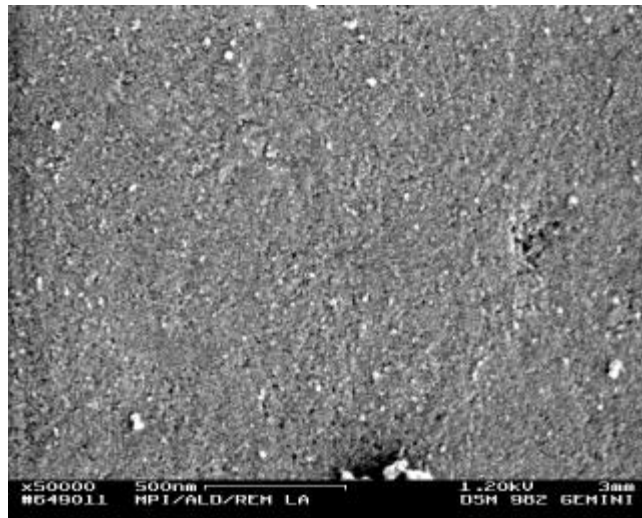


Abb. 90 TEM-Aufnahmen des SiC -Pulvers aus PMVS nach 600 min Auslagerung bei 1500 °C:  
 a) Nanokristallines SiC<sub>x</sub>-Pulver, entstanden durch Thermolyse und Kristallisation des Precursors (Hellfeldabbildung)  
 b) **b**-SiC-Kristalle an der Oberfläche der Pulverkörner, entstanden durch Gasphasenprozesse (vgl. S. 70f.) (Hellfeld & Feinbereichsbeugungsbild)

Abb. 91

Rasterelektronenmikroskopische  
Aufnahmen der Oberfläche einer bei  
1500 °C für 600 min im  
Graphitofen ausgelagerten  
Pulverprobe (Precursor: PMVS)

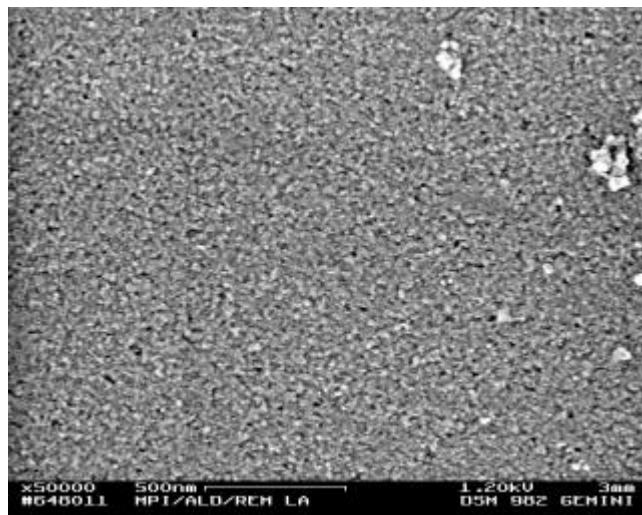


#### 8.5.2.4 Serie II, Auslagerung bei 1600 °C

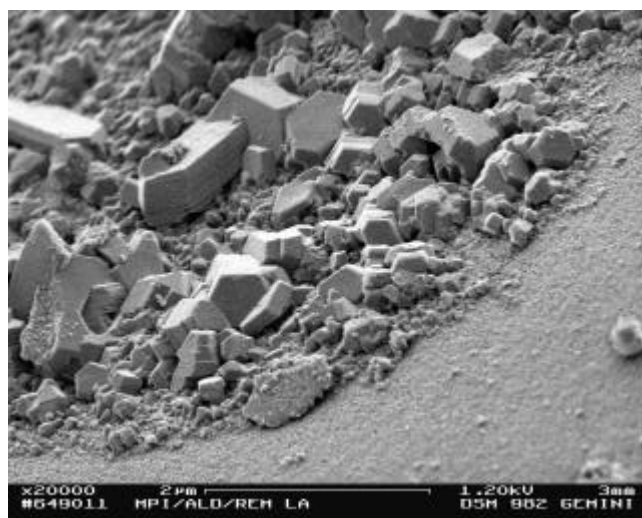
Abb. 92

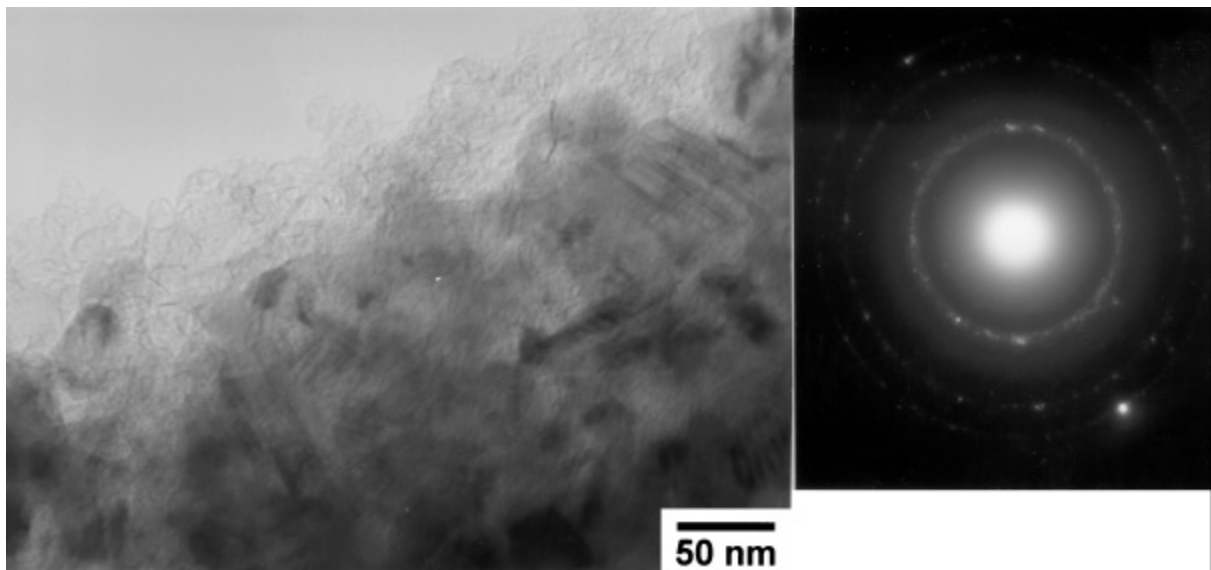
Rasterelektronenmikroskopische  
Aufnahmen der Oberfläche einer bei  
1600 °C für 600 min im  
Graphitofen ausgelagerten  
Pulverprobe (Precursor: PMVS)

a) Oberfläche von  
*in-situ*-kristallisierter Phase

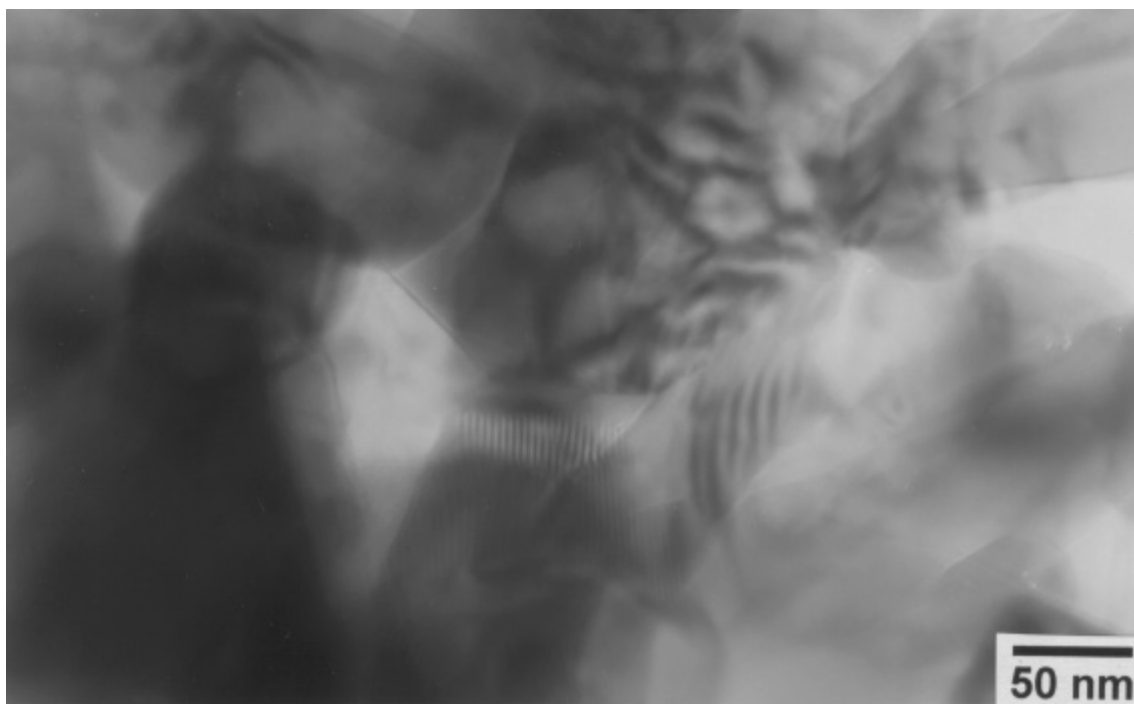


b) Durch Gasphasenprozesse  
entstandene **b**-SiC-Kristalle auf der  
Korn-Oberfläche





a)



b)

Abb. 93 TEM-Aufnahmen des SiC -Pulvers aus PMVS nach 600 min Auslagerung bei 1600 °C:  
 a) Nanokristallines SiC<sub>x</sub>-Pulver, entstanden durch Thermolyse und Kristallisation des Precursors (Hellfeld- & Feinbereichsbeugungsbild)  
 b) **b**- & **a**-SiC-Kristalle an der Oberfläche der Pulverkörner, entstanden durch Gasphasenprozesse (vgl. S. 70f.) (Hellfeldabbildung)

8.5.2.5 Serie II, Auslagerung bei 1700 °C

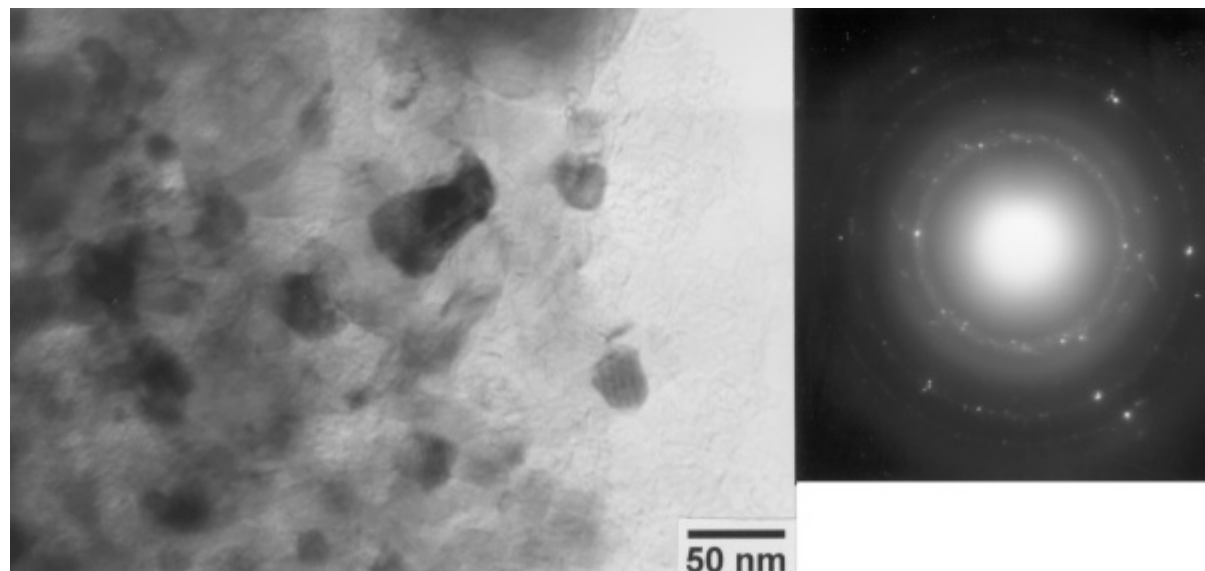
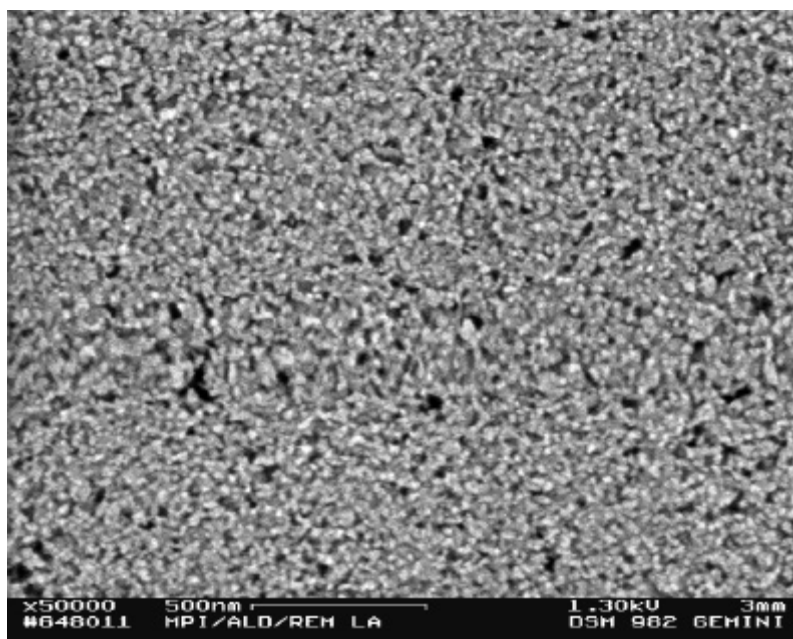


Abb. 94 TEM-Aufnahmen des SiC -Pulvers aus PMVS nach 600 min Auslagerung bei 1700 °C (Hellfeld- & Feinbereichsbeugungsbild)

Abb. 95 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche einer bei 1700 °C für 600 min im Graphitofen ausgelagerten Pulverprobe (Precursor: PMVS)

a) Oberfläche von in-situ-kristallisierter Phase



8.5.2.6 Serie II, Auslagerung bei 1800 °C

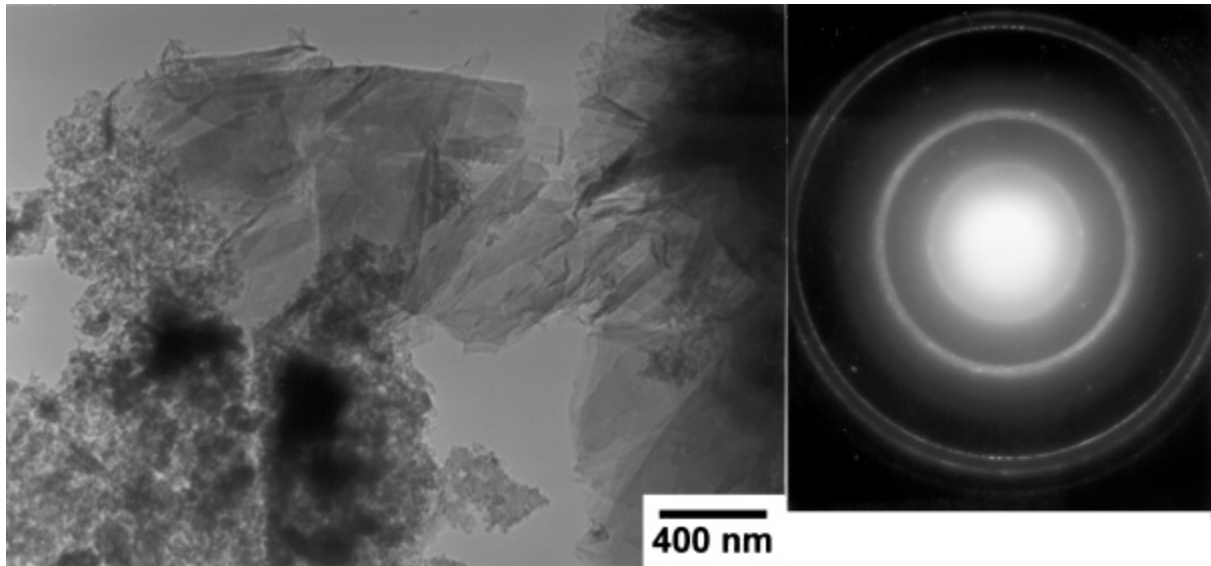
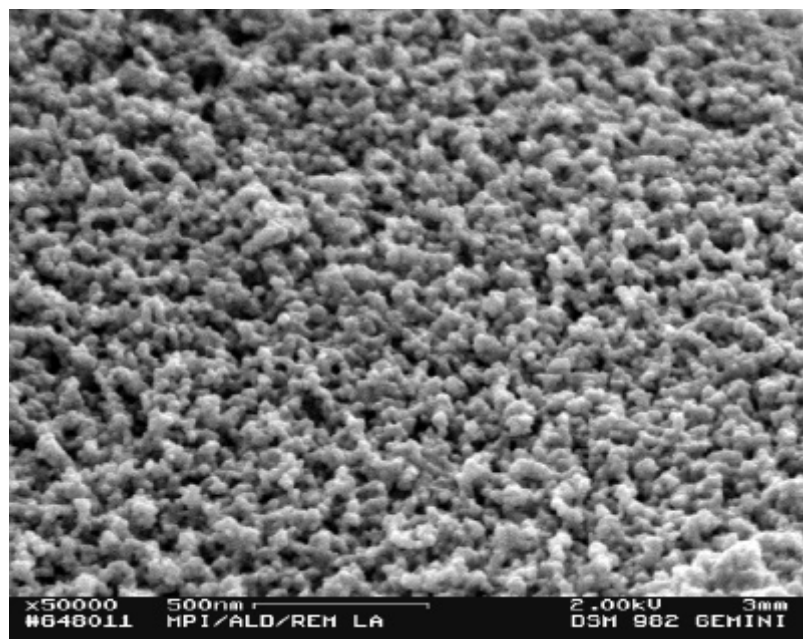


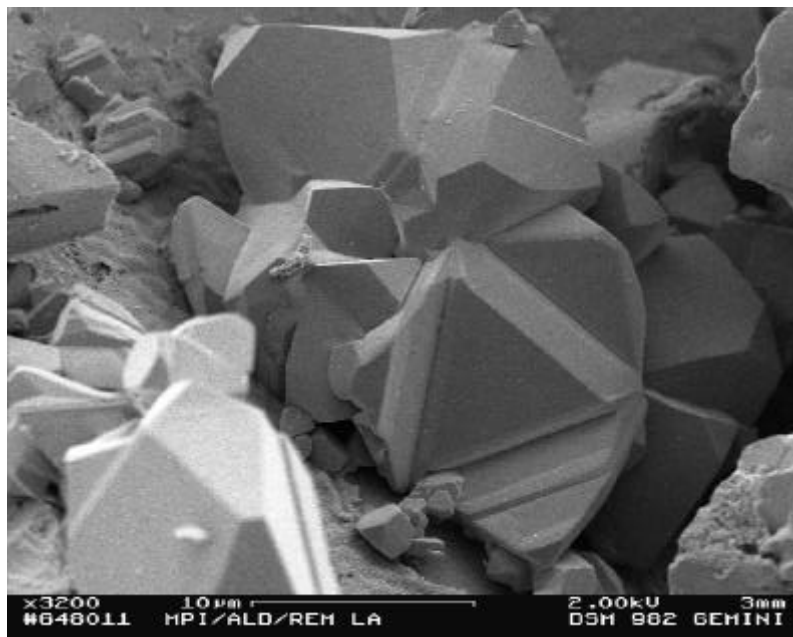
Abb. 96 TEM-Aufnahmen des SiC -Pulvers aus PMVS nach 600 min Auslagerung bei 1800 °C (Hellfeld- & Feinbereichsbeugungsbild). Nanokristallines SiC<sub>x</sub>-Pulver, entstanden durch Thermolyse und Kristallisation des Precursors sowie **b**-SiC-Kristalle an der Oberfläche der Pulverkörner, entstanden durch Gasphasenprozesse (vgl. S. 70f.)

Abb. 97 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche einer bei 1800 °C für 600 min im Graphitofen ausgelagerten Pulverprobe (Precursor: PMVS)

a) Oberfläche von in-situ-kristallisierter Phase



*b) Durch Gasphasenprozesse  
entstandene **b**-SiC-Kristalle*



## 9. Literaturverzeichnis

1. Elliot, R.P., in *Constitution of Binary Alloys, 1st Supplement*. 1965, McGraw Hill: New York. p. 227-229.
2. Fuchs, H., Chem. Ing. Tech., 1974. **46**: p. 139.
3. Schwetz, K.A., *Silicon Carbide*, in *The Encyclopedia of Advanced Materials*, D. Bloor et al., Editors. 1994, Pergamon-Elsevier Science Ltd.: Oxford. p. 2455 - 61.
4. Powell, J.A. and L.G. Matus, Springer Proceedings in Physics, 1988. **34**: p. 2-12.
5. Powell, J.A., et al., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1992. **242**: p. 495-505.
6. Davis, R.F., Am. Cer. Soc. Bul., 1993. **72**: p. 99-106.
7. Ivanov, P.A. and V.E. Chelnokov, Semiconductors, 1995. **29**(11): p. 1003-13.
8. Rea, L.S., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1996. **423**: p. 3-7.
9. Nishino, S., et al., J. Electrochem. Soc., 1980. **127**: p. 2674-2680.
10. Nishino, S., J.A. Powell, and H.A. Will, Appl. Phys. Lett., 1983. **42**: p. 461-462.
11. Fuyuki, T., et al., J. Cryst. Growth, 1989. **95**: p. 461-463.
12. Dimitriev, V.A., et al., Sov. Tech. Phys. Lett., 1985. **11**: p. 98-99.
13. Dimitriev, V.A., et al., Sov. Tech. Phys. Lett., 1987. **13**: p. 489-490.
14. Kothandaraman, M., D. Alok, and B.J. Baliga, J. Elec. Mat., 1996. **25**(5): p. 875-8.
15. Matsunami, H. and T. Kimoto, J. Mat. Sci. & Eng. R-Reports, 1997. **20**(3): p. 125-166.
16. Heimann, D., *Oxidationsschutzschichten für kohlefaserverstärkte Verbundwerkstoffe durch Polymer-Pyrolyse*, in *Max-Planck-Institut für Metallforschung*. 1996, Universität Stuttgart: Stuttgart. p. 215.
17. Heimann, D., et al., *Herstellung einkristalliner dünner Schichten aus SiC*, . 1996: VDI-Jahrbuch.
18. Heimann, D., et al., J. Mat. Res., 1997. **12**(11): p. 3099-3101.
19. Harshe, R.R., *Preparation of Si-(B)-C-N-Coatings on Carbon-Carbon-Composit Material by Dip-Coating and Polymer Thermolysis*, in *Fachbereich Werkstoffwissenschaften*. 2000, TU Darmstadt: Darmstadt.
20. Rodewald, D., et al., Adv. Mat., 1999. **11**: p. 1502.
21. Chu, C.-J., S.-J. Ting, and J.-D. Mackenzie, Springer Proceedings in Physics, 1991. **26**: p. 93-97.
22. Chu, C.-J., *Amorphous and Microcrystalline SiC Films by the Polymer Route*, . 1993, University of California, Los Angeles.
23. Chu, C.-J., et al., Springer Proceedings in Physics, 1990. **43**: p. 66-71.
24. Chu, C.-J., et al., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1990. **164**: p. 303-308.
25. Heimann, D., et al., *Herstellung keramischer Schichten durch Pyrolyse polymerer Precursoren*. VDI Jahrbuch, 1998.
26. Kleber, I., H.-J. Bautsch, and J. Bohm, *Einführung in die Kristallographie*. 17 ed. 1990, Berlin: Verlag Technik GmbH. 152 f.
27. Ramsdell, L.S., Am. Mineral., 1947. **32**: p. 64.
28. *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry; Silicon Suppl. Vol. B3 "Silicon Carbide"*. , ed. G.-I.f.A. Chemie. 1986, Springer-Verlag: Frankfurt. 545.
29. Powell, J.A., P. Pirouz, and W.J. Choyke, in *Semiconductor interfaces, microstructures and devices: properties and applications*, Z.C. Feng, Editor. 1993, IOP Publishing: Bristol. p. 257-93.
30. *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry; Silicon Suppl. Vol. B2 "Silicon"*. , ed. G.-I.f.A. Chemie. 1984, Springer-Verlag: Frankfurt. 36.
31. Knippenberg, W.F., Philips Res. Report, 1963. **18**: p. 161-274.
32. Shaffer, P.T.B., Mat. Res. Bull., 1969. **4**: p. S13-S24.

## LITERATURVERZEICHNIS

---

33. Heine, V., *et al.*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1992. **242**: p. 507-18.
34. Limpijumng, S. and W.R.L. Lambrecht, Phys. Rev. B, 1998. **57**(19): p. 12017-12022.
35. Matsunami, H., *et al.*, Springer Proceedings in Physics, 1988. **34**: p. 34-39.
36. Powell, J.A., *et al.*, Springer Proceedings in Physics, 1991. **56**: p. 313-21.
37. Frank, F.C., Disc. Faraday Soc., 1949. **5**: p. 48.
38. *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry; Silicon Suppl. Vol. B2 "Silicon"*, ed. G.-I.f.A. Chemie. 1984, Springer-Verlag: Frankfurt. 35, 80-85.
39. Pirouz, P., Ultramicroscopy, 1993. **51**: p. 189-214.
40. Shinozaki, S.S., J.E. Noakes, and H. Sato, J. Am. Cer. Soc, 1978. **61**(5-6): p. 237-242.
41. Heuer, A.H., *et al.*, J. Am. Cer. Soc., 1978. **61**(9-10): p. 406-12.
42. Mitchell, T.E., L.U. Ogbuji, and A.H. Heuer, J. Am. Cer. Soc., 1978. **61**(9-10): p. 412-13.
43. Ogbuji, L.U., T.E. Mitchell, and A.H. Heuer, J. Am. Cer. Soc., 1981. **64**(2): p. 91-9.
44. Ogbuji, L.U., T.E. Mitchell, and A.H. Heuer, J. Am. Cer. Soc., 1981. **64**(2): p. 100-5.
45. Powell, J.A., Appl Phys. Lett., 1990. **56**(14): p. 1353-56.
46. Bak, R., *et al.*, J. Phys. C, 1985. **18**: p. 3911-3916.
47. Zangvil, A. and R. Ruh, J. Am. Cer. Soc., 1988. **71**: p. 884-888.
48. Pilyankevich, A.N., V.F. Britun, and G.S. Oleynik, J. Mat. Sci., 1990. **25**: p. 3517-3523.
49. Krol, A., M.J. Kozielski, and W. Nazarewicz, Bull. Mineral., 1986. **106**: p. 81-89.
50. Petzoldt, J., Mat. Sci. Eng., 1995. **B29**: p. 99-104.
51. Haasen, P., *Physikalische Metallkunde*. 1974, Berlin: Springer Verlag.
52. Burke, J.E. and D. Turnbull, Prog. Metal Phys., 1952. **3**: p. 220.
53. Atkinson, H.V., Acta metall., 1988. **36**(3): p. 469-491.
54. Lewis, B. and J.C. Anderson, *Nucleation and Growth of Thin Films*. 1978, London: Academic Press. 123.
55. Thompson, C.V., J. Floro, and H.L. Smith, J. Appl. Phys., 1990. **67**(9): p. 4099-4104.
56. Thompson, C.V., Annu. Rev. Mat. Sci., 1990. **20**: p. 245-268.
57. Lange, F.F., Science, 1996. **273**: p. 903-9.
58. Miller, K.T., *et al.*, J. Mat. Res., 1993. **8**(1): p. 169-177.
59. Lange, F.F., Mat. Sci. Forum, 1993. **113-115**: p. 81-90.
60. Miller, K.T. and F.F. Lange, J. Mater. Res., 1991. **6**(11): p. 2387-92.
61. Miller, K.T., F.F. Lange, and D.B. Marshall, J. Mat. Res., 1990. **5**(1): p. 151-60.
62. Miller, K.T. and F.F. Lange., in *Processing Science of Advanced Ceramics*. 1989. Pittsburgh.
63. Partlov, D.P. and J. Gregg, J. Mat. Res., 1987. **2**(5): p. 595-605.
64. Langjahr, P., *et al.*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1996. **56**: p. 109.
65. Davis, R.F., *et al.*, Proceedings of the IEEE, 1991. **79**(5): p. 677-700.
66. Carter, C.H., R.F. Davis, and S.R. Nutt, J. Mat. Res., 1987. **1**(6): p. 811-19.
67. Kong, H.S., *et al.*, J. Mat. Res., 1986. **3**(3): p. 521-30.
68. Chayahara, A., *et al.*, Jap. J. Appl. Phys., Part 2, 1986. **25**(7): p. L564-6.
69. Kuroda, N., *et al.* . in *19th Conference on Solid State Devices and Materials*. 1987. Tokyo.
70. Larkin, D.J., MRS Bulletin, 1997. **22**(3): p. 36-41.
71. Kaneda, S., *et al.*, J. Crystal Growth, 1987. **81**: p. 536-41.
72. Fissel, A., *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1996. **68**: p. 1204-5.
73. Fuyuki, T., *et al.*, Thin Solid Films, 1993. **225**: p. 225-231.
74. Yoshinobu, T., *et al.*, J. Crystal Growth, 1990. **99**: p. 520-524.
75. Yoshinobu, T., *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1992. **60**: p. 824-825.
76. Kern, R.S., *et al.*, phys. stat. sol. (b), 1997. **202**: p. 379-404.
77. Winnacker, K. and L. Küchler, *Chemische Technologie*. 4 ed. Vol. 2. 1982, München: Hanser Verlag. 627-628.



## LITERATURVERZEICHNIS

---

78. Vokakov, Y.A., *et al.*, *Kristall und Technik*, 1979. **14**: p. 729-737.
79. Tairov, Y.M., *et al.*, *J. Crystal Growth*, 1976. **36**: p. 147-151.
80. Violin, E.Y., Y.M. Tairov, and O.A. Fayans, *J. Crystal Growth*, 1976. **34**: p. 298-300.
81. Brander, R.W., *J. Electrochem. Soc.*, 1964. **111**: p. 881-883.
82. Tairov, Y.M. and V.F. Tsvetkov, in *Crystal Growth and Characterization of Polytype Structures*, H. Krishna, Editor. 1983, Pergamon Press: Oxford. p. 111-162.
83. Griffiths, L.B. and A.I. Mlavsky, *J. Electrochem. Soc.*, 1964. **111**: p. 805-810.
84. Kumagawa, M., M. Ozeki, and S. Yamada, *Jap. J. Appl. Phys.*, 1970. **9**: p. 1422-1423.
85. Suzuki, A., *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 1975. **122**: p. 1741-1742.
86. Suzuki, A., *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1976. **47**(4546-4550).
87. Brander, R.W. and R.P. Sutton, *J. Phys. D*, 1969. **2**: p. 309-320.
88. *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry; Silicon Suppl. Vol. B2 "Silicon"*, ed. G.-I.f.A. Chemie. 1984, Springer-Verlag: Frankfurt. 276.
89. Edelman, F.L., *et al.*, *Radiat. Eff.*, 1976. **29**: p. 13-15.
90. Laine, R.M. and F. Babonneau, *Chem. Mat.*, 1993. **5**: p. 260 - 279.
91. Bill, J. and F. Aldinger, *Adv. Mat.*, 1995. **7**(9): p. 775 - 787.
92. Petzow, G. and A. Aldinger, *Spektrum der Wissenschaft*, 1993. **1**: p. 102-107.
93. Riedel, R., *et al.*, *Nature*, 1992. **355**: p. 714-16.
94. Yajima, S., *et al.*, *J. Mater. Sci.*, 1978. **13**(12): p. 2569-2576.
95. Kamphowe, T.W., *et al.*, *Preparation of Fibre-Reinforced Si-B-C-N Ceramics by Polymer Precursor Infiltration*. submitted to *Sil. Ind.*, 1998.
96. Yajima, S., J. Hayashi, and M. Omori, *Chem. Lett.*, 1975: p. 1209-1212.
97. Yajima, S., *et al.*, *Nature*, 1976. **261**: p. 683-685.
98. Yajima, S., *et al.*, *Chem. Lett.*, 1976: p. 551-554.
99. Yajima, S., J. Hayashi, and K. Okamura, *Nature*, 1977. **266**: p. 521-522.
100. Nippon-Carbon, *Polycarbosilane "NIPUSI®"*, *Technical Information*, . 1995, Nippon Carbon Co., LTD.
101. Burkhart, C.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1949. **71**: p. 830-32.
102. Yajima, S., *Am. Cer. Soc. Bul.*, 1983. **62**(8): p. 893-898.
103. Shiina, K. and M. Kumada, *J. Org. Chem.*, 1958. **23**: p. 139.
104. Chu, C.-J., S.-J. Ting, and J.-D. Mackenzie, *Springer Proceedings in Physics*, 1991. **56**: p. 93-97.
105. Soraru, G.D., F. Babonneau, and J.D. Mackenzie, *J. Mat. Sci.*, 1990. **25**: p. 3886-3893.
106. Ting, S.-J., C.-J. Chu, and J.-D. Mackenzie, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1990. **192**: p. 529-34.
107. Ting, S.-J., C.-J. Chu, and J.D. Mackenzie, *J. Mat. Res.*, 1992. **7**(1): p. 164-9.
108. Delverdier, O., *et al.*, *J. Euro. Cer. Soc.*, 1993. **12**: p. 27-41.
109. Chu, C.-J., E. Liimata, and J.-D. Mackenzie, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1990. **162**: p. 421-6.
110. Martin, H.-P., *et al.*, *J. Euro. Cer. Soc.*, 1997. **17**(5): p. 659-66.
111. Colombo, P., T.E. Paulson, and C.G. Pantano, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1994. **2**: p. 601-604.
112. Colombo, P., T.E. Paulson, and C.G. Pantano, *J. Am. Cer. Soc.*, 1997. **80**(9): p. 2333-2340.
113. West, R.J., *et al.*, *Ceram. Bull.*, 1983. **62**: p. 899-903.
114. Miller, R.D., *et al.*, *Polym. Eng. Sci*, 1986. **26**: p. 1129-1134.
115. West, R., in *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites*, H.L. L. and D.R. Ulrich, Editors. 1984, Wiley: Wichester.

## LITERATURVERZEICHNIS

---

116. Strecker, K., *In-Situ Bildung von SiC-Dispersionen in keramischen Matrices durch Pyrolyse von Polysilanen*, in *Max-Planck-Institut für Metallforschung*. 1990, Universität Stuttgart: Stuttgart. p. 58-59.
117. Schilling, C.L., J.P. Wesson, and T.C. Williams, *Cer. Bull.*, 1983. **62**(8): p. 912 - 915.
118. Schilling, C.L., *Brit. Poly. J.*, 1986. **18**: p. 355-58.
119. Kienzle, A., *Darstellung und Verarbeitung borhaltiger elementorganischer Vorstufen zur Herstellung keramischer Materialien in den Systemen SiCB und SiCBN*, in *MPI für Metallforschung*. 1994, Universität Stuttgart: Stuttgart. p. 180.
120. Cree, *Technical Datasheet*, . 1988, Cree Research, Inc., 2810 Meridian Parkway, Suite 176, Durham, NC 27713.
121. Yang, C.-C., J.Y. Josefowicz, and L. Alexandru, *Thin Solid Films*, 1980. **74**: p. 117-27.
122. Scriven, L.E., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1988. **121**: p. 717-29.
123. Lou, V.K., T.E. Mitchell, and A.H. Heuer, *J. Am. Cer. Soc.*, 1985. **68**(2): p. 49-58.
124. Kleber, I., H.-J. Bautsch, and J. Bohm, *Einführung in die Kristallographie*. 17 ed. 1990, Berlin: Verlag Technik GmbH. 329.
125. Wendel, H., MPI f. Festkörperforschung, Persönliche Mitteilung. 1998.
126. Zorll, U., *GIT Fachz. Lab*, 1985(6): p. 581-92.
127. Kaiser, G., MPI f. Metallforschung, Persönliche Mitteilung. 1998.
128. Scherrer, P., *Göttinger Nachrichten*, 1918. **2**: p. 98f.
129. Paulus, E., *Strukturanalyse durch Beugung an Kristallen*, in *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*. 1980, Verlag Chemie: Weinheim. p. 235-268.
130. Göpel, W. and C. Ziegler, *Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie*. 1994: B. G. Teubner Verlagsgesellschaft.
131. Binnig, G., C.F. Quate, and C.H. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, 1986. **56**: p. 930.
132. FEI, *Multi Mode Scanning Probe Microscope : User's Manual, Version 3.05: Chapter 11: General Information*, .
133. Heiland, B., MPI f. Metallforschung, Persönliche Mitteilung. 1998.
134. FEI, *FIB Quick Notes*, . 1996, FEI Company, 7451 N.E. Evergreen Parkway, Hillsboro, USA.
135. Labitzke, H., MPI f. Metallforschung, Persönliche Mitteilung. 1997.
136. Williams, D.B. and B.C. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A textbook for materials science*. 1996, New York: Plenum Press.
137. v. Heimendahl, M., *Einführung in die Elektronenmikroskopie*. 1969, Braunschweig: F. Vieweg & Söhne GmbH.
138. Strecker, A., U. Salzberger, and J. Mayer, *Prakt. Metallogr.*, 1993. **30**(10): p. 482-95.
139. Mucalo, M.R., *et al.*, *J. Mat. Sci.*, 1994. **29**: p. 4487-99.
140. Paulson, T.E., *Polymer Processing of Silicon (Oxy)carbide Thin Films and Microcomposite Coatings*, . 1994, Pennsylvania State University: University Park.
141. Hüttinger, *Induktionserwärmung*, Berlin: VEB Verlag Technik.
142. Kofstad, P. and S. Espevik, *J. Elektrochem. Soc.*, 1965: p. 153.
143. Fromm, E. and E. Gebhardt, eds. *Gase und Kohlenstoff in Metallen*. . 1976, Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg. 485.
144. Tanner, L.E. and H. Okamkoto, *J. Phase Equil.*, 1991. **12**: p. 571-574.
145. West, R., *Actual. Chim.*, 1986. **3**: p. 64-70.
146. West, R., *J. Organomet. Chem.*, 1986. **300**: p. 327-346.
147. Hasegawa, Y. and K. Okamura, *J. Mat. Sci.*, 1983. **18**(12): p. 3833-48.
148. Hasegawa, Y., M. Iimura, and S. Yajima, *J. Mat. Sci.*, 1980. **15**: p. 720-728.
149. Bouillon, E., *et al.*, *J. Mat. Sci.*, 1991. **26**: p. 1333-1345.

## LITERATURVERZEICHNIS

---

150. Le Coustumer, P., M. Monthieux, and A. Oberlin, J. Europ. Cer. Soc., 1993. **11**: p. 95-103.
151. Shimoo, T., *et al.*, J. Am. Cer. Soc., 1998. **81**(8): p. 2109-15.
152. *Image C.*
153. Brook, R.J., *Ceramic Fabrication Process*, ed. F.F.Y. Wang. 1976, New York: Academic Press. 331 ff.
154. Edelstein, A.S. and R.C. Cammarata, *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*. 1996, Philadelphia. 182.
155. Vergnon, P., M. Astier, and S.J. Teichner, *Fine Particles (Proc. Second. Int. Conf. Fine Particles)*, ed. W.E. Kuhn. 1974, Princeton.
156. Soraru, G.D., F. Babonneau, and J.D. Mackenzie, J. Mat. Sci., 1990. **25**: p. 3886-3893.
157. Martin, H., E. Muller, and E. Brendler, J. Mat. Sci., 1996. **31**(16): p. 4363-4368.
158. Sakka, S. and T. Yoko, eds. *Sol-Gel-Derived Coating Films and Applications*. Structure and Bonding. Vol. 77. 1992, Springer Verlag: Berlin, Heidelberg. 89-118.
159. Corriu, R.J.P., *et al.*, Organometallics, 1993. **12**: p. 454-462.
160. Frieß, M., *Untersuchungen an ternären und quaternären Silizium(Element)carbidnitriden: Synthese und Kristallisation zu Verbundkeramiken mit definiertem Gefüge*, in *Max-Planck-Institut für Metallforschung*. 1994, Universität Stuttgart: Stuttgart.
161. An, L., *et al.*, J. Am. Cer. Soc., 1998. **81**(5): p. 1349-1352.
162. Scholz, R., *et al.*, Diamond & Related Materials, 1997. **6**(10): p. 1365-1368.
163. Addamiano, A. and J.A. Sprague, Appl. Phys. Lett., 1984. **44**: p. 525.
164. Kim, H.J., *et al.*, J. Electrochem. Soc., 1987. **134**: p. 2269-75.
165. Li, J.P. and A.J. Steckl, J. Electrochem. Soc., 1995. **142**: p. 634-39.
166. Mogab, C.J. and H.J. Leamy, J. Appl. Phys., 1974. **45**: p. 460.
167. Powell, A., *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1991. **59**(2): p. 183-5.
168. Kong, H.S. and R.F. Davis, J. Mat. Res., 1989. **4**: p. S. 204-11.
169. Stadelman, P., *Electron Microscopy Image Simulation Software (EMS)*, . 1999, Stadelman, P.: Lausanne.

# Christof Rau

Geburtsdatum 04. 05. 1969  
Geburtsort Ottweiler/Saar  
Nationalität deutsch  
Familienstand verheiratet  
Eltern: Gerhard Rau  
Veronika Rau, geb. Eckert

## WERDEGANG

06/88 **Abitur** am Gymnasium Wendalinum, St.Wendel/ Saar

07/88 – 10/89 **Wehrdienst**, Stabskompanie 2. Luftwaffendivision

10/89 – 08/92 **Grundstudium Chemie** an der Universität des Saarlandes

09/92 – 06/95 **Hauptstudium** an der Europäischen Hochschule für Industrielle Chemie, Strasbourg (EHICS), *France*.  
Spezialisierungsfach: Werkstoffwissenschaft

03/95 – 09/95 **Diplomarbeit** im Labor für Elektrokeramiken, Prof. Setter, Eidgenössische Technische Hochschule Lausanne (E.P.F.L.), *Schweiz*.

10/95 – 04/99 **Promotion** am Max-Planck -Institut für Metallforschung, Stuttgart, Abteilung Prof. Aldinger.

seit 05/99 **Diplomchemiker** bei der Robert Bosch GmbH, Forschung und Vorausentwicklung, Abteilung Werkstoffe, Gerlingen-Schillerhöhe