

# Kapitel 1

## Einleitung

Auf der Suche nach neuen keramischen Materialien mit hoher Härte und verbesserter thermischer Stabilität haben nichtoxidische Keramiken in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen. Ternäre Phasen bestehend aus Silicium, Kohlenstoff und Stickstoff (Si-C-N-System) zeigen eine Vielzahl herausragender Eigenschaften: eine hohe Oxidationsbeständigkeit und Rekristallisationstemperatur [1] ermöglicht eine Nutzung als Keramik-Strukturmaterial zum Hochtemperatureinsatz z.B. im Motoren- und Turbinenbau, die große Härte [2–8] ermöglicht den Einsatz für tribologische Zwecke, die gemessenen Bandabstände [2, 9], die optischen Eigenschaften [6, 10], die elektrische Leitfähigkeit [11, 12] und die Feldemissionscharakteristiken [13, 14] sind von technischer Relevanz für Anwendungen in der Elektronik- und der Halbleiterindustrie.

Die Synthese von Siliciumcarbonitriden kann auf unterschiedliche Art erfolgen. Für die Herstellung von Festkörpern mit makroskopischen Abmessungen (Bulkmaterial) eignen sich pyrolytische Verfahren [1, 15–21]. Bei diesen Verfahren werden Siliciumorganische Polymere als Ausgangsverbindung (Precursor) durch eine Hochtemperaturbehandlung (Pyrolyse) in Siliciumcarbonitride überführt. Die Zusammensetzung des dabei entstehenden Si-C-N-Materials wird durch die Zusammensetzung und die Polymerstruktur der verwendeten Precursormaterials und in geringem Ausmaß auch durch die Pyrolyse-Prozedur bestimmt und lässt sich daher nur sehr eingeschränkt steuern.

Für die Synthese dünner Si-C-N-Schichten stehen verschiedenartige Verfahren zur Verfügung: (i) Verfahren der chemischen Dampfabcheidung (chemical vapor deposition, CVD) wie thermisches-CVD [22, 23] oder Laser-induziertes CVD [24–27], sowie CVD mittels Mikrowellen-Plasma oder Elektron-Zyklotron-Resonanz-Plasma [2, 3, 9, 10, 28–31], (ii) physikalische Dampfabcheidung (physical vapor deposition, PVD) wie Magnetron-Sputtern [5, 7, 12, 14, 32–35] und (iii) Ionenimplantation [8, 36–38]. Die Si-C-N-Materialien, die mit diesen Verfahren hergestellt wurden, sind teils kristallin [2, 3, 15, 28, 29, 39–41],

teils amorph [5, 9, 10, 32, 33, 40–44]. Sie enthalten je nach Herstellungsverfahren (ausgenommen die Ionenimplantation) als Verunreinigungen Wasserstoff und Sauerstoff mit Konzentrationen bis zu 10 At.%. Bislang ist nicht bekannt, ob und welche Auswirkungen diese Verunreinigungen auf die Bindungsstruktur der Elemente in den Materialien und ihre räumliche Anordnung (kristallin, amorph) haben können.

Für die Herstellung hochreiner Si-C-N-Schichten bietet sich die Ionenimplantation an. Erfolgt die Ionenimplantation mit massenseparierten Ionenstrahlen - wie in dieser Arbeit bei der Implantation von Kohlenstoff- und Stickstoff-Ionen in Silicium - so stammt der Wasserstoff- und Sauerstoff-Gehalt in der erzeugten Si-C-N-Schicht ausschließlich von den Verunreinigungen dieser beiden Elemente im Silicium ( $<10$  At.-ppm). Ein weiterer Vorteil der Ionenstrahlsynthese ist die andauernde Durchmischung der Schicht auf atomarer Ebene während des Implantationsprozesses. Dies führt zu einer atomar dispersen Verteilung der konstituierenden Elemente der Schicht. Bei den oben genannten Dampfabscheidungsverfahren gelangen dagegen gleichzeitig und mit unterschiedlichem Anteil Moleküle, Molekülfragmente oder Atome des verwendeten Precursorgases oder der verwendeten Gas Mischung auf die Substratoberfläche. So kann sich während der Abscheidung bereits eine Nahordnung der Elemente in der Schicht bilden, die eine gewünschte festkörperchemische Reaktion behindern kann [45].

In der vorliegenden Arbeit wurden hochreine dünne Si-C-N-Oberflächenschichten mit Zusammensetzungen auf der Konode  $\text{SiC} \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$  im ternären Si-C-N-Phasendiagramm einschließlich der binären Phasen SiC und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  erzeugt und umfassend charakterisiert, um Erkenntnisse über das Kristallisationsverhalten dieser Schichten im Vergleich zu Siliciumcarbid und Siliciumnitrid zu erhalten oder evtl. die Bildung einer neuen Phase zu beobachten.

Die Si-C-N-Oberflächenschichten wurden durch jeweils eine 4-fach-Implantation von Kohlenstoff- und nachfolgend Stickstoff-Ionen bei vier verschiedenen Energien in einkristallines Silicium hergestellt. Um mögliche Auswirkungen einer atomaren Nahordnung auf das Kristallisationsverhalten studieren zu können, wurden zum Vergleich SiC- und  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schichten durch HF-Magnetron-Sputtern und die Si-C-N-Schichten mit Zusammensetzungen auf der Konode  $\text{SiC} \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$  durch eine Kombination von HF-Magnetron-Sputtern und 4-fach-Ionenimplantation erzeugt.

Die Herstellung von Si-C-N-Schichten mit vorgegebenen Zusammensetzungen setzt voraus, dass ein Analyseverfahren zur Verfügung steht, mit dem die Elemente Silicium, Kohlenstoff und Stickstoff quantitativ und tiefenaufgelöst bestimmt werden können. Mit der kernphysikalischen Methode der non-Rutherford-Rückstreu-spektrometrie ist dies prinzipiell möglich. Die Genauigkeit dieser Methode, abhängig von den verwendeten Daten

für Energieverlust und Wirkungsquerschnitt wurde untersucht, um möglichst genaue Konzentrationsangaben zu erhalten.

Mit den Ergebnissen der Rückstreuanalyse wurden die Prozessparameter für die 4-fach-Implantation und das HF-Sputtern bestimmt, mit denen die Si-C-N-Schichten mit den vorgegebenen Zusammensetzungen auf der Konode  $\text{SiC} \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$  hergestellt werden konnten.

Die erzeugten Si-C-N-Schichten wurden im Hochvakuum mittels Elektronenstrahl bzw. in einem herkömmlichen Ofen unter Schutzgasatmosphäre bei unterschiedlicher Temperatur und für verschiedene Zeiten getempert. Anschließend wurden Phasenbildung und Kristallisationskinetik mit IR-Absorptionsspektroskopie, Raman-Spektroskopie, Röntgen-Photoelektronenspektroskopie, Röntgen-Diffraktometrie und Transmissionselektronenmikroskopie untersucht.



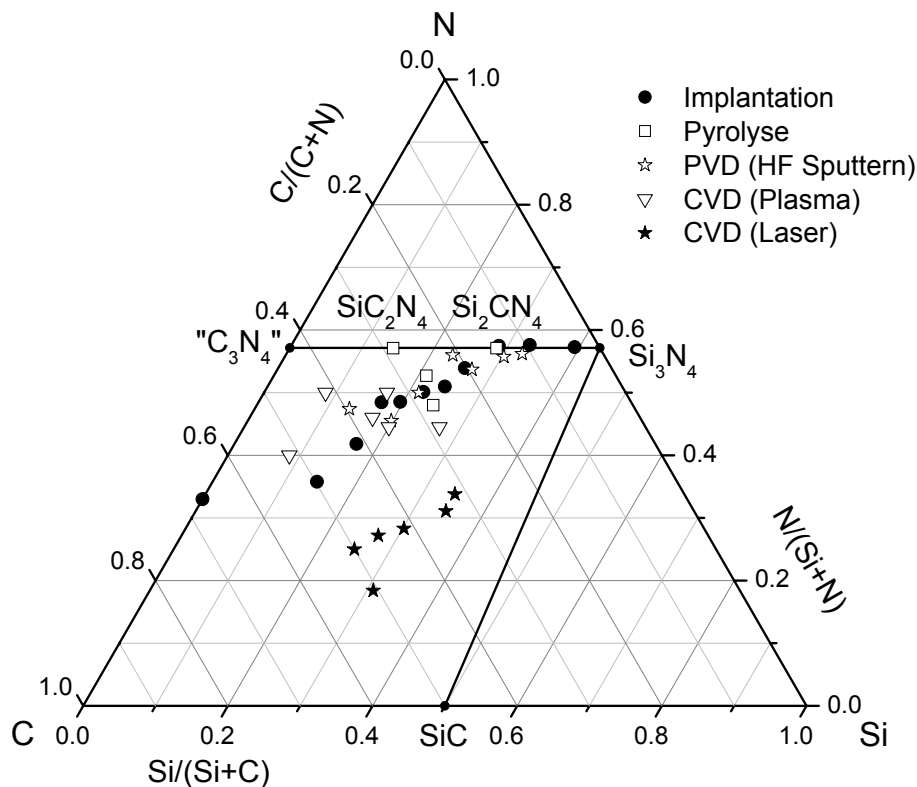
## Kapitel 2

# Das ternäre System Si-C-N

In den vergangenen 20 Jahren gab es zahlreiche Bemühungen, neue Verbindungen und Phasen im ternären Si-C-N-Phasendiagramm zu erzeugen. Dabei wurden unterschiedliche Syntheseverfahren verwendet, die die Herstellung von Bulkmaterial oder von dünnen Schichten ermöglichen. Einen starken Impuls erhielten die Bemühungen 1989 durch Liu und Cohen [46, 47], als diese anhand von ab-initio-Rechnungen die Existenz der binären  $C_3N_4$ -Verbindung mit einer Struktur analog zum  $Si_3N_4$  vorhersagten. In dieser Struktur ist das Silicium-Atom durch ein Kohlenstoff-Atom unter Erhaltung der kovalenten Bindung ersetzt. Die vorhergesagten Eigenschaften (Härte vergleichbar oder größer als die von Diamant und ein Bandgap von 3.2 eV) des  $C_3N_4$ -Materials haben das Interesse an seiner Synthese stark befördert. Die Konode  $Si_3N_4 \rightarrow C_3N_4$  im ternären Si-C-N-Phasendiagramm fand daher im Zusammenhang mit der  $C_3N_4$ -Synthese zunehmend Beachtung, da sie ternäre Zusammensetzungen beschreibt, die auch als ein Gemisch aus  $Si_3N_4$  und  $C_3N_4$  aufgefasst werden können.

Im ternären Si-C-N-Phasendiagramm in Abbildung 2.1 sind die Zusammensetzungen von Si-C-N-Materialien dargestellt, die mit verschiedenen Herstellungsverfahren bei dem Versuch erhalten wurden, Zusammensetzungen auf der Konode  $Si_3N_4 \rightarrow C_3N_4$  zu erzeugen. Riedel und Greiner gelang es erstmals mit einem Pyrolyseverfahren aus einem Silylcarbodiimid als Precursor bei 400 °C die Phase  $SiC_2N_4$  in nanokristalliner Struktur zu erzeugen [15, 50]. Diese kann durch einen weiteren Temperprozess bei 920 °C bis 1000 °C in die ebenfalls nanokristalline Phase  $Si_2CN_4$  umgewandelt werden.

Das Auftreten der Schwingungsbande des Carbodiimids ( $N=C=N$ ) im IR-Spektrum bei beiden Phasen [50] zeigt, dass die kovalente Bindungsstruktur des  $Si_3N_4$ -Moleküls beim Austausch von einem bzw. zwei Silicium-Atomen durch Kohlenstoff nicht erhalten bleibt. Die Vermutung, dass das Carbodiimid-Molekülfragment als Bestandteil des Precursors verhindert, dass sich eine kovalente Bindung einstellt, konnte in Experimenten

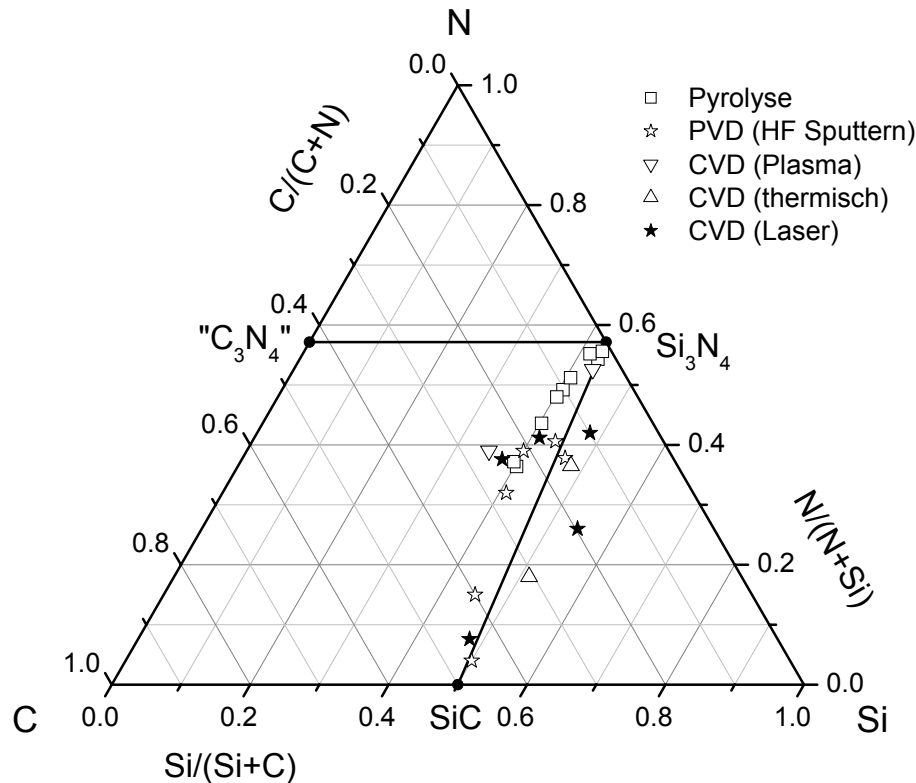


**Abb. 2.1:** Zusammensetzungen im ternären Si-C-N-Phasendiagramm, die mit verschiedenen Methoden in der Nähe der Konode  $\text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \text{C}_3\text{N}_4$  hergestellt wurden;

● Implantation [36, 48], □ Pyrolyse [15, 18], ☆ PVD [34], ▽ Plasma-CVD [3], ★ Laser-CVD [25, 49].

von Link nicht bestätigt werden. Link stellte durch aufeinander folgende Ionenimplantationen von Stickstoff und Kohlenstoff in Silicium ebenfalls die Phase  $\text{Si}_2\text{CN}_4$  her [36]. Die IR-Schwingungsbande, die Greiner der Carbodiimid-Schwingungsbande zuordnete, wurde ebenfalls beobachtet, und durch die Verschiebung dieser Bande bei Verwendung von vier verschiedenen Isotopenkombinationen von C und N eindeutig dem Carbodiimid zugeordnet. Das Molekülfragment Carbodiimid bildet sich also in einer festkörperchemischen Reaktion aus den Elementen C und N.

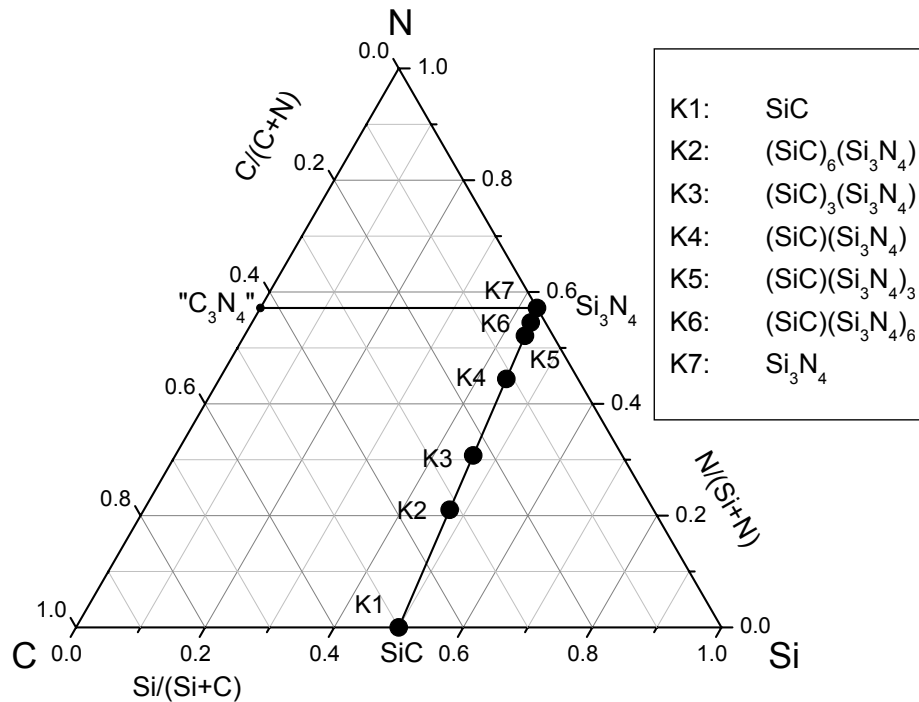
Mit reaktivem HF-Sputtern unter Verwendung einer Gasmischung aus Ar und  $\text{N}_2$  kann ebenfalls die Phase  $\text{Si}_2\text{CN}_4$  mit dem Carbodiimid-Molekülfragment synthetisiert werden [34]. Die Versuche, mit Ionenimplantation, Sputtern und den in Abbildung 2.1 angegebenen CVD-Verfahren weitere Phasen auf der Konode  $\text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \text{C}_3\text{N}_4$  herzustellen (insbesondere  $\text{SiC}_2\text{N}_4$ ), hatten jedoch keinen Erfolg. Wie aus dem Phasendiagramm in Abbildung 2.1 ersichtlich, wird die erforderliche N-Konzentration von 57 At.% nicht mehr erreicht, wenn in den erzeugten Si-C-N-Schichten das C/Si-Verhältnis größer 1 ist. Mit zunehmender



**Abb. 2.2:** Zusammensetzungen im ternären Si-C-N-Phasendiagramm, die mit verschiedenen Methoden in der Nähe der Konode  $\text{SiC} \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$  hergestellt wurden;  
 □ Pyrolyse [1, 16, 19], ☆ PVD [12, 34], ▽ Plasma-CVD [2, 30], △ thermisches-CVD [22, 23], ★ Laser-CVD [25–27].

Kohlenstoff-Konzentration nimmt die maximal erreichbare Stickstoff-Konzentration ab; sie ist bei allen Verfahren (ausgenommen die Laser-CVD-Abscheidung) etwa gleich groß. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass es schwierig oder gar unmöglich ist, das vorhergesagte  $\text{C}_3\text{N}_4$  selbst in einem metastabilen Zustand zu synthetisieren. Diese Meinung wird auch in zwei anderen Veröffentlichungen vertreten [2, 41].

Siliciumcarbid ( $\text{SiC}$ ) und Siliciumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) sind bis heute die einzigen bekannten binären Verbindungen im Si-C-N-System die in einer kristallinen Form auftreten. Beide Verbindungen lassen sich mit allen hier aufgeführten Verfahren synthetisieren. Sie kristallisieren mit eckenverknüpften  $\text{SiC}_4$ - bzw.  $\text{SiN}_4$ -Tetraedern in hexagonaler ( $\alpha$ - $\text{SiC}$  bzw.  $6\text{H-SiC}$ ,  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  und  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) oder kubischer Struktur ( $\beta$ - $\text{SiC}$  bzw.  $3\text{C-SiC}$ ).  $\text{SiC}$  ist ein halbleitendes Material mit einem Energiebandabstand je nach kristalliner Struktur zwischen 2.2 eV ( $3\text{C-SiC}$ ) und 3.03 eV ( $6\text{H-SiC}$ );  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ist dagegen ein Isolator mit einem spezifischen Widerstand größer  $10^{12} \Omega\text{cm}$ . Beide Materialien besitzen eine hohe mechanische und thermische Stabilität und eine hohe Oxidationsbeständigkeit an Luft und finden daher



**Abb. 2.3:** Die für diese Arbeit ausgewählten Punkte auf der Konode  $\text{SiC} \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$  und deren Zusammensetzung, geschrieben als Kombination von SiC- und  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Anteilen.

als Strukturmaterial vielfältige technische Anwendung im Hochtemperaturbereich. Eine Verbesserung dieser Eigenschaften kann man durch Herstellung von Kompositmaterialien aus polykristallinem SiC und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  erreichen. Es wurde über verbesserte mechanische Eigenschaften [51], ein superplastisches Verhalten [52] und eine ultra-hohe Oxidationsbeständigkeit berichtet [1]. Diese Ergebnisse sind Teil der Motivation, die die Konode  $\text{SiC} \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$  zu einem Forschungsobjekt im Si-C-N-System macht.

In Abbildung 2.2 sind die Zusammensetzungen von Si-C-N-Bulkmaterialien und Si-C-N-Schichten dargestellt, die mit Pyrolyseverfahren, PVD- und CVD-Verfahren hergestellt wurden. Nur einige wenige Zusammensetzungen befinden sich wirklich auf der Konode  $\text{SiC} \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$ . Zusammensetzungen auf der Konode  $\text{SiC} \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$  lassen sich als eine Mischung aus SiC und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  auffassen. Die Frage, ob sich auf der Konode nur Mischphasen aus SiC und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  oder sich auch ternäre Si-C-N-Phasen bilden können, ist Teil der in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Untersuchungen.

Zu diesem Zweck wurden 5 verschiedene Zusammensetzungen auf der Konode  $\text{SiC} \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$  (bezeichnet mit K2 bis K6), sowie die beiden Eckpunkte SiC (K1) und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (K7), die als Referenz für das Kristallisationsverhalten dienen, für die Herstellung ausgewählt. In Abbildung 2.3 sind diese Punkte in das ternäre Phasendiagramm eingetragen. Die Si-C-N-Zusammensetzungen in diesen Punkten sind als Anteile von SiC und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dargestellt



und mit  $(\text{SiC})_x(\text{Si}_3\text{N}_4)_y$  bezeichnet. Mit dieser Notation soll jedoch keine Aussage über das Vorhandensein von SiC- oder  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Molekülen gemacht werden; sie soll eher einen schnellen Überblick ermöglichen, in welchem Bereich der Konode sich eine Zusammensetzung befindet. Um die Bildung einer Mischphase zu begünstigen, wurden die ternären Si-C-N-Zusammensetzungen so gewählt, dass sich geradzahlige Anteile von SiC und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ergeben ( $\frac{\text{SiC}}{\text{Si}_3\text{N}_4}$ -Verhältnis von 6, 3, 1,  $\frac{1}{3}$  und  $\frac{1}{6}$ ).

Die SiC- und  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schichten wurden durch Ionenimplantation bzw. HF-Sputtern, die Si-C-N-Schichten durch Ionenimplantation bzw. eine Kombination beider Verfahren hergestellt und anschließend charakterisiert. Nachfolgend werden die verwendeten Synthese- und Analysemethoden eingehend erläutert.