Entwicklung von hochreinen siliciumnitridbeschichteten SiO_2- Schmelztiegeln zur Herstellung von Solarsilicium

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktor-Ingenieurs

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Daniel Raschke
aus Torgau

genehmigt von der
Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung
11.09.2007

Die Arbeit wurde durchgeführt am

Institut für Nichtmetallische Werkstoffe
der Technischen Universität Clausthal

Dekan der Fakultät:	Prof. Dr. Wolfgang Schade
Hauptreferent:	Prof. Dr.-Ing. Jürgen G. Heinrich
Koreferent:	Dr. rer. nat. habil. Jens Günster

Inhaltsverzeichnis

1 Zusammenfassung 1

2 Einleitung und Problemstellung 2

3 Stand der Technik 3
3.1 Grundzüge der Photovoltaik 3
3.2 Modell der Trennwirkung von Si_3N_4 im System Si - SiO_2 10
3.3 Herstellung von SiO_2 - Tiegeln 13
3.4 Herstellung von Si_3N_4 - Schichten 20
3.5 Beschichtungstechnologien 29
3.6 Charakterisierung keramischer Werkstoffe und Suspensionen 33
3.7 Thermische Behandlungen von Si_3N_4 - Schichten 35
3.8 Charakterisierung der Qualität von Silicium 35
3.9 Benetzungsverhalten von Silicium auf Si_3N_4 36

4 Experimentelles 39
4.1 Herstellung von SiO_2 - Tiegeln 39
4.1.1 Charakterisierung von SiO_2 - Materialien 39
4.1.2 Einschichttiegel 42
4.1.3 Zweischichttiegel 44
4.2 Herstellung von Si_3N_4 - Schichten 46
4.2.1 Indirekter Auftrag von Si_3N_4 46
4.2.2 Direkter Auftrag von Si_3N_4 48
4.2.3 Charakterisierung von Si_3N_4 - Materialien 51
4.2.4 Reinigung von Si_3N_4 53
4.3 Thermische Behandlung von Si_3N_4 - Schichten 53
4.3.1 Ofensinterung 54
4.3.2 Lasersinterung 54
4.4 Nachweis der Trennwirkung von Si_3N_4 - Beschichtungen 55
4.4.1 Benetzungsuntersuchungen 55
4.4.2 Schmelzversuche 57
4.5 Methoden zur Bewertung der verwendeten Materialien und der erhaltenen Ergebnisse 58

5 Ergebnisse und Diskussion 59
5.1 Herstellung von SiO_2 - Tiegeln 59
5.1.1 Einschichttiegel 59
5.1.2 Zweischichttiegel 66
5.2 Herstellung von Si_3N_4 - Schichten 72
5.2.1 Indirekter Auftrag von Si_3N_4 72
5.2.2 Direktauftrag und Reinigung von Si_3N_4 75
5.3 Thermische Behandlung von Si_3N_4 - Schichten 88
5.3.1 Ofensinterung 88
5.3.2 Lasersinterung 91
5.4 Trennwirkung von Si_3N_4 - Beschichtungen 98
5.4.1 Benetzungsuntersuchungen 98
5.4.2 Schmelzversuche 100

6 Ausblick 119

7 Literatur 120

1 Zusammenfassung

Ein Material für Solarzellen ist polykristallines Silicum. Dieses Silicium wird u. a. über das Aufschmelzen und Erstarren von polykristallinen Silicumbrocken zu großformatigen Siliciumblöcken in mit Si_3N_4 beschichteten SiO_2- Tiegeln hergestellt. Eine derartige Beschichtung ist erforderlich, um eine Reaktion zwischen Silicium und SiO_2 und somit einen möglichen Riss des Siliciumblockes zu verhindern.

Die derzeit verwendeten SiO_2- Tiegel und die eingesetzten Si_3N_4- Beschichtungen besitzen einen hohen Grad an metallischen Verunreinigungen, welche während der Hochtemperaturprozesse in das schmelzflüssige Silicium diffundieren. Diese Diffusionsbereiche können nicht für Solarzellen verwendet werden. Es werden daher bis zu 40 mm der Ränder der Siliciumblöcke für die weitere Verarbeitung verworfen.

Ziel der Arbeit war die Entwicklung eines Konzeptes zur Darstellung eines hochreinen Schmelzgefäßes für die Herstellung von polykristallinen Siliciumblöcken. Eine sich daraus ergebene Frage war die Ermittlung des Trennmechanismus des Siliciumblocks vom SiO_2-Tiegel über eine Beschichtung.

Als Konzept entstand ein Schmelzgefäß als Kombination aus mehreren Schichten. Als Grundkörper wurde ein hochreiner SiO_2- Tiegel über ein Schlickerdruckgussverfahren hergestellt. Dieser Tiegel kann als Zweischichttiegel ausgeführt werden, wobei die äußere Tiegelwand aus minderwertigem (kostengünstigem) und die innere Tiegelwand aus höchstreinem (hochpreisigem) SiO_2- Material bestehen. Als Trennmittel wurde eine Beschichtung auf der Basis eines hochreinen Si_3N_4- Pulvers entwickelt. Ziel der Beschichtungsentwicklung war eine Vereinfachung der Beschichtung bei gleichzeitiger Erhöhung deren Reinheit. Die Beschichtung kann in sich unter Zugaben von SiO_2-Materialien gradiert werden.

Die Trennwirkung der Beschichtung wurde erfolgreich in eigenen Schmelzversuchen untersucht. Die trennende Wirkung der pulverbasierten Beschichtung ist auf einen Panadeeffekt zurückzuführen, d.h. schwachgebundene Si_3N_4- Pulverpartikel werden aus dem Beschichtungsverbund herausgelöst und haften am Siliciumblock. Das Tiegelmaterial besitzt keinen Einfluss auf diesen Vorgang. Die betrachteten Oberflächen wurden mittels REM, WDX und ESCA analysiert.

Eine Beobachtung war, dass flüssiges Silicium unter verschiedenen Schmelzbedingungen unterschiedliche Benetzungsverhalten auswies. Der Einfluss der Atmosphäre auf das Benetzungsverhalten von Silicium auf der hochreinen pulverbasierenden Beschichtung wurde mittels eines Erhitzungsmikroskops betrachtet.

2 Einleitung und Problemstellung

Ein Weg auf dem Markt für erneuerbarer Energien ist die Photovoltaik. Hierbei wird die Energie des Sonnenlichtes in elektrische Energie umgewandelt. Diese Umwandlung erfolgt mit Halbleitermaterialien unter Ausnutzung deren Materialeigenschaft des vorhandenen photoelektrischen Effektes. Dieses Material wird in Form von Wafern in Solarzellen verarbeitet. Das bedeutendste Halbleitermaterial ist Silicium. Silicium wird in Quarztiegeln erschmolzen. Für polykristallines Silicium verwendet man SiO_2- Tiegel mit einer Si_3N_4-Beschichtung. Auf Grund der derzeitig angebotenen Tiegelmaterialien werden die Wandbereiche der Siliciumblöcke abgesägt. Durch Verunreinigungen aus dem Tiegelmaterial ist die Nutzbarkeit der Randbereiche für die Verarbeitung zu Solarzellenwafern nicht gegeben. Dies bedeutet einen hohen Materialverlust in einem von Rohstoffknappheit geprägten Markt. Derzeit werden Siliciumblöcke von ca. 240 kg hergestellt. Durch das Absägen der Tiegelaußenbereiche von mindestens 20 mm (bis zu 40 mm), werden ca. 30 kg Silicium verworfen. Dies entspricht einem Rohstoffwert von ca. 750 €. [Q: Wacker Chemie AG, 2004]

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung einer hochreinen, industriell anwendbaren Si_3N_4- Beschichtung sowie die Ermittlung der Einflüsse auf deren Trennmittelwirkung.

Die Beschichtung der Tiegel aus hochreinem Siliciumnitrid besitzt drei Hauptfunktionen. Während des Schmelzens von Silicium verhindert die Beschichtung eine Penetration des Siliciums in die Tiegelwände und verhindert einen Eintrag von Verunreinigungen aus dem Schmelztiegel in das flüssige Halbmetall. Beim Erstarren des Siliciums dient die Beschichtung der rissfreien Kristallisation des Blockes, d.h. die Beschichtung dient als Trennmittel.

Zum Erreichen des Zieles werden hochreine SiO_2- Tiegel sowie hochreine Siliciumnitridbeschichtungen entwickelt. Für die Bewertung der Trenneigenschaften der Siliciumnitridbeschichtungen wird ein Verfahren zum Schmelzen und Kristallisieren von polykristallinem Silicium in einem Kammerofen ermittelt. Nach den Schmelzversuchen werden die siliciumnitridbeschichteten Tiegeloberflächen sowie die Siliciumblöcke hinsichtlich ihrer Wechselwirkungen untersucht.

Nach Abschluss der Untersuchungen wird eine Empfehlung für eine anwendbare Si_3N_4-Beschichtung gegeben.

3 Stand der Technik

3.1 Grundzüge der Photovoltaik

Unter dem Begriff der Photovoltaik versteht man eine Technologie, welche sich mit der Umwandlung von Strahlungsenergie in elektrische Energie beschäftigt. Diese Umwandlung erfolgt durch den so genannten photovoltaischen Effekt. Wird ein PN- Übergang einer Halbleiterdiode einer ionisierenden Strahlung ausgesetzt, so bilden sich negative Ströme und positive Spannungen aus. Der entstehende Kurzschlussstrom ist abhängig vom PN-Übergang, vom Strahlungsspektrum und von der Strahlungsdichte. [Hüt00]

Als Halbleitermaterialien für die Photovoltaik werden vor allem Silicium und Germanium verwendet. Weitere verwendbare Halbleiter sind u.a. GaAs, GaP, ZnS, CdS, Bi_2Se_3 sowie $ZnGeAs_2$. [Hei77]

Das Prinzip der Wirkungsweise einer auf Silicium basierenden Solarzelle ist in Abbildung 3.1.1 schematisch dargestellt.

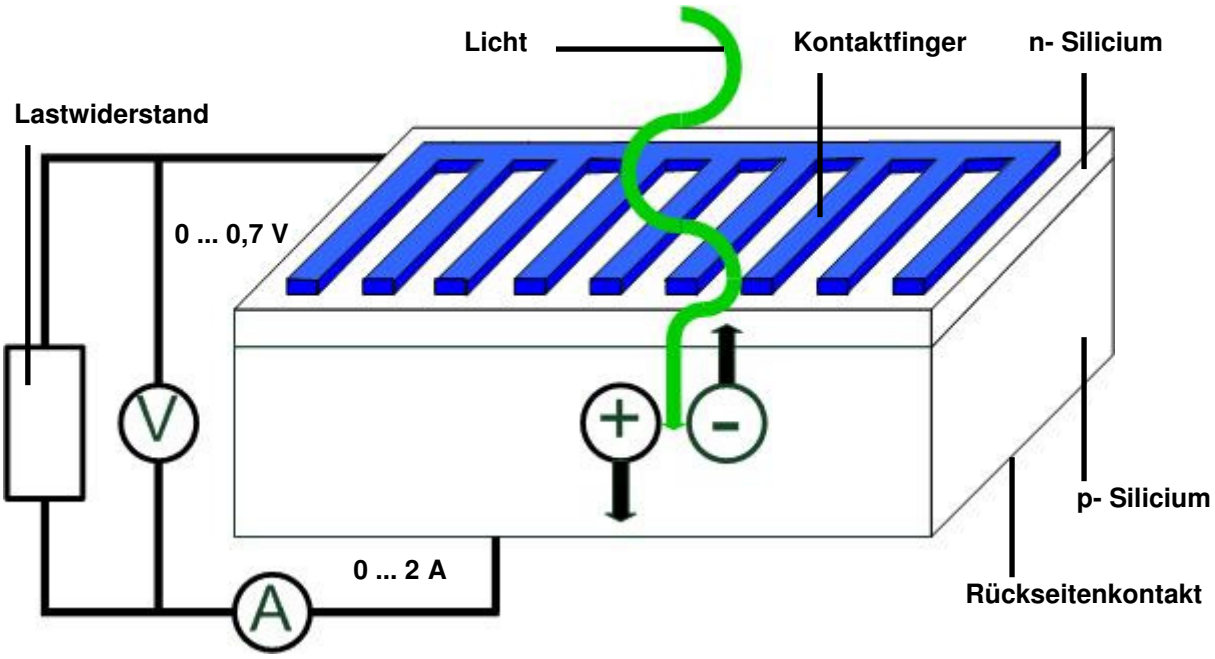


Abb.3.1.1: Schematischer Aufbau einer Solarzelle aus Polysilicium [Tar03]

Die Bezeichnung p- Silicium steht für mit Bor dotiertes Silicium, n- Silicium steht für mit Phosphor dotiertes Silicium. Das von oben auf das n- leitende Silicium treffende Licht initiiert einen photovoltaischen Effekt im PN- Übergang des Siliciums, es fliest ein Strom, und es kann über die Kontaktfinger eine Spannung abgegriffen werden.

Die praktisch abgegriffene Spannung einer Solarzelle auf Basis von Silicium beträgt ca. 0,6 V. Zur Erzielung von 12 V- oder 24 V- Spannungsgebern müssen daher bis zu 48 Solarzellen zu einem Solarmodul zusammengefasst werden.

Siliciumsolarzellen werden aus poly- oder monokristallinem Siliciumscheiben hergestellt.

Müller [Mül05] stellte eine Reihe von Parametern vor, welche die Effektivität einer polykristallinen Solarzelle aus Silicium beeinflussen bzw. verringern.

Kristalldefekte:	- Korngrenzen - Versetzungen
Verunreinigungen:	- Sauerstoffgehalt - Kohlenstoffgehalt - Gehalt an Übergangsmetallen
Wechselwirkungen:	- Kristalldefekte - Verunreinigungen

Die Eigenschaften polykristallinen Siliciums sollten sein:

- positive Leitfähigkeit	
- Dotierungsmaterial Bor mit	$1x10^{16} – 3x10^{16}$ at/cm³
- Widerstand von	0,5 – 2,0 Ohm cm
- Sauerstoffgehalt	$1x10^{17} – 5x10^{17}$ at/cm³
- Kohlenstoffgehalt	$5x10^{17} – 10x10^{17}$ at/cm³
- Diffusionslänge	> 80 µm
- Effektive Lebenszeit von Elektronen (Ladungsträgerlebensdauer)	> 1,5 µs
- Effektivität	15 %

Die derzeit kommerziellen polykristallinen Siliciumwafer erreichen eine Ladungsträgerlebensdauer von > 7 µs.

Problembereiche im erstarrten Ingot sind der Boden, die Wände und die Oberseite. Der Boden weist einen erhöhten Sauerstoffgehalt und Diffusionserscheinungen von Übergangsmetallen auf. Im Wandbereich treten vor allem Diffusionserscheinungen von Übergangsmetallen auf. Im oberen Bereich sind segregierte Übergangsmetalle und ein hoher Kohlenstoffgehalt vorhanden. Diese Zonen mit einer Dicke von ca. 40 mm besitzen Ladungsträgerlebensdauer von > 1,5 µs, dies entspräche einer Effektivität der Energieumwandlung des Siliciums von unter 13 %. Diese Randbereiche der Ingots sind somit nicht als Solarzellenmaterial geeignet.

Silicium wird großtechnisch durch eine chemische Reaktion von Quarzsand mit Koks in einem Lichtbogenofen bei Temperaturen von ca. 1900 °C herstellt ($SiO_2 + 2C \rightarrow Si + 2CO$). Der Energieverbrauch beträgt dabei ca. 14 kWh/kg Si. Das abgestochene Silicum besitzt danach eine Reinheit von ca. 98 % (metallurgy grade). Jährlich werden weltweit ca. 0,9 Mio. metrische Tonnen vornehmlich für die Stahlindustrie produziert. [DtS04] Diese Reinheit ist für halbleitertechnische Anwendungen nicht ausreichend. Das metallurgische Silicium wird gemahlen und mit HCl zu flüssigem $SiHCl_3$ (Trichlorsilan) umgesetzt. Durch Destillation werden die Verunreinigungen herausgelöst. Gasförmiges Trichlorsilan wird mit Wasserstoff in einen Reaktor geleitet und kondensiert dort an 10 mm dünnen und 1100 °C heißen hochreinen Siliciumstäben. Das Ergebnis dieses mehrtägigen Prozesses (Siemens-

Prozess) sind polykristalline Siliciumstäbe (electronic grade) von ca. 1500 mm Länge und bis zu 200 mm Durchmesser. Die Reinheit dieses Materials beträgt 99,9999 %. [Ber05]
Mit dieser Siliciumqualität werden Ingots hergestellt. Ein Block wird als Ingot bezeichnet, da dieser in weiteren Prozessschritten umfangreich nachgearbeitet werden muss. [Doa53]
Bei der Herstellung von mono- sowie polykristallinem Silicium in Tiegeln ist darauf zu achten, dass Silicium im Diamantgitter erstarrt [Hei77] und dabei eine Volumenzunahme von ca. 10 Vol.-% erfährt.[Bor69]

Silicium für Solarzellenanwendungen wird unterschieden in monokristallines und polykristallines Silicium.
Mittels des Czochralski- Verfahrens werden monokristalline runde Ingots aus einer Siliciumschmelze unter gegenläufiger Rotation von Ingot und Schmelze heraus gezogen (Abb.3.1.2).

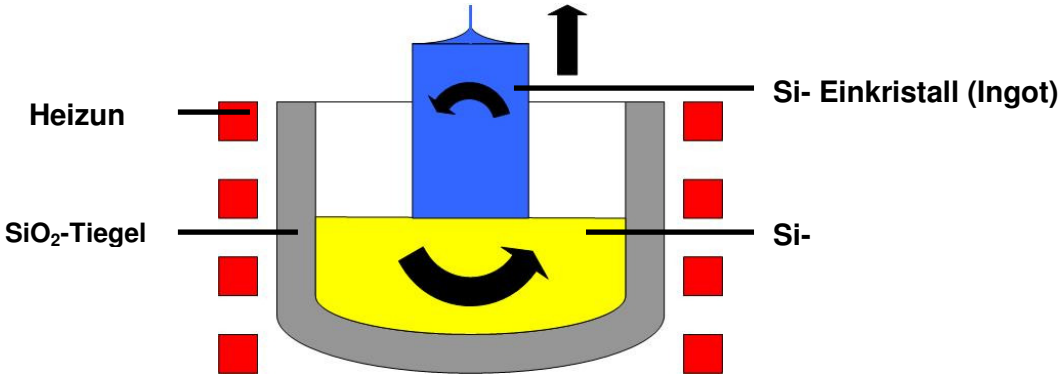


Abb.3.1.2: Schema des Czochralski- Verfahren [Mül05]

Ein ähnliches Verfahren ist das so genannte Zonenziehverfahren. Diese beiden Verfahren sind sehr kostenintensiv und erreichen Wirkungsgrade (Energieumwandlung von Strahlungsenergie in elektrische Energie) der Solarzelle von bis zu 17 %.
Diese Verfahren werden in der Halbleiterindustrie verwendet und besitzen dort ihren Ursprung.

Ein alternatives, kostengünstiges Konzept ist die Herstellung polykristallinen Siliciums. Die erzielbaren Wirkungsgrade polykristalliner Soarzellen liegen bei ca. 15 %. Bei der Herstellung polykristallinen Siliciums unterscheidet man im Allgemeinen in die beiden Technologien Blockguss- Verfahren (Abb.3.1.3) und Bridgman- Verfahren (Abb.3.1.4).

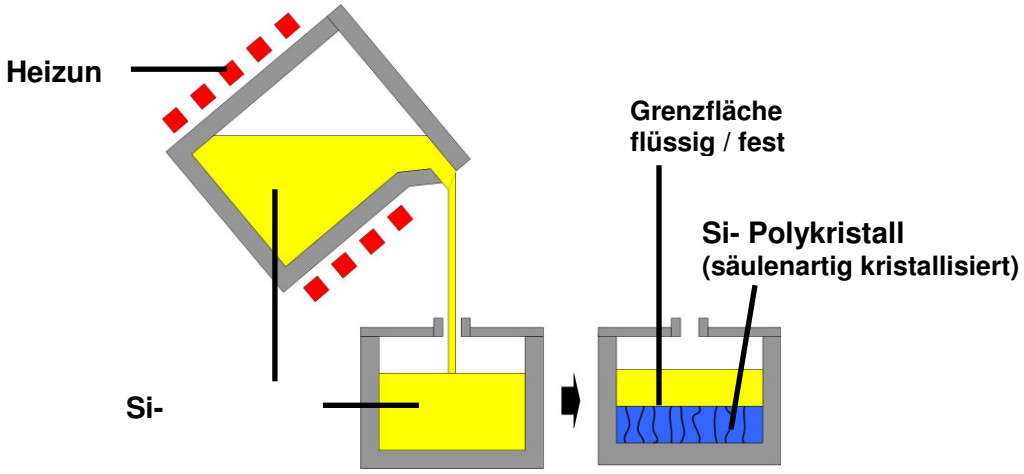


Abb.3.1.3: Schema des Blockguss- Verfahren [Mül05]

Das Verhältnis der Verwendung des Blockgusses zum Bridgman- Verfahren beträgt ca. 30 zu 70. [Sch04]

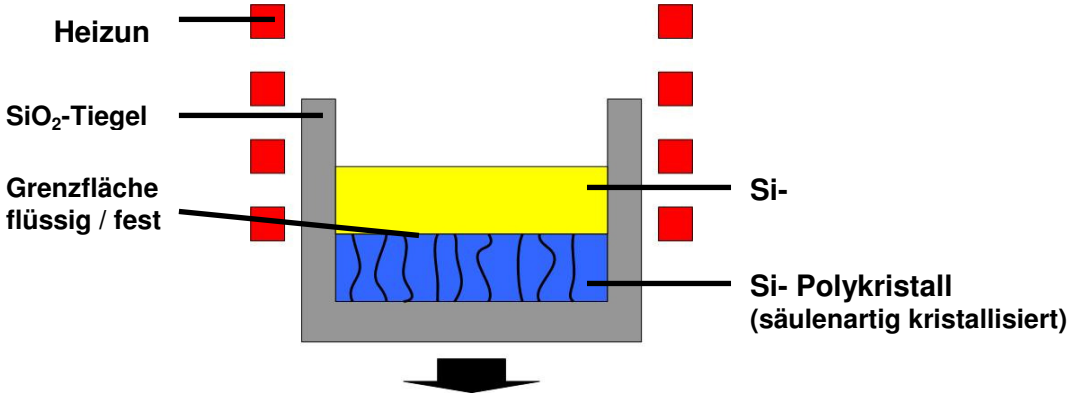


Abb.3.1.4: Schema des Bridgman- Verfahren [Mül05]

Bei der alternative Technologie des Blockgussverfahren. Hierbei finden das Aufschmelzen und die Kristallisation des Siliciums in zwei getrennten Tiegeln statt.

Beim Bridgman- Verfahren dagegen findet das Aufschmelzen und die Kristallisation des Siliciums im gleichen Tiegel statt. Die Kombination dieses Verfahren mit der HEM-Technologie (Heat Exchanging Method) führt zu den heutigen Heiz- und Kühlungskonzepten. Die derzeitige Technologie ist das SOPLIN- Verfahren (SOlidification by PLanar INterface). Dies war die Markführende Technologie im Jahr 2004.
Das SOPLIN- Verfahren besitzt drei Hauptmerkmale. Der Wärmefluss im Ingot erfolgt während der Kristallisation von der Oberseite zum Boden. Es existiert kein lateraler Wärmefluss während der Kristallisation. Es findet eine kontinuierliche Verfestigung des Ingots vom Boden zur Oberseite hin statt. [Mül05] Für weiterführende Betrachtungen zum SOPLIN- Verfahren wird auf die Arbeiten von Müller et al. [Mül00], Häßler et al. [Häß01], Barvinschi [Bar03] sowie Franke [Fra00] verwiesen.

Zu den derzeit industriell verwendeten Öfen ist veröffentlicht, dass die Anlagen aus einen doppelwandigen, wassergekühlten Gefäß, mit Heizelementen an verschiedenen Positionen mit einem Energiebedarf von 150 kW bis 200 kW bestehen. Unter dem Tiegel befindet sich eine Wärmesenke. Die Anlage besitzt ein Inertgas- System, welches für Drücke von 100 Pa bis 0,09 MPa ausgelegt ist. [Mül05]

Polykristallines Silicium wird in Ingots von 440 mm x 440 mm Grundfläche (dies entspricht einer Masse des Ingots von ca. 70 kg), 550 mm x 550 mm und 660 mm x 660 mm kristallisiert. Die Ziele dieser Ingotfertigung sind eine rechteckige Form des Ingots, um eine hohe Ausbeute an so genannten Bricks (Säulen) zu erhalten, aus denen die Solarsiliciumwafer (Scheiben) gesägt werden. Die Reinigung des Siliciums des Feed Stock Materials erfolgt durch Segregation der Verunreinigungen während der Kristallisation. Dies hält Versetzungen und Gitterdefekte auf einem Minimum und vermeidet thermisch induzierte mechanische Spannungen im Ingot.
Die Füllrate der Tiegel mit festem Silicium beträgt ca. 95 %. Tabelle 3.1.1 zeigt die Entwicklung der Geometrien von Siliciumingots in den letzten zehn Jahren.

Tab.3.1.1: Entwicklung der Ingotabmaße im Zeitraum 1997 bis 2003 [Mül05]

Jahr	Breite	Höhe	Masse
1997	550 mm x 550 mm	270 mm	180 kg
2002	550 mm x 550 mm	350 mm	240 kg
2003	680 mm x 680 mm	280 mm	300 kg

Die Blockguss- Prozesszeit für einen 240 kg Ingot wird mit ca. 40 Stunden angegeben. Im Vergleich dazu würde ein Bridgman- Verfahren zwischen 60 h und 70 h dauern. Die Entwicklungen der Fa. Deutsche Solar gehen zur Produktion von 400 kg schweren Ingots. Ein Trend der Tiegelherstellung ist es, Ingots mit Abmessungen von 1000 mm x 1000 mm Grundfläche und einer Höhe von 400 mm produzieren zu können. Dies entspräche einer Siliciummasse von ca. 1000 kg. [Mül05]
Aus diesen Bricks werden Wafer mit Grundflächen von 100 mm x 100mm, 125 mm x 125 mm und 156 mm x 156 mm hergestellt. Die Dicke solcher Wafer beträgt 330 $\pm$ 40 µm. Nach dem Sägen erfolgt eine Reinigung der Waferoberflächen mittels Bädern in Natronlauge und Flusssäure. Zur Erzielung eines elektrischen Feldes im Wafer wird das mit Bor dotierte Silicium (p- leitend) auf einer Waferseite in einem Diffusionsprozess mit Phosphor (n- leitend) dotiert. Somit wir ein PN- Übergang geschaffen. Nach dem Aufbringen einer Antireflexionsschicht auf der Basis von Si_3N_4 oder TiO_2, wird die Waferoberfläche mittels Siebdruck beidseitig kontaktiert. Diese metallischen Kontakte dienen dem Abgriff des Stromes und werden durch die Antireflexionsschicht auf das Silicium gebrannt. [DtS04]

Im Jahr 2003 betrug der weltweite Anteil an der Herstellung von Solarzellenmaterial ca. 57,2 % für polykristallines Silicium, 32,1 % für monokristallines Silicium, 4,6 % für amorphes Silicium und lediglich 6,1 % für alternative Materialien und Verfahren. [Sar04]
2004 betrug die weltweite Waferkapazität 834 MWp (MWp = Megawatt peak = maximale Leistung), hierbei entfielen ca. 200 MWp auf monokristallines Silicium und ca. 600 MWp auf multikritallines Silicium, welches mittels der Ingot- Wire- Sawing- Technology (Sägen von Wafern aus Bricks) hergestellt wurde. [Mül05]
Das weltweite Angebot an photovoltaikfähigem Silicium betrug 2004 ca. 10600 t. Verteilt auf die Herstellerfirmen bedeutete dies: 23,6 % Hemlock, 19,8 % SGS, 18,9 % Wacker, 9,4 % Tokuyama, 3,8 % MEMC, Sumco, MCC sowie 24,5 % Siliciumabfälle.
Ein Nachteil der oben genannten Verfahren, Czochralski- Verfahren, Blockguss- Verfahren und Bridgman- Verfahren, besteht in dem aufwendigen Sägeprozess, der eine Reinigung der Scheiben (Wafern) und Beseitigung des Sägeschadens durch Ätzen erforderlich macht. Hierdurch geht die Hälfte des Siliciumbricks als Sägeabrieb verloren, da der Durchmesser der Sägedrähte ca. 200 µm beträgt. In Tabelle 3.1.2 ist der Siliciumverbrauch der Photovoltaikindustrie von 1998 bis 2004 aufgeführt. [Ber05]

Tab. 3.1.2: Siliciumverbrauch der Photovoltaikindustrie von 1998 bis 2004 [Ber05].

Jahr	**1998**	**1999**	**2000**	**2001**	**2002**	**2003**	**2004**	Masse
Solarsilicium	200	1.100	2.100	3.700	5.200	6.700	8.000	t
Siliciumabfälle	2.100	2.200	2.200	2.100	2.200	2.300	2.600	t
Silicium gesamt	2.300	3.300	4.300	5.800	7.400	9.000	10.600	t

Aus Tabelle 3.1.2 ist zu entnehmen, dass trotz gestiegenem Siliciumverbrauchs der Abfall an Silicium seit sechs Jahren auf gleichbleibendem Niveau stagniert. Der Anteil des Abfalls konnte von über 90 % 1998 auf unter 25 % im Jahr 2004 reduziert werden.

Für die Verfahren des Blockgusses und nach Bridgman werden eckige Tiegel aus Quarz verwendet. Die verwendeten Tiegelgrundflächen betragen von 440 mm x 440 mm über 580 mm x 580 mm bis zu 690 mm x 690 mm.
Der Verbrauch an Quarztiegeln betrug 2003 weltweit ca. 26000 Stück (7250 Stk. Crystallox, 4230 Stk. Kyocera, 3630 Stk. BP Solarex, 1460 Stk. Photowatt, 6040 Stk. Scanwafer, 3330 Stk. Deutsche Solar). Für das Jahr 2010 wird mit einem Bedarf an Schmelztiegeln von ca. 60000 Stück gerechnet. Die derzeitigen Hersteller von Schmelztiegeln sind Vesuvius, Toshiba, Ceradyne und Saint Gobain. [Sch04]

Das Produkt für den Endverbraucher ist die Solaranlage. Die Kostenverteilung bei der Herstellung einer Solaranlage ist in Abbildung 3.1.5 graphisch dargestellt.

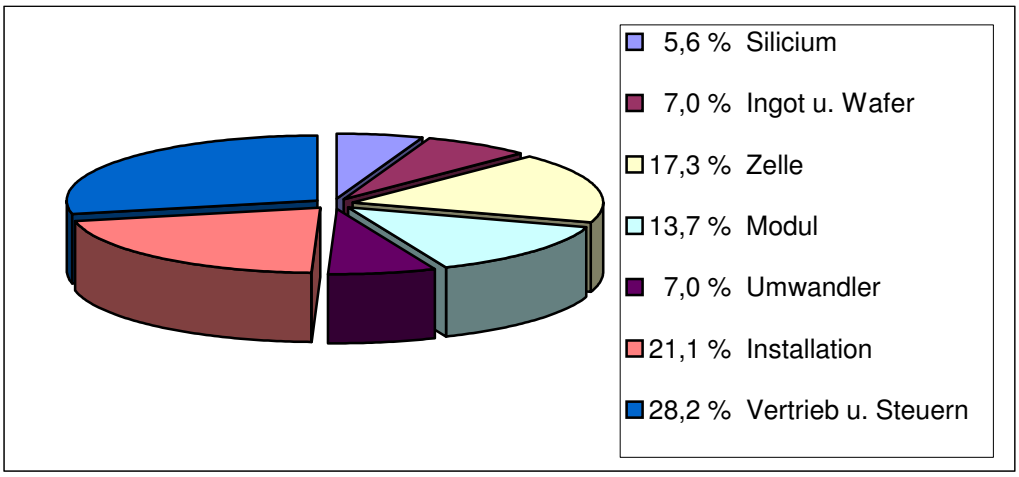


Abb.3.1.5: Kostenverteilung der Herstellung von Solaranlagen [Sar04]

Die Produktionskosten von Siliciumingot und Wafern wird mit 7,0 % an den Gesamtkosten angegeben. In einer ähnlichen Größenordung bewegen sich die Rohstoffkosten für das Silicium von ca. 5,8 %. Eine Verbesserung der Ausnutzung des Siliciumblockes unter Reduzierung des Absägens der Wände ist ein Ansatz zur Reduzierung der Gesamtkosten der Solarmodulherstellung bzw. der Herstellung von Solaranlagen.

Abschließend wird ein Überblick über den Photovoltaikmarkt (Stand 2004) sowie Prognosen zur Marktenwicklung gegeben. Ein Überblick über die Marktanteile von Siliciumwaferproduzenten ist in Abbildung 3.1.6 gezeigt.

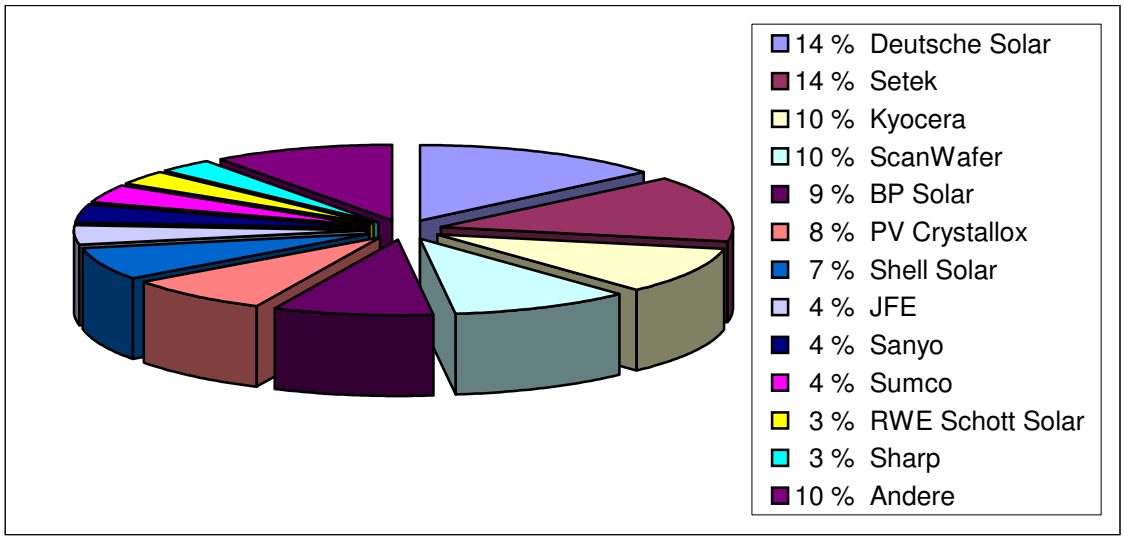


Abb.3.1.6: Marktübersicht der Hersteller von Siliciumwafern global 2004 [Sar04]

Die Firma Deutsche Solar AG ist mit einem Anteil von 14 % der Gesamtproduktion einer der wichtigsten Anbieter an Siliciumwafern.

Die Produktionskapazitäten pro Jahr für Solarzellenmodule in Deutschland stiegen in den vergangenen Jahren von 135 MWp (2003) auf 245 MWp (2004), und soll auf 405 MWp (2005) sowie auf 500 MWp (2006) gesteigert werden. Über den gleichen Zeitraum wird die voraussichtliche jährliche Modulfertigung von 80 MWp (2003) auf 380 MWp (2006) steigen. [Sar04]
In einer Marktanalyse formuliert Sarasin [Sar04] eine mögliche weltweite Entwicklung des Photovoltaikmarktes unter Betrachtung der Produktionskapazitäten von Solarzellen. Bei einer jährlichen Kapazität von ca. 250 MWp im Jahr 2000 und deren Steigerung auf 7780 MWp 2003 wird eine Erhöhung der Kapazitäten auf ca. 2,2 GWp bis 2008 erwartet. Die Marktanalyse vermutet eine Stagnation der positiven Marktentwicklung ab dem Jahr 2010. Durch die Einführung neuer, rohstoffsparender Herstellungstechnologien sowie Einsatz der Photovoltaik in großtechnischen Energiegewinnungsanlagen wird ein kontinuierliches Wachstum der jährlichen globalen Produktionskapazitäten auf bis zu 5,8 GWp im Jahr 2020 prognostiziert. [Sar04]

3.2 Modell der Trennwirkung von Si_3N_4 im System Si - SiO_2

Silicium wird in SiO_2- Tiegeln bei über 1420 °C geschmolzen und kristallisiert. Das Problem dieses Verfahrens ist, dass im System Si – SiO_2 das Silicium mit Siliciumdioxid bei Temperaturen oberhalb von 1000 °C zu Siliciummonoxid nach Gleichung 3.2.1 reagiert.

$$Si\ (l) + SiO_2\ (s) \rightarrow 2SiO\ (g) \qquad 3.2.1$$

SiO besitzt in fester Form eine braune Färbung. Auf Basis dieser Reaktion kann sich ein mechanisch stabiler Verbund zwischen der Siliciumschmelze bzw. Siliciumingot und dem Schmelztiegel ausbilden. Dieser Verbund behindert den Siliciumblock in seiner Kristallisation (Volumenzunahme von ca. 10 % [Bor69]). Dies kann somit zu Rissen im Ingot führen. Gerissene Ingots währen für eine Weiterverarbeitung zu Wafern nicht geeignet.
Im Phasensystem Si - O treten die Phasen SiO_2 mit 33,3 mol-% Si und einem Schmelzpunkt von 1723 °C sowie die Phase SiO mit 50 mol-% Si und einem Schmelzpunkt von ca. 1730 °C auf. Es bestehen jeweils ein Eutektikum zwischen Si und SiO sowie zwischen SiO und SiO_2. [Sos55]

Silicium kristallisiert im Diamantgittertyp. Dieser Gittertyp besteht aus zwei flächenzentrierten kubischen Gittern, welche um den Betrag (a/4, a/4, a/4) in Richtung der Raumdiagonalen verschoben sind. Jedes Si- Atom steht im Zentrum eines Tetraeders aus Si- Atomen. Eine dichteste Kugelpackung ist daher bei Raumtemperatur nicht möglich. Das feste Silicium

besitzt eine geringere Dichte als das flüssige Silicium. [Die81] Die Bindung in diesem Halbmetall ist somit zu 100 % kovalent. [Hei77]

Um diese Reaktion beim Schmelzen und der Kristallisation von Silicium in SiO_2- Tiegeln zu vermeiden, wird der SiO_2- Tiegel mit Siliciumnitrid (Si_3N_4) beschichtet. Si_3N_4 als Trennmaterial wurde 1983 von Saito et al. vorgeschlagen. [Sai83]
Eine Beschichtung der Schmelztiegel aus Siliciumnitrid besitzt drei Funktionen. Während der Schmelze des Silicums soll die Beschichtung eine Penetration des Siliciums in die Tiegelwände und in Gegenrichtung einen Eintrag von Verunreinigungen aus dem Schmelztiegel in das flüssige Halbmetall verhindern. Beim Erstarren des Siliciums als Block soll dieser rissfrei kristallisieren, d.h. die Beschichtung soll als Trennmittel dienen.
Prinzipiell könnten drei verschiedene nichtoxidische Keramiken als Trennmittel verwendet werden – AlN, BN, Si_3N_4.
Aluminiumnitrid (AlN) ist eine Kontaminationsquelle für Aluminiumatome. Aluminiumatome im Silicium können den Wirkungsgrad der Siliciumsolarzelle herabsenken.
Bornitrid (BN) würde als Quelle für Boratome im Ingotrandbereich wirken. Der Randbereich des Siliciumingots währe zu stark p- leitend und könnte nicht für Siliciumsolarzellen verwendet werden. [Crö03]
Für die Anwendung in der Photovoltaikindustrie kann Si_3N_4 als Trennmittel eingesetzt werden, da sich weder Stickstoff noch Silicium als „Fremdatome“ in der Siliciumschmelze kritisch auf den Wirkungsgrad der Solarzelle auswirken.

Ein alternatives in der Literatur erwähntes Trennmittel ist $CaCl_2$. Dies wird von Kumar et al. im Patent US005431869A beschrieben. [Kum95]
In der vorliegenden Arbeit soll die Wirkung von Siliciumnitrid als Trennmittel untersucht werden.
Siliciumnitrid kann als Trennmittel prinzipiell in zwei Formen auf einem Tiegel als Substratmaterial vorliegen, zum einen als geschlossene Schicht, zum anderen als poröse, offene Schicht. Modellhaft ist dies in Abbildung 3.2.1 dargestellt.
Abb.3.2.1A zeigt als Modell eine geschlossene chemisch inerte Beschichtung, d.h. die Trennwirkung könnte darauf beruhen, dass die beiden chemischen Phasen Silicium und Siliciumnitrid unter den Bedingungen der Siliciumschmelze (1420 °C, Schutzgas) nicht miteinander chemisch wechselwirken. Ein chemischer Zusammenhalt dieser beiden Phasen währe daher auszuschließen. Dagegen zeigt Abb.3.2.1B eine pulverförmige Beschichtung. Die Trennwirkung würde hierbei auf mechanischen Ursachen beruhen.

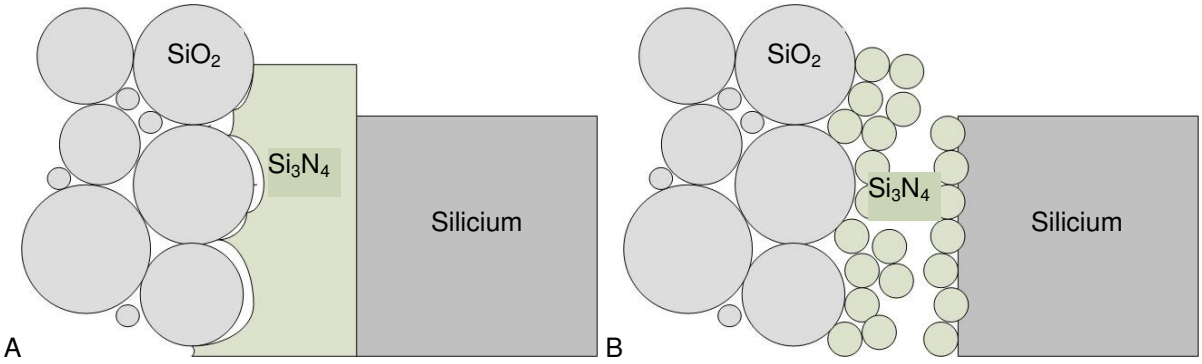


Abb.3.2.1: Modell zum Trennverhalten von Si_3N_4 als Schicht zwischen SiO_2- Tiegel und Silicium
A: Si_3N_4 in geschlossener Form als nichtporöse Schicht
B: Si_3N_4 in Pulverform als poröse Schicht

Diese Trennwirkung wird in einem Ablösen eines Si_3N_4 Pulvers vergleichbar mit der Wirkung von Formensand der Gießereitechnik in der Metallurgie vermutet. Ein Blick in die Metallurgie zeigt, dass für das Gießen von Metallen unter anderem Sandformen verwendet werden. Diese werden aus Quarzsand mit einer Körnung von 0,01 bis 0,5 mm geformt. Zur Bindung der Sandkörnung wird bis zu 20 % Ton, z.B. Molasse [Doa53], zugegeben. Es können weitere Zuschläge eingesetzt werden. Der Feuchtigkeitsgehalt der Formenmasse wird so gewählt, dass sich der Sand gut formen lässt und dabei nicht bröckelt, sowie dem Druck der metallischen Schmelze standhält. Der geformte Sand ist gasdurchlässig und dient als Trennmittel bei der Entformung der Gussteile. Mit dem Sandguss können endkonturnahe Gussteile erzeugt werden mit einer Toleranz von ± 1...2 mm bei Nennmaßen von bis zu 30 mm. [Bor69a]
Das erstarrende Gussmetall reißt bei der Rekristallisation Sandteilchen aus dem Formenbett. Das Gussteil kann somit eine rissfreie Volumenveränderung erfahren. Eine Pulverförmige Beschichtung nach Abbildung 3.2.1B würde die Wirkung dieses beschriebenen Panadeeffektes besitzen.

Ein weiterer Ansatz zur Beschreibung der Trennmittelwirkung ist die Betrachtung der Wärmeausdehnungsverhalten von Silicium, SiO_2 und Si_3N_4.
Si_3N_4 besitzt einen linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK) von $\alpha_{20/1000}$ = 3,0 … 3,5 * 10^{-6} K^{-1}. [Heu90] Silicium dagegen einen WAK von α_{20} = 4,7 … 7,6 * 10^{-6} K^{-1}, [Die81] wobei wie oben erwähnt eine Volumenzunahme bei der Abkühlung des Siliciums erfolgt. SiO_2 als Cristobalit (kristalline Quarzmodifikation) erfährt bei 200...270 °C einen Modifikationswechsel der $\beta-$ zur $\alpha-$ Phase mit einer Längenänderung und Volumenänderung von ca. +0,9 % bzw. + 1,9...2,7 Vol.-%. [Heu90] Cristobalit entsteht auch in verunreinigtem Quarzglas.
Auf Grund der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten kommt es zu materialspezifischen Volumenveränderungen, welche zu mechanischen Spannungen und

somit zu Rissen in diesem Materialverbund führen. Insbesondere ein Siliciumnitrid in Pulverform wird sich vom SiO_2- Substratmaterial ablösen.
Diese Überlegungen werden in der vorliegenden Arbeit diskutiert werden.

3.3 Herstellung von SiO_2- Tiegeln

Für die Herstellung von Ingots aus Solarsilicium werden SiO_2- Tiegel mit Abmessungen der Grundfläche von 690 mm x 690 mm und einer Höhe von 420 mm sowie einem Gewicht von ca. 60 kg verwendet. Jede Wand dieser Tiegel besitzt einen Öffnungswinkel nach außen von 1 °. Die Tiegel werden mittels Schlickerguss hergestellt. [Sca03a]

Der Marktführer im Bereich Schmelztiegelherstellung Fa. Vesuvius McDanel Ltd. verarbeitet hierfür das Material Zyarock®. Dieses Material besitzt folgende Zusammensetzung: > 99,6 Gew.-% SiO_2, 0,12 Gew.-% Al_2O_3, 0,10 Gew.-% Fe_2O_3, 0,027 Gew.-% TiO_2, 0,013 Gew.-% MgO, 0,008 Gew.-% Na_2O, 0,007 Gew.-% CaO, 0,005 Gew.-% K_2O. Dies bedeutet Metallverunreinigungen von 700 ppm Fe, 640 ppm Al, 160 ppm Ti, 59 ppm Na, 50 ppm Ca und 42 ppm K. Die maximale einmalige Einsatztemperatur liegt bei ca. 1650 °C. Dieses Material besitzt eine offene Porosität von unter 12 % und eine Biegebruchfestigkeit von 27 MPa. [Ves05] Tiegel dieser Qualität besitzen Wandstärken von 20 mm bis 25 mm.
Die Herstellung von Siliciumdioxidtiegeln auf der Basis von Fused Silica wird von der Fa. Vesuvius France S.A in den Patenten WO 2004/053207 A1 [Ves04] und EP 0 842128 B1 [Ves98] erläutert.
Einen weiteren Ansatz zur Tiegelherstellung beschreibt die Fa. ScanWafer. Hierbei soll eine Form (identisch mit der Innenkontur des Tiegels) alternierend in eine flüssige, kolloidale Kieselsäure getaucht und anschließend mit Quarzsand besandet werden. Das Aufbringen einer Si_3N_4- Beschichtung würde analog erfolgen. [Sca03b]

Ein alternatives Schmelztiegelkonzept ist ein aus fünf Graphitplatten mit Graphitschrauben zusammengefügter Tiegel. Die Fa. Osaka Titanium Seizo, Japan, beschreibt dieses Konzept im Patent 62108515 A bereits 1987. [OTS87] Die Verwendung von Graphit als Schmelzgefäß wurde aufgrund möglicher Kohlenstoffverunreinigungen in der Siliciummatrix, und somit Leistungsverlust der Solarzelle, verworfen.

Das allgemein angewendete Formgebungsverfahren für SiO_2- Tiegel ist der Schlickerguss. [Sca03a] Die Formen der Tiegel sollten abgerundete Kanten besitzen, um Lunkerbildungen bei der Rekristallisation des Siliciums im Bereich scharfer Kanten zu vermeiden. [Bor69a]

Der Schlickerguss ist eine der ältesten keramischen Technologien. Die Technologie beruht auf der Entwässerung einer keramischen Suspension (Schlicker) durch ein permeables Formenmaterial und der damit verbundenen Bildung eines keramischen Scherbens auf der Oberfläche des Formenmaterials. Man unterscheidet bei diesem Formgebungsverfahren den Hohlguss und den Vollguss.

Für die Formgebung von Haushaltsporzellan wird Gips in Form von Halbhydrat verwendet, welches eine gute Kapillaraktivität besitzt. Die Scherbenbildungsrate kann erhöht werden durch die Anwendung des Heißgusses, des Druckgusses oder des elektrophoretischen Schlickergusses. Durch diese Erweiterungen der Technologie des Schlickergießens wird die Diffusion des Wassers bzw. Lösungsmittels aus der keramischen Suspension in das Formenmaterial erhöht. [Kra88]
Vorteile der Gießtechnologie sind eine annähernd uneingeschränkte dreidimensionale Formgebung und der Transport des Schlickers durch Rohrleitungen von der Aufbereitung zur Formgebung.
Nachteilig wirken sich auf die Bewertung dieser Technologie die langen Scherbenbildungszeiten, der vergleichsweise erhöhte Platzbedarf, die Kurzlebigkeit der verwendeten Gipsformen (bis zu 100 Abgüsse) sowie deren Trocknung nach der Entformung aus.

Eine Weiterentwicklung des Formgebungsverfahrens der traditionellen Gießtechnologie ist der Schlickerdruckguss. Das Prinzip des Schlickerdruckgusses beruht darauf, dass eine keramische Suspension durch einen von außen aufgezwungenen Druck gegen ein poröses Formenmaterial gedrückt wird. Es entsteht eine Kombination aus einem Diffusions- und einem Filtrationsprozess. [Kle97]
Ziel dieses Prozesses ist es, die Scherbenbildungsraten durch die Druckbeaufschlagung des Schlickers wesentlich zu erhöhen. Man unterscheidet zwei Arten von Schlickerdruckguss, das Hochdruckgießen mit einem Schlickerdruck von 1,50…4,00 MPa und das Mitteldruckgießen mit einem Schlickerdruck von 0,15…0,35 MPa. Sanitärscherben aus Vitreous China benötigen zu Bildung einer Scherbenstärke von 8…10 mm im konventionellen Schlickerguss eine Scherbenbildungszeit von ca. 60 min. Unter Anwendung des Hochdruckgießens kann diese Zeit auf 4 – 8 min reduziert werden. [Kle97]
Beim Schlickerdruckguss wird eine keramische Suspension zwischen zwei Formenoberflächen gepresst. Zu beiden Formenseiten hin wird der Suspension das Lösungsmittel, i.A. Wasser, entzogen und es bildet sich auf der Oberfläche beider Formen ein Filterkuchen bzw. ein feuchter keramischer Scherben aus. Zwischen den beiden Filterkuchen befindet sich eine Zone geringerer Dichte, die so genannte Seele. Sie ist der

Bereich im keramischen Formteil, welcher bis zum Beendigung des Formgebungsprozesses noch flüssige Suspension enthält. Die Entformung eines mit Schlickerdruckguss abgeformten Formteiles erfolgt über ein definiertes Gegendrücken von Wasser bzw. Luft aus der Form gegen den Formkörper.

Bei der Betrachtung des Formgebungsprozesses als Diffusionsprozess wird der Diffusionsvorgang des Wassers im System Schlicker- Scherben- Formenwerkstoff betrachtet. Das Erste Ficksche Gesetz (Gleichung 1) kann angewendet werden:

$$\frac{dx}{dt} = KD_k \frac{\Delta c}{x} \tag{3.3.1}$$

x = Scherbenstärke in mm
t = Scherbenbildungszeit in s
D_k = Diffusionskoeffizient in mm²/s
Δc = Differenz der Wasserkonzentration an der Zwischenschicht Schlicker/Formenmaterial
K = Konstante

Leitet man die Gleichung 3.2.1 ab, so erhält man

$$x = k\sqrt{t} \tag{3.3.2}$$

Wobei x = Scherbenstärke in cm, k = Konstante in mm $min^{-1/2}$, t = Scherbenbildungsdauer in min bedeuten. Für Haushaltsporzellan beträgt k ca. 10 mm $min^{-1/2}$. [Hül87]

Während des Formgebungsprozesses wandelt sich das Zweiphasensystem Schlicker-Formenwerkstoff mit der Zeit in ein Dreiphasensystem System Schlicker-Scherben-Formenwerkstoff um. Daraus ergeben sich sieben Einflussfaktoren. Die Diffusionskoeffizienten des Wassers in den Systemen Schlicker, bildender Scherben und Formenwerkstoff; die Verteilungskoeffizienten des Wassers in den Systemen Schlicker-Scherben und Scherben-Formenwerkstoff; die Anfangs- und Koagulationskonzentration der keramischen Suspension. [Dee53] Da diese Größen messtechnisch sehr schwer zu erhalten sind, ist eine Betrachtung als Filtrationsprozess von Vorteil.

Eine von Adcock und McDowall entwickelte Gleichung beschreibt die Scherbenbildung als Filtrationsprozess unter Normaldruck und erhöhten Drücken (Gleichung 3.2.3) [Adc57]:

$$x = \sqrt{\frac{2Pc\varphi^3}{\eta k_0 k_t A_{sp}{}^2 (1-\varphi-c)(1-\varphi)^2}\, t} \tag{3.3.3}$$

x = Scherbenstärke in mm
P = Druck in Pa
t = Scherbenbildungszeit in s
c = Feststoffkonzentration des Schlickers
η = Viskosität des Schlickerwassers in Pas
k_0 = Kornfaktor, wobei $k_{0\,Kugel} = 1$
k_t = Kornpackungsfaktor, wobei $k_t = 1$ die dichteste Kornpackung beschreibt
φ = mittleres Hohlraumvolumen des an der Formenwand gebildeten Scherbens, ohne Einheit
A_{sp} = spezifische Oberfläche des Körnerkollektivs in mm²/mm³
t = Scherbenbildungszeit in s

Aus obiger Gleichung sind folgende fünf wichtige Zusammenhänge hervorzuheben, auf welche man gezielt Einfluss nehmen und die Scherbenbildungsrate erhöhen kann.

1) Durch Erhöhung des Schlickerdruckes. Maschinentechnisch bedingt werden Drücke bis zu 4 MPa verwendet. [Fra89] Die Scherbendicke ist proportional zur Wurzel des Druckes.
2) Durch die Senkung der Viskosität des Lösungsmittels im Schlicker durch eine geeignete Temperaturerhöhung. Anwendbare Schlickertemperaturen betragen etwa 35…45 °C. Die Scherbendicke ist reziprok proportional zur Wurzel der Viskosität der Suspension.
3) Die erzielbare Scherbendicke ist ebenfalls abhängig von der Aufrechterhaltung des Gießdruckes, d.h. der Formgebungszeit [Adc57]. Die Scherbendicke ist proportional zur Wurzel der Druckhaltezeit.
4) Durch die Abnahme der spezifischen Oberfläche des verwendeten keramischen Kornes bzw. Kornbandes. Die Scherbendicke ist reziprok proportional zur Wurzel dieser Größe.
5) Durch eine lockere Packung der keramischen Körner während des Filtrationsprozesses. Dies kann gewährleistet werden durch eine homogene Verteilung der Körner, nicht segregierende und nicht sedimentierende Teilchen sowie eine stabile Rheologie des Schlickers. Die Scherbendicke ist reziprok proportional zur Wurzel von k_t.
Vereinfacht kann die Bildung einer keramischen Scherbe formell wie folgt beschrieben werden (Gleichung 3.3.4):

$$x = \sqrt{\frac{2k_m P t}{\alpha \eta}} \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{1 - n_s - c}{c} \tag{3.3.4}$$

x = Scherbenstärke in mm
k_m = mittlere Permeabilität des gebildeten Scherbens in cm²
P = Druckdifferenz in Pa
t = Druckhaltezeit bzw. Scherbenbildungszeit in s
η = Viskosität des Schlickerwassers in mPas
n_s = Hohlraumfaktor des Scherbens in cm³/cm³
c = Volumenkonzentration des Feststoffes im Schlicker in cm³/cm³

Wobei k_m beschrieben werden kann als Produkt aus der Ausgangspermeabilität k_0 und des Schlickerdruckes exponenziert mit einem negativen Faktor s. Bei s = 0 ist der keramische Scherben inkompressibel, bei s = 1 dagegen vollständig kompressibel. [Ake79]

Als Formenmaterial werden Kunststoffe verwendet, welche nicht kapillaraktiv sein müssen. Je nach zu verarbeitendem Schlicker können mit diesen Kunststoffformen bis zu 20000 Abformungen erfolgen.
Zur Anwendbarkeit der Schlickerdruckgusstechnologie auf oxidische technische Keramiken, insbesondere Al_2O_3, ist auf die Arbeiten von Jahn [Jah05] und Betz et al. [Bet97][Bet97a] zu verweisen.

Der derzeitig in der Solarsiliciumindustrie vorwiegend verwendete Schmelztiegel der Fa. Vesuvius McDanel wurde optisch mittels Lichtmikroskop charakterisiert. Abbildung 3.3.1 zeigt einen Schnitt durch den Tiegel im Bereich der Tiegelinnenseite. Im oberen Bildbereich befindet sich die Oberflächenkante.

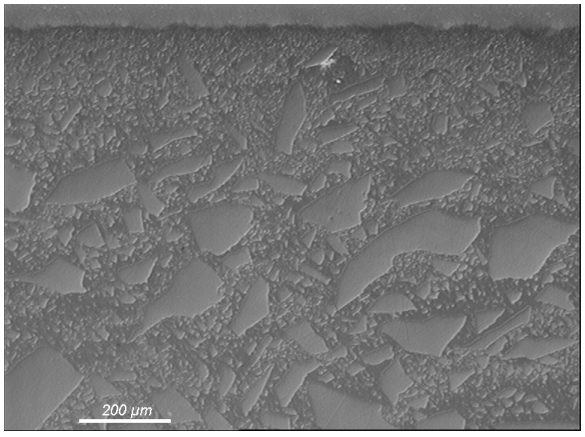


Abb.3.3.1: LIMI- Bild : Obere Kante Schlickergusstiegel- Fa. Vesuvius McDanel 5fach

Die hohe mechanische Stabilität des Tiegels ist auf eine bimodale Kornverteilung aus einem feinen Füllkorn und einem groben Gerüstkorn zurückzuführen. Die feine Körnung lagerte sich beim Formgebungsprozess an der tiegelinnenseitigen Formenwand an. Der Habitus dieses Grobkorns ist kantig und besitzt nach der Versinterung Abmaße von 100...300 µm.
Die Analyse der Oberfläche der Tiegelinnenseite mittels REM ergab eine offenporige Struktur (Abbildung 3.3.2) Glatte geschlossene Oberflächenbereiche mit Abmessungen von 50 µm bis 100 µm wechseln sich mit groben Poren bzw. Kavitäten von bis zu 75 µm Durchmesser ab.

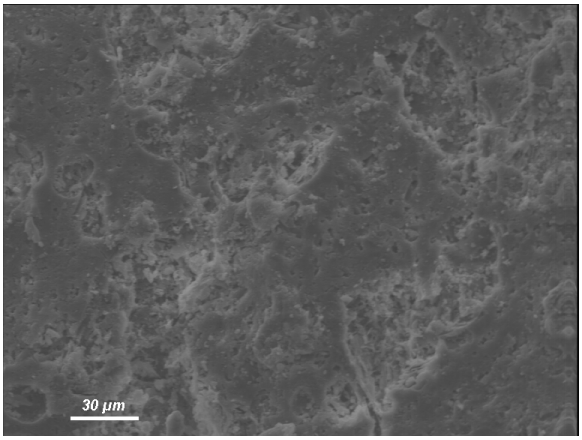


Abb.3.3.2: REM- Bild : Oberfläche Schlickergusstiegel- Fa. Vesuvius McDanel 500fach

Diese Poren bieten eine große Angriffsfläche für eine Penetration von flüssigem Silicium in das Tiegelmaterial hinein.

Da die Verunreinigungen der Randbereiche der Siliciumingots auf die Diffusion von Metallatomen aus dem Tiegel- und dem Beschichtungsmaterial zurückzuführen ist, sollten diese Materialien ein Minimum an Verunreinigungen besitzen. Neben einer hochreinen Si_3N_4-Beschichtung sollte auch der SiO_2- Tiegel hochrein sein. Eine Erhöhung der Reinheit des Tiegels bedeutet die Verwendung eines hochreinen SiO_2- Ausgangsmaterials und somit eine Erhöhung der Rohstoffkosten.
Ein Ansatz zur Verwendung hochreinen SiO_2- Materiales unter Vermeidung einer extremen Verteuerung der Tiegel als Produkt ist die Herstellung von Zweischichttiegeln.
Die Tiegelinnenseite, d.h. die dem Silicium zugewandte Tiegeloberfläche, sollte aus hochreinem SiO_2- Material, die Tiegelaußenseite aus minderwertigem SiO_2- Material bestehen.

Die Idee zur Verwendung von mehrschichtigen Tiegeln zum Erschmelzen von Metallen erfolgte u.a. durch die Fa. Siemens 1929. Hintergrund war der Abbau von thermisch induzierten mechanischen Spannungen, welche zu Zerstörungen von verwendeten Tiegelmaterialien führten. Dies sollte durch die Einführung einer Schicht zwischen einer funktionellen, im Kontakt mit der Schmelze stehenden, Tiegelwand und einer stützenden Tiegelwand erreicht werden. Die Zwischenschicht sollte einen mittleren Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen denen der Materialien der inneren und äußeren Tiegelwand besitzen. [Sie29]
Eine Überlegung und Umsetzung der Herstellung von zweischichtigen SiO_2- Tiegeln für das Erschmelzen von Silicium wurde 1957 veröffentlicht. Es wurde ein Stütztiegel (Außentiegel) aus hochreinem Quarzglas vorgeschlagen, welcher innen mit einer höchstreinen SiO_2-Schicht (Innentiegel) beschichtete wird. Diese Siliciumdioxidschicht wird durch Rektifikation von Siliciumtetrachlorid und anschließender Hydrolyse mit hochreinem Wasser realisiert.

Hierbei entsteht eine gelartige Masse, welche auf die Tiegelinnenseite aufgetragen und bei 1200 °C bis 1400 °C angesintert wird. [Sta57]

An die funktionelle SiO_2- Oberfläche sind besonders hohe Reinheitsanforderungen während eines Ziehprozesses von Siliciumeinkristallen im Czochralski- Verfahren geknüpft. [Shi96]
Seit 1981 stellt Heraeus doppelwandige, derzeit bis zu 22“- und 28“- große, Quarzglastiegel aus zwei Quarzkomponenten her. Die Außenwand besteht aus natürlichem, verunreinigtem bedingt transparentem Quarzglas mit einer Stärke von ca. 15 mm. Die Innenwand als funktionelle Oberfläche dagegen besteht aus hochreinem, synthetischem und transparentem Quarzglas mit einer je nach Tiegelbereich schwankenden Schichtdicke von 1 mm bis 5 mm.
Die Außenwand wird in einem ersten Prozessschritt hergestellt. Es wird ein mittels Heißchlorierung gereinigter Quarz mit einer Korngröße von 90 µm bis 315 µm in eine um ihre Längsachse rotierende Metallform gefüllt. Durch die Zentrifugalkraft und eine zusätzliche Schablone wird eine Quarzkörnerschicht in Tiegelform ausgebildet.
In einem anschließenden zweiten Schritt wird mittels eines Lichtbogenschmelzens (Zündung eines Lichtbogens zwischen drei Kohlenstoffelektroden) eine zweite glasige Schicht auf der Tiegelinnenseite der Körnerschicht erzeugt. Dies erfolgt unter anhaltender Rotation der Metallform. Der Lichtbogen wird von oben in die Tiegelform abgesenkt. Der hochreine Quarz wird durch den Lichtbogen in die Form gestreut, erweicht, wird gegen die vorhandene Körnerschicht geschleudert und schmilzt dort auf. Die Maximaltemperatur wird mit 2100 °C angegeben. Die sich zur Metallform hin ausbildende Schmelzfront führt zu einem Verglasen der Innentiegelschicht und zu einem Versintern der Quarzkörnerschicht der Außentiegelschicht. Die Innenschicht ist somit mit der Außenschicht fest verbunden. Die hohe Reinheit der verglasten Innentiegelschicht verhindert eine Emission von Cristobalitpartikeln in die Siliciumschmelze. [Her81] [Her01] [Her03]
Als eine Weiterentwicklung wurde von Heraeus die Ausführung eines Dreischichttiegels unter Einbringen einer Quarzkörnung mit Kristallisationspromotoren vorgeschlagen. [Her98]

Die Fa. Wacker Chemie AG entwickelte in Kooperation mit der TU Clausthal einen alternativen Produktansatz. Es handelt sich hierbei um die Herstellung oben beschriebener Schmelztiegel über einen keramischen Formgebungsprozess. Hierbei wird eine keramische Suspension (Schlicker) aus zwei verschiedenen SiO_2- Pulvern aufbereitet und mittels Schlickerdruckgusstechnologie zu einem Tiegel geformt. Die Besonderheit des eingesetzten Schlickers liegt in seinem hohen Feststoffanteil von bis zu 80 Gew.-%. [Wac01] Diese Vorform wird an Luft getrocknet und unter Vakuum angesintert. Der angesinterte Tiegel wird mittels eines CO_2- Laserstrahles auf der Tiegelinnenseite verglast. Der Verglasungsprozess erfolgt in einer Vakuumkammer. Alle Prozessschritte finden unter Reinraumbedingungen statt. [Wac03] [Eng05]

3.4 Herstellung von Si_3N_4- Schichten

Als einsatzfähige Trennmittel zwischen einer Siliciumschmelze und einem Schmelztiegel (vorzugsweise aus SiO_2) werden in der Literatur diverse Materialien auf der Basis von Si_3N_4 und verschiedene Auftragsverfahren vorgeschlagen.
Eine Thermet- Beschichtung wird von der Fa. Vesuvius France S.A. im Patent WO 2004/053207 A1 vorgeschlagen. Das Thermet besteht aus einer Mischung aus Silicium, SiO_2 und Si_3N_4 mit den Verhältnissen 20-50 : 77-30 : 3-20 Gewichtsprozent. Der optimale Anteil an Si_3N_4 wird mit 7 % bis 13 % angegeben. Das Beschichtungsverfahren ist ein atmosphärisches Plasmaspayverfahren. [Ves04]
Duffy et al. [Duf80] beschreibt das Abscheiden von amorphen Si_3N_4- Schichten mittels eines CVD- Verfahrens auf feuerfesten Materialien. Er lässt SiH_4 mit NH_3 in einem Verhältnis von 1:33 bei 1000 °C unter Verwendung von Wasserstoff bzw. Stickstoff als Trägergas reagieren.
Dieses Verfahren wird für die großtechnische innenseitige Beschichtung von SiO_2- Tiegeln durch die Fa. ScanWafer vorgeschlagen. Hierbei soll in einem ersten Schritt ein Silan mit Sauerstoff unter Bildung einer haftvermittelnden SiO_2- Schicht reagieren. In weiteren Schritten soll der Sauerstoff durch Ammoniak unter Bildung einer Gradientenschicht bis hin zu einer reinen Si_3N_4- Schicht ersetzt werden. [Sca03]
Eine weitere Möglichkeit für den Aufbau einer Trennschicht ist die innenwandige Auskleidung der Quarztiegel mit Si_3N_4- beschichteten Quarzfasergeweben. [Sca03a]
Die Fa. Deutsche Solar AG verwendet reines Siliciumnitridpulver, welches über mechanische Verfahrensschritte auf das Tiegelsubstrat aufgetragen wird. [DtS99]

Siliciumnitrid und dessen materialspezifischen Eigenschaften seien an dieser Stelle eingeführt. Siliciumnitrid (Si_3N_4) ist ein anorganisch- nichtmetallischer Werkstoff, welcher in hochfesten, hochtemperaturbeständigen keramischen Bauteilen Verwendung findet (E-Modul bis zu 330 GPa). Si_3N_4 ist ein synthetisches Material. Die theoretische Dichte des Materials beträgt ca. 3,2 g/cm³. Dieses Material besitzt keinen Schmelzpunkt, es zersetzt sich oberhalb einer Temperatur von ca. 1900 °C in Si und N_2.
Es existieren zwei kristalline Strukturen, eine α- Phase als hexagonale Tieftemperaturmodifikation sowie eine β- Phase als hexagonale Hochtemperaturmodifikation. Kristallographisch betrachtet besitzt das Kristallgitter der α- Phase eine a- Achse mit einer Länge von ca. 0,78 nm, die a- Achse der β- Phase ca. 0,76 nm. Die Verhältnisse der Abmessungen der a- zur c- Achse betragen für die α- Phase ca. 0,70 und für die β- Phase ca. 0,37.
Für das Sintern hochfester keramischer Bauteile benötigt man bis zu 10 Gew.-% Sinteradditive, wie Y_2O_3, Al_2O_3 oder MgO. Dichte gesinterte Si_3N_4- Keramiken werden über

diverse Verfahren erzeugt. Die Produkte werden bezeichnet als RBSN, HPSN, SSN, SRBSN, HIPSN, HIPRBSN; HIPSSN und HIPSRBSN (SN = Si_3N_4, RB = reaktionsgebunden, S = gesintert, HIP = heißisostatisch verdichtet). Zur Beschreibung der einzelnen Herstellungsmethoden und Materialeigenschaften wird auf weiterführende Literatur verwiesen. [Dan88] [Ham86] [Nie88] [Ril00] [Wei83] [Zie87]

In der vorliegenden Arbeit werden vier Verfahren zur Herstellung einer industriell anwendungsfähigen, kostengünstigen und hochreinen Si_3N_4- Beschichtungen untersucht.

1.) Direktnitridierung einer Siliciumbeschichtung zu Siliciumnitrid
2.) Carbothermische Reduktion von Siliciumdioxid unter Stickstoff zu Siliciumnitrid
3.) Bildung von Siliciumnitrid aus präkeramischen Polymeren
4.) Schichtbildung über den Auftrag von hochreinem Siliciumnitridpulver

Zuvor werden die Methoden und die damit verbundenen Effekte vorgestellt.

1.) Eine Umfangreiche Betrachtung der Nitridierung von Silicium wird durch Riley gegeben. [Ril83] Die Direktnitridierung von Siliciumpulver in einer Stickstoffatmosphäre kann durch die allgemeine Formel der chemischen Reaktion in Gleichung 3.4.1 dargestellt werden:

$$3Si\ (s) + 2N_2\ (g) \rightarrow Si_3N_4\ (s) \qquad (3.4.1)$$

Diese Reaktion kann in einem Temperaturbereich von 1200 °C bis 1500 °C stattfinden. [Ari99] Der Mechanismus der Nitridierung ist die Chemiesorbtion von Stickstoff auf Silicium sowie beginnender Keimbildung unter Oberflächendiffusion von Silicium. Die Erzeugung von Si_3N_4 über eine Nitridierung von Silicium mit sehr feiner Oberflächenstruktur (ca. 1µm) wurde unter den Bedingungen von mindestens 10 h bei 1250 °C und 6,6 kPa Stickstoffatmosphäre nachgewiesen. Eine Vergröberung der Oberflächenstruktur (ca. 20 µm) wurde durch Temperaturerhöhung auf 1370 °C und Druckerhöhung auf bis zu 53,3 kPa erreicht. [Atk76]
Ziegler gibt als Bedingungen für die Erzeugung von reaktionsgebundenem Siliciumnitrid (RBSN) Temperaturen ≤ 1420 °C und Nitridierungszeiten von ≥ 72 h an. [Zie87]
In der technischen Anwendung werden Bauteile aus reaktionsgebundenen Siliciumnitrid - RBSN (Reaction Bonded Silicon Nitride) - in zwei Verfahrensschritten hergestellt. Im ersten Schritt wird metallisches Siliciumpulver vorgeformt und bei 900 °C in einer Argonatmosphäre nitridiert und vorgesintert. Danach kann dieses Halbzeug mechanisch gut endkonturnah bearbeitet werden. In einem zweiten Schritt wir das Bauteil bei 1000 °C und 1450 °C vollständig nitridiert. [Oel90]

Williams [Wil83a] beschreibt die Herstellung von schlickergegossenen Bauteilen aus Silicium unter Verwendung von bis zu 16 % Siliciumnitrid als inertes Füllmaterial zur Bereitstellung von Porenkanälen. Die getrockneten Bauteile wurden in Argon für 2 h bei 1070 °C gesintert. Die nachfolgende Nitridierungsatmosphäre von ca. 21 kPa war eine Mischung aus 4% H_2 (als Reaktionsbeschleuniger), 25 % He und 71 % N_2 und wurde für 15 h bei 1400 °C gehalten. Unter der Verwendung von mindestens 8 % Siliciumnitridfüllmaterial wurde nach der Nitridierung kein Silicium oder Si_2ON_2 detektiert.
Sheldon et al. verwendete ein mittels Laser aus Silanen synthetisiertes Siliciumpulver. Dieses wurde zu Proben (Durchmesser 13 mm) gepresst und unter Atmosphärendruck mit hochreinem Stickstoff (Summe aller Verunreinigungen < 10 ppm) nitridiert. Nach 100 min bei 1150 °C bzw. 20 min bei 1250 °C waren bereits 95 % bzw. 96 % des Siliciums in Si_3N_4 (Korndurchmesser ca. 250 nm) umgewandelt. [She92]

2.) Die Carbothermische Reduktion von Siliciumdioxid unter Stickstoff zu Siliciumnitrid als Synthesemethode kann allgemein nach Gleichung 3.4.2 dargestellt werden

$$3SiO_2 + 6C + 2N_2\,(g) \rightarrow Si_3N_4 + 6CO\,(g) \qquad (3.4.2)$$

Die Reaktionstemperatur wird mit 1200 °C bis 1700 °C angegeben. [Ari99]
Man geht von zwei Reaktionsschritten aus. Die erste Reaktion ist eine Feststoffreaktion nach Gleichung 3.4.3

$$SiO_2\,(s) + C\,(s) \rightarrow SiO\,(g) + CO\,(g) \qquad (3.4.3)$$

Der zweite Schritt ist eine Reaktion aus der Gasphase nach den Gleichungen 3.4.4 bis 3.4.6. [Dur91]

$$3SiO\,(g) + 2N_2\,(g) + 3CO\,(g) \rightarrow \alpha\text{-}\,Si_3N_4 + 3CO_2\,(g) \qquad (3.4.4)$$

$$3SiO\,(g) + 2N_2\,(g) + 3C\,(g) \rightarrow \alpha\text{-}\,Si_3N_4 + 3CO\,(g) \qquad (3.4.5)$$

$$3SiO\,(g) + 2N_2\,(g) \rightarrow \alpha\text{-}\,Si_3N_4 + 3O\,(g) \qquad (3.4.6)$$

Alle Reaktionen erfolgen in einem Temperaturbereich von 1300 °C bis 1400 °C.
Der Gehalt an Kohlenstoff beeinflusst das Sinterverhalten von Si_3N_4- Keramiken. Ein Kohlenstoffgehalt von bis zu 2 Gew.-% kann eine Verringerung der Dichte eines gesinterten Körpers von 98 % auf 96 % theoretischer Dichte bewirken. Dies gilt für eine Sintertemperatur von 1900 °C und 0,8 MPa. [VSi88] Noch im Si_3N_4- Pulver vorhandener freier Kohlenstoff kann an Luft bei Temperaturen zwischen 700 °C und 800 °C oxidiert und ausgetrieben werden. [Koc98]

Nach Durham et al. ist die Umwandlung zu Si_3N_4 in vier Stunden bei Reaktionstemperaturen zwischen 1500 °C und 1550 °C weitestgehend abgeschlossen. Das molare Verhältnis von C zu SiO_2 sollte mindestens 2 betragen, kann aber bis zu 10 angewendet werden. Laut Durham ist die spezifische Oberfläche des Kohlenstoffes entscheidend für die chemische Reaktion. Je höher dessen Oberfläche, desto höher die Ausbeute an Si_3N_4. Ein Überschuss an CO bzw. O_2 kann die Bildung von SiC sowie Si_2N_2O bewirken. Reaktionstemperaturen oberhalb 1500 °C können bei Normaldruck zur Bildung von SiC führen. [Koc98]
Eine Bildung von CO_2 nach den Gleichungen 3.4.7 und 3.4.8 kann durch dessen Reduzierung zu CO im Kohlenstoffüberschuss verhindert werden. [Dur91]

$$SiO_2\,(s) + CO\,(g) \rightarrow SiO\,(g) + CO_2\,(g) \qquad (3.4.7)$$

$$3SiO\,(g) + 3CO\,(g) + 2N_2\,(g) \rightarrow Si_3N_4\,(s) + 3CO_2\,(g) \qquad (3.4.8)$$

Zhang et al. [Zha84] beschreibt die Anwendung eines C zu SiO_2 Verhältnisses von bis zu 20. Das verwendete SiO_2- Pulver wurde über eine Sol- Gel- Route unter Verwendung von TEOS erzeugt. Je größer die spezifische Oberfläche des verwendeten Kohlenstoffes, umso höher war die Reaktionsrate zu Si_3N_4 und desto kleiner wurden die Si_3N_4- Partikel. Es muss eine Temperatur von über 1400 °C angewendet werden, um SiO (g) zu bilden, welches zu Si_3N_4 nitridiert wird.
Nach Ekelund [Eke92] ist amorphes SiO_2 wesentlich reaktionsfähiger als kristallines Ausgangsmaterial. Die zentrale Rolle des SiO wird ebenfalls beschrieben. Es wurden C/SiO_2- Mischungen auf Ethanolbasis verwendet und als Pellets nitridiert. Als Trend wurde die Bildung von Si_3N_4- Whiskern bei der thermischen Behandlung in einem N_2- Reaktionsgasstrom innerhalb eines Graphit- Ofens gezeigt. Ein Druck von 2 MPa und Temperaturen von 1400 °C und 1500 °C wurden als optimal angesehen.
Ein alternativer Weg ist die Kohlenstoffabscheidung auf SiO_2 aus der Gasphase. Koc [Koc98] beschreibt die Verwendung von „fumed silica“ und C_3H_6 (Propylen) als Precursor. Die Nitridierung erfolgt optimal bei 1500 °C für fünf Stunden. Es konnte ein Pulver mit einem Sauerstoffgehalt von ca. 1 Gew.-% hergestellt werden.
Tuohino et al. [Tuo90] stellten Berechnungen zum Einfluss der Partialdrücke von CO, SiO sowie N_2 für den Temperaturbereich von 1300 °C bis 1500 °C unter Normaldruck an.
Die Carbothermische Reduktion und Nitridierung von SiO_2 wird für zwei Anwendungen genutzt. Zum einen zur Erzielung von Si_3N_4- Pulver. Zum anderen für die Zucht von Si_3N_4- Fasern u.a. zur Verstärkung von Verbundkeramiken. [Bae03] [Coa99] [Ram94] [Shi01] [Ari99] [Kur01] [Miz91]

3.) Si_3N_4 kann auch über den Weg der Umwandlung Präkeramische Polymere in keramische Pulver bzw. Matrixmaterialien erzeugt werden.
Im Bereich der Halbleitertechnologie werden auf monokristallinen Silicumwafern amorphe Si_3N_4- Schichten mittels CVD- Verfahren aufgetragen. Hierbei reagieren die Gase NH_3 und $SiCl_4$ im Temperaturbereich von 550 °C bis 1250 °C unter Verwendung von N_2 als Trägergas.
Für die Herstellung von Keramiken aus präkeramischen Polymeren bzw. organo-metallischen Compounds als Precursoren existieren drei Grundtypen: Siloxane, Silane und Silazane. [Wil83] Die Ausgangsstoffe für Präkeramische Polymere sind so genannte Organosilicon Precursors wie TMCS (Trimethylchlorosilan), DCDMS (Dichloridmethylsilan) und VDMCS (Vinyldimethylchlorosilan), welche dechloriert und vernetzt werden.
Polysilazane können in amorphe Si-N-C sowie in kristallienes Si_3N_4 und SiC umgewandelt werden. Dagegen können aus Polysilanen, Polysiloxanen und Polycarbosilanen amorphes Si-C-O und kristallines SiC, C und SiO_2 erhalten werden. [Gre95]
Das Grundkonzept der Umwandlung ist für alle Gruppen das gleiche. In einem ersten Schritt wird ein geeignetes Monomer polymerisiert. In einem zweiten Schritt wird das Polymer in ein keramisches Material umgewandelt.
Für das Erzielen von Si_3N_4 werden als Precursoren Polyhydridosilazan behandelt bei 1200 °C in Stickstoff mit einer Ausbeute von 74 % [Leg87], Polyvinylphenylsilazan behandelt bei 1000 °C in Stickstoff mit einer Ausbeute von 85 % [Peu90] sowie Polymethylsilazan behandelt bei 800 °C in Ammoniak mit einer Ausbeute von 85 % [Sch86] eingesetzt. Methylsilazan Präpolymer zeigt bis zu einer Temperatur von 1000 °C einen Massenverlust von 26 %. [Wil83] Die erhaltenen Produkte werden als amorph mit hohen Anteilen an Sauerstoff und Kohlenstoff beschrieben.

Dusserrat et al. beschreibt die Entwicklung eines chlorfreien Precursors - TSA. TSA ist ein Trisilylamin der chemischen Zusammensetzung $(SiH_3)_3N$. Die Vorteile dieses Precursors sind die direkte Si-N- Bindung im Molekül, chlor- und kohlenstofffrei, Einsetzbarbeit in LPCVD-Prozessen (Low Pressure Chemical Vapor Deposition). Bei Temperaturen von 560 °C bis 800 °C konnten nanometerstarke Schichten erzeugt werden. Ein stöchiometrisches Si_3N_4 wurde erhalten unter Verwendung eines NH_3:TSA- Verhältnisses von 80. Je niedriger dieses Verhältnis war desto siliciumreicher wurde die Beschichtung. Die erzielte Schicht ist farblos. [Dus03]

Mizutani beschreibt ein Verfahren zur Herstellung sphärischer Si_3N_4- Partikel durch Pyrolyse von Präkeramischen Polymeren. Die Synthese der Precursoren erfolgte über eine Reaktion

von Trichlorsilan mit Methyldichlorsilan. Durch Spraypyrolyse des in Acetonnitril gelösten Precursors in Stickstoff bei 700 °C wurden amorphe sphärische Partikel (d_{50} = 0,38 µm) dargestellt. Nach einer Kalzinierung des Pulvers bei 1400 °C in Stickstoff wurde ein agglomerationsfreies α- Si_3N_4- Pulver erhalten. [Miz90]
Eine Pyrolyse von Polysilazan in einem Stickstoffstrom (20l/min) bei 950 °C ergab Si-C-N-Pulver (0,1 ...0,6 µm) mit Gehalten von 22,0 Gew.-% Stickstoff und 25,5 Gew.-% Kohlenstoff. Bei einer Temperaturbehandlung oberhalb 1400 °C kristallisierten diese amorphen Pulver zu α- Si_3N_4 und β- SiC. Freier Kohlenstoff im Pulver führt zu β- SiC und verhindert die Bildung von β- Si_3N_4. [Bod98]
Eine mögliche auftretende Reaktion des Polysilazans in einer Stickstoffatmosphäre im Temperaturbereich 1400...1420 °C ist $2(CH_3SiHNH)(CH_3SiN) \rightarrow Si_3N_4 + SiC + C + 2CH_4 + 4H_2$. Die auftretende Gasentwicklung führte zu Löchern im Produkt der Pyrolyse. [Sey84]

Ein kommerzielles Polysilazan ist das Produkt Ceraset® der Fa. KiON Corporation. Als VL-20 ist dieses Produkt ein Copolymer aus 80 Gew.% Dichlordimethylsilan und 20 Gew.-% Dichlormethylvinylsilan. Die Ringe des VL-20 sind im Gegensatz zu Ceraset® untereinander verbunden und beinhalten keine Carbonylgruppen. [Sch03]
Unter Argon bei 1600 °C entsteht SiC, unter Stickstoff eine Kombination aus SiC und Si_3N_4 und unter Verwendung von Ammoniak bis 800 °C gefolgt von Stickstoff bis 1600 °C entsteht Si_3N_4. [KiO04]
Allgemein lassen sich polymere Silazane bei Temperaturen bis 1000 °C in amorphe, wasserstofffreie Siliciumcarbonitridkeramiken umwandeln. Die wichtigste Vernetzungsreaktion ist die Hydrolysierung von Vinylgruppen. Unvernetztes Ceraset® sollte in organischen Lösungsmitteln wie Alkanen, Ethern, Estern oder Ketonen gelöst werden. Quervernetztes Ceraset® ist unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln.
Matsubayashi sieht die Anwendungsgebiete von Polysilazanen als hochmolekulares anorganisches Material in der Wirkung als Binder, Plastifizierer und Entflockungsmittel für die Herstellung von Si_3N_4- Keramikbauteilen. [Mat88]
Bitterlich [Bit05] schlägt die Verwendung eines Polysilazanes Ceraset® zur Laminierung von Folien aus Siliciumnitrid (Qualität HQ, Fa. SKW Trostberg) vor. Hierbei soll der Masseverlust im Vergleich zu herkömmlichen organischen Bindern verringert werden. Die Vernetzung des präkeramischen Binders erfolgte bei 150 °C für eine Stunde in Stickstoff. Die Struktur der präkeramischen Binderphase ging in die Struktur der Si_3N_4- Folien über. Diesen Effekt beobachtete man nach einer Pyrolyse bei 750 °C für eine h in einer fließenden Stickstoffatmosphäre und einer nachfolgenden Sinterung bei fünf MPa Stickstoff, eine h bei 1800 °C. Dem hohen Volumenschrumpf des Precursormaterials von bis zu 50 % während der Pyrolyse kann durch die Einlagerung geeigneter Füllstoffe begegnet werden. [Gre95]

4.) Stand der Technik in der Herstellung von Schutzschichten auf Schmelztiegeln für Solarsiliciumingots ist eine wässrige Suspension von Si_3N_4- Pulver. Diese Suspension besitzt idealer Weise 30 Gew.-% Si_3N_4- Pulver. Als Haftvermittler wird ca. 0,5 Gew.-% Polyvinylalkohol eingesetzt. Es können auch Organosilane, Kieselsäureester, Acrylate und Polyole zugegeben werden. Das eingesetzte Si_3N_4- Pulver besitzt < 5 Gew.-% Sauerstoff, jeweils < 2000 ppm Fluor, Chlor und Kohlenstoff, jeweils 1000 ppm Alkali- und Erdalkalimetalle sowie je < 100 ppm Eisen, Chrom, Kobalt, Nickel, Wolfram und Titan.
Diese Suspension wird auf die Tiegelinnenseite gesprüht oder gestrichen. [DtS99]

Si_3N_4- Pulver, welche für diesen Verfahrensweg eingesetzt werden können, werden über drei Verfahrenswege hergestellt.
Das erste Verfahren ist die Direktnitridierung [SKW90] nach Gleichung 3.4.1. Ein zweites Verfahren ist die Carbothermische Reaktion [Ari99] nach Gleichung 3.4.2. Diese Reaktion birgt die Problematik von negativen Sintereigenschaften durch in das Si_3N_4- Gitter eingebauten Kohlenstoff.
Eine dritte Möglichkeit ist die Silicium- Diimid- Route [Ube79] [Bay87] nach den Gleichungen 3.4.9 und 3.4.10:

$$SiCl_4 + 6NH_3 \rightarrow Si(NH)_2 + 4\ NH_4Cl \qquad (3.4.9)$$

$$3Si(NH)_2 \rightarrow Si_3N_4 + 2NH_3 \qquad (3.4.10)$$

Über einen anschließenden Kristallisationsschritt wird das amorphe zu kristallinem Si_3N_4 umgewandelt. Dieses Pulver zeichnet sich durch eine hohe Reinheit aus.

Die Stabilisierung von Siliciumnitridschlickern soll als nächste Problematik betrachtet werden.
Das Verhalten einer keramischen Suspension (Schlicker) wird durch den Oberflächenzustand der Teilchen im jeweiligen Lösungsmittel bestimmt. Im Allgemeinen wird Wasser als einfachstes und kostengünstigstes Lösungsmittel verwendet. Eine Stabilisierung keramischer Suspensionen erfolgt durch elektrostatische Stabilisierung (DLVO- Theorie) oder durch eine sterische Stabilisierung unter Verwendung sowohl anorganischer (z.B. Polysilikate, Polyphosphate) als auch organische Moleküle (z.B. Polycarbonate, Polyacrylat, Oxalate, Citrate, Aminoalkohole). [Hül87] Ein Überblick zur Schlickerstabilisierung von Gießschlickern auf der Basis von nichtoxidischen Pulvern wird durch Persson gegeben. [Per83]
Für Schlicker auf der Basis von Si_3N_4- Pulver als Feststoff werden in der Literatur verschiedene Ansätze zur Stabilisierung der Suspension genannt.

Albano [Alb99] schlägt die Verwendung eines TMAH (Tetramethylammoniumhydroxid) als Dispergierhilfsmittel für wässrige Siliciumnitridschlicker (mit 10 Gew.% Y_2O_3 und Al_2O_3 Sinterhilfsmitteln) vor. Hierbei werden die Partikeloberflächen mit $(CH_3)_4N^+$- Ionen belegt. Schlicker auf der Basis von Si_3N_4- Pulver der Qualität SN-E10 (Fa. Ube) wiesen mit 43 Vol.-% Feststoff ein Viskositätsminimum von ca. 44 mPas (bei D = 175 s^{-1}) im pH- Bereich von 9,7 bis 10,2 auf. Der Isoelektrische Punkt der Schlicker wurde zwischen ca. pH 7 bzw. ca. pH 6 ermittelt.

Für eine Modifizierung von Si_3N_4- Pulveroberflächen können Silane mit verschiedenen funktionellen Gruppen verwendet werden. Richter [Ric96] verwendete n- Propyltriethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan und 3-(Tiethoxysilyl)-2-Methylpropyl-bernsteinsäureanhydrid, wobei die funktionellen CH2-, CH3-, C=O- und NH2- Gruppen entscheidend sind. Silane werden über Silanolgruppen (-Si-OH von Silanol: H_3SiOH) an die Si_3N_4- Pulveroberfläche gebunden. Hierbei wird eine Erhöhung der Ladungsdichte auf den Pulverteilchen erreicht, welche zu einer elektrostatischen Stabilisierung der Pulver in wässrigen Suspensionen führt. Es konnten Schlicker mit 40 Vol.-% Feststoffgehalt dargestellt werden.

Durch eine Zugabe von Glyzerin ($(CH_2OH)_2COH$) kann der pH- Wert sowie die Stabilität eines Si_3N_4- Schlickers erhöht, sowie eine Reduzierung der Schlickerviskosität erzielt werden. [Neb96]

In organischen Dispergiermitteln konnten Feststoffgehalte von über 50 Vol.-% erhalten werden. [Wan01] Es wurde ein Si_3N_4- Pulver der Qualität M11 (Fa. H.C.Starck) mit einem d_{50}- Wert von 0,7 µm (spezifischen Oberfläche 12,7 m²/g) untersucht. Mittels DRIFT-Spektren (Infrarotspektroskopie in diffuser Reflexion) wurden ein Modell der Oberflächenchemie des Pulvers entwickelt. Es liegen Siloxan- (-Si-O_2), Silan- (-Si-OH), und Aminogruppen (-Si_2-NH, -Si-NH_2) vor, wobei 95 % Silanolgruppen sind. Gut adsorbierbare Moleküle sind Benzylamin und Benzylalkohol. Diese Moleküle können zusätzlich über Wasserstoffbrücken an Silanol- und Oxidgruppen gebunden sein. Für das Pulver M11 wird der IEP bei pH 4,4 angegeben. Das organische Lösungsmittel bestand aus einer Mischung aus Methyl-Ethyl-Ketone und 2-Butanol. Als Dispergiermittel diente AMPG (Aminopropyl-Methoxyethyl- Polypropylenglykol) bzw. ein langkettiges R-NH_2. Der Dispergiermittelzusatz liegt bei ca. 0,5 g/l Lösungsmittel. Das Modell dieser Oberflächenbelegung zeigt 3.4.1.

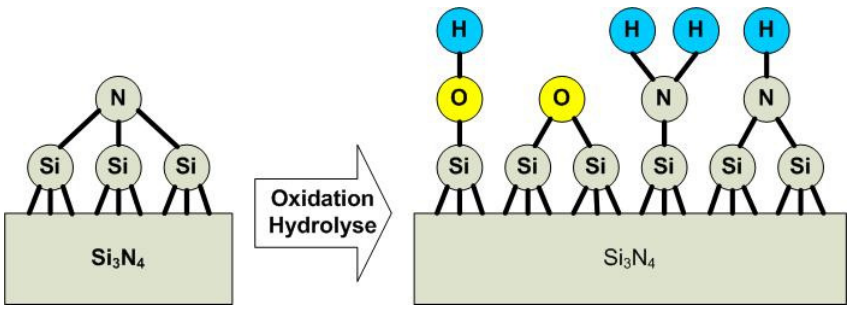


Abb.3.4.1: Modell der Oberflächenbelegung von Si_3N_4-Pulverpartikeln [Wan01]

Modellhaft ergibt sich für eine Anbindung von sterisch wirkenden organischen Makromolekülen über Silanolgruppen auf einer Siliciumnitridoberfläche die Reaktion $Si\text{-}OH + HO\text{-}CH(CH_3)_2 \rightarrow Si\text{-}O\text{-}CH(CH_3)_2 + H_2O$. [Wan00] [Wan00a]
Die Oxidation der Si_3N_4- Oberfläche wird durch die verwendeten organischen Dispergiermittel bestimmt, welche die Stabilität von wässrigen Si_3N_4- Pulversuspensionen ermöglichen. [Cas98] Im Bereich niedriger pH- Werte (unterhalb des IEP von ca. pH 8,5) bilden sich besonders $Si(OH)_2^+$ und $Si_2NH_2^+$. In höheren pH- Wertbereichen bilden sich SiO^- und $Si2N^-$. Ein Einsatz sterisch wirkender Dispergiermittel wie DOLAPIX PC33 (Zschimmer &Schwarz, BRD), DARVAN C (Vanderbilt, USA) oder KV5088 (Aldrich, UK) führte bei Konzentrationen von bis zu 2 Gew.-% (pH 7,5 bis 10) zu hochviskosen Schlickern mit Feststoffgehalten bis zu 48 Gew.-%.
Nur unter Verwendung von NaOH und TMAH (Tetramethylammoniumhydroxid) (1 Gew.-%) und somit im stark basischen Bereich (pH 11) konnten niedrigviskose Schlicker mit bis zu 70 Gew.-% Feststoffgehalt hergestellt werden. Die Stabilität dieser Schlicker beruht auf einer reinen elektrostatischen Abstoßung der Pulverteilchen. Der Einsatz von NaOH bedingt eine Oberflächenoxidation des Siliciumnitidpulvers. TMAH dagegen verhindert solch eine Oxidation in wässrigen Lösungsmitteln. [Cas98]

Um gesinterte, mechanisch belastbare Si_3N_4 –Bauteile zu erhalten sollten über die Diimid-Route hergestellte Si_3N_4- Pulver mit geringem Sauerstoffgehalt verwendet werde. [Van86]
Olagnon [Ola89] stellte schlickergegossene Si_3N_4- Körper mit einer Dichte von 99 % theor. Dichte her. Die Sinterparameter waren 1 MPa, 1850 °C, Haltezeit 2 h. Die homogensten Grünkörper und besten Sinterdichten wurden bei Schlickern mit einer Viskosität von 18 ... 30 mPas bei einer durchschnittlichen Partikelgröße von 0,6 µm erhalten. Um Agglomerate aufzubrechen wurde ein Schlicker mit Ultraschall behandelt.
Kato [Kat97] schlägt für die Herstellung dünner Si_3N_4- Schichten (ca. 50 µm) Schlicker der Zusammensetzung 50 g Si_3N_4- Pulver (E10 Fa. Ube), minimal 50 g bis zu 70 g destilliertes Wasser sowie 1 g Dispergiermittel (RA-20A Fa. Matsumoto Yushi-Seiyaku Co.,Ltd., Japan) vor. Die Viskosität beträgt hierbei ca. 10 mPas bei einer Scherrate von 60 s^{-1}.
Alternativ kann die Stabilisierung eines wässrigen Si_3N_4- Schlickers durch Zugabe von kolloidalen Y_2O_3- Partikeln (Durchmesser ca. 10 nm) erfolgen. Ein Minimum der Schlickerviskosität liegt bei einem Gehalt von 1...3 Gew.-% Y_2O_3. Das Yttriumoxid wird von der Si_3N_4- Pulveroberfläche adsorbiert und verändert somit die Oberflächenladung dieser Partikel. [Lid91] Natansohn [Nat93] beschrieb den Einfluss des Sauerstoffes auf der Si_3N_4-Partikeloberfläche auf die erzielbaren mechanischen Festigkeiten von Si_3N_4- Bauteilen sowie dessen Wechselwirkung mit dem Sinteradditiv Y_2O_3. Die Erzeugung einer $Y_2Si_2O_7$- Phase ist notwendig und wird durch eine oberflächliche Oxidation des Si_3N_4- Pulvers begünstigt.

3.5 Beschichtungstechnologien

Moderne Konstruktionselemente werden ihren Anforderungen durch eine funktionale Trennung gerecht. Das Substrat bzw. das zu beschichtende Bauteil besitzt die Funktion der Form, der Dimensionierung und der Bereitstellung von Haltepunkten bzw. Kontaktstellen für die Beschichtung. Die Oberfläche bzw. die Beschichtung ist für den Bauteilschutz und die Kontaktbedingungen gegen angreifende Medien verantwortlich.
Wichtig ist die spezielle Anpassung des Schicht- Grundwerkstoffverbundes an die geforderten Anwendungsbedingungen. Die Schichtmaterialien können hierbei eine stoffliche Veränderung oder eine Eigenschaftsveränderung durch die Prozessparameter erfahren. Mehrlagige oder gradierte Schichtaufbauten sind möglich.

Einen umfangreichen Überblick zur Problematik der Herstellung von anorganisch-nichtmetallischen, temperaturbeständigen Beschichtungen gibt Appen [App67], auf den an dieser Stelle verwiesen sei.
Zu den prinzipiellen Anforderungen an Hochtemperatur- Schichtsysteme gibt Bürgel eine Zusammenfassung der zu beachtenden Fragestellungen:

A) Oberflächeneigenschaften
- chemisch stabil gegenüber Umgebungsmedium
- mechanisch stabil gegenüber Bestandteilen der Umgebung

B) Schichteigenschaften
- ausreichende Konzentration und Beweglichkeit schützender Elemente oder Phasen
- ausreichende thermische Stabilität
- angemessene mechanische Eigenschaften
- ausreichende Zähigkeit und Schlagfestigkeit
- angemessene thermische Eigenschaften

C) Grenzflächeneigenschaften
- gute Haftung
- gute Anpassung mechanischer und physikalischer Eigenschaften
- geringe Interdiffusionsraten
- geringe Wechselwirkung mit chemischen und mechanischen Eigenschaften des Grundwerkstoffes

D) Technische und Wirtschaftliche Eigenschaften
- geringe Kosten
- einfache und reproduzierbare Aufbringung
- Reparaturfähigkeit
- Verträglichkeit der Prozessschritte mit Grundwerkstoff
- ausreichende Lebensdauer
- Prüfbarkeit [Bür86]

In der keramischen Industrie werden im Wesentlichen vier Beschichtungsverfahren verwendet, das Engobieren, das Glasieren, das Metallisieren und das Farbdekorieren. Für eine Beschichtung von Tiegeln können die ersten beiden Verfahren verwendet werden.

Engobieren ist das Auftragen einer nicht transparenten, teilweise gefärbten keramischen Masse auf einen rauen keramischen Scherben. Die so genannte Engobe ist eine feinkeramisch aufbereitete Suspension (Tone), welche durch Tauchen oder Begießen auf den getrockneten Grundkörper aufgetragen wird.
Glasieren ist das Überziehen eines keramischen Scherbens mit einer glasig erschmelzenden, glatten, geschlossenen, sowohl transparenten als auch gefärbten trüben Schicht. Der Glasurwerkstoff besteht aus feingemahlenem und gemischtem Glasurpulver. Diese Pulver werden in wässrigen Suspensionen als Glasurschlicker auf getrocknete oder gesinterte keramische Scherben durch Tauchen, Begießen oder Sprühen aufgetragen. Glasuren besitzen bis zu 6 % weißbrennende Tone oder Kaolin zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Die zu glasierenden Grundkörper müssen kapillarporös und saugfähig sein. Der Scherben saugt das Wasser aus dem Glasurschlicker und die feuchte Glasurpulverschicht bildet sich als Filterkuchen mit einer Schichtstärke von 0,3...1 mm auf der Scherbenoberfläche. Ein glasierter Scherben kann im Einbrand- oder Zweibrand verfahren hergestellt werden.
Der Vorteil des Tauchens ist die gleiche Verweildauer jeder Stelle der zu beschichtenden Oberfläche im Glasurschlicker (Einsatz beim Glasieren von Hohlgeschirr). Das Begießen erfolgt durch das Bewegen eines Substrates unter einem wasserfallartigen breiten Glasurstrom hindurch. (Einsatz beim Glasieren von Fliesen und Flachgeschirr).
Sprühverfahren sind für die Beschichtung aller keramischen Erzeugnisse anwendbar. Beim Sprühen wird der Beschichtungswerkstoff über Spritzapparate wie Düsen oder Schleuderräder in Form kleiner Tropfen auf dem Substrat abgeschieden (Einsatz beim Glasieren von komplexen Geometrien und Nachglasierarbeiten). Ein Sprühglasurschlicker ist feststoffreicher als ein Tauchglasurschlicker. Auf Grund der großen spezifischen Oberfläche erfolgt ein Verdunsten des Glasurwassers und es bewegt sich weniger Restwasser in das poröse Substrat hinein. Die Tropfengröße bestimmt die Rauhigkeit der Beschichtungsoberfläche. [Kra88]

Die Sol- Gel- Technologie ist ein Herstellungsverfahren zur Erzeugung nichtmetallischer, anorganischer Materialien, ohne Erhöhung eines thermischen Nachbehandlungsaufwandes. Prinzipiell wird hierbei ein kolloidales Sol durch Hydrolyse löslicher Edukte und nachfolgender Kondensation in ein amorphes Gel überführt. Verwendbare Edukte sind zum Beispiel Alkoxide oder Hologenide eines anorganischen Materials, welche in Lösemitteln wie beispielsweise Alkohol löslich sind. Der Sol- Gel Übergang ist der Punkt, an dem die gegebene Flüssigkeit verfestigt ist. Das reine oxidische Material entsteht durch eine thermische Behandlung des Gels mittels Trocknen oder Sintern. Ein Beispiel ist die spontane Hydrolyse von $Si(OC_2H_5)_4$ mit $SiCl_4$ in Wasser, wobei die Hydrolyseprodukte sofort in

Kondensationsreaktionen zu einem Si-O-Si- Netzwerk reagieren. Für die Synthese dichter oder poröser Beschichtungen ist der pH- Wert des Sols maßgebend. Übergangsmetalle wie Aluminium, Titan oder Zirkon können ebenfalls für die Sol- Gel- Synthese verwendet werden. Die Entwicklung einer SiO_2- Schicht aus Si- Alkoxiden über SiO_2- Sole erfolgt über Reaktionen des Tetraethoxysilans (TEOS oder $Si(OC_2H_5)_4$). Es treten folgende drei Reaktionen parallel auf, wobei alle Gleichgewichtsreaktionen sind, d.h. sie sind umkehrbar.

$$Si(OC_2H_5)_4 + H_2O \leftrightarrow SiOH(OC_2H_5)_3 + C_2H_5OH$$

$$R_3Si - OH + C_2H_5O - SiR_3 \leftrightarrow R_3Si - O - SiR_3 + C_2H_5OH$$

$$R_3Si - OH + R_3Si - OH \leftrightarrow R_3Si - O - SiR_3 + H_2O$$

$R = -H, - C_2H_5O, - O\text{-}Si\text{-}R_3$

Die Identifizierung der sich bildenden nanoskaligen Partikel ist sehr schwierig. Spektroskopische Methoden sind nicht für eine Identifizierung der gebildeten Moleküle geeignet. Eine exakte chemische Beschreibung dieser Nanopartikel ist nicht möglich. [Kur05]
Unter basischen Bedingungen bilden sich vor allem dichte Nanopartikel im Sol aus. Die einsetzenden Kondensationsreaktionen laufen Reaktionsraten- kontrolliert ab. Man spricht hierbei von einem sogenannten „Monomer- Cluster- Wachstum“, wobei ein sich bildender Cluster durch eine Kondensation mit weiteren Monomeren vergrößert.
Dagegen bilden sich unter sauren Bedingungen bevorzugt offene, verzweigte Nanopartikel im Sol aus. Auftretende Kondensationsreaktionen sind diffusionskontrolliert. Monomere bilden zuerst eine Vielzahl kleiner Cluster, welche miteinander über ein „Cluster- Cluster- Wachstum“ untereinander kondensieren.
Die Strukturen der vom pH- Wert abhängigen Nanopartikel besitzen einen hohen Einfluss auf die Eigenschaften einer Beschichtung aus diesen Teilchen. Dichte, diskrete Nanopartikel führen zu porösen Beschichtungen, da sich beim Beschichtungsvorgang Zwischenräume zwischen den einzelnen Partikeln ausbilden können. Dagegen führen verzweigte Nanopartikel durch deren Vernetzung ohne Ausbildung von Zwischenräumen zu dichteren Schichten.
Ein Anwendungsbeispiel der Sol- Gel- Umwandlung von Si- Alkoxiden zu SiO_2 und Applikation als Beschichtung ist die Herstellung von Antireflexionsschichten auf Gläsern. Die Erzielbaren Schichtstärken betragen zwischen 50 nm und 300 nm. [Kur05]
Hierbei sei auf die weiterführende Fachliteratur verwiesen, u. a Wright und Sommerdijk [Wri01], Jones [Jon88] sowie [Eno04], [Fra01], [Cho01] und [Gah04].

Beschichtungsverfahren unter Verwendung komplexer Verfahrenstechniken sind in Abbildung 3.5.1 dargestellt.

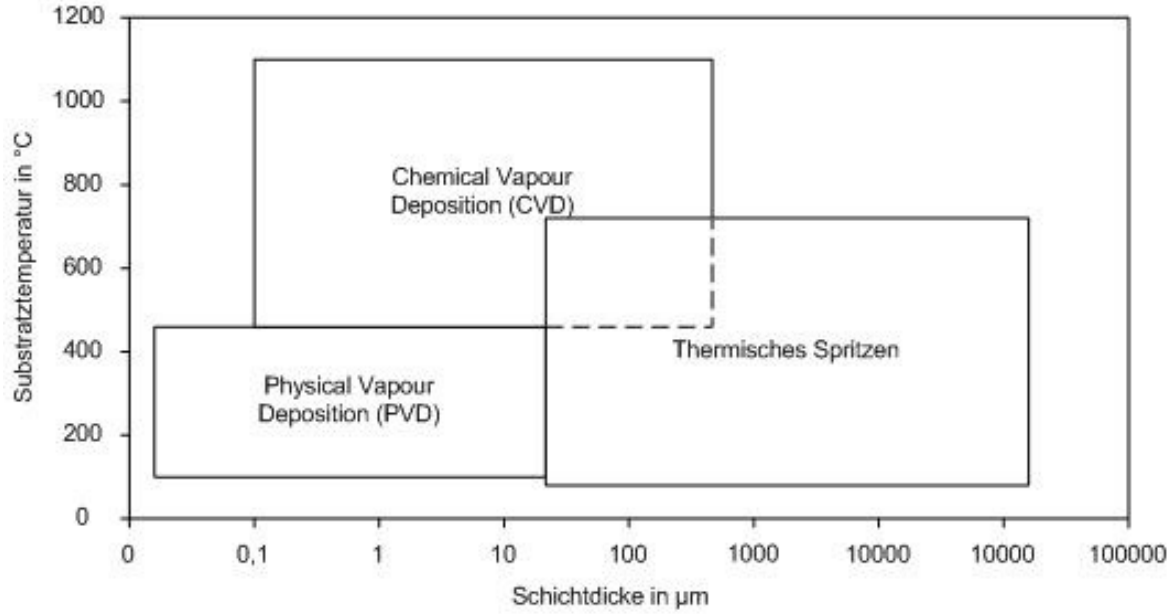


Abb.3.5.1: Schichtdicken und Beschichtungstemperaturen verschiedener Beschichtungsverfahren Auszug aus [Zim05]

Die Norm DIN EN 657 definiert das thermische Spritzen als „Aufbringen von Schichten mittels besonderen Geräten/Anlagen durch Auf- oder Anschmelzen, Zerstäuben und Auftragen eines Spritzwerkstoffes mit hoher Geschwindigkeit auf eine gereinigte und vorbehandelte Bauteiloberfläche.“ Der Beschichtungswerkstoff bei diesem Verfahren wird aufgeschmolzen und liegt als Ausgangsmaterial in Pulverform oder als Draht vor. Das thermische Spritzen wird in Verfahren mit Verwendung einer Gasflamme und Nutzung elektrischer Energie unterschieden. Eine Form des thermischen Spritzens ist das Plasmaspritzen. Als Beschichtungswerkstoffe für das Plasmaspritzen, bei dem ein Lichtbogenplasma als Wärmequelle verwendet wird, werden Metalle, Legierungen, Oxide, Carbide und deren Mischungen angegeben. [Zim05]

Eine hochreine, verfahrenstechnische Alternative ist die Dünnschichttechnologie. Die Dünnschichttechnologie beschreibt Technologien zur Erzielung von Beschichtungen einer Stärke bis zu 10 µm. Dünnschichtverfahren werden in vier Arten eingeteilt, die physikalische Gasphasenabscheidung (PVD), die chemische Gasphasenabscheidung (CVD), die elektrochemische Abscheidung und die chemische Abscheidung. Ein allgemeines Merkmal dieser Verfahren ist, dass der Beschichtungswerkstoff als Atome bzw. Ionen oder Moleküle bzw. Cluster auf das Substrat aufgetragen wird. Das Verfahren PVD kann in drei Verfahren untergliedert werden, Bedampfen, Ionenplattinieren und Sputtern. Mit diesen Verfahren können in Gegenwart von reaktiven Prozessgasen (Stickstoff oder Acetylen) keramische Hartstoffschichten aus Nitriden, Carbiden und Carbonitride abgeschieden werden.

Der CVD- Prozess ist dadurch gekennzeichnet, dass der Beschichtungswerkstoff durch eine chemische Reaktion im Beschichtungsprozess gebildet wird. Hierbei wird ein reaktives Gas (Precursor) und ein inertes Trägergas in einen Rezipienten geleitet. Die Gase werden thermisch aktiviert (im Allgemeinen > 700 °C). Erst in der Nähe des Substrates findet durch katalytische Wirkung seitens des Substrates die chemische Reaktion und Bildung des Beschichtungswerkstoffes statt. Das CVD- Verfahren kann sowohl unter Niederdruckbedingungen als auch unter Atmosphärendruck durchgeführt werden. Durch den ungerichteten Stofftransport im Rezipienten können komplexe Geometrien beschichtet werden. Typische Precursorgase sind Metallhalogenide, Metallhydride und metallorganische Verbindungen. Es können sehr dichte und gut haftende Beschichtungen dargestellt werden. [Nic05]

3.6 Charakterisierung keramischer Werkstoffe und Suspensionen

Für die Charakterisierung der verwendeten Rohstoffe, der daraus hergestellten Suspensionen und der erzeugten keramischen Schichten und Bauteile werden verschiedene Untersuchungsmethoden verwendet.

Zur optischen Bestimmung der Morphologie von Oberflächen sowohl von Pulvern als auch von Bauteilen wird ein Rasterelektronenmikroskop (REM) verwendet. Für eine optische Bestimmung von Schichtdicken größer fünf µm kann ein Lichtmikroskop (LIMI) eingesetzt werden.

Aussagen zur Korngrößenverteilung von keramischen Pulvern werden im Allgemeinen mittels eines Lasergranulometers erhalten.

Die Analyse des Phasenbestandes keramischer Pulver und der daraus erhaltenen Produkte bzw. deren Oberflächen erfolgte mittels Röntgenbeugungsanalyse (RBA) und mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA).

Für die Bewertung des Sinterhaltens keramischer Bauteile werden Untersuchungen in einem Erhitzungsmikroskop (EHMI) durchgeführt. Die hierbei untersuchten Probengeometrien sind Würfel bzw. Zylinder mit Höhen und Kanten bzw. Durchmessern von drei mm bis zehn mm.

Eine Methode zur Analyse der Chemie von Oberflächen ist ESCA (Elektronen Spektroskopie für Chemische Analyse). Mit einer ESCA- Anlage lassen sich, bis auf Wasserstoff, sämtliche Elemente und größtenteils auch die chemischen Bindungszustände dieser Elemente, nachweisen. Mit einem Halbkugelanalysator wird die kinetische Energie der Elektronen gemessen. Dadurch erhält man Informationen über deren Bindungszustände im Atom bzw. Molekül. Die Austrittstiefe der Elektronen ist abhängig von deren kinetischer Energie im Substrat und liegt typischerweise bei einem nm bis 100 nm. Diese Methode ist somit sehr oberflächenempfindlich. Die Nachweisgrenze ist elementabhängig und beträgt ca. 0,1…3 %.

Die Anregung der Atome bzw. Moleküle erfolgt mit charakteristischer K_α- Röntgenstrahlung aus einer Aluminium- oder Magnesium- Anode. Die Energie der Röntgenstrahlung beträgt 1486 eV bzw. 1253 eV.
Um eine genaue Analyse der Oberfläche zu erhalten, muss diese zuvor gereinigt werden. Dies erfolgt unter Vakuum, da sonst die Oberfläche sofort mit Verunreinigungen aus der Luft kontaminiert wäre. Eine an einer Vakuumkammer angeschlossene Sputterquelle erzeugt Ar+-Ionen, deren kinetische Energie max. 5 keV beträgt. Damit kann man die Oberfläche reinigen und abtragen und somit zusätzlich Tiefenprofile aufnehmen. Die Abtragsraten liegen im Bereich von nm / Minute.
Die Beträge der elementspezifischen kinetischen Energien (der in der vorliegenden Arbeit betrachteten Elemente) sind in eV in Tabelle 3.6.1 angegeben. Die Werte in eV können sich gerätespezifisch um ± 10 eV verschieben.

Tab.3.6.1: Kinetische Energie (in eV) mit ESCA detektierfähiger Elektronen

Element	Si		N	O		C
Elektron	2s	2p	1s	1s	2s	1s
Kinet. Energie	151	99	398	531	23	285

Wang et al. ermittelte an einem unbehandelten Si_3N_4- Pulver der Qualität M11 der Fa. H.C.Starck (d_{50} = 0,74 µm, Spez. Oberfläche = 12,7 m²/g, Sauerstoffgehalt ca. 1 %) mittels ESCA die Atomverhältnisse von N/Si = 1,34 ungesputtert und 1,32 gesputtert sowie von O/Si = 0,27 ungesputtert und 0,14 gesputtert. Dies bedeutet, dass der Sauerstoffgehalt der Pulveroberfläche etwa 50 % höher ist als im Bulk. Die Anreicherung von Sauerstoff auf der Oberfläche geht auf Oxidation und Hydrolyse des Pulvers zurück. Es wurden Siloxan- (Si_2-O) und Silanolgruppen (Si-OH) sowie Aminogruppen (Si_2-NH, Si-NH_2) auf der Pulveroberfläche nachgewiesen. [Wan01]

Die Charakterisierung von Suspensionen erfolgt über die Werte der Viskosität und des Zetapotentials. Die Bewertung von Suspensionen (Schlicker) hinsichtlich ihrer rheologischen Eigenschaften wurde mit einem Viskosimeter durchgeführt.
Zur Bestimmung der Schlickerstabilität wurde das Zeta- Potential der verwendeten Schlicker mit einem ESA- Gerät bestimmt. Aus der Literatur kann entnommen werden, dass der isoelektrische Punkt (IEP) eines unbehandelten M11- Pulvers bei pH 4,4 liegt. Der IEP kann sich zwischen pH 3 und pH 9 bewegen. Niedrige pH- Werte deuten auf eine Oberflächenbelegung mit Silanolgruppen dagegen höhere pH- Werte auf eine Aminogruppenbelegung hin. [Ber90]

3.7 Thermische Behandlungen von Si_3N_4- Schichten

Schutzschichten von Schmelztiegeln auf der Basis wässriger Si_3N_4- Suspensionen werden an Luft bei ca. 150 °C getrocknet und anschließend bei ca. 900 °C an Luft gesintert. Dieser Schritt der thermischen Behandlung dient dem Ausbrennen von in der Suspension befindlichen organischen Bindern und Stellmitteln. Die Trocknung und der Brand können mit Infrarotheizelementen erfolgen. [DtS99] Man kann dabei von einer Oxidation an der Si_3N_4-Pulverteilchen und deren Versinterung über eine Glasphase aus SiO_2 an den Oberflächen der Pulverteilchen unter Sauerstoffreicher Atmosphäre ausgehen.

Eine Art der thermischen Behandlung einer Si_3N_4- Beschichtung kann eine Bestrahlung der Oberfläche mit einem Laser sein. Hierbei soll eine Aktivierung der Passivierungsschichten der verwendeten Si_3N_4- Pulverteilchen erfolgen.
Für eine Umfangreiche Beschreibung eines CO_2- Lasers und dessen Wirkung wird auf weiterführende Literatur verwiesen. [Her93] [Rub05] [Ste03]
Engler [Eng05a] beschreibt das Verglasen von SiO_2- Partikeln durch eine Strahlungsbehandlung mit einem CO_2- Laser. CO_2- Laser emittieren Licht der Wellenlänge 10,6 µm. Demnach sind SiO_2- Schichten mittels Laserbehandlung erwärmbar. Ein mit SiO_2-Partikeln gradierte Si_3N_4- Beschichtung könnte über diesen Weg der thermischen Behandlung verfestigt werden.

3.8 Charakterisierung der Qualität von Silicium

Kim et al. stellte in einer Arbeit die Untersuchung von Eigenschaften eines 240 kg Ingot mit Abmessungen von 690 mm x 690 mm dar. Der untersuchte Block wurde mittels HEM (Heat Exchanger Method) hergestellt. Die Temperatur während des Kristallwachstums betrug ca. 1400 °C bei einer Haltezeit von ca. 35 h. Der Erstarrungsprozess beginnt vom Boden des Tiegels. Die gemessenen Korngrößen im Boden, der Mitte und im Oberen Bereich betrugen ca. neun mm bis zwölf mm. Der elektrische Wiederstand in □cm verringerte sich von 0,8 am Boden über 0,7 in der mittleren Blockhöhe zu 0,5 im oberen Blockbereich. Dagegen wurde keine Veränderung der Wiederstandwerte von ca. 0,6 □cm im oberen Blockbereich zwischen Ingotmitte und Ingotwandbereich ermittelt. [Kim03]
Die Oberseite eines industriell hergestellten polykristallinen Siliciumblocks (Bridgman-Verfahren) wird auch als Kappe bezeichnet. Das Erstarren des Siliciumblocks mit einer ebenen Flüssig- fest- Grenzfläche bewirkt eine homogenere Verteilung der Verunreinigungen und fast senkrecht verlaufende Korngrenzen außer am Randbereich des Ingots. Lange Schmelz-, Erstarrungs- und Abkühlzeiten bewirken erhöhte Einträge von Verunreinigungen aus dem Schmelzgefäß in das Halbmetall. Versetzungen auf grund von Verunreinigungen

können über den gesamten Ingot verteilt in Versetzungsclustern auftreten. In blockgegossenem Silicium treten ladungsträgerlebensdauerrelevante Defekte auf als Korngrenzen, Versetzungen, metallische Verunreinigungen in Form von Atomen und Verbindungen und Sauerstoffausscheidungen. Substitutioneller Kohlenstoff gilt als elektrisch inaktiv. Eisen kann als FeB im Boden- und Randbereich des Ingots analysiert werden. Sauerstoff und sauerstoffhaltige Komplexe wurden im Bodenbereich mit Konzentrationen von 10^{18} at/cm³ nachgewiesen. [Law02]

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit beschränkte sich die Bewertung des Siliciums auf die optische Bewertung der Reaktionszone zwischen dem Metall und dem beschichteten Tiegel. Eine chemische Analyse des erschmolzenen Siliciums erfolgte mit einer WDX- Analyse.

3.9 Benetzungsverhalten von Silicium auf Si_3N_4

Für eine Bewertung des Benetzungsverhaltens sollten zuerst die Kenngröße sowie die Einflussgrößen auf diese Größe betrachtet werden. In Abbildung 3.9.1 sind diese Zusammenhänge schematisch dargestellt. Eine Flüssigkeit liegt umgeben von einer Gasatmosphäre auf einem Festkörper. Der Kontakte zwischen den jeweiligen Zuständen bedingen Oberflächenspannungen bzw. Grenzflächenenergien. Das Zusammenwirken aller drei entstehenden Spannungen ergeben einen so genannten Kontaktwinkel θ zwischen der Flüssigkeit und dem Festkörper. Die Grenzflächenenergie Festkörper und Atmosphäre wird mit σ_{SV} bezeichnet, die Grenzflächenenergie zwischen Festkörper und Flüssigkeit als σ_{SL} und die Grenzflächenenergie zwischen Flüssigkeit und Atmosphäre als σ_{LV}. Eine Flüssigkeit auf einer Oberfläche wird als entnetzend bezeichnet, wenn der Kontaktwinkel größer als 90 ° beträgt. Ist der Kontaktwinkel kleiner als 90 °, so wird von einem benetzenden Verhalten der Flüssigkeit gesprochen.

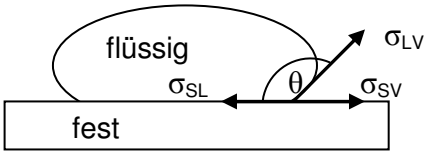


Abb.3.9.1: Schematische Darstellung des Benetzungsverhaltens von Flüssigkeiten auf Festkörpern

Das Benetzungsverhalten bzw. der Benetzungswinkel wird über die Young´sche Gleichung definiert. Die Young´sche Gleichung kann um einen Rauheitsfaktor r_w erweitert werden. Dieser Faktor ist definiert als Fläche der aktuellen Oberfläche geteilt durch die plane, glatte Oberfläche. Die Gleichung wird als Wenzel´sche Gleichung (Gleichung 3.9.1) bezeichnet:

$$\cos\theta_w = r_w \frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}} \quad (3.9.1)$$

Die Wenzel Gleichung bedeutet, dass eine erhöhte Oberflächenrauheit zu einer Erhöhung des Kontaktwinkels führt, wenn der Kontaktwinkel bei einer glatten Oberfläche größer als 90 ° ist. Die hohe Anfälligkeit der Oberflächenenergie gegen Verunreinigungen macht eine genaue Bestimmung bzw. Vorhersage unmöglich. Das Benetzungsverhalten von Flüssigkeiten auf Festkörpern ist demnach abhängig von der Systemtemperatur, vom Gasdruck, von den Verunreinigungen im Gas sowie von der Oberflächenrauhigkeit.
Folglich sollten experimentelle Bestimmungen zum Kontaktwinkel unter Bedingungen erfolgen, welche so nah wie möglich an den realen Kristallwachstumsbedingungen liegen. Dies schließt die jeweiligen Prozesszeiten ein. [Crö03]

Die Auswertung einer Literaturrecherche über das Benetzungsverhalten von flüssigem Silicium auf Siliciumnitrid ergab die folgende Zusammenstellung (Tabelle 3.9.1).

Tab.3.9.1: Benetzungswinkel von flüssigem Si auf verschiedenen Siliciumnitriden

Art des Si_3N_4	Atmosphäre	Temperatur	Benetzungswinkel	Quelle
Si_3N_4 gesintert mit Sinteradditiven	0,1 MPa Helium	1450 °C	50 °	[Duf80]
Si_3N_4 heißgepresst mit Sinteradditiven	Vakuum	1427 °C 1495 °C	42 ° 12 °	[Wha72]
Si_3N_4 gesintert 5 % Sinteradditive	0,1 MPa Argon 10^{-4} Pa O_2 10^{-4}...10^{-14} Pa O_2 10^{-19} Pa O_2	 1450 °C 1450 °C 1450 °C	 180 ° 48° 0°	[Hau92]
RBSN poliert	Vakuum	1420 °C 1420 °C 15 min	89 ° 85 °	[Muk00]
RBSN	Vakuum 0,01 MPa Argon 0,1 MPa Argon	1430 °C 1430 °C 1430 °C	5…15 ° 45 ° 85…95 °	[Swa76]
Si_3N_4 – Pulver ohne weitere Angaben	Vakuum	1450 °C	< 10°	[Crö03]

Die überwiegenden Arbeiten aus Tabelle 3.9.1 geben Kontaktswinkel für Messungen nur unter Vakuum oder 0,1 MPa an. Der Zwischenbereich wurde in einer Arbeit von Swartz betrachtet, wobei sich diese Ergebnisse auf RBSN beziehen.
Zum Vergleich - Nogi berechnete den Kontaktwinkel zwischen flüssigem Silicium und festem SiO_2 unter 0,1 MPa Argon. Dieser beträgt bei 1450 °C 80 ° (für die Methode des liegenden Tropfens). Der beobachtete θ dagegen wurde mit 95 ° bestimmt. Nogi führt diese Diskrepanz auf die Bildung von gasförmigem SiO zurück, welches im Übergangsbereich von Si und SiO_2 entsteht. [Nog97]

Zur Oxidationsbeständigkeit von Silicium kann gesagt werden, dass eine vollständige Oxidation des flüssigen Siliciums erst ab einem Sauerstoffpartialdruck von über 10^3 Pa vorliegt. [Kai58]
Für die Abgrenzung der chemischen Phasen Silicium und Siliciumnitrid wird berichtet, dass über einen weiten Temperaturbereich (1500 °C bis 1900 °C) keine stabile Koexistenz von Si_3N_4, Si und SiO_2 zu erkennen ist. Dies gilt unter der Annahme, dass SiO ausschließlich kondensiert vorliegt. [Nic01]

Für die Beschichtung von Quarztiegeln zum Erschmelzen und Kristallisieren von polykristallinem Silicium werden Pulver verwendet. Eine Beschichtung aus Si_3N_4 kann unter anderem über wässrige Suspensionen auf der Basis von Si_3N_4- Pulvern aufgetragen werden. [DtS99]
Aus der Problemstellung der vorliegenden Arbeit heraus ergab sich unter anderem der Forschungsschwerpunkt, das Benetzungsverhalten von Silicium auf Siliciumnitridpulverschichten im Druckbereich von Vakuum bis Atmosphärendruck zu untersuchen.

4 Experimentelles

4.1 Herstellung von SiO_2 - Tiegeln

Für die Bewertung der Trenneigenschaften der erarbeiteten Beschichtungen wurden eigene Schmelztiegel auf der Basis von SiO_2 hergestellt.
Geeignete Schmelztiegel bedeutet, dass erstens eine hohe chemische Reinheit der SiO_2-Materialien gefordert wird, und dass zweitens keine organischen Additive bei der Tiegelherstellung verwendet werden bzw. im Tiegel selbst vorhanden sind. Für die Herstellung der Tiegel wurde das Formgebungsverfahren Schlickerdruckguss angewendet.
Für die Herstellung dieser Tiegel wird eine Kombination aus zwei SiO_2- Pulverarten verwendet. Zum einen wird ein grobes SiO_2- Pulver als Gerüstkorn verwendet, welches den Hauptbestandteil des SiO_2- Gemisches darstellt. Zum anderen wird ein feines nanoskaliges SiO_2- Pulver verwendet, welches als anorganisches Additiv eingesetzt wird. Beide Pulver werden zu einer wässrigen Suspension aufbereitet. Als Lösungsmittel wurde Reinstwasser verwendet. Der spezifische Widerstand von Reinstwasser beträgt 18,1 MΩcm, dies entspricht einer spez. Leitfähigkeit von 0,055 µS/cm (vgl. Leitungswasser mit 0,5 mS/cm).

Der Einsatz eines nanoskaligen SiO_2- Pulvers in einem Schlicker hat das Ziel der Schlickerstabilisierung. Ein nanoskaliges Pulver besitzt im Vergleich zum eingesetzten Gerüstkorn eine sehr viel größere spezifische Oberfläche. Auf dieser großen Oberfläche bilden sich auf Grund von Unmengen an freien, nicht abgesättigten Bindungen hohe Oberflächenladungen aus, welche zu hohen Zetapotentialen im Schlicker führen. Das bedeutet, es bilden sich elektrostatische Abstoßungen zwischen den Partikeln des Schlickers aus. Die Partikel, insbesondere die Gerüstpartikel, agglomerieren nicht und der Schlicker ist stabiler gegen Sedimentationserscheinungen.
Ein zweiter Grund für den Einsatz von Naonpulvern ist der zu überprüfende Effekt, dass beim Formgebungsverfahren Schlickerdurckguss eine Art Nanosegregation auftritt. Es wird hierbei von einer Haut aus Nanopartikeln ausgegangen, welche sich beim Formgebungsprozess auf der Außenseite des Formkörpers (formenwandseitig) bildet. Diese Erscheinung soll bewirken, dass beim Entformungsprozess, der so genannten Rückspühlung, der Formkörper (Tiegel) nicht beschädigt wird. Es soll somit eine Scherbenstabilisierung des Formkörpers erzielt werden.

4.1.1 Charakterisierung von SiO_2 - Materialien

Die verwendeten SiO_2- Pulver wurden durch die Fa. Wacker Chemie AG bereitgestellt. Eine Übersicht zu den untersuchten Pulvern ist in Tabelle 4.1.1 aufgeführt. Diese Tabelle zeigt die

Ergebnisse der lasergranulometrischen, rasterelektronenmikroskopischen und röntgenbeugungstechnischen Charakterisierung dieser Pulver.

Tab.4.1.1: Übersicht zur Charakterisierung der eingesetzten SiO_2- Gerüstkörner

Pulver/ Grüst-körner	d05	d50	d95	BET	Habitus	RBA	Kostenfaktor
	in µm			in m²/g			
MKC	1,47	12,0	39,7	1,7	kantig	amorph	100
TOK	1,06	13,2	69,6	0,7	sphärisch	amorph	50
DEN	1,28	9,7	46,7	1,5	kantig	amorph	10
GE	0,8	13,8	56,1	0,5	kantig	kristallin	5

Das Pulver der Qualität MKC (Abb.4.1.1A) ist ein amorphes SiO_2- Pulver, welches über ein Sol- Gel- Verfahren hergestellt, erschmolzen, gereinigt und glasig abgekühlt wurde. Der kantige Kornhabitus entstand durch Aufmahlen unter hochreinen Bedingungen durch die Fa. Wacker Chemie AG. Es ist das reinste der zu untersuchenden Pulver. Auf Grund der hohen Reinheit dieses Pulvers ergibt sich dessen hoher Kostenfaktor.

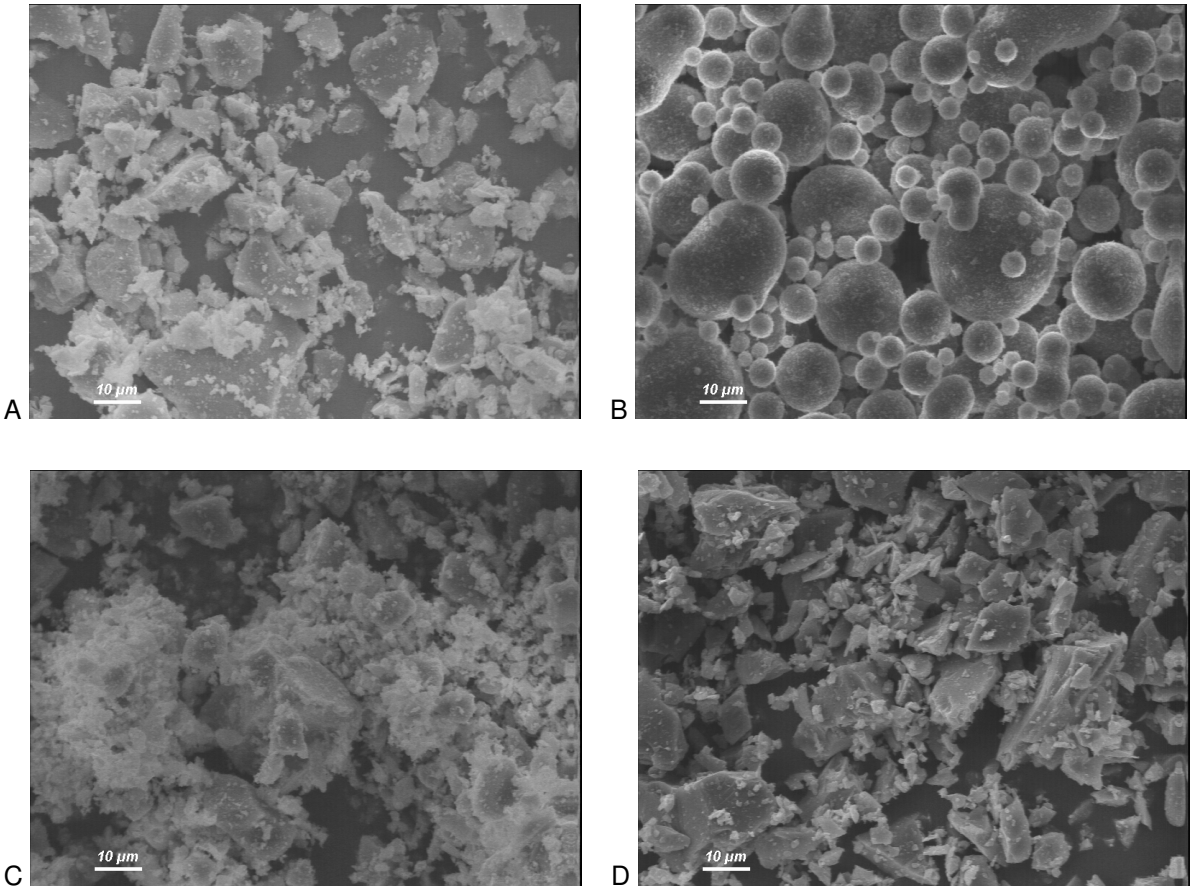


Abb.4.1.1: Verwendete SiO_2- Gerüstkörner, REM- Aufnahmen 1000fach (SE-Bild)
A: MKC-,
B: TOK-,
C: DEN-,
D: GE- Gerüstkorn

Um eine Reduzierung der Materialkosten bei der Tiegelherstellung zu erreichen wird in Kapitel 4.1.3 die Möglichkeit der Herstellung von Zweischichttiegeln untersucht, indem MKC-Material durch preiswerteres, gleichzeitig aber verunreinigteres, SiO_2- Material im Bereich eines darzustellenden Außentiegels ersetzt wird.
Das Pulver der Qualität TOK (Abb.4.1.1B) ist ein amorphes, sphärisches SiO_2- Pulver, welches in einer Knallgasflamme aus hochdisperser Kieselsäure erschmolzen wird.
Als alternatives, amorphes aber kantiges Pulver wurde die Qualität DEN (Abb.4.1.1C) verwendet. Dieses Pulver ist ein aufgeschmolzenes und glasig erstarrtes sowie aufgemahlenes Quarzglaspulver.
Das Pulver der Qualität GE (Abb.4.1.1D) ist ein aufgemahlenes Quarzpulver. Es ist mit Abstand das kostengünstigste (um den Faktor 20 günstiger als MKC) und das am stärksten verunreinigte der drei für einen Außentiegel vorgesehene Pulver. Insbesondere das Zusammenspiel der SiO_2- Qualitäten MKC (höchste Reinheit) und GE (schlechteste Reinheit) unter thermischer Beanspruchung sind von Interesse, um thermisch induzierte Spannungen bis hin zu möglichen Rissen im Tiegel und somit Beschädigungen bzw. Bruch eines Tiegels beschreiben zu können. Mit diesem Pulver soll das Penetrationsverhalten der Pulver eines Außentiegels in einen hochreinen Innentiegel mittels Röntgenbeugungsanalyse (RBA) überprüft werden.

Die Reinheiten der Pulver MKC und DEN werden in Tabelle 4.1.2 verglichen. Die Reinheit der Pulvers TOK ist mit der des DEN vergleichbar. Der Gehalt an Verunreinigungen von GE ist um eine Größenordnung höher als DEN.

Tab.4.1.2: Vergleich der Reinheiten der Pulverqualitäten MKC und DEN

Element	MKC	DEN
	in ppb bzw. 10^{-3} mg/kg	in ppm bzw. mg/kg
Fe	30	16
Al	2240	140
Na	3	11
K	3	18
Ca	3	14
Co	0	0,01
Cu	2	0,12

Das feine Pulver bzw. das anorganische Additiv wird im Weiteren als HDK (Hochdisperse Kieselsäure) bezeichnet. Es handelt sich um ein Produkt der Fa. Wacker Chemie AG und ist eine synthetische, hydrophile und amorphe Kieselsäure. HDK ist reines SiO_2, welches aus $SiCl_4$ flammenhydrolytisch über einen Knallgasflammenprozess unter Bildung von HCl erzeugt wird. HDK wird auch als „fumed silica“ bezeichnet. Eingesetzt wird dieses Pulver als Verdickungs- und Thixotropierungsmittel in organischen Systemen. HDK ist kein Pulver mit

einem Kornband, sondern besteht aus Aggregaten (Makromolekülen) mit Längen von unter einem µm, welche zu Agglomeraten mit Primärpartikelgröße von ca. 10 µm (Abb.4.1.2) agglomeriert sind. Die für die Tiegelherstellung verwendete HDK- Qualität N20 liegt als offenenporige Struktur mit einer mittleren Aggregatgröße von etwa 300 nm vor. Auf Grund der geringen Aggregatdurchmesser besitzt dieses nanoskaligen Pulver eine spezifische Oberfläche von 170 m²/g bis 230 m²/g. Diese hohe spezifische Oberfläche und deren Einfluss auf das Zeta- Potential des Schlickers ist der Grund für den Einsatz dieser Pulverart als Schlickerstabilisator (siehe Kapitel 4.1). Die spezifischen Oberflächen der SiO_2- Gerüstkörner betragen ca. 0,5…1,5 m²/g.

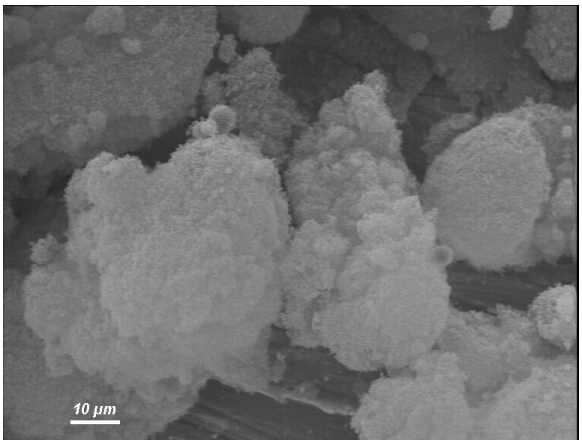


Abb.4.1.2: HDK- Agglomerate, REM- Aufnahme 1000fach (SE-Bild)

Im vorliegenden Prozess wird HDK als anorganisches Additiv bzw. Bindemittel in Reinstwasser dispergiert. In diesem Prozess werden die in Abb.4.1.2 dargestellten Agglomerate zerstört. Diese Mischung wird als HDK- Schlicker bezeichnet und bildet die Grundlage für den eigentlichen im Formgebungsprozess verwendeten Schlicker. Die weiteren, einsatzfähigen Schlicker entstehen durch Zugabe des groben SiO_2- Pulvers. Der Schlicker kann als SiO_2- Gel betrachtet werden.
Aufgrund dieses Binders können Schlicker mit vorzugsweise über 50 Gew.-% Feststoffgehalt hergestellt werden. Es wurde ein wässriger Schlicker mit einem Feststoffgehalt von 70 Gew.-% verwendet.

4.1.2 Einschichttiegel

In einem ersten Versuchsblock werden mit dem Formgebungsverfahren Schlickerdruckguss in nur einem Formgebungsschritt SiO_2- Tiegel hergestellt, welche aus nur einer Materialqualität (bezogen auf das Gerüstkorn) bestehen. Ziel ist das Abformen von Tiegeln mit einer Geometrie des Tiegelinnenraumes (nach der Entformung) von 150 mm zu 150 mm Breite und 100 mm Höhe bei einem Öffnungswinkel der senkrechten Wände nach außen von

ca. 1 °. Die Wandstärke des entformten Tiegels beträgt 10 mm. Der Radius der Kanten und Ecken beträgt 25 mm. Diese Geometrie stellt das Modell eines derzeitig industriell eingesetzten Tiegels für das Schmelzen und die Kristallisation multikristallinen Siliciums dar. Der Öffnungswinkel der Wände und der Kantenradius wurden direkt von Tiegeln der Fa. Vesuvius McDanel übernommen (siehe Kapitel 3.3).

Für den Schlickerdruckguss wurde eine Variation der Schlickerzusammensetzung bei einem festen Wassergehalt von 30 % vorgenommen. Die einzelnen Schlicker wurden rheologisch charakterisiert. In Tabelle 4.1.3 sind alle Zusammensetzungen der untersuchten Schlicker in Masseprozent angegeben. Die Bezeichnung bzw. das Verhältnis $HDK/SiO_{2gesamt}$ dient als Maß für die Höhe des Anteiles des nanoskaligen Pulvers (HDK) im Schlicker, d.h. je höher $HDK/SiO_{2gesamt}$- Wert, desto höher der Anteil an Nanopulver im Schlicker.

Tab.4.1.3: Zusammensetzung der untersuchten SiO_2- Schlicker

Schlicker	HDK/ $SiO_{2gesamt}$	SiO_2 - Gerüstkorn	HDK	Reinstwasser
	in Gew.-%			
1	5,7	66	4	30
2	6,5	65,45	4,55	30
3	7,2	64,96	5,04	30
4	7,9	64,47	5,53	30
5	8,6	64	6	30
6	9,3	63,49	6,51	30
7	11,4	62	8	30

Im Verlauf der Untersuchungen zur Anwendbarkeit des Schlickerdruckgusses wurden einheitliche Parameter, d.h. Druck auf den Schlicker, Druckhaltezeit, Entformungsprozess, ermittelt.

Die Formen zur Entwässerung der Schlicker bestanden aus Kunststoff. Das Formenmaterial ist ein Polymerschaum „Micropor“ der Fa. Poromer. Der mittlere Porenradius dieses Schaums beträgt ca. 13 µm, dessen offenen Porosität ca. 35 %, sowie die Wasseraufnahme ca. 45 %. Die Formen waren feucht zu halten, um ein Zusetzen der Porenkanäle der Formen mit Schlickerbestandteilen zu vermeiden. Dies konnte durch eine Lagerung der Formen in Kunststofffolien oder durch eine ständige leichte Wasserspülung erreicht werden.

Die beiden Formenteile wurden mit maximal 6 MPa über hydraulische Stempel zusammen gepresst, um ein Austreten des Schlickers während des Formgebungsprozesses zu vermeiden. Der Vorlagebehälter des zu verarbeitenden Schlickers wurde mit maximal 0,8 MPa beaufschlagt. Um eine Langlebigkeit des Formenmaterials zu gewährleisten, wurden maximale Drücke von 0,5 MPa bis 0,6 MPa verwendet. Für das Entformen der Formteile wurden Luftdrücke von bis zu 0,8 MPa verwendet.

4.1.3 Zweischichttiegel

Die Herstellung von Zweischichttiegeln verfolgt als Ziel die Darstellung eines hochreinen SiO_2- Innentiegels aus reinheitsbedingt hochpreisigem Material und einem SiO_2- Außentiegel aus minderwertigem und preisgünstigem Material. Mittels eines Zweischichttiegels sollen die Stückkosten eines SiO_2- Tiegels gesenkt werden. Der Zweischichttiegel wird über einen zweifachen Schlickerdruckguss hergestellt und ist somit die Erweiterung eines Einschichttiegels (einfacher Schlickerdruckguss).
Für die erste Darstellung eines Zweischichttiegels wird ein rotationssymmetrischer Formkörper gewählt. Ein runder Tiegel ist hierbei günstiger als ein eckiger Tiegel, da keine scharfen Kanten bzw. keine kleinen Radien vorhanden sind, welche zu trocknungsbedingten Spannungsrissen im Tiegel führen könnten. Es sollten runde Tiegel mit einem Innendurchmesser von 346 mm und einer Innenhöhe von 250 mm bei einer Wandstärke von 10 mm hergestellt werden. Der Außenradius des Bodenbereiches betrug 400 mm, der Öffnungswinkel der Tiegelwand nach außen ca. 3 °.

Zuerst bestand die Überlegung, ob der Innentiegel in den Außentiegel oder der Außentiegel auf einen Innentiegel geformt werden sollte. Die Begründung lässt sich in Abbildung 4.1.3A und 4.1.3B nachvollziehen. Die Abbildung 4.1.3 stellt schematischen den in dieser Weise realisierten Ablauf eines zweistufigen Abformens eines Tiegels dar.
Der abgeformte innere Tiegel wird zuerst von der Female- Form (untere Form) abgedrückt. Das durch die Druckluft aus der Form austretende Wasser sammelt sich auf der Innenoberfläche der Female- Form. Würde man dagegen den Außentiegel zuerst von der Male- Form (obere Form) ablösen, so würde sich das beschriebene Wasser auf der Innentiegeloberfläche sammeln. Dieses Wasser müsste vor dem Abformen des zweiten Tiegels entfernt werden, was zu einem zusätzlichen, zeitintensiven Prozessschritt führen würde. Zusätzlich würde man eine undefinierbare Flüssigkeitsbelegung des Übergangsbereiches zwischen Außen- und Innentiegel erzeugen.

Das Konzept für die zweistufige Formgebung einer Zweischichttiegels sieht folgende Schritte vor (Abb.4.1.3A-D).
In Schritt 1 (Abb.4.1.3A) wird der Innentiegel mit dem hochwertigen SiO_2- Material abgeformt. Die beiden Formenhälften werden senkrecht aufeinander gepresst (graue Pfeile in Abb.4.1.3A). Der Schlicker wird mit definiertem Druck für eine definierte Zeit durch eine in der Female- Form integrierten Kunststoffleitung zwischen die beiden Formen gedrückt (roter Pfeil in Abb. 4.1.3A). Während dieser Zeit entweicht das Wasser aus der Suspension in die Formen.

In einem Schritt 2 (Abb.4.1.3B) wird der Innentiegel mit der Male- Form mittels Druckluft aus der Femal- Form gedrückt. Nach der Ablösung des Scherbens von der Female- Form wird die Male- Form nach oben aus der Female- Form gefahren. Die erste Female- Form wird gegen eine zweite Form mit dem endgültigen Außendurchmesser getauscht.

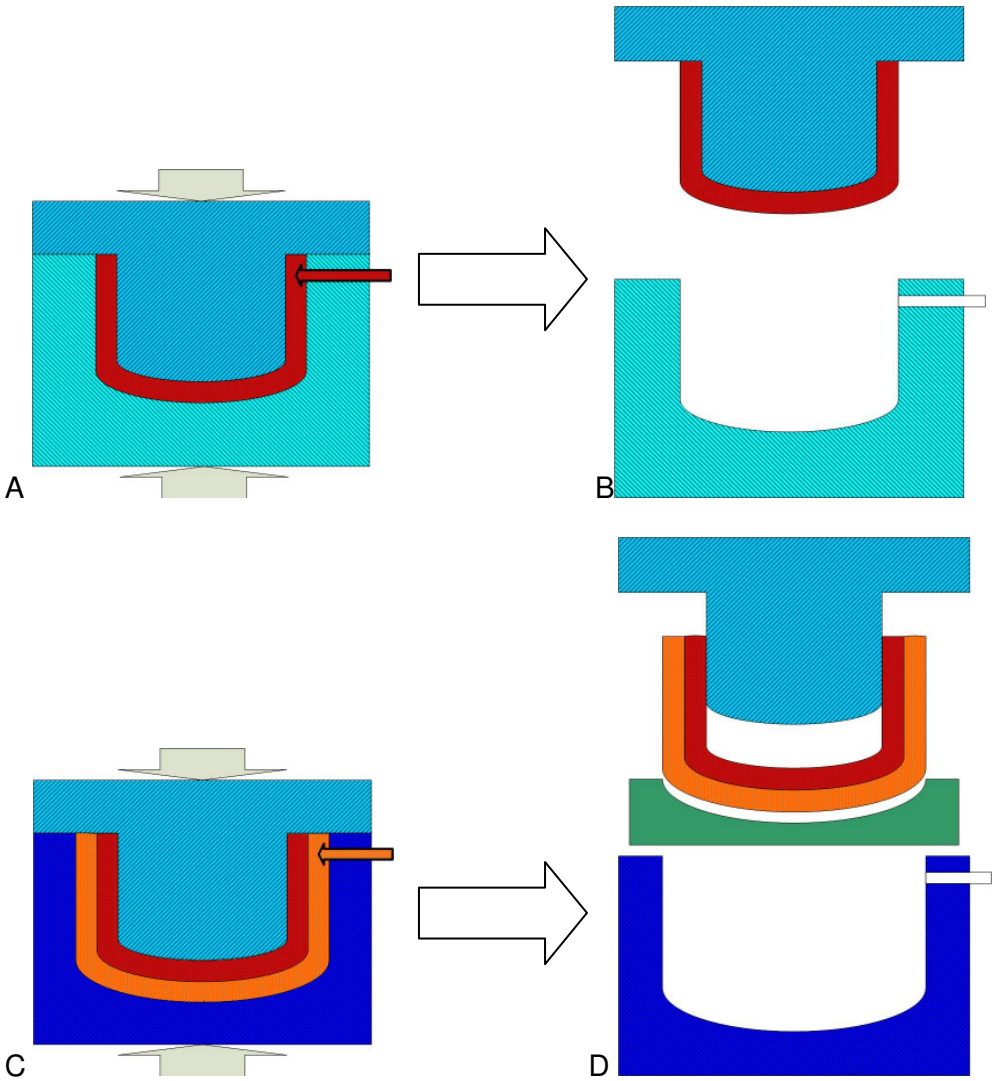


Abb.4.1.3: Schema zum Herstellungsprinzip von Zweischichttiegeln im Schlickergruckguss
A: Erster Schlickerdruckguss- Formgebung des Innentiegels, geschlossene Formen
B: Öffnen der Formenhälften, Innentiegel bleibt an Innenform
C: Zweiter Schlickerdruckguss- Formgebung des Außentiegels, geschlossene Formen
D: Öffnen der Formenhälften, Entformung des Zweischichttiegels

Der Schritt 3 (Abb.4.1.3C) stellt die Abformung des Außentiegels auf den Innentiegel dar. Analog zu Schritt 1 werden die beiden Formen zusammengepresst (graue Pfeile in Abb. 4.1.3C), der Schlicker zwischen Innentiegel und zweite Female- Form gedrückt (oranger Pfeil in Abb. 4.1.3C), und dem Schlicker wird das Lösungsmittel entzogen.
Der abschließende Schritt 4 (Abb.4.1.3D) beschreibt die Entformung des Zweischichttiegels. Zuerst wird analog zu Schritt 2 der Tiegel von der Female- Form mittels Druckluft gelöst und

die Male- Form nach oben herausgefahren. Danach wird der Tiegel von der Male- Form abgedrückt und auf einen Suszeptor (grüner Block) abgelassen. Der Tiegel gleitet dabei auf einem Wasserfilm an der Wand der Male- Form ab. Der Suszeptor besteht aus Graphit oder PTFE.
Nach der Entformung wird der Tiegel an Luft bei Raumtemperatur getrocknet. Anschließend erfolgte eine Trocknung mittels Trockenschrank bei 105 °C. Alternativ könnte dieser Trocknungsschritt in einer Mikrowelle erfolgen.

4.2 Herstellung von Si_3N_4 – Schichten

4.2.1 Indirekter Auftrag von Si_3N_4

Nitridierung von Silicium

In zwei Prinzipversuchen sollte geklärt werden, ob sich eine Si_3N_4- Phase ausbilden kann durch A) Nitridierung eines Siliciumpulvers unter Verbindung mit einer sinterfähigen SiO_2- Oberfläche unter Normaldruck einer Stickstoffatmosphäre; B) Nitridierung eines Siliciumpulvers unter Verbindung mit einer sinterfähigen SiO_2- Oberfläche unter erhöhtem Stickstoffdruck. Für beide Ansätze wurde ein Siliciumpulver der Fa. Wacker Chemie AG verwendet. Der d_{50}- Wert dieses Pulvers betrug ca. 4,2 µm und die spezifische Oberfläche ca. 1,6 m²/g. Für beide Versuche wurde eine Stickstoffqualität 4.6 verwendet.

Prinzipversuch A. Ein Schlicker aus Siliciumpulver und Ethanol mit einem Feststoffgehalt von ca. 20 Gew.-% wurde mittels Pinsel auf eine grüne (getrocknete) SiO_2- Tiegeloberfläche aus MKC- Material aufgetragen. Die Probe wurden an Luft getrocknet und thermisch für 2 h bei 1450 °C in 0,1 MPa Stickstoff in einem Ofen HTK220 der Fa. GERO behandelt.

Prinzipversuch B. Ein Schlicker aus Siliciumpulver und Ethanol mit einem erhöhten Feststoffgehalt von ca. 45 Gew.-% wurde mittels Pinsel auf eine grüne (getrocknete) SiO_2- Tiegeloberfläche aus MKC- Material aufgetragen. Die Probe wurden an Luft getrocknet und thermisch für 6 h bei 1400 °C in bis zu 2 MPa Stickstoff in einem Hochtemperaturofen der Fa. KCE behandelt.

Nitridierung mit Kohlenstoff

In zwei Prinzipversuchen sollte geklärt werden, ob sich eine Si_3N_4- Phase ausbilden kann durch A) Reaktion eines Kohlenstoffpulvers mit einer sinterfähigen SiO_2- Oberfläche oder B) Reaktion einer Mischung aus Kohlenstoffpulver mit SiO_2- Material auf einer SiO_2- Substratoberfläche.
Für beide Ansätze wurde ein Kohlenstoffpulver „Flammruß 101“ der Fa. Degussa verwendet.

Der d_{50}- Wert dieses Pulvers betrug ca. 4,3 µm und die spezifische Oberfläche ca. 25,1 m²/g.

Prinzipversuch A. Ein Schlicker aus Kohlenstoffpulver und Ethanol mit einem Feststoffgehalt von ca. 10 Gew.-% wurde mittels Pinsel auf eine grüne (getrocknete) SiO_2- Tiegeloberfläche aus MKC- Material aufgetragen. Die Probe wurden an Luft getrocknet und thermisch für 2 h bei 1450 °C in 0,1 MPa Stickstoff im Ofen GERO behandelt.

Prinzipversuch B. Das Kohlenstoffpulver wurde mit TEOS (TEOS999 Fa. Fluka) oder mit MKC- Pulver (Fa. Mitsubishi) zu Schlickern auf Ethanolbasis vermischt. Die Molverhältnisse von C zu SiO_2 betrugen jeweils 3 bzw. 4. Das verwendete MKC- Pulver besaß eine Maximalkorn von < 40 µm (d_{50} ca. 12 µm) und eine spezifische Oberfläche von 1,3...1,7 m²/g. Diese Schlicker wurden mit einem Pinsel auf grüne SiO_2- Tiegeloberflächen aus MKC- Material aufgetragen. Der Einfluss des Atmosphärendruckes sollte bewertet werden. Die Proben wurden in einem Verfahren für 6 h bei 1400 °C in Stickstoff im Ofen GERO behandelt. In einem zweiten Verfahren wurden die Proben in einem Ofen KCE für 6 h unter bis zu 2 MPa Stickstoff thermisch behandelt.

Nitridierung von präkeramischen Polymeren

Eine TSA- Beschichtung nach [Dus03] sollte auf deren Trenneigenschaft gegen flüssiges Silicium getestet werden.

Eine Lösung auf Basis Präkeramischer Polymere - KiON- Ceraset® - wurde hinsichtlich ihrer Verarbeitbarkeit untersucht. Insbesondere die Beschichtbarkeit von ungesinterten SiO_2-Substraten wurde betrachtet. Die Lösung wurde in einer Handschuhbox unter Normaldruck Stickstoff appliziert. Es sollte ein Temperaturregime zur Polymerisation sowie zur Pyrolyse des Präkeramischen Polymeres erarbeitet werden.

Alternativ wurde ein Präkeramisches Polymer, welches nur Stickstoff, Silicium und Wasserstoff beinhaltet, untersucht. Betrachtet wurde eine Flüssigkeit der Bezeichnung NN120-20 als 20%-ige Lösung mit Dibutylether als Lösungsmittel (Siedepunkt 140 °C). Hersteller ist der Lehrstuhl Ceramic Materials Engineering /IMA 1 der Universität Bayreuth.
Das Material wurde wie erhalten in Stickstoffatmosphäre auf bei 1350 °C gesinterten SiO_2-Scherben mittels Pinsel aufgetragen.

4.2.2 Direkter Auftrag von Si_3N_4

Ein Weg zur Erzeugung von Si_3N_4- Schichten ist der direkte Auftrag von Si_3N_4- Pulvern. Hierfür wurden fünf Pulver betrachtet, wobei vier kommerziell erhältlich waren und ein Pulver aus dieser Gruppe während der Arbeit modifiziert wurde.
Verwendet wurden die Pulverqualitäten HQ und SQ der Fa. SKW Trostberg GmbH, BRD, M11 hp der Fa. H.C.Starck GmbH, BRD sowie E10 der Fa. Ube Industies Ltd, Japan.
Für einen Direktauftrag von Si_3N_4 in Pulverform wurde der Umweg über eine Verschlickerung des Pulvers und einen Auftrag dieser Suspension mittels eines Sprühverfahrens gewählt.

Die Beschichtung eines SiO_2- Substrates erfolgte nach der Idee der Vereinfachung des technischen Aufwandes des Beschichtungsauftrages bei gleichzeitiger Erhöhung der Reinheit der Beschichtung.
A) In einem ersten Ansatz wurde die Pulverqualität HQ mit einem kommerziell erhältlichen Bindemittel MTKS auf Basis von Methyltriethylorthosilikat (MTEOS) angemischt. MTKS ist eine Flüssigkeit aus Methyltriethylorthosilikat (MT) mit einem Kieselsol (KS). Dieses Bindemittel enthält natriumhaltige Bestandteile im Prozentbereich. Hersteller dieses Produktes ist das Institut für Neue Materialien gGmbH. [INM98] Eine Verfestigung des Binders über den Schritt einer Sol- Gel- Umwandlung erfolgt durch Zugabe von Wasser. Das Wasser initiiert dabei eine Hydrolyse von $Si(OC_2H_5)_4$ (TEOS) zu $Si(OH)_4$unter Abspaltung von Ethanol. Diese $Si(OH)_4$- Partikel reagieren in einer Kondensationsreaktion unter Abgabe von Wasser zu einem Netzwerk aus $(OH)_3Si\text{-}O\text{-}Si(OH)_3$.

B) In einem zweiten Ansatz wurde ein Zweischichtsystem entwickelt. Als Alternative zu MTKS wurde dieses durch ein kommerziell erhältliches TEOS substituiert.
Eine erste Grundschicht auf dem SiO_2- Substrat bestand aus einer Mischung aus der Pulverqualität SQ (verbesserte Reinheit gegenüber der Qualität HQ) und einem TEOS. Die Flüssigkeit TEOS wird auch bereits vorkondensiert bzw. teiloligomerisiert als TES28® oder TES40® durch die Fa. Wacker Chemie AG angeboten. Teiloligomerisiert bedeutet, dass bereits 28 Gew.-% bzw. 40 Gew.-% dieser TEOS- Arten als feindisperses SiO_2 vorliegen.
In einer zweiten Deckschicht wird SQ- Pulver mit dem für die Sol- Gel- Umwandlung erforderliche Wasser als Reinstwasser aufgetragen. Während des Auftragens der zweiten Schicht diffundiert das Wasser in die Grundschicht und reagiert mit dem dortigen TEOS.
Vor dem Einsatz der Beschichtung wird diese thermisch bei 600 °C behandelt, um den Restkohlenstoff in der Beschichtung zu verbrennen.
Das Bindersystem wurde hinsichtlich der Nutzung verschiedener TEOS- Arten untersucht. Es wurden handelsübliche Bindemittel mit den Bezeichnungen TEOS999, TES28 und TES40 verwendet. Die Eigenschaften der verwendeten Binder sind in Tab. 4.2.1 aufgeführt.

Tab.4.2.1: Übersicht über die Eigenschaften verschiedener TEOS- Arten

Produkte	Handelsname	TEOS	TES 28	TES 40
	Firma	FLUKA Chemie GmbH	WACKER Chemie AG [Wac04]	WACKER Chemie AG [Wac04a]
Eigenschaften	Bindertyp	Grundbinder	Grundbinder	Grundbinder
	Aussehen	farblos, klar	farblos, klar	farblos, klar
	Dichte (g/cm^3) ca.	0,934	0,93	1,06
	SiO_2-Gehalt (Gew.%)	< 0,1	28	41
	Flammpunkt (°C)	168	48	61
	Bemerkung	**reizt Augen**	**reizt Augen**	**reizt Augen**

Der modellhafte Ansatz eines Zweischichtsystems ist in Abbildung 4.2.1 gezeigt.

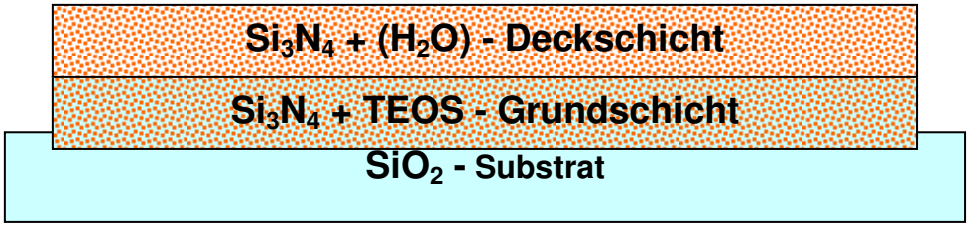


Abb.4.2.1: Modell einer Si_3N_4- Beschichtung als Zweischichtsystem

C) Ein dritter Ansatz ergab sich aus der Verwendung von E10- Pulver als Substitution des SQ- Pulvers zur Erzielung einer verbesserten Reinheit der Pulverkomponente. Auf Grund der erhöhten Feinteiligkeit des Pulvers E10 wurde eine geringere Porosität der Beschichtung und somit eine Eigenschaftsverbesserung gegen eine Penetration der Siliciumschmelze in den SiO_2- Tiegel erwartet. Als TEOS- Qualität wurde TES40 verwendet. Diese Materialkombination wurde für Untersuchungen zum Schmelzverhalten von Silicium in eigenen SiO_2- Schmelztiegeln unter Veränderung der Schmelzbedingungen eingesetzt.

D) In Rücksprache mit der Fa. Wacker Chemie AG wurde deutlich, dass eine Verwendung einer Tetraethylorthosilikatlösung (TEOS) als SiO_2- Geber nur bedingt einsatzfähig ist. Prinzipiell sind die Lösungen TES28 und TES40 der Fa. Wacker Chemie AG sicherheitstechnisch als “reizend“ und somit gesundheitsschädigend eingestuft.
Daher wurden in einem vierten Ansatz Untersuchungen zu alternativen SiO_2- Quellen im Si_3N_4- Schichtsystem durchgeführt. Eine Alternative zu TEOS- Lösungen stellen so genannte Hochdisperse Kieselsäuren (HDK®) dar, welche die Fa. Wacker Chemie AG in hoher Reinheit (Metallverunreinigungen im ppm- Bereich) im Produktionsmaßstab produzierte.
Nach Firmenangaben ist dieses Material eine synthetische, hydrophile, amorphe Kieselsäure, die flammenhydrolytisch hergestellt wird. Eingesetzt wird dieses Pulver als

Verdickungs- und Thixotropierungsmittel in organischen Systemen, in Lebensmitteln und in Pharmazeutika. HDK wird aber auch als Rieselhilfsmittel bei der Herstellung technischer Pulver verwendet. Tabelle 4.2.2 zeigt die wesentlichen Eigenschaften der in der Arbeit verwendeten HDK- Qualitäten.

Tab.4.2.2: Eigenschaften der verwendeten HDK- Qualitäten

Eigenschaft	Einheit	T30	N20	S13	D05
SiO_2-Gehalt	%	> 99,8	> 99,8	> 99,8	> 99,8
Dichte	g/cm³	2,2	2,2	2,2	2,2
Stampfdichte	g/cm³	0,04	0,04	0,05	0,05
BET-Oberfläche	m²/g	270 … 330	170 … 230	110 … 140	40 … 80
pH-Wert in 4%iger H_2O-Dispersion		3,8 … 4,5	3,8 … 4,5	3,8 … 4,5	3,8 … 4,5
Silanolgruppen-dichte	SiOH/nm²	2	2	2	2
Masseverlust bei 2 h 1000 °C	%	< 2	< 2	< 2	< 2

[Q: Produktdatenblätter Fa. Wacker- Chemie AG]

E) In einem fünften Ansatz wurde zur Steigerung der Beschichtungsreinheit ein im Rahmen dieser Arbeit chemisch nachgereinigtes E10- Pulver, eine Qualität E10g (siehe Kapitel 4.2.6), verwendet.
Die erste Grundschicht bestand aus einer Mischung aus E10g und einer auf Reinstwasser basierenden HDK- Suspension.
Die folgende Deckschicht bestand aus E10g, welches in einer Mischung aus Reinstwasser und Ethanol dispergiert wurde.

Durch den Einsatz einer hochdispersen Kieselsäure (HDK) kann eine sehr stabile, fest auf dem Substrat haftende Beschichtung dargestellt werden. Denn mittels einer thermischen Behandlung dieser SiO_2- Qualitäten zwischen 1100 °C und 1300 °C wird eine Versinterung der nanoskaligen Cluster erreicht, welche die Siliciumnitridpartikel untereinander verbinden. Eine schematische Darstellung der Veränderungen der Beschichtung aufgrund einer thermischen Behandlung ist in Abbildung 4.2.2 dargestellt.

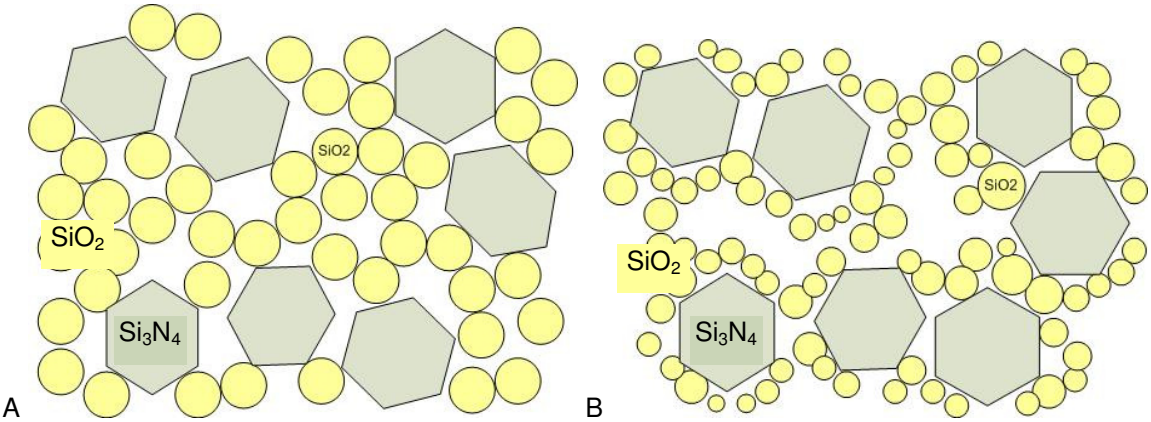


Abb.4.2.2: Schematische Darstellung der Wirkungsweise einer HDK in einem Si_3N_4- Schlicker;
A: nach dem Schlickerauftrag,
B: nach einer thermischen Behandlung

F) Als eine abschließende Beschichtungsvariante wurde die Darstellung einer Schicht nur aus Pulver der Qualität E10g untersucht. Hierbei wurde das Pulver in einer Suspension aus Reinstwasser und Ethanol als sprühfähiges Beschichtungsmaterial aufbereitet.
Diese reinste Beschichtungsmöglichkeit wurde für Untersuchungen zum Benetzungsverhalten von Silicium unter verschiedenen Atmosphären in einem speziellen Erhitzungsmikroskop verwendet (siehe Kapitel 4.4.1).

4.2.3 Charakterisierung von Si_3N_4 - Materialien

In Tabelle 4.2.3 werden die ausgewählten kommerziell erhältlichen Si_3N_4- Pulver hinsichtlich ihrer Eigenschaften verglichen.

Tab. 4.2.3: Vergleich kommerzieller Si_3N_4- Pulver

	HQ Fa. SKW	SQ Fa. SKW	M11hp Fa. H.C.Starck	SN – E10 Fa. Ube
Herstellung	Si-Direktnitridierung	Si-Direktnitridierung	Si-Direktnitridierung	Diimidverfahren
α- Si_3N_4	> 80 %	> 80 %	> 90 %	> 95 %
Spez. Oberfläche	k.A.	k.A.	12 – 15 m²/g	9 – 13 m²/g
Spez. Oberfläche*	k.A.	6,4 m²/g	k.A.	9,9 m²/g
D10	k.A.	0,18 µm**	0,30 µm	0,11 µm**
d50	2,5µm	3,75 µm**	0,60 µm	0,79 µm**
D90	< 10 µm	7,35 µm**	1,30 µm	3,15 µm**
O	< 1,0 %	< 1,0 %	< 1,5 %	< 2,0 %
C	< 0,2 %	< 0,17 %	< 0,2 %	< 0,2 %
Cl	k.A.	k.A.	k.A.	< 0,01 %
Fe	< 0,1 %	< 0,05 %	< 0,001 %	< 0,01 %
Al	< 0,1 %	< 0,1 %	< 0,005 %	Spuren
Ca	< 0,2 %	< 0,02 %	< 0,001 %	Spuren

* gemessen am INW nach BET- Methode;
** gemessen am INW mit Laserbeugungsgranulometrie

Drei der Pulver wurden bei der Wacker Chemie AG, Burghausen, chemisch analysiert. In Tabelle 4.2.4 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammengefasst (alle Angaben in ppm bzw. mg/kg).

Tab.4.2.4: Vergleich der Konzentrationen ausgewählter Elemente der verwendeten Si_3N_4- Pulver

Element	SQ	M11hp	E10
	in [ppm]		
Fe	38	4,0	9
Al	50	16	4
Na	15	1,4	4
K	19	0,6	3
Ca	25	1,4	3
Co	5	28	< 2
Cu	5	9,5	< 2

[Wac05] Wacker Chemie AG – Anorganische Analytik –DI Sasse 10/2005

Kritische Metallelemente in den verwendeten Pulvermaterialien sind Eisen, Aluminium, Kupfer und Kobalt.

Die Pulver HQ und SQ sind wesentlich gröber als M11hp und E10. Sie wurden für erste Beschichtungsversuche insbesondere zum Nachweis der Trenneigenschaften von pulverbasierenden Beschichtungen verwendet.

Das Material M11hp wurde verworfen, da dessen nachgewiesene Gehalte an Kobalt (Co) bei 28 ppm und an Kupfer (Cu) bei 9,5 ppm lagen und somit zu hoch waren. Die Gehalte von Co und Cu lagen im Pulver E10 bei jeweils < 2 ppm. Die Pulverqualität E10 wurde im Verlauf der Arbeit zu einer Qualität E10g nachgereinigt.

In Abbildung 4.2.3 sind die Pulvermorphologien von SQ und E10 gegenübergestellt.

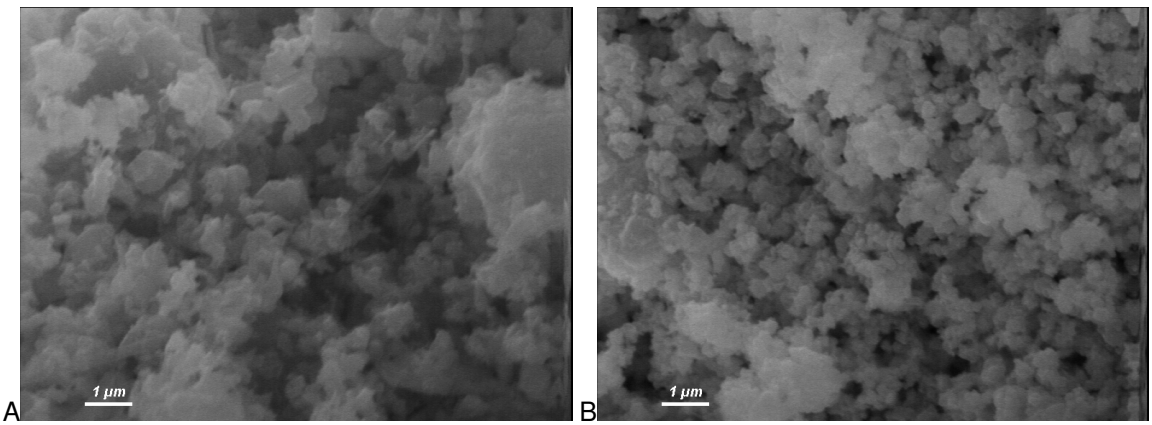


Abb.4.2.3: Verwendete Si_3N_4- Pulver, REM- Aufnahmen 10000fache Vergrößerung (SE-Bild)
A: SQ Fa. SKW, B: E10 Fa. Ube

Aus diesen Abbildungen ist die hohe Feinteiligkeit beider Pulver zu erkennen. Das Pulver E10 ist um einen Faktor 4 feiner als SQ.

Es wurden Untersuchungen zur Mahlbarkeit des Pulvers der Qualität SQ durchgeführt. Hintergrund dazu war die Frage, ob ein preiswertes Pulver wie SQ zu ähnlichen Partikelgrößen und somit vergleichbaren Verarbeitungseigenschaften wie ein kostenintensives Pulver wie M11hp oder E10 geführt werden kann.

4.2.4 Reinigung von Si_3N_4

Um eine Erhöhung der Reinheit und somit eine Reduzierung von metallischen Verunreinigungen der Beschichtung zu erhalten, wurde in einem eigenständigen Versuchsblock das reinste kommerziell erhältliche Si_3N_4- Pulver (E10) nachgereinigt.
Die Reinheit bzw. die Gehalte an Verunreinigungen im originalen Si_3N_4- Pulver (E10) wurden bestimmt mit: 9 ppm Fe, 4 ppm Al, 3 ppm Ca, 4 ppm Na, 3 ppm K, 2 ppm Cr, sowie jeweils < 2 ppm Co, Cu, Ti und Ni. Alle in der Arbeit aufgeführten Angaben zu chemischen Analysen wurden durch das Zentralanalytische Labor der Fa. Wacker Chemie AG in Burghausen bereitgestellt.
Ziel war die Entwicklung eines Verfahrens und einer Anlage zur Reinigung von mindestens 500 g Pulver in einem Batch. Ein Ansatz war die Nachreinigung des Si_3N_4- Pulver mit einer Säure zur Reduzierung von oberflächlich gebundenen Metallen, insbesondere des dreiwertigen Eisens. Der Einsatz einer Salzsäure sollte die Bildung von Eisenchloriden bewirken, welche über das Abdekantieren einer überstehenden Lösung ausgetragen werden können. Als Lösung- bzw. Verdünnungsmittel wurde Reinstwasser verwendet. Insbesondere der Effekt eines mehrfachen Wechsels der Reinigungslösung sowie der Einsatz von erhöhten Temperaturen auf eine Reduzierung der Metallkontamination sollte untersucht werden.

4.3 Thermische Behandlung von Si_3N_4 - Schichten

Die Ergebnisse der Sinterung bzw. thermischen Behandlung der Beschichtungen hinsichtlich auftretender Rissbildungen in den Beschichtungen erfolgte optisch mittels LIMI und REM.
Der optische Nachweis von Rissen ist ein Anzeichen für ein mögliches Versagen der Beschichtung unter Anwendungsbedingungen des Siliciumschmelzens. Aufgrund vorhandener Risse kann flüssiges Silicium durch die Beschichtung auf die SiO_2-Tiegeloberfläche penetrieren und durch chemische Reaktionen zwischen Si und SiO_2 können bei der Blockabkühlung Risse im Siliciumblock auftreten.
Ein Kriterium zur Bewertung der Stabilität der erhaltenen Beschichtungen war die Beschreibung der Abriebfestigkeit. Ein einfaches Kriterium war die Angabe ja oder nein auf die Frage, ob man eine pulverbasierende Beschichtung mit den Fingern vom Substrat abreiben kann.

Der Einfluss der Abriebfestigkeit auf den Trennmechanismus bzw. die Trennwirkung der Beschichtung konnte dadurch nicht bewertet werden. Der Zusammenhang von Abriebfestigkeit und Trennwirkung wurde in separaten Siliciumschmelztests untersucht.

4.3.1 Ofensinterung

Zum Ausbrennen von organischen Komponenten in den verwendeten Schlickersystemen bietet sich eine thermische Behandlung in sauerstoffreicher Atmosphäre, im einfachsten Fall Luft, an. Hierbei ist das Überschreiten des Boudouard- Gleichgewichtes zur Oxidierung von CO und C zu CO_2 zu beachten.
Bei zu hohen Temperaturen kann der Sauerstoff der Sinteratmosphäre zur Oxidierung der Außenbereiche der Siliciumnitridpartikel und damit zur Bildung einer starken Siliciumdioxidhülle führen.
Eine thermische Behandlung des beschichteten Scherbens unter Vakuum kann ein physikalisches Ablösen und Entfernen verunreingender Bestandteile (Organik) von der Oberfläche der Beschichtung ermöglichen.
Für Experimente in einem geschlossenen Ofenraum wurden ein Ofen HTK220 der Fa. GERO- Hochtemperaturöfen und ein Kammerofen N60/14 der Fa. Nabertherm genutzt.

4.3.2 Lasersinterung

Die Verfestigung der Partikel der Beschichtung kann durch den Einsatz eines Lasers optimiert werden. Durch den kurzzeitigen und lokalen Eintrag hoher Energie können hohen Temperaturen in den Siliciumnitridpartikeln erzeugt werden. Dies hat zur Folge, dass die dünnen Siliciumdioxidschichten um die Partikel kurzzeitig aufschmelzen und somit eine Art Flüssigphasensinterung eintreten kann.
Ein weiterer Vorteil durch die Anwendung der Lasertechnologie ist das Unterbleiben des Aufheizens des gesamten beschichteten Substrates bzw. Tiegels.
Als Laser wurde ein TFL 5000 Turbo der Fa. Trumpf Laser- und Systemtechnik GmbH verwendet.
Ziel war eine großflächige thermische Behandlung der beschichteten Substratoberfläche ohne das Substrat vollständig aufzuheizen.

In einem ersten Versuchsblock wurde mit einem aufgeweiteten Laserstrahl gearbeitet. Der Strahldurchmesser auf der zu behandelnden Oberfläche betrug ca. 30 mm. Hierbei wurde die zu behandelnde Oberfläche unter dem starren, nach unten gerichteten Laserstrahl mittels eines Roboterarmes bewegt. In diesem System können die Laserleitung und die Verfahrgeschwindigkeit des Roboterarmes variiert werden.

Die Wechselwirkung von Laserstrahl und Si_3N_4- Beschichtung wurde mit einem Beschichtung auf der Basis von SQ- Pulver untersucht.

In einem zweiten Versuchsblock wurde als alternatives Konzept ein Laser- Scanner- System verwendet. Unter Verwendung des gleichen Lasers wurde zusätzlich ein Scanner vom Typ hurrySCAN der Fa. Scanlab eingesetzt. Der Ansatz dieses Konzeptes ist eine ruhende zu behandelnde Oberfläche und ein bewegter Laserstrahl. Bei dieser Technologie wird ein vorgegebenes Feld der zu behandelnden Oberfläche durch den Laserstrahl meanderförmig abgefahren (gescannt). Der Strahldurchmesser auf der Zieloberfläche beträgt ca. 15 mm.
Im Laser- Scanner- System können die Größen Leistung des austretenden Laserstrahles, die Scanngeschwindigkeit der Scanneroptik sowie der Spurabstand (Hatch) der Scannschritte, d.h. des Laserstrahles variiert werden.
Die untersuchten Beschichtungen waren pulverbasierende Beschichtungen unter Verwendung von Pulvern der Qualitäten SQ, E10, E10g + HDK S13 sowie M11hp.

4.4 Nachweis der Trennwirkung von Si_3N_4 - Beschichtungen

4.4.1 Benetzungsuntersuchungen

Für die Untersuchung des Benetzungsverhaltens von aufschmelzendem Silicium auf einer ausgewählten Si_3N_4- Beschichtung wurden ein speziell modifiziertes Erhitzungsmikroskop (EHMI) der Fa. Hesse Instruments verwendet. Hiermit wurden Messungen des Benetzungswinkels im Druckbereich von 5 kPa bis 100 kPa durchgeführt.
In Abbildung 4.4.1 ist der verwendete Versuchsaufbau schematisch dargestellt.

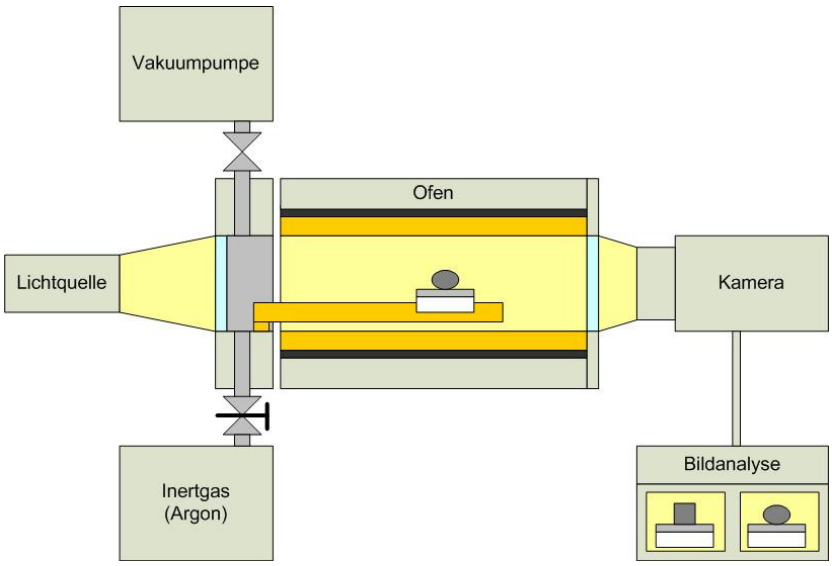


Abb.4.4.1: Experimenteller Aufbau des verwendeten Erhitzungsmikroskops

Die digital erfassten Bilder wurden temperaturabhängig aufgenommen und in einer Bildanalysesoftware verarbeitet.

Vor jedem Versuch wurde das gesamte System gereinigt. Der Ofeninnenraum war laut Firmenangaben druckdicht bis über 1500 °C.

Es wurden zwei Qualitäten des Schutzgases Argon verwendet - 6.0 und 4.6. Ein Vergleich der Bestandteile beider Gase ist in Tabelle 4.4.1 zusammengefasst. Der Gehalt an Sauerstoff der Qualität 4.6 ist achtmal größer als der der Qualität 6.0.

Tab.4.4.1: Vergleich der Zusammensetzungen der verwendeten Argonqualitäten sowie der Sauerstoffpartialdruck bei gegebenen Argondrücken

Argonschutzgas:	**4.6**	**6.0**
Ar	99.996 Vol.%	99.9999 Vol.%
O_2	≤ 4 ppm	≤ 0,5 ppm
N_2	≤ 10 ppm	≤ 0,5 ppm
H_2O	≤ 5 ppm	≤ 0,5 ppm
Atmosphärendruck:	O_2- Partialdruck	
5 kPa	0,02 Pa	0,0025 Pa
10 kPa	0,04 Pa	0,005 Pa
20 kPa	0,08 Pa	0,01 Pa
100 kPa	0,40 Pa	0,05 Pa

Der Untersuchungsbereich des Temperatureinflusses erstreckte sich von Raumtemperatur bis 1500 °C. Die Temperaturerhöhung im EHMI erfolgte mit einer Aufheizrate von 30 K/min von Raumtemperatur bis 1100 °C, danach wurde je nach Versuchreihe eine Haltezeit von 30 Minuten eingefügt und im Weiteren bis 1500 °C eine Aufheizrate von 15 K/min verwendet. Es wurden drei Versuchreihenreihen (A, B, C) durchgeführt. Die jeweiligen Versuchsbedingungen sind in Tabelle 4.4.2 zusammengefasst.

Die Versuchsreihe A ist der reinste durchführbare Fall. Es wird ein Argon 6.0 mit einem Sauerstoffgehalt von < 0,5 ppm verwendet. Das System wird zunächst bis 1100 °C aufgeheizt und für 30 min ausgeheizt. Die entstehenden Verunreinigungsprodukte werden hierbei abgepumpt. Danach wird das Argon bis zum gewünschten Partialdruck eingelassen und die Temperatur bis maximal 1500 °C erhöht.

In Versuchsreihe B wird bei sonst gleichen Prozessbedingungen die Qualität des Argons von 6.0 auf 4.6 verringert. Der Sauerstoffgehalt dieses Argon beträgt < 4 ppm.

Die Versuchsreihe C stellt den unsaubersten Versuchsaufbau dar. Unter Verwendung eines Argons 4.6 wird hierbei das Gas bereits bei Raumtemperatur in das System eingelassen. Während des Aufheizens des Systems wird dieses nicht evakuiert. Beim Erreichen der Untersuchungstemperaturen befinden sich demnach noch alle Verunreinigungen aus dem Substrat- sowie Beschichtungsmaterial im System.

Tab.4.4.2: Übersicht zu den angewendeten Prozessbedingungen der drei Versuchsreihen

Versuchsreihe	Grad der Verunreinigung	Argonqualität	Prozessbedingungen
A	gering	6.0	Vakuum bis 1100 °C, 30 min 1100 °C Argoneinlass bei 1100°C
B	mittel	4.6	Vakuum bis 1100 °C, 30 min 1100 °C Argoneinlass bei 1100°C
C	stark	4.6	Argoneinlass bei Raumtemperatur Keine Haltezeit bei 1100 °C

Der Druck der Argonatmosphäre wurde definiert eingestellt mit 5 kPa, 20 kPa und 100 kPa (0,1 MPa). Die Wahl der Drücke soll drei mögliche Prozesssituationen darstellen. Mit 0,5 kPa wird ein eher schlechtes Vakuum simuliert. 100 kPa dagegen ist der normale Atmosphärendruck, d.h. gerade kein Überdruck. Als Zwischengröße wurde 20 kPa gewählt.

4.4.2 Schmelzversuche

Ein Bestandteil der Arbeit war der Test von Beschichtungen aus Siliciumnitrid unter designierten Einsatzbedingungen. Hierbei sollte hochreines Silicium in einer aussagefähigen Masse in einem beschichteten SiO_2- Tiegel geschmolzen und kristallisiert werden. Es sollten Aussagen zur Stabilität der Beschichtung gegen Infiltration durch flüssiges Silicium und zum Einfluss der Qualität des Substratmateriales auf das Anhaften der Beschichtung am Substrat und am kristallisierten Silicium getroffen werden.

Erste prinzipielle Tests zur Trennwirkung einer pulverbasierenden Si_3N_4- Beschichtung (direkter Si_3N_4- Auftrag) erfolgte bei der Fa. Siltronic AG, Burghausen. Das dabei untersuchte Beschichtungssystem basierte auf der Kombination von Si_3N_4 HQ (Fa. SKW) und MTKS.

Da diese Versuche sehr kosten- und zeitintensiv waren, wurden eigene Schmelzversuche am INW der TU Clausthal durchgeführt.

In verschiedenen Versuchsblöcken wurde zuerst ein geeignetes Schmelz- bzw. Ofenregime erarbeitet und im Weiteren der Einfluss der Atmosphäre im Ofenraum auf das Schmelzverhalten von Silicium und das Trennverhalten der Beschichtung untersucht. Als Ofen wurde ein Ofen HTK220 der Fa. GERO genutzt. Als Schutzgasatmosphäre wurde ein Argongas der Qualität 4.6 verwendet.

Die für die Schmelzuntersuchungen benötigten SiO_2- Tiegel wurden selbst hergestellt (siehe Kapitel 4.1.2). Insbesondere die Eignung der SiO_2- Materialien MKC und DEN wurde hinsichtlich ihrer Eigenschaften (mechanische Stabilität gegen Verformung, Rissneigung beim Abkühlen, etc.) beim Schmelzen von Silicium untersucht.

Zur Stützung der Schmelztiegel während der Siliciumschmelze wurden geeignete Suszeptoren aus Graphit der Fa. SGL Carbon GmbH verwendet. Die Außenabmessungen

der SiO_2- Tiegel wurden unter Berücksichtigung der Brennschwindung durch geeignete Sinterregime der Innenabmessungen dieser Graphit- Suszeptoren angepasst.

Auf Grund der Weiterentwicklung des Beschichtungssystems hinsichtlich Reinheit wurde als Beschichtung ein System aus zwei Lagen eines Schlickers aus Siliciumnitrid der Qualität E10 der Fa. UBE Ltd. und einem Lösungsmittel TES28 (ein teiloligomerisiertes TEOS) der Fa. Wacker Chemie AG (im Weiteren als E10-TES28 bezeichnet) sowie einer abdeckenden Lage eines Schlickers aus Siliciumnitrid der Qualität E10 und einem Lösungsmittel aus Wasser und Ethanol (im Weiteren als E10-E/W bezeichnet) verwendet. Das Wasser der abschließenden Schlickerlage reagiert mit dem TES28 der beiden ersten Lagen unter Bildung eines SiO_2- Netzwerkes. Dieses SiO_2- Netzwerk ist eine Bindematrix zwischen den Siliciumnitridpartikeln und der Oberfläche des SiO_2- Substrates. Die beschichteten Tiegel wurden getrocknet und bei 600 °C in Vakuum ausgeheizt.

4.5 Methoden zur Bewertung der verwendeten Materialien und der erhaltenen Ergebnisse

Die eingesetzten pulverförmigen Materialien wurden hinsichtlich ihrer Korngrößenverteilung, der Kornmorphologie, des Phasenbestandes sowie deren Oberflächenchemie charakterisiert.

Die Bestimmung der Korngrößenverteilung der verwendeten Pulver erfolgte mit einem Lasergranulometer LS230 der Fa. Coulter.

Die Morphologie der Si_3N_4- Materialien sowie der applizierten Beschichtungen wurden mit einem Auflichtmikroskop (LIMI) Axiophot der Fa. Zeiss und einem Rasterelektronen-mikroskop (REM) CS4 der Fa. CamScan.

Zur Analyse des Phasenbestandes der eingesetzten sowie thermisch behandelten Pulver wurden Röntgenbeugungsanalysen (RBA) mit einer RBA- Anlage PW1729 der Fa. Philips durchgeführt. Die Chemie der Oberfläche von Si_3N_4- Material und Beschichtungen erfolgte mittels WDX (wavelength dispersive spectroscopy for x-rays). Mit dieser Analysenmethode können sowohl Punktanalysen als auch Linescans und Mappings durchgeführt werden. Eine weitere Analysenmethode ist die Nutzung einer ESCA- Anlage (electron spectroscopy for chemical analysis).

Alternativ wurden Punktanalysen mittels einer EDX- Apparatur 5502 der Fa. TracorNorthern bestimmt.

Die rheologische Charakterisierung von Si_3N_4- Suspensionen erfolgte mit einem Rheometer VT550 der Fa. Haake.

Für die Bestimmung des Zetapotentials der verwendeten Schlicker wurde eine ESA- Anlage MBS8050 der Fa. MATEC eingesetzt.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Herstellung von SiO_2- Tiegeln

5.1.1 Einschichttiegel

Die Herstellung von Einschichttiegeln über das Formgebungsverfahren Schlickerdruckguss war erfolgreich. Es konnten reproduzierbar rissfreie Tiegel dargestellt werden. Der Einsatz eines nanoskaligen SiO_2- Pulvers als anorganisches Additiv wirkte sich positiv auf die mechanische Stabilität der SiO_2- Tiegel und auf das zerstörungsfreie Entformen dieser nach dem Formgebungsprozess aus.

Bei der Herstellung von Einschichttiegeln wurden nur zwei Arten der in Kapitel 4.1 beschriebenen Pulver als Gerüstkörner verwendet - MKC und DEN. Im Weiteren werden die beschriebenen Schlicker bzw. Tiegel nach dem Gerüstkorn benannt, z.B. MKC- Schlicker oder MKC- Tiegel.
Eine Darstellung der rheologischen Verhalten der eingesetzten SiO_2- Schlicker (Feststoffgehalt 70 Gew.-%) in Abhängigkeit vom verwendeten HDK/$SiO_{2gesamt}$- Verhältnis von 6,5 bis 9,3 sind in Abbildung 5.1.1 und 5.1.2 gezeigt. Die eingesetzten Schlicker zeigten ein strukturviskoses rheologisches Verhalten. Als Anhaltswert für die rheologische Beschreibung der Schlicker wird eine Viskosität η von 350 mPas bis 650 mPas bei einer Scherrate D von 150 s^{-1} angegeben (Abb.5.1.1).

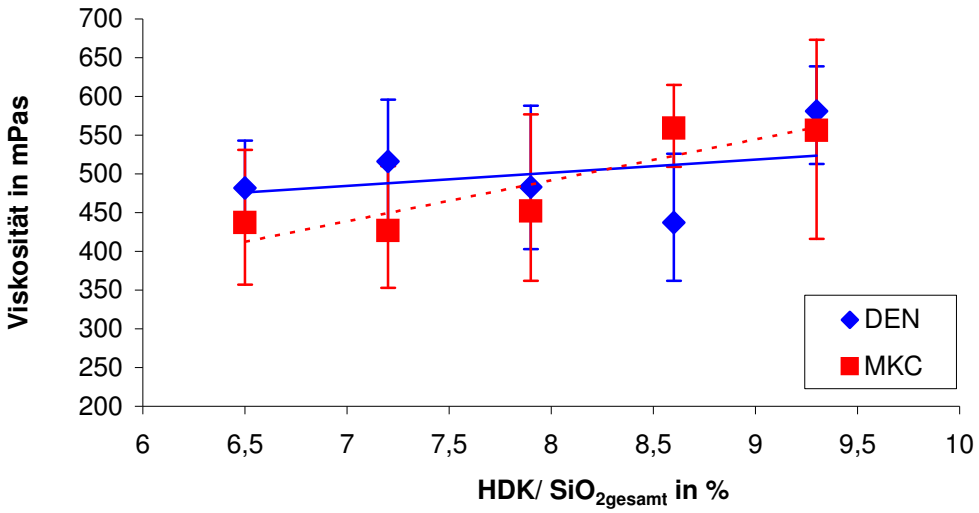


Abb.5.1.1: Einfluss des HDK- Gehaltes auf die Viskosität der SiO_2- Schlicker bei Scherrate D = 150 s^{-1}

Das strukturviskose Verhalten der Schlicker ist durch die Betrachtung der Viskositäten bei einer Scherrate von 50 s^{-1} in Abbildung 5.1.2 verdeutlicht. Bei dieser Scherrate beträgt die Viskosität zwischen 450 mPas und 1200 mPas. Die Viskosität der Schlicker ist somit bei dieser Scherrate um ca. 100 % erhöht.

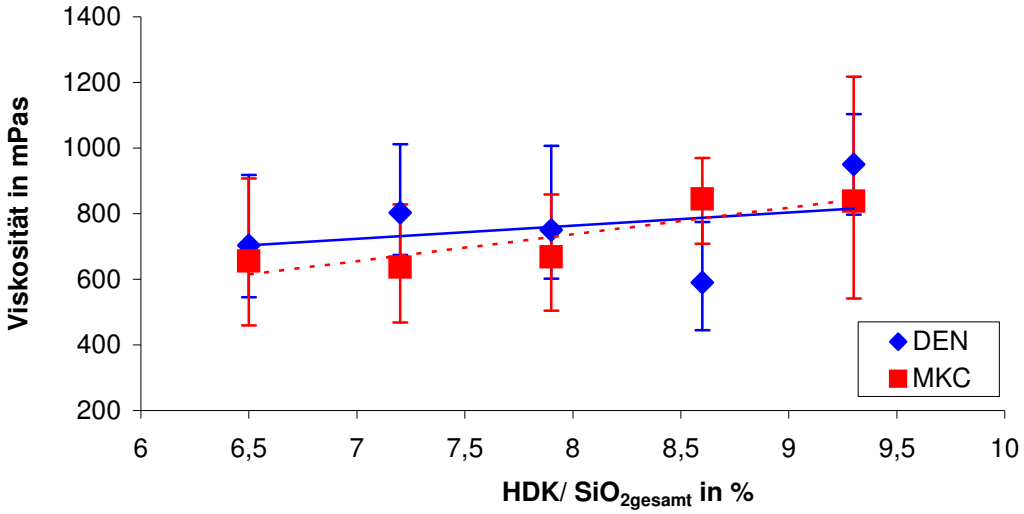


Abb.5.1.2: Einfluss des HDK- Gehaltes auf die Viskosität der SiO_2- Schlicker bei Scherrate D = 50 s^{-1}

Der Vergleich der Schlicker hinsichtlich des Einflusses des Gehaltes an Nanopulver (HDK) auf deren rheologisches Verhalten zeigt, dass mit steigendem HDK- Gehalt die Viskosität der Schlicker mit MKC- Pulver stärker ansteigt als die vergleichende Viskosität der Schlicker mit DEN- Pulver. Der DEN- Schlicker wird somit in seinem rheologischen Verhalten weniger vom HDK- Gehalt beeinflusst als der MKC- Schlicker und ist somit unproblematischer in der Handhabung beim Formgebungsprozess des Schlickerdruckguss (z.B. Anpassung des Pressdruckes an die veränderte Rheologie des Schlickers).

Nach der Entformung wurden die Tiegel definiert an Luft bei 80 °C bzw. 105 °C im Trockenschrank getrocknet. Tiegel unter Verwendung des Gerüstkornes MKC zeigten eine stärkere Neigung zu Rissbildungen bereits während oder nach dem Entformungsprozess als Tiegel der Pulverqualität DEN. Durch die Einführung von Stützen bei der Trocknung konnten Trocknungsrisse vermieden werden.
Für eine ausreichende mechanische Stabilität für die weitere Handhabung sowie den Einsatz als Schmelztiegel wurden die getrockneten Tiegel gesintert (gebrannt). MKC- Tiegel wurden für 2 h bei 1250 °C und DEN- Tiegel für 2 h bei 1230 °C im Ofen HTK220 an Luft thermisch behandelt. Hintergrund der verschiedenen Sintertemperaturen war das unterschiedliche Sinterverhalten der Gerüstkörner (siehe Kapitel 5.1.2).

Um eine Mindestfestigkeit der Tiegel zu gewährleisten war eine Sintertemperatur von mindestens 1230 °C erforderlich. Eine Sintertemperatur von nur 1150 °C ergab eine Dreipunktbiegefestigkeit von ca. 1 MPa, d.h. diese Tiegel waren sehr leicht zerstörbar und für weitere Handhabungsschritte ungeeignet (Abb.5.1.3).

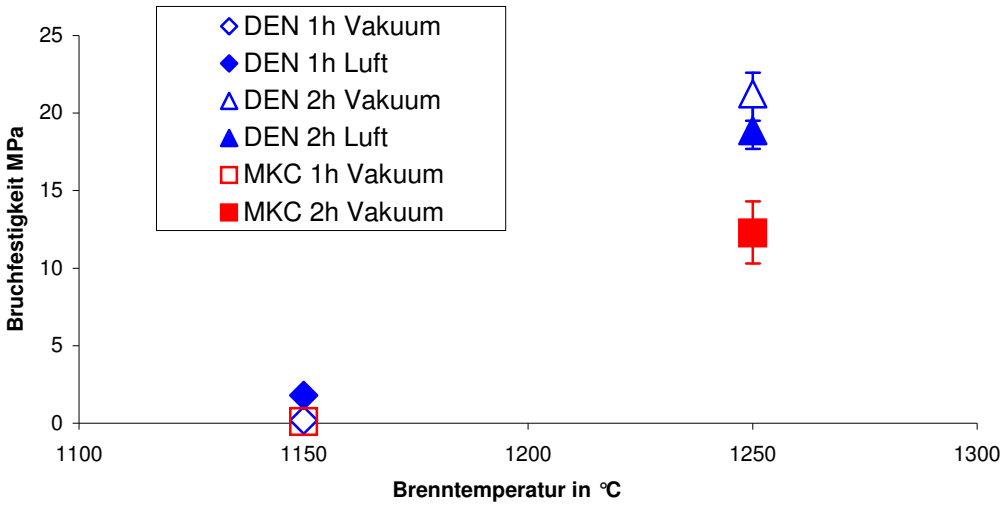


Abb.5.1.3: Vergleich der Dreipunktbiegefestigkeit von SiO_2- Tiegeln bei 8,6 % $HDK/SiO_{2gesamt}$

Bei einer Sintertemperatur von 1250 °C konnte Festigkeiten von über 10 MPa nachgewiesen werden (Abb.5.1.3).

Mit steigendem $HDK/SiO_{2gesamt}$- Verhältnis erhöht sich die Bruchfestigkeit der MKC- Tiegel bei konstanten Sinterbedingungen. Die erzielbaren Bruchfestigkeiten der DEN- Tiegel sind nahezu unabhängig vom HDK- Gehalt des verwendeten Schlickers (Abb.5.1.4).

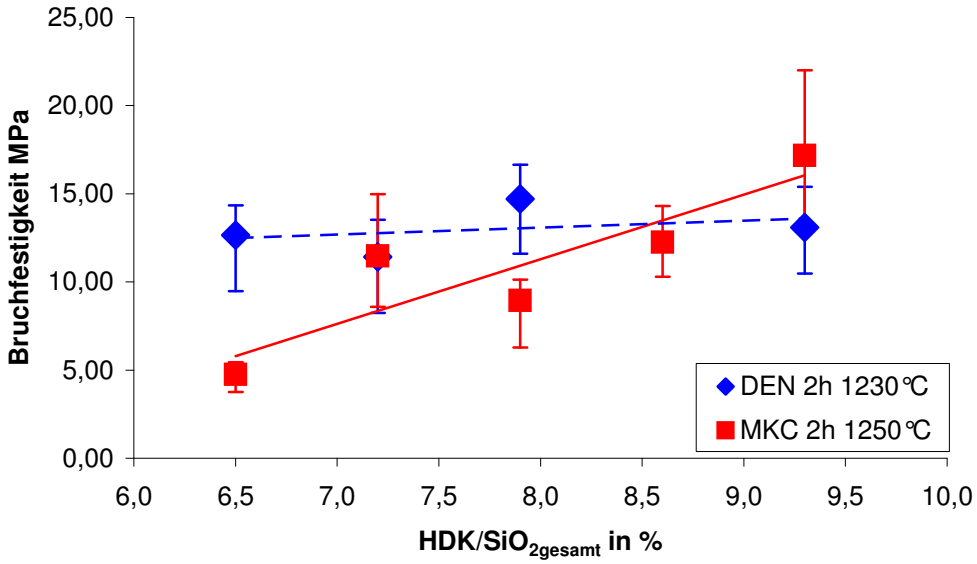


Abb.5.1.4: Vergleich der Dreipunktbiegefestigkeit von DEN- und MKC- Tiegeln in Abhängigkeit vom $HDK/SiO_{2gesamt}$- Verhältnis

Die im Dreipunktbiegeversuch ermittelten Festigkeit von MKC- Tiegeln betrugen ca. 4,8 ... 17,2 MPa und für DEN- Tiegel ca. 11,4 ... 14,7 MPa bei einer durchschnittlichen Wandstärke ca. 9,5 mm.

Der Einfluss des $HDK/SiO_{2gesamt}$- Verhältnis auf die Rohdicht ist bei den MKC- Tiegeln stark ausgeprägt, d.h. bei steigendem $HDK/SiO_{2gesamt}$- Verhältnis steigt auch die Rohdicht. Die

Rohdichten der DEN- Tiegel dagegen sinkt leicht ab bzw. befinden sich auf gleichem Niveau bei steigendem HDK/$SiO_{2gesamt}$- Verhältnis. Der Zusammenhang der erzielten Rohdichte der Scherben (DEN- und MKC- Tiegel) und dem eingesetzten HDK/$SiO_{2gesamt}$- Verhältnis ist in Abbildung 5.1.5 dargestellt.

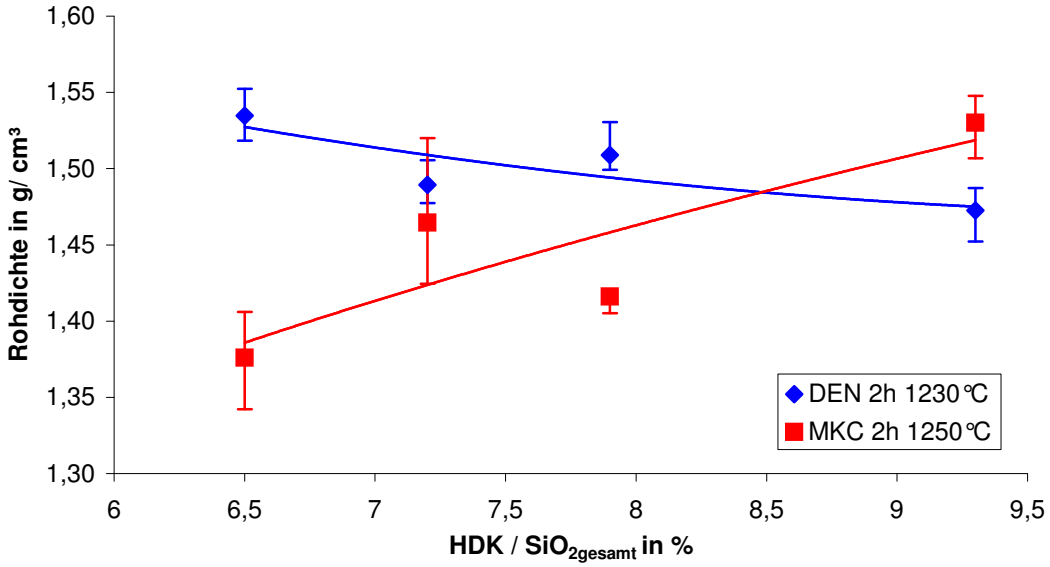


Abb.5.1.5: Darstellung der Rohdicht der SiO_2- Tiegel in Abhängigkeit vom HDK/$SiO_{2gesamt}$- Verhältnis

Die Rohdichten der bei 1230 °C bzw. 1250 °C gesinterten SiO_2- Tiegel variiert abhängig vom Gerüstkorn und HDK- Gehalt zwischen 1,35 g/cm³ und 1,55 g/cm³.

Aus Abbildung 5.1.6 ist erkennbar, dass mit steigendem HDK- Gehalt die Schwindung bei der Sinterung der Tiegel zunimmt. Die lineare Schwindung beträgt bei HDK/$SiO_{2gesamt}$-Verhältnissen von 6,5 ... 8 % zwischen 3,5 % und 4,2 %. Bei einem HDK/$SiO_{2gesamt}$-Verhältnis von 9,3 % beträgt die Schwindung bis zu 5,0 %.

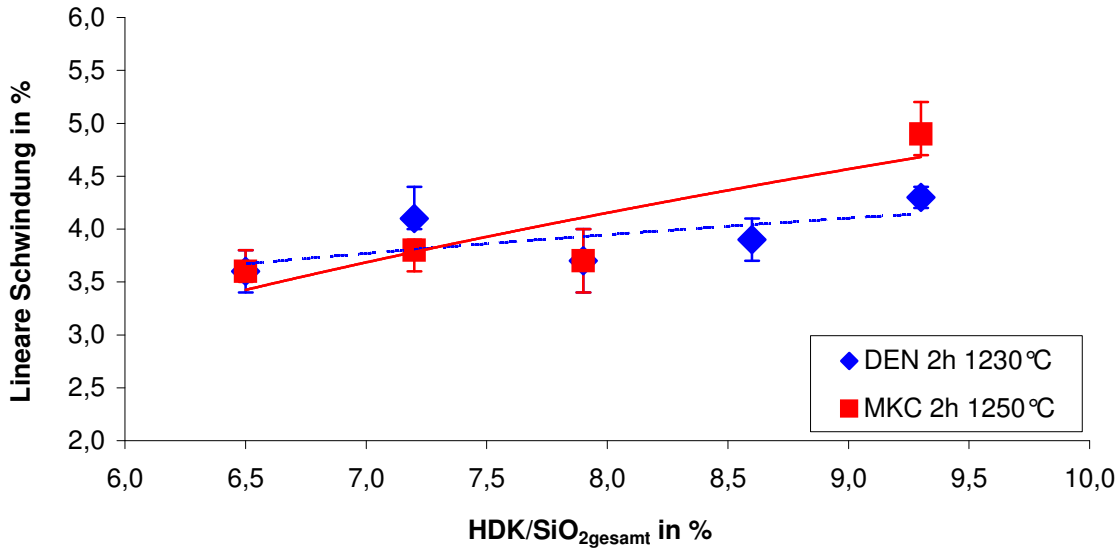


Abb.5.1.6: Darstellung des linearen Schwindungsverhaltens beim Sintern von DEN- und MKC-Tiegeln in Abhängigkeit von HDK/$SiO_{2gesamt}$

Eine weitere Schwindung erfahren die Tiegelmaterialien unter den designierten Einsatzbedingungen beim Schmelzen von Silicium (Schmelztemperatur Silicium 1420 °C). Die Messungen der linearen Schwindung erfolgten in einem Erhitzungsmikroskop. Es wurden Probekörper von ca. 3 mm x 3 mm x 3 mm aus den gesinterten Tiegeln präpariert und mit Temperaturen von 1400 °C beaufschlagt (Abb.5.1.7). Die im Erhitzungsmikroskop untersuchten Tiegelproben besaßen ein HDK/$SiO_{2gesamt}$- Verhältnis von 7,9 %. Vergleichend wurde ein kommerzielles Tiegelmaterial der Fa. Vesuvius McDanel untersucht.

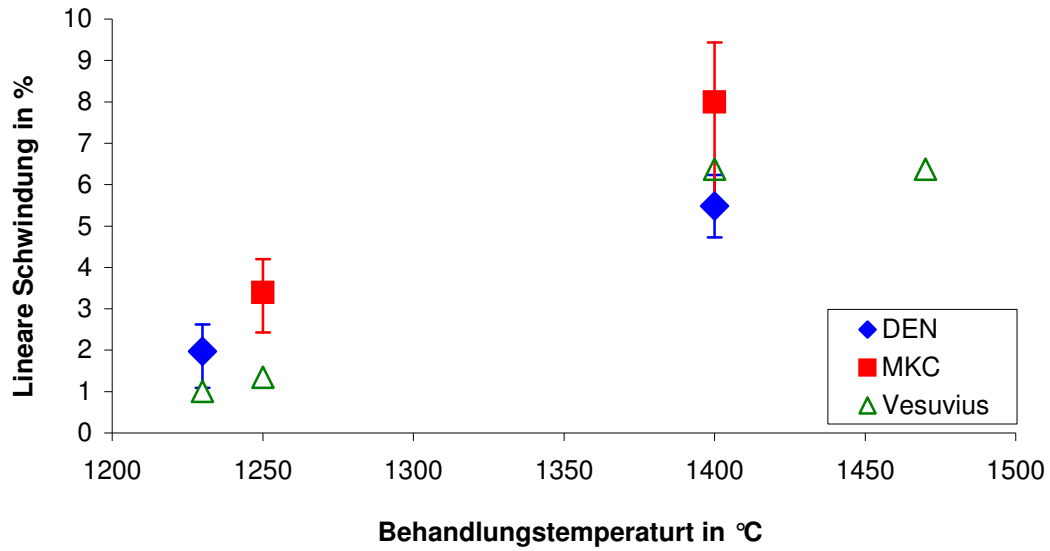


Abb.5.1.7: Darstellung des linearen Schwindungsverhaltens von gesinterten DEN-, MKC- und Vesuvius McDanel- Tiegeln in Abhängigkeit von der Anwendungstemperatur (Erhitzungsmikroskop, Proben als Würfel 3x3x3 mm^3)

Die weitere lineare Schwindung der Tiegelproben betrug bis 1400 °C Mittelwerte von ca. 5,5 % für DEN-, 8 % für MKC- und 6,5 % für Vesuvius McDanel Tiegel. Das lineare Schwindungsverhalten der selbst hergestellten Tiegel besitzt demnach ein gleiches Niveau wie das eines handelsüblichen Schmelztiegels.

Charakteristisch für die erhaltenen SiO_2- Tiegel sind deren feinteilige Gefüge (MKC- Tiegel in Abb. 5.1.8A, B) und das durch das Formgebungsverfahren bedingte Auftreten einer Seele (Abb. 5.1.8B) zwischen den beiden Wandbereichen bzw. Filterkuchen. Das feinteilige Gefüge des dargestellten SiO_2- Tiegels ist auf alle weiteren untersuchten SiO_2- Tiegel (DEN-, TOK-, GE- Tiegel) übertragbar. In Kapitel 3.3 Abb. 3.3.1 ist vergleichend das grobe Gefüge eines handelsüblichen Schmelztiegels der Fa. Vesuvius McDanel dargestellt.

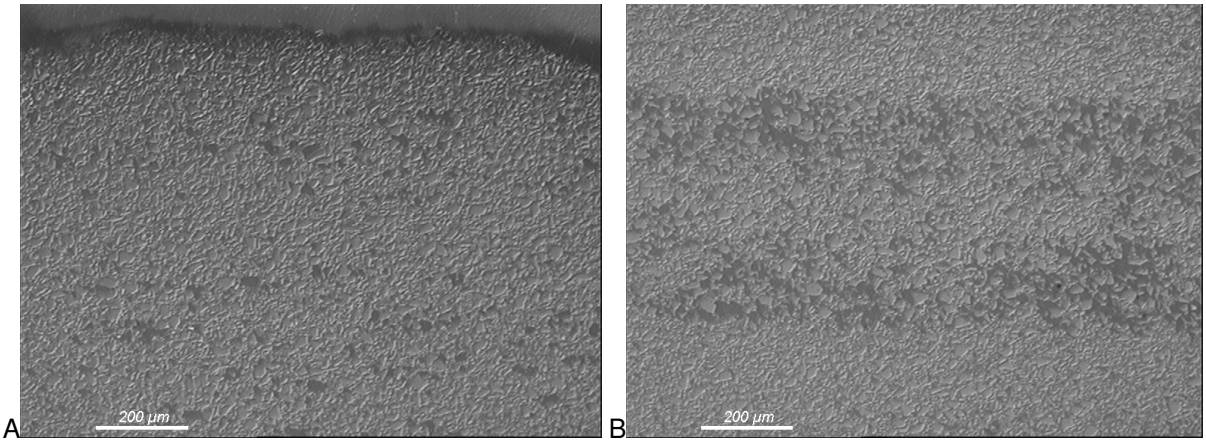


Abb.5.1.8: Struktur eines bei 1250 °C gesinterten MKC- Tiegels (LIMI- Bild, 5 fach)
A: Kante der Innenoberfläche (oben) eines Schlickerdruckgusstiegel
B: Seele im Bereich zwischen Innen- und Außenwand eines Schlickerdruckgusstiegels

Die Innenoberflächen der Tiegel nach der Sinterung wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht, da diese ohne zusätzliche Beschichtung direkt im Kontakt mit dem schmelzflüssigen Silicium stehen würden. Beispiele für die erzielten Oberflächenqualitäten von DEN- und MKC- Tiegeln zeigen die Abbildungen 5.1.9A+B.

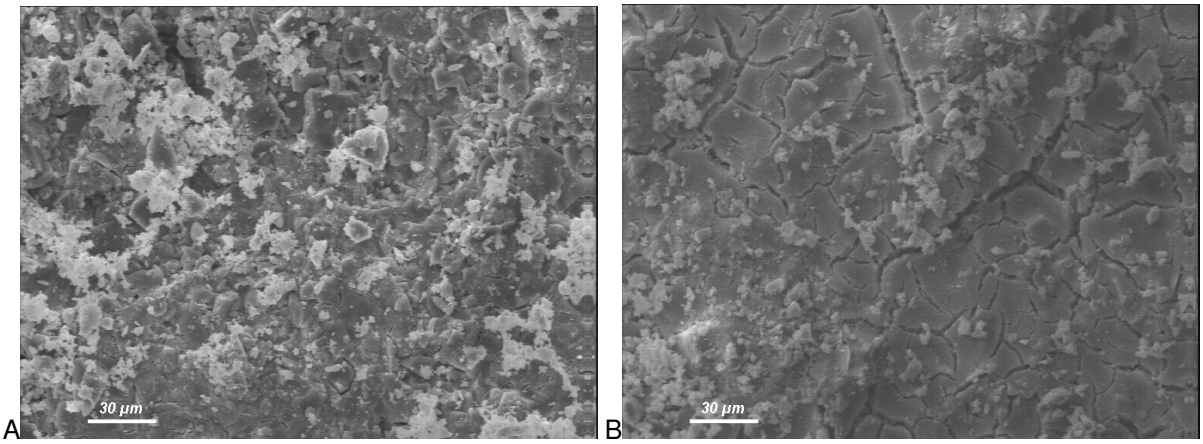


Abb.5.1.9: Oberflächen von SiO_2- Tiegeln 500fach REM- Aufnahme (SE-Bild)
A: DEN- Tiegel Innenoberfläche gesintert für 2 h bei 1230 °C
B: MKC- Tiegel Innenoberfläche gesintert für 2 h bei 1250 °C

Die Oberflächen der gesinterten DEN- Tiegel zeigten eine rissfreie Oberfläche mit einer hohen HDK- Belegung (helle Bereiche in Abb.5.1.9A). Tiegel der Qualität MKC besaßen ein ausgeprägtes Rissmuster auf einer glatten Oberfläche (Abb.5.1.9B). Unterschiede der Oberflächenqualität bezogen auf die verwendeten HDK/$SiO_{2gesamt}$- Verhältnisse konnten als geringfügig betrachtet werden. Die MKC- Gerüstkörner sintern stärker zusammen als DEN-Körner, dies führt zu bis zu 10 µm breiten Rissen in der Oberfläche der Tiegel, welche Stellen für eine mögliche Penetration der Siliciumschmelze in den Tiegel sein können. Es muss daher beim Einsatz von MKC- Tiegeln auf eine möglichst dichte, geschlossene Si_3N_4-Beschichtung geachtet werden, um eine solche Penetration von Silicium zu vermeiden.

Eine Erhöhung der Sintertemperatur um 120 K bei DEN- Tiegeln zeigte eine Reduzierung der HDK- Belegung der Oberfläche aber kein Auftreten von Rissen (Abb. 5.1.10).

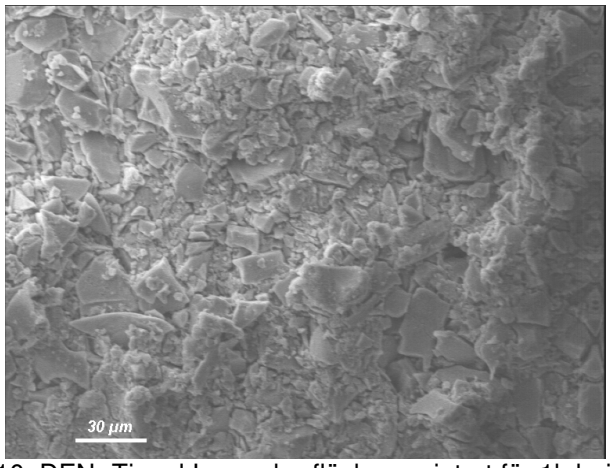


Abb.5.1.10: DEN- Tiegel Innenoberfläche gesintert für 1h bei 1350 °C
REM- Aufnahme 500fach (SE- Bild)

Für die Betrachtung der Tiegeloberfläche als Substrat für eine Beschichtung mit Si_3N_4-haltigem Material wurden deren Porenverteilungen ermittelt und verglichen (Abb.5.1.11)

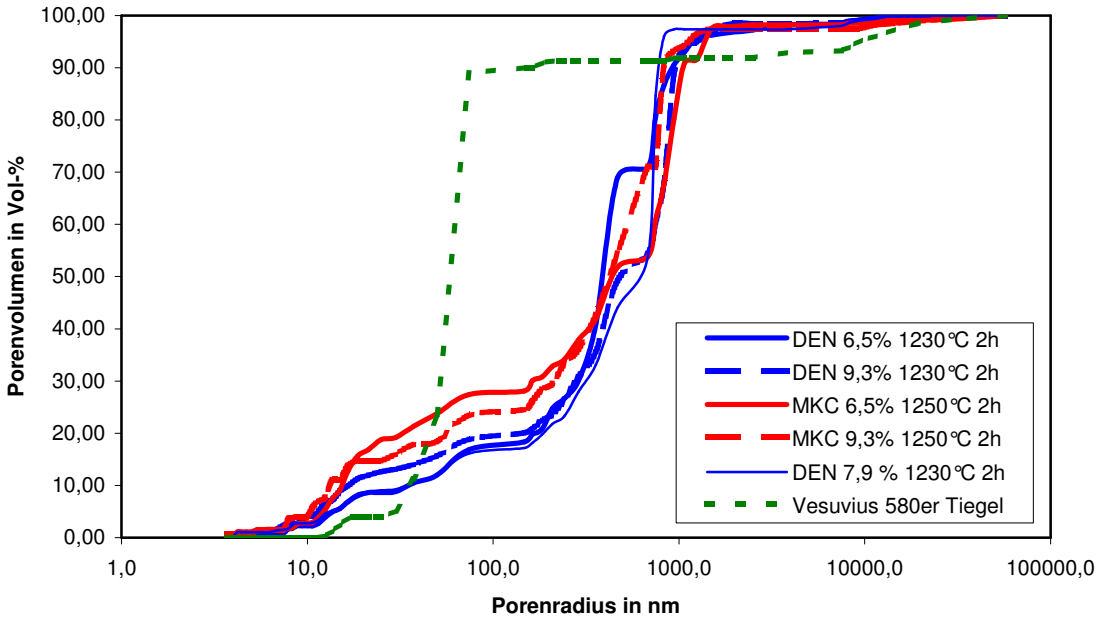


Abb.5.1.11: Darstellung der relativen Porenverteilung (Summenfunktion) verschiedener SiO_2- Tiegelsubstrate

Abb. 5.1.11 zeigt, dass die Oberfläche eines Vesuvius McDanel- Tiegels einen sehr hohen Anteil an Poren mit einem Radius kleiner 100 nm (ca. 90 %). Die Oberfläche des MKC-Tiegels besitzt höhere Anteile an Poren kleiner 500 nm Porenradius als DEN- Tiegel nach gleicher thermischer Behandlung. Die Oberflächen der MKC- und DEN- Tiegel sollten demnach eine höhere Kapillaraktivität und somit eine verbesserte Haftgrundlage für wasserbasierende Beschichtungen darstellen.

5.1.2 Zweischichttiegel

Mittels des oben beschriebenen Prozessablaufes (Kapitel 4.1.3) konnten reproduzierbar Zweischichttiegel hergestellt werden.

In einer ersten Untersuchung wurde das rheologische Verhalten verschiedener SiO_2-Schlicker hinsichtlich ihrer Viskositätsveränderungen durch den Formgebungsprozess (Beaufschlagung der Schlicker mit einem Pressdruck bzw. einer Scherrate) untersucht. Abbildung 5.1.12 zeigt die Fließkurven der verwendeten SiO_2- Schlicker verschiedener Gerüstkörner (MKC, TOK, DEN, GE) bei gleichem HDK/$SiO_{2gesamt}$- Verhältnis. Die Schlicker bestanden jeweils aus 30 Gew.-% Reinstwasser, 6 Gew.-% Nanopulver (HDK N20) und 64 Gew.-% Gerüstkörner (MKC, TOK, DEN, GE). Die Bezeichnung „vor“ bezeichnet die Viskositätsmessung vor der Verwendung als Druckgussschlicker, aber nach der Schlickeraufbereitung, und „nach“ bezeichnet die Messung nach der Verwendung als Druckgussschlicker, d.h. Restschlicker aus dem Schlickervorlagebehälter. Fraglich war, ob der Restschlicker für einen nachfolgenden gleichartigen Schlickerdurckprozess eingesetz werden kann.

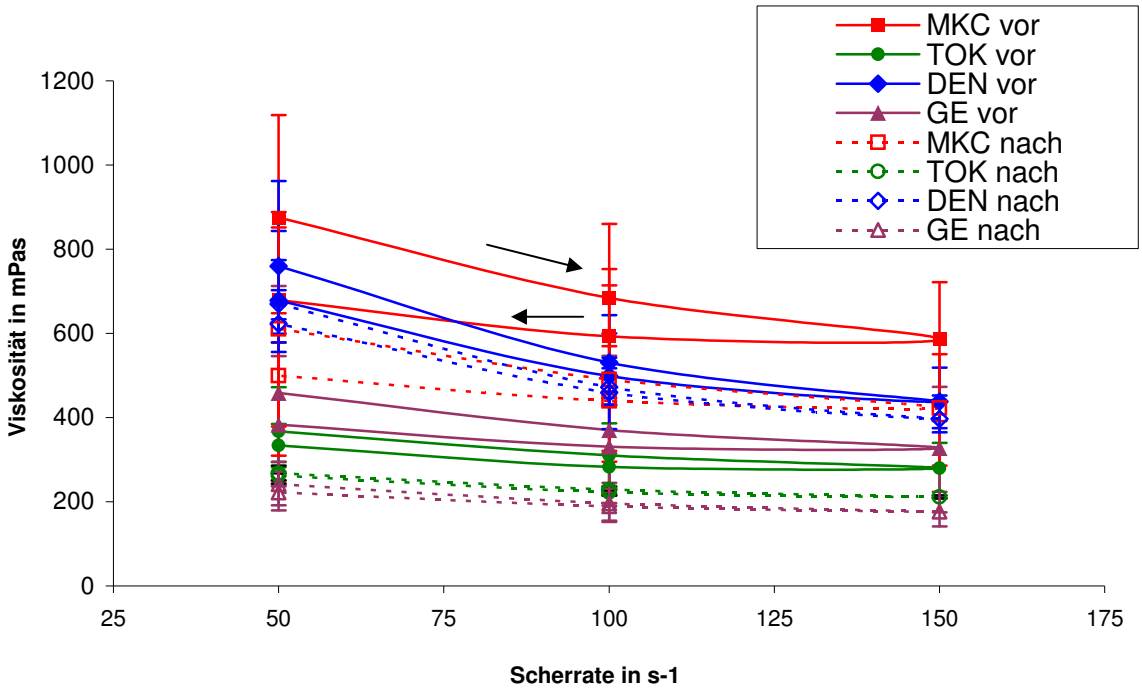


Abb.5.1.12: Vergleich von Fließkurven verwendeter SiO_2- Schlicker verschiedener Gerüstkörner (MKC, TOK, DEN, GE) bei gleichem HDK/$SiO_{2gesamt}$- Verhältnis

Aus Abb.5.1.12 wird ersichtlich, dass MKC- basierender Schlicker die höchste Viskosität mit der höchsten Thixotropieneigung aufweist. Der TOK- basierende Schlicker dagegen besitzt aufgrund der sphärischen Morphologie der Hauptpartikel die niedrigste Viskosität und die geringste Thixotropieneigung. Allgemein besaßen alle Schlicker „vor“ dem

Schlickerdruckguss höhere Viskositätswerte als die Restschlicker „nach“ der Formgebung. Nur der DEN- Schlicker zeigte „vor“ und „nach“ der Formgebung ein ähnliches rhologisches Verhalten. Somit könnte dieser Restschlicker sofort weiterverwendet werden.

Es konnten erfolgreich an Luft getrocknete (Trockenschrank), rissfreie Zweischichttiegel dargestellt werden.
Es wurden sowohl Zweischichttiegel mit 3 mm- Innen- und 7 mm- Außentiegel als auch 5 mm- Innen- und 5 mm- Außentiegel rissfrei abgeformt. Alle Materialkombinationen, d.h. MKC- Innentiegel mit TOK-, DEN- und GE- Außentiegel, sind prinzipiell verarbeitbar. In der Abbildung 5.1.13 sind beispielhaft jeweils ein getrockneter Tiegelscherben gezeigt. Deutlich sind die jeweils zwei Seelen zwischen den Innen- und Außenbereichen und eine Übergangszone zwischen Innen- und Außentiegel erkennbar.
In Abbildung 5.1.13A ist keine potentielle Schwachstelle des Schichtenverbundes zu erkennen. Der Einfluss der Seele auf die Tiegelstabilität ist deutlich in Abbildung 5.1.13B zu erkennen. Der obere Bereich (Tiegelinnenseite) des 3 mm- Innentiegels, d.h. ca. 1 ... 1,5 mm Material, ist vom unteren Bereich (Tiegelaußenseite) abgelöst.

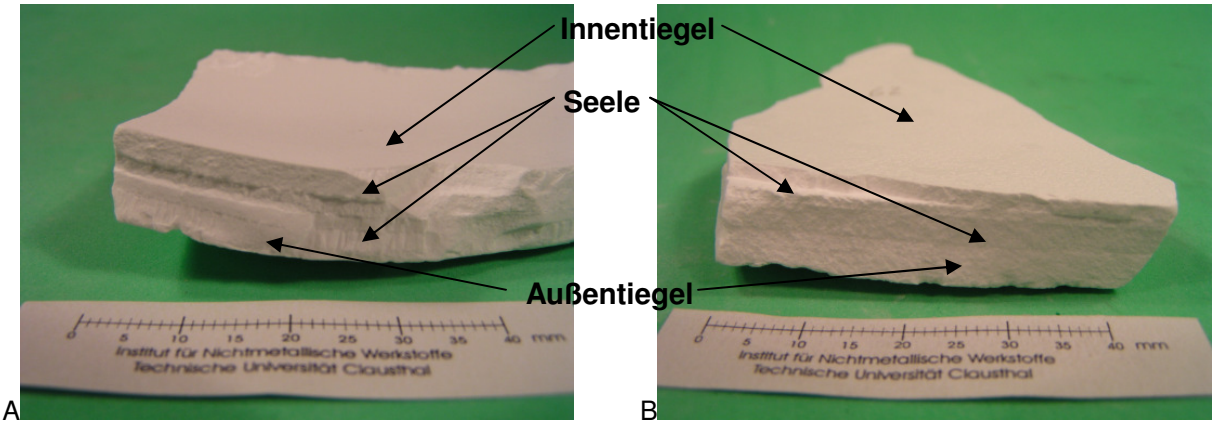


Abb.5.1.13: A: Zweischichttiegel 5 mm Innen- und 5 mm Außentiegel, oben: MKC, unten: DEN
B: Zweischichttiegel 3 mm Innen- und 7 mm Außentiegel, oben MKC, unten TOK

Ein Abgleiten der Tiegelbereiche, d.h. des Außentiegels vom Innentiegel konnte nicht festgestellt werden. Teilweise trat aber ein Abgleiten der äußeren Schicht des Außentiegels, selten der des Innentiegels, von der jeweiligen inneren Schicht auf. Dieses Phänomen trat bei der Ablösung des Tiegels von der Female- Form auf, wenn diese Zonen verringerte Spülleistungen, d.h. Luft- und Wasserdurchsatz, besaßen. D.h. kritisch für den Formgebungsprozess von Zweischichttiegeln ist weniger der Übergangsbereich zwischen Innen- und Außentiegel sondern die Seele in den jeweiligen Tiegelbereichen. Daraus ergibt sich die Empfehlung der Einhaltung einer Mindestdicke von minimal 3 mm für die abzuformenden Tiegel bzw. Geometrien.

Zur Überprüfung der Reinheit des Innentiegels mit der zur Siliciumschmelze gewandten Oberfläche wurde untersucht, in wie weit es im Übergangsbereich von Innen- und Außentiegel zu Vermischungen der Gerüstkörner durch den Schlickerdruckgussprozess kommt. Hierfür wurden die Materialkombination MKC (Innentiegel) und TOK (Außentiegel) lichtmikroskopisch betrachtet, wobei der Unterschied von Pulvermorphologien ausgenutzt wurde, d.h. kantiges MKC und sphärisches TOK (Abb. 5.1.14).

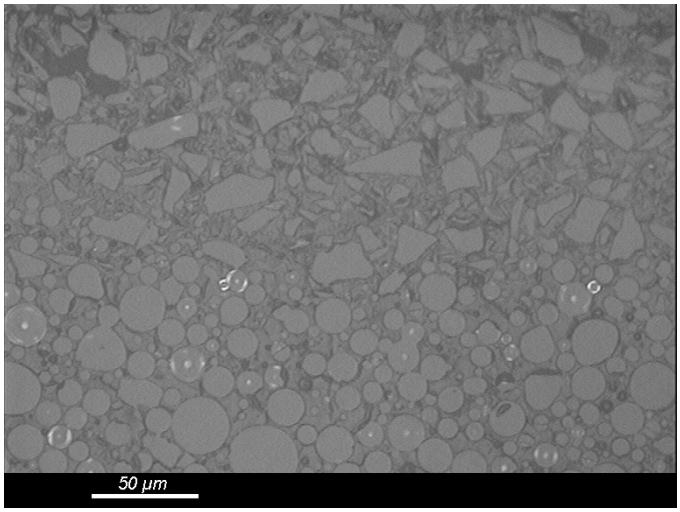


Abb.5.1.14: oben: (Innentiegel) kantiges SiO_2- Gerüstkorn (MKC),
unten: (Außentiegel) sphärisches SiO_2- Gerüstkorn (TOK)

In Abb. 5.1.14 konnte optisch keine Vermischung der Gerüstkörner gezeigt werden.

Zur Betrachtung der Vermischungsneigung von kantigen Pulvern wurde eine Charakterisierung des Übergangsbereiches mittels einer Röntgenbeugungsanalyse (RBA) durchgeführt. Mit dieser Analysemethode (Tiefenauflösung ca. 5 µm) sollten gezielt Phasenveränderungen beobachtet werden. Hierfür wurde ein getrockneter Zweischichttiegel der Kombination 5 mm- Innentiegel aus amorphem MKC und einem 5 mm- Außentiegel aus kristallinem GE untersucht.
Durch Verschiebung der Probe unter dem Röntgenstrahl einer RBA- Apparatur, wurde ein Bereich 2,5 mm vom äußeren Rand des Tiegels bis 2,5 mm zum inneren Tiegelrand in 0,5 mm- Schritten detektiert. Der Durchmesser des Strahles betrug 1 mm.
Aus der Abfolge der in Abbildung 5.1.15 hintereinander dargestellten RBA- Spektren ist der deutliche Übergang vom kristallinen Außentiegelbereich zum amorphen, d.h. röntgen amorphen, Inntiegelbereich in ca. 5 mm von der Tiegelaußenseite her zu sehen.

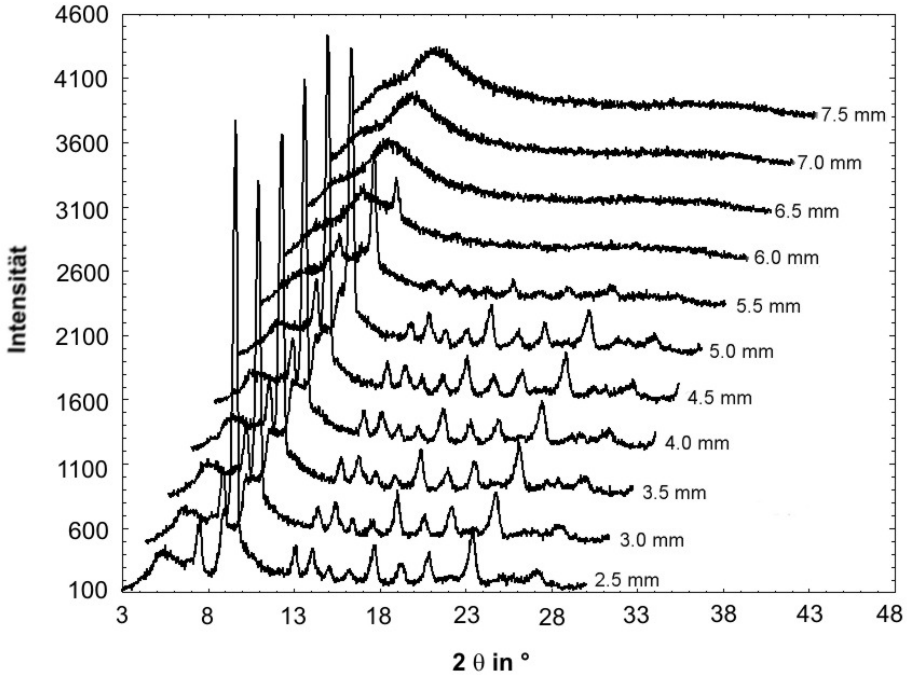


Abb.5.1.15: Abfolge von RBA- Spektren in einem Zweischichttiegel der Wandstärken 5mm zu 5mm, bei kristallinem Gerüstkorn (GE) beginnend zu amorphem Gerüstkorn (MKC) gehend, Durchmesser des Röntgenstrahlspots beträgt ca. 1 mm

Die niedrigen auftretenden Peaks im RBA- Spektrum bei 5,5 mm und 6,0 mm sind auf Überlappungen der Tiegelbereiche durch den 1mm starken Röntgenstrahl zurückzuführen.

Zur Ermittlung der Eignung der jeweiligen Materialkombinationen für eine rissfreie Sinterung der getrockneten Zweischichttiegel mit dem Ziel der Erhöhung der mechanischen Stabilität wurde eine Analyse zum Sinterverhalten der einzelnen schlickerdruckgegossenen Tiegelbereiche durchgeführt.

Dieses Sinterverhalten wurde über das jeweilige lineare Wärmeausdehnungsverhalten der getrockneten Tiegelproben unter Sinterbedingungen mit einem Dilatometer DIL 402E der Fa. Netzsch bestimmt. Die Probekörper (ca. 3 mm x 3mm x 40 mm) wurden aus getrockneten Tiegelscherben gesägt und geschliffen. Das Dilatometers wurde an Luft betrieben. Die Untersuchungen erfolgten mit einer Aufheizrate von 5 K/min bis auf eine Maximaltemperatur von 1275 °C und einem anschließenden freien Abkühlen der Apparatur. Eine höhere Endtemperatur hätte zu einem glasigen Fließen der Probestäbe und unter Umständen zu einer Zerstörung des Gerätes geführt. In Abbildung 5.1.16 sind alle vier Tiegelmaterialien mit einem konstanten HDK/$SiO_{2gesamt}$- Verhältnisse von 6 % in einem Diagramm dargestellt.

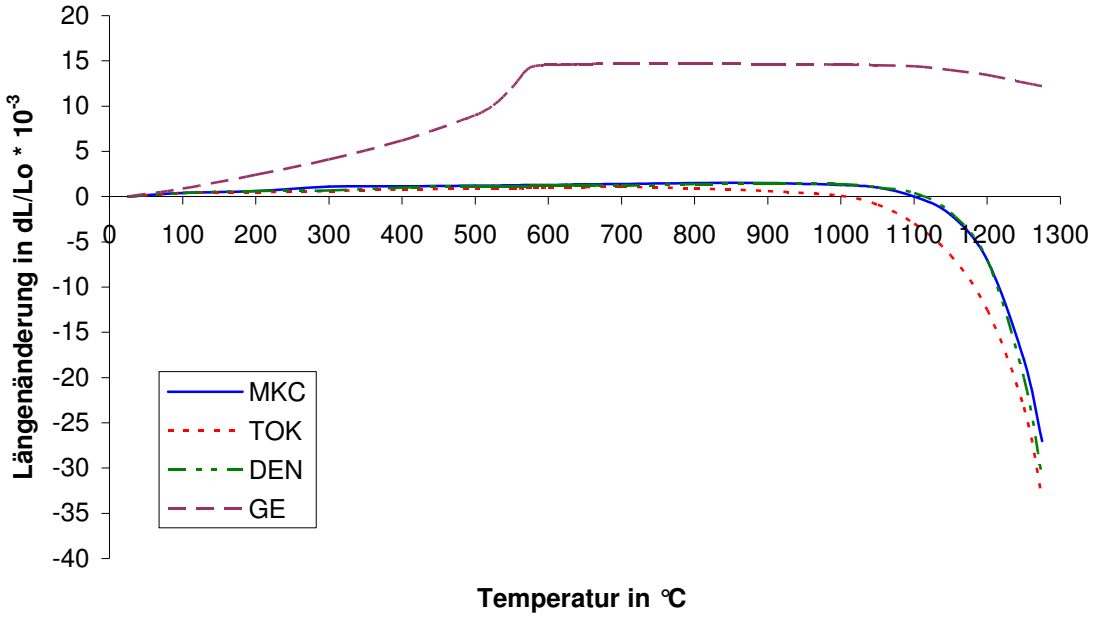


Abb. 5.1.16: Dilatometerkurven zum Sinterverhalten von getrockneten Tiegeln (Tiegelbereichen) verschiedener Gerüstkörner bei gleichem Bindergehalt 25 °C bis 1275 °C an Luft (Aufheizrate 5 K/min)

Aus dieser vergleichenden Darstellung (Abb.5.1.16) ist zu entnehmen, dass die mineralogischen Gefüge der untersuchten SiO_2- Tiegel im Bezug auf die jeweiligen Gerüstkörner von entscheidender Bedeutung für das Wärmeausdehnungsverhalten der jeweiligen Tiegelbereiche sind. Das Wärmeausdehnungsverhalten des Innentiegelmaterials MKC stimmt am besten mit dem des Außentiegelmaterials DEN überein. Die Tiegel aus MKC, DEN und TOK besitzen ähnliche Verläufe der temperaturbedingten Längenveränderung. Alle drei Materialien sind röntgenamorph. Diese drei Tiegelproben erfahren in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zu 700 °C eine relative Längenzunahme von ca. $2 \cdot 10^{-3}$. Danach folgt eine Kontraktion der Länge um den gleichen Betrag bis 1000 °C (bei TOK) bzw. 1100 °C (bei MKC und DEN), welche auf ein einsetzendes intensives Sintern bzw. viskoses Fließen der Gerüstkörner zurückzuführen ist.
Die Tiegelprobe aus dem kristallinen Material GE zeigt ein relatives, lineares Längenwachstum von Raumtemperatur bis etwa 530 °C von ca. $10 \cdot 10^{-3}$. Im Temperaturbereich von 530 °C bis 580 °C erfolgt eine weitere, intensivere relative Längenänderung von ca. $5 \cdot 10^{-3}$ - man spricht hierbei vom so genannten Quarzsprung. Bis zu einer Temperatur von 1000 °C tritt keine weitere Längenveränderung auf. Oberhalb einer Temperatur von 1000 °C weisen alle Proben ein Schrumpfungsverhalten auf. Die Begründung liegt in der beginnenden Versinterung des SiO_2- Nanopulvers (HDK). Diese Versinterung stellt ein schmelzflüssiges Zusammenziehen der offenporigen Struktur der HDK dar. Der gravierende Unterschied der Längenausdehnungsverhalten von GE gegenüber MKC zeigt, dass eine Verfestigung eines Zweischichttiegels unter Verwendung dieser

Materialien über einen Sinterschritt nicht rissfrei erfolgen kann. Als anwendbare Materialien für den Außentiegelbereich sind im Weiteren nur DEN oder TOK verwendet worden.

Für die Anpassung der Sinterverhalten der Tiegelmaterialien aneinander, insbesondere hinsichtlich des Einflusses des HDK/$SiO_{2gesamt}$- Verhältnisses, wurden weitere Untersuchungen mittels Dilatometer durchgeführt. Die Schlickerkombinationen aus GE mit verschiedenen HDK/$SiO_{2gesamt}$- Verhältnissen wurden untersucht. Es wurden HDK/$SiO_{2gesamt}$- Verhältnisse von 6 %, 8 % und 9 % verglichen (Abbildung 5.1.17). GE- Material wurde verwendet, da es als einziges Material einen starken Sprung in der Längenausdehnung aufwies (einziges kristallines SiO_2) und durch sein Sinterverhalten das der amorphen HDK nicht beeinflusst.

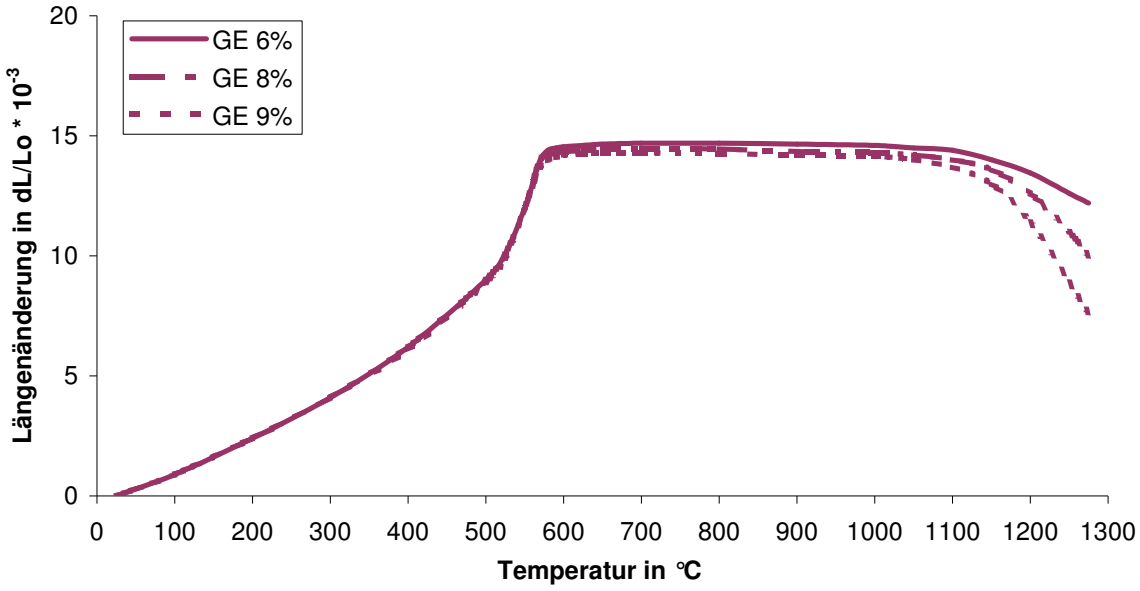


Abb.5.1.17: Dilatometerkurven zum Sinterverhalten von getrockneten Tiegeln (Tiegelbereichen) Gerüstkörn GE bei unterschiedlichem Bindergehalt 25 °C bis 1275 °C an Luft (Aufheizrate 5 K/min)

Mit einer Erhöhung des HDK/$SiO_{2gesamt}$- Verhältnisses kann der Beginn der Schwindung bzw. des Sinterns der Tiegel zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben werden. Oberhalb 1100 °C wird bei steigendem HDK/$SiO_{2gesamt}$- Verhältnis die lineare Schwindung erhöht. Zwei Beispiele: die maximale Ausdehnung des Tiegelmateriales ist bei 6 % HDK/$SiO_{2gesamt}$ am höchsten, dann folgt 8 % und danach 9 %. Ein Beispielswert von $14 \cdot 10^{-3}$ wird erreicht mit ca. 1150 °C bei 6 %, ca. 1100 °C bei 8 % und bei 9 % HDK/$SiO_{2gesamt}$ mit ca. 1050 °C. Diese Beobachtung trifft analog auf alle untersuchten Tiegelmaterialien zu. Eine optimale Anpassung der Materialkombinationen für Innen- und Außentiegel kann demnach über eine Anpassung der Längenausdehnungsverhalten erfolgen. Dies wiederum kann durch gezielte Einstellungen der HDK/$SiO_{2gesamt}$- Verhältnisse der zu verwendenden Schlicker erfolgen.

Um die Möglichkeit eines Lasereinsatzes zur Oberflächenbehandlung gegebenenfalls mit Si_3N_4 beschichteten Innentiegelflächen zu bewerten, wurden entsprechende Experimente durchgeführt. Die Verglasung von SiO_2 erfolgte am INW mit einem 5 kW- CO_2- Laser der Fa. Trumpf Laser- und Systemtechnik GmbH. Für die Verglasung der Tiegelinnenseite wurde ein aufgeweiteter Laserstrahl verwendet. Der Strahldurchmesser betrug ca. 30 mm. Dieser Strahl war starr und strahlte senkrecht auf die unter diesem hindurch bewegte Probe. Günstige Kombinationen aus Laserleistung und Vorschubgeschwindigkeit der zu verglasenden Probe sind 650 W bei 0,5 mm/s und 850 W bei 0,1 mm/s. Für die Untersuchung der prinzipiellen Anwendbarkeit einer Tiegelinnenverglasung auf Zweischichttiegeln wurde unter Luft in einem Reinraum der Kasse 100 gearbeitet. [Eng05]
Es wurden die Materialkombinationen amorpher Innentiegel (MKC- Gerüstkorn) und kristalliner Außentiegel (GE- Gerüstkorn) sowie amorpher Innentiegel (MKC- Gerüstkorn) und amorpher Innentiegel (TOK- bzw. DEN- Gerüstkorn) auf ihre Verglasbarkeit der Innentiegeloberfläche hin untersucht.
Der oben beschriebene Unterschied der Längenausdehnungsverhalten führt zur Zerstörung des Tiegelverbundes. Das GE- Material zerreißt auf grund des lokalen Wärmeeintrages und der dabei entstehenden thermisch induzierten mechanischen Spannungen. Das GE- Material bildet aufgrund seiner kristallinen Struktur und dem daraus resultierendem Quarzsprung bei 573 °C Risse aus.
Bei der Laserbehandlung von Scherben mit MKC- Innen- und TOK- bzw. DEN- Außentiegelmaterial wurden jeweils blasenfreie Verglasungen der Innentiegeloberfläche erreicht. Die Außenseite der behandelten Scherben verblieben rissfrei.
Die Möglichkeit der Durchführung einer Laserbehandlung der Innentiegeloberfläche bzw. die Tiegelinnenverglasung von Zweischichttiegeln wurde somit nachgewiesen.

5.2 Herstellung von Si_3N_4 – Schichten

5.2.1 Indirekter Auftrag von Si_3N_4

Nitridierung von Silicium

Ein erster Versuch (siehe Kapitel 4.2.1) unter Normaldruck zeigte ein Ablösen der Beschichtung durch die thermische Behandlung. Eine solche Beschichtung ist prinzipiell nicht anwendbar. Ein einem zweiten Versuch wurde eine auf dem SiO_2- Substrat fest haftende Schicht erhalten. Die Phasenanalyse mittels RBA ergab eine abgeschätzte Zusammensetzung der Schichtoberfläche von ca. 65 % Si-O-N, 6,1 % α- Si_3N_4, 2,3 % SiC, 18 % β- Cristobalit, 9,1 % α- Quarz. Dieser Phasenbestand entspricht nicht den Anforderungen nach einer reinen Si_3N_4- Schicht.

Nitridierung mit Kohlenstoff

Die Untersuchungen (siehe Kapitel 4.2.1) zur carbothermischen Reduktion von SiO_2 und anschließender Nitridierung über zwei Prinzipversuche ergaben zwei sich wesentlich unterscheidende Ergebnisse.

Eine Beschichtung aus reinem Kohlenstoffpulver auf einer sinteraktiven SiO_2- Oberfläche (MKC) ergab nach einer thermischen Behandlung bei 1450 °C für 2 h unter normalem Stickstoffdruck eine in Schülpen aufgerissene das Substrat bedeckende, schwarzfarbene Schicht. Eine Phasenanalyse ermittelte keine Si_3N_4- Phasen.

Durch das Vermischen des Kohlenstoffpulvers mit SiO_2 in Form von Pulver (MKC) oder Lösung (TEOS) mit einem Verhältnis C : SiO_2 von 3 bzw. 4 entwickelte sich unter oben beschriebenen Bedingungen der gleiche Schichthabitus. Wurde dagegen sowohl der Druck der Stickstoffatmosphäre als auch die Druckhaltezeit erhöht, so bildeten sich in allen Fällen weiße Fasern auf der SiO_2- Substratoberfläche aus.

Die entstanden Fasern waren von hoher geometrischer Gleichmäßigkeit mit Längen von mehreren Millimetern. Die Dicke der Fasern betrug ca. 250 nm bei einer Breite von bis zu 30 µm (Abb.5.2.1).

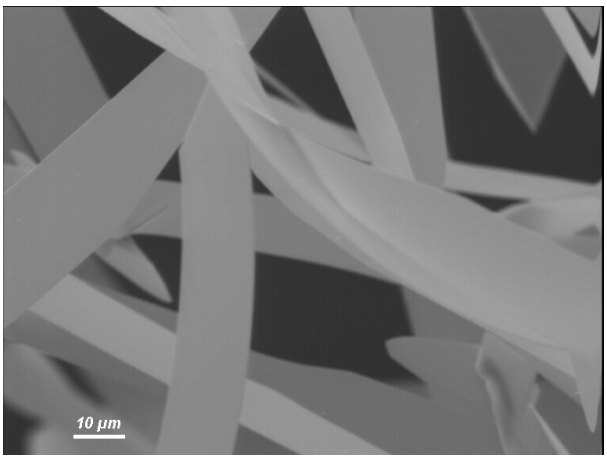


Abb.5.2.1: Mittels carbothermischer Reduktion erhaltene Si_3N_4- Fasern (nach 6 h bei 1400 °C in 2,0 MPa Stickstoff) REM- Aufnahme 1000fach (SE- Bild)

Die Analyse der Fasern mittels RBA ergab eine Abschätzung der Zusammensetzung der Phasen von ca. 91 % α- Si_3N_4, 8 % β- Si_3N_4 und 1 % SiO_2.

Nitridierung von Präkeramischen Polymeren

Eine auf ein SiO_2- Substrat mittels CVD- Prozess aufgetragene TSA- Lösung (Trisilylamin nach [Dus03]) ergab eine chemisch (stöchiometrisch genaue) reine Si_3N_4- Beschichtung. Diese erwies sich in einem Siliciumschmelztest als ein ungeeignetes Trennmittel. Hierbei wurde ein Siliciumbrocken auf die Beschichtung gelegt und die Anordnung für 2 h bei 1470 °C in Vakuum thermisch beansprucht. Das flüssige Silicium penetrierte vollständig in das SiO_2- Substrat.

Die Beschichtung von SiO_2- Tiegelscherben mit flüssigem KiON- Ceraset® führte zu einer Infiltration der Scherben mit dem Präkeramischen Polymer (Abb.5.2.2).

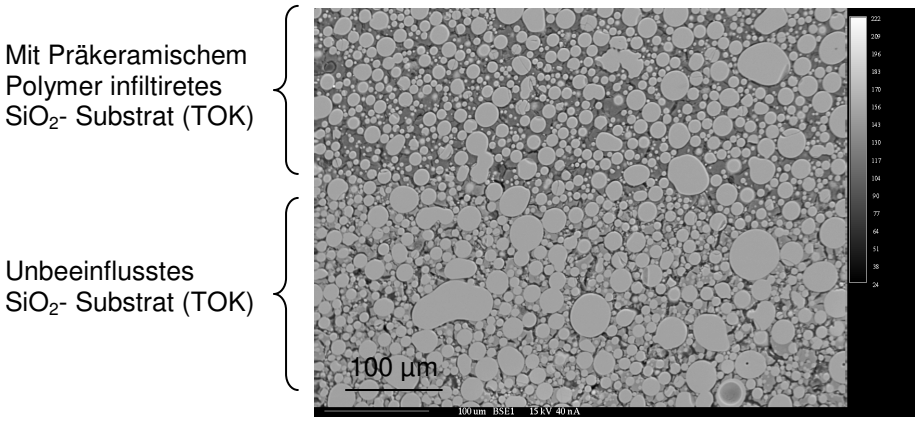


Abb.5.2.2: Infiltration einem SiO_2- Substrates mit Lösung eines Präkeramischen Polymers REM- Aufnahme 1000fach (SE- Bild)

Eine anwendbare streichfähige Beschichtung aus KiON-Ceraset® und Si_3N_4- Pulver der Qualität SQ wurde durch die Zugabe von 4 Gew.-% Si_3N_4- Pulver in das flüssige Präkeramische Polymer erreicht. Höhere Feststoffgehalte führten zu Rissen bei der Trocknung der Beschichtung an Luft. Als anwendbare thermische Behandlung unter 0,1 MPa Stickstoff zur Quervernetzung des Präkeramischen Polymeres erwies sich folgendes Programm: Aufheizen mit 5 K/min von Raumtemperatur bis 200 °C, 2 h Halten bei 200 °C, weitere Aufheizrate 5 K/min bis 800 °C, 30 min Halten bei 800 °C, freies Abkühlen. Eine thermische Nachbehandlung zur Pyrolyse des Präkeramischen Polymeres in der Beschichtung für 6 h bei 1450 °C unter 0,1 MPa Stickstoff führte zu einem Aufblähen der Beschichtung sowie der mit Präkeramischen Polymeren infiltrierten Zone des SiO_2- Substrates.

Bereits nach 4 h bei 1400 °C in 0,1 MPa Stickstoff ergab sich eine Graufärbung für Beschichtungen mit 4 Gew.-% Si_3N_4- Pulver (E10) und eine Schwarzfärbung für reine Ceraset®- Beschichtungen. Die Kohlenstoffverunreinigungen des thermisch behandelten Präkeramischen Polymeres, sowie die auftretenden Volumenveränderungen bei erhöhten Temperaturen bedeuten, dass diese Beschichtungskonzept für industrielle Anwendungen nicht geeignet ist.

Das alternative Präkeramische Polymer NN120-20, bestehend nur aus Stickstoff, Silicium und Wasserstoff, wurde nach Auftrag mit einem Pinsel auf ein SiO_2- Substrat bei 1100 °C für 1 h in Stickstoff behandelt und im Ofen GERO auf seine Trenneigenschaften gegen flüssiges Silicium bei 1470 °C für 2 h unter 10 kPa Argon 4.8 getestet.

Das flüssige Silicium penetrierte in das Substratmaterial hinein. Dieses Präkeramische Material erwies sich unter den beschriebenen Vorbehandlungen als nicht anwendbar.

5.2.2 Direktauftrag und Reinigung von Si_3N_4

Der Grundgedanke bei der Entwicklung eines Direktauftrages einer Si_3N_4- Beschichtung war die Verwendung von kommerziellen Si_3N_4- Pulvern, welche über eine Verschlickerung mittels eines Düsensystems auf die Innenseite eines SiO_2- Tiegels gesprüht werden. Es sollte eine gradierte Si_3N_4- Beschichtung mit SiO_2- Anteilen entwickelt werden. Ziel der Gradierung war eine optimale Haftung der Beschichtung auf dem Tiegelsubstrat und eine Substitution des hochpreisigen hochreinen Si_3N_4- Pulvers durch preiswerteres aber hochreines SiO_2 als Füllstoff. Eine erste Schicht auf dem SiO_2- Substrat, welche als Verbindungsschicht wirkt, sollte aus SiO_2 oder einem Gemisch aus SiO_2 und Si_3N_4 bestehen. Eine abschließende Schicht sollte aus reinem Si_3N_4 bestehen. Zwischen diesen beiden Schichten konnten zusätzlich Schichten mit sinkendem SiO_2- und steigendem Si_3N_4- Gehalt aufgetragen werden. Alle Ansätze aus Kapitel 4.2.2 wurden umgesetzt.

A) In einem ersten Ansatz wurde die Pulverqualität HQ mit einem flüssigen SiO_2- haltigen Bindemittel MTKS als Lösungsmittel untersucht. Das MTKS konnte mittels Ethanol verdünnt werden. Wasser wurde nur in der Deckschicht verwendet. Das Wasser penetriert durch die unteren Schichten und initialisiert die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen des MTKS.
Eine anwendbares System war eine Kombination der Schlicker:

Grundschicht:	ca. 10 Gew.-% HQ, 41 Gew.-% Ethanol 49 Gew.-% MTKS (Bsp.: HQ = 10 g, Ethanol = 50 ml, MTKS = 50 ml),
Zwischenschicht 1:	ca. 24 Gew.-% HQ, 47 Gew.-% Ethanol 29 Gew.-% MTKS (Bsp.: HQ = 20g, Ethanol = 50 ml, MTKS = 25 ml),
Zwischenschicht 2:	ca. 39 Gew.-% HQ, 38 Gew.-% Ethanol, 23 Gew.-% MTKS (Bsp.: HQ = 40 g, Ethanol = 50 ml, MTKS = 25 ml),
Deckschicht:	ca. 44 Gew.-% HQ, 56 Gew.-% H_2O, maximaler Wassergehalt (Bsp.: HQ = 60 g, H_2O = 75 ml)

Der minimale Gehalt an Feststoff im Deckschlicker sollte 9 Gew.-% nicht unterschreiten, um dessen strukturviskoses Verhalten zu erhalten.
Mit diesem „HQ- MTKS- System“ wurde die prinzipielle Trennwirkung einer gebundenen Pulverbeschichtung untersucht.
Das beschriebene Beschichtungssystem ist in Abbildung 5.2.3 dargestellt. Hieraus ist die hohe Homogenität der Beschichtung, welche durch einen Sprühauftrag des Si_3N_4- Schlickers erzielbar ist, zu erkennen. Im unteren Bildbereich ist das Substrat mit der sphärischen SiO_2-Hauptkomponente TOK erkennbar.

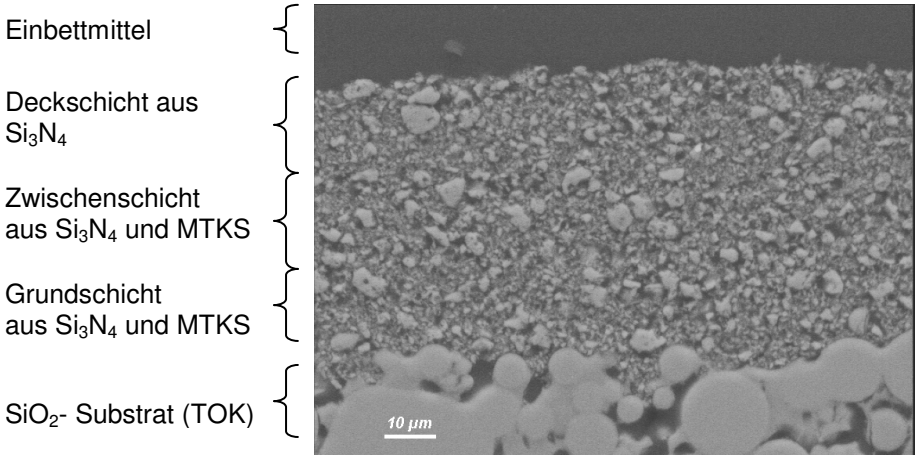


Abb.5.2.3: Anschliff einer gradierten Si_3N_4 (HQ)-MTKS- Beschichtung
REM- Aufnahme (SE- Bild)

Die Trennwirkung dieses Systems wurde in einem Siliciumschmelzversuch bei der Fa. Siltronic AG in Burghausen nachgewiesen.

B) Das System des ersten Ansatzes wurde als Zweischichtsystem weiterentwickelt, wobei die Si_3N_4- Qualität HQ durch SQ ersetzt wurde, und für MTKS ein kommerzielles TEOS TES28 bzw. TES40 verwendet wurde. Bei der Umwandlung von reinem TEOS in SiO_2 sind im Allgemeinen Katalysatoren wie Säuren und Basen notwendig. Diese wiederum können unerwünschte Kontaminationen der Si_3N_4- Beschichtung bedeuten. Die teiloligomerisierten TEOS- Arten TES28 und TES40 können ohne Katalysatoren verwendet werden. Die Oberfläche eines SiO_2- Scherbens besitzt einen pH- Wert von ca. 4 … 4,5.
Das Pulver HQ konnte in Reinstwasser gut dispergiert und versprüht werden. Das Pulver SQ neigte dagegen zu einem Abrollen der versprühten Suspensionströpfchen auf der zu beschichtenden Oberfläche. Durch die Substitution von Wasser durch Ethanol wurde dieser Effekt unterbunden. Als optimales Verhältnis erwies sich ein Lösungsmittel aus einem Teil Reinstwasser und drei Teilen Ethanol. Dies ist zu begründen, da der Benetzungswinkel von Wasser bei Raumtemperatur höher ist als der von Ethanol. Die Oberflächenspannung bei 20 °C von Wasser beträgt ca. 73 mN/m, die von Ethanol dagegen nur ca. 22,5 mN/m.

Als anwendbare Schlicker ergaben sich folgende Zusammensetzungen:

Grundschicht:	ca. 30 Gew.-% SQ, 70 Gew.-% TES28
	(Bsp.: SQ = 40 g, TES28 = 100 ml),
	ca. 27 Gew.-% SQ, 73 Gew.-% TES40
	(Bsp.: SQ = 40 g, TES40 = 100 ml),
Deckschicht:	32 Gew.-% SQ, 20 Gew.-% H_2O, 48 Gew.-% Ethanol
	(Bsp.: SQ = 40 g, H_2O = 25 ml, Ethanol = 75 ml)

Die Viskositäten der entwickelten Schlicker betrugen unter 10 mPas bei einer Scherrate von 100 s^{-1}. Alle Schlicker wiesen ein strukturviskoses Verhalten auf.

Um eine höhere Feinheit des eingesetzten Si_3N_4- Pulver zu erreichen wurden Untersuchungen zu Mahlbarkeit von SQ- Pulver durchgeführt. Ziel der Pulververfeinerung war das Erreichen einer geschlosseneren Oberfläche der Beschichtung, d.h. geringere Porengrößen. Hierfür wurde SQ- Pulver trocken in einer Kugelmühle (Rollenbank) für mehrere Stunden behandelt. Die Bedingungen während des Mahlversuchs im Rührwerksbehälter waren ein Verhältnis von einem Teil Pulver zu drei Teilen Kugeln (Al_2O_3, Dm. 15 mm) und ein Mühlenfüllgrad von ca. 65 Vol.%.
Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 5.2.1 vergleichend mit kommerziellem Si_3N_4- Pulver E10 dargestellt.

Tab.5.2.1: Vergleich der Korngrößenverteilung von gemahlenem SQ- Pulver gegenüber kommerziell erhältlichem SQ- sowie E10- Pulver

Korngrößen - Verteilung	Pulverqualitäten				
Werte in µm	SQ original	SQ gemahlen 6 h Rollenbank	SQ gemahlen 12 h Rollenbank	SQ gemahlen 24 h Rollenbank	E10 original
d05	0,12	0,11	0,10	0,10	0,11
d25	1,01	0,30	0,28	0,25	0,31
d50	3,75	1,18	0,99	0,76	0,79
d75	5,59	3,16	3,00	2,54	1,85
d95	8,40	6,29	6,58	5,52	5,04

Es konnte gezeigt werden, dass ein Aufmahlen von SQ- Pulver für 24 h eine dem Pulver E10 (Fa. Ube) sehr ähnliche Kornverteilung ergab. Aus Gründen der ungenügenden Reinheit des Ausgangspulvers SQ wurde dieses gemahlene Pulver verworfen.

C) In einem dritten Ansatz wurde das Pulver SQ durch ein Pulver E10 substituiert. Durch die Erhöhung der Pulverfeinheit ergaben sich abgewandelte Schlickerzusammensetzungen:

Grundschicht: ca. 30 Gew.-% E10, 60 Gew.-% TES28
(Bsp.: E10 = 40 g, TES28 = 125 ml),
ca. 27 Gew.-% E10, 63 Gew.-% TES40
(Bsp.: E10 = 40 g, TES40 = 100 ml),

Deckschicht: 24 Gew.-% E10, 23 Gew.-% H_2O, 53 Gew.-% Ethanol
(Bsp.: E10 = 40 g, H_2O = 37,5 ml, Ethanol = 112,5 ml)

Ein feineres Pulver kann mehr Flüssigkeit zwischen den Partikeln binden (Bildung von Hydrathüllen). Es wurde insbesondere mehr Lösungsmittel verwendet, um eine vergleichbares rheologisches Verhalten der Schlicker zu erhalten. Die Viskosität der Schlicker betrug zwischen 20 mPas und 30 mPas (D = 150 s^{-1}). Sie wiesen ein strukturviskoses sowie leicht thixotropes Verhalten auf. Unter Verwendung von E10 mit TES40 konnten maximale Schichtdicken von bis zu 100 µm erzielt werden.
Unter Zugabe von 0,5 Gew.-% bis 1 Gew.% nanoskaligen SiO_2- Pulver (HDK N20) konnten die Schlicker homogenisiert werden, wobei sich die Viskosität der Schlicker verdoppelte (Abb.5.2.4).

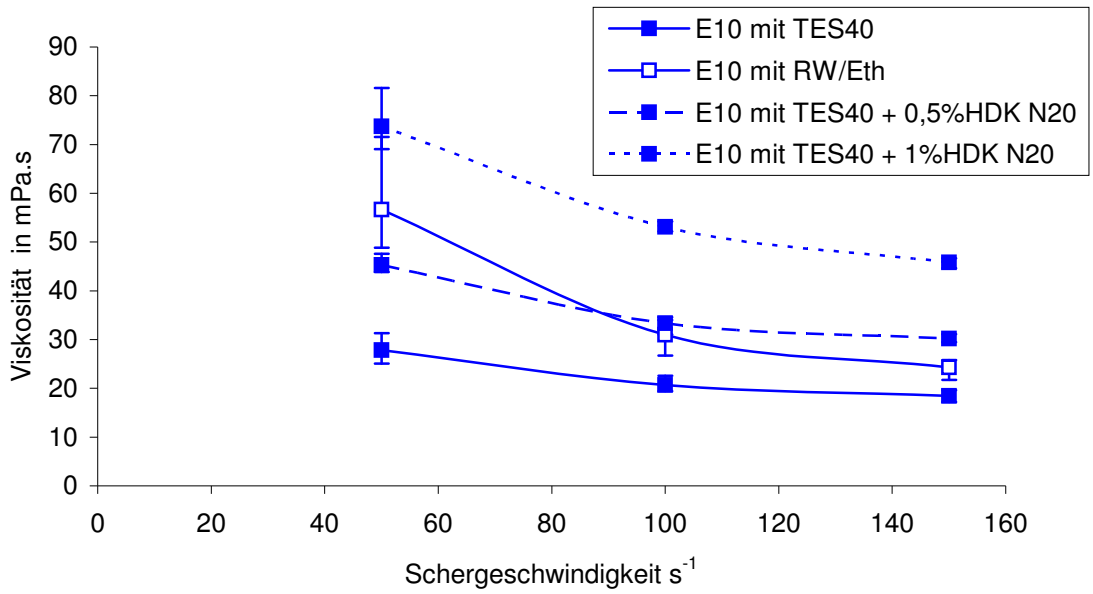


Abb.5.2.4: Viskositätskurven der Schlicker E10 mit TES40 und der Einfluss von HDK N20, vergleichend die Viskopsitätskurve des Schlickers E10 mit RW/Etahanol. (RW = Reinstwasser, Eth = Ethanol)

Auf Grund der hohen Agglomerationsneigung des feinen Si_3N_4- Pulvers E10 mussten dessen Schlicker vor der Anwendung speziell aufbereitet werden.
Als ideal erwies sich ein Sumpfen (Stehenlassen) der Schlicker für mindestens einen Tag und eine Ultraschallbehandlung für mindestens eine halbe Stunde. Die zeitlichen und mechanischen Behandlungen führten zu einem Auflösen der Agglomerate. Das Stehenlassen bewirkt, dass das Wasser in die Agglomerate bzw. zwischen die Si_3N_4- Partikel diffundieren kann, und somit die feinen Si_3N_4- Partikel von einander abtrennt. Die Ultraschallbehandlung initiiert eine Bewegung der Agglomerate, welche zu Zusammenstößen der Partikelanhäufungen führt und diese aufbrechen lassen. Diese Behandlungsschritte senken die Schlickervikosität um bis zu 70 % unter Beibehaltung der strukturviskosen Eigenschaften.

In Abbildung 5.2.5 ist dieser Zusammenhang graphisch für einen E10- Deckschlicker verdeutlicht. Hierbei stehen die Zahlen für die Massenteile der gemischten Substanzen. Die Viskositätsbestimmung des ersten (blauen) Schlickers erfolgte sofort nach der Herstellung. Der zweite (rote) Schlicker wurde vor der Messung für 24 h stehen gelassen und danach für 30 min in einem Ultraschalbad behandelt.

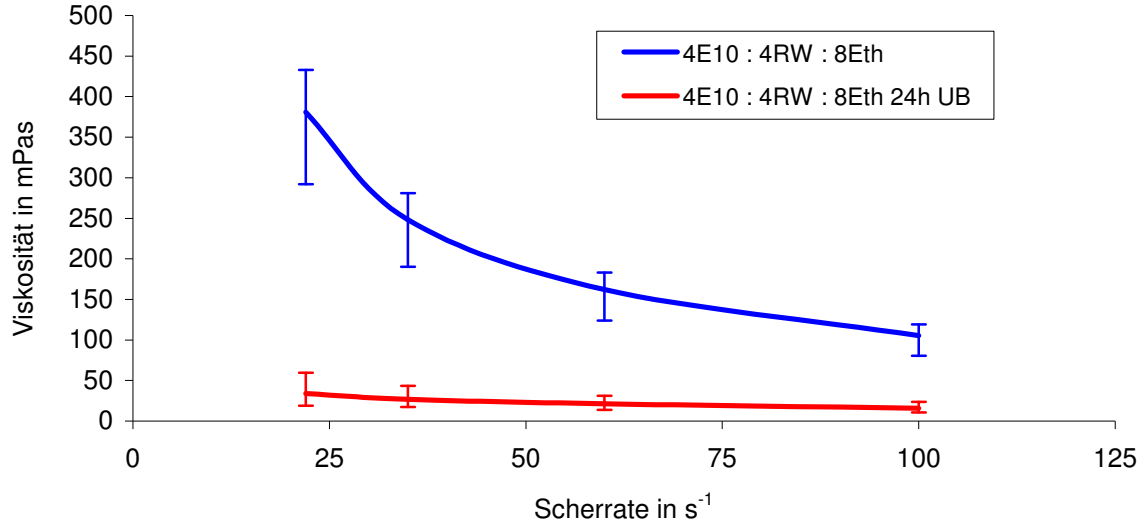


Abb.5.2.5: Darstellung der Viskositäten eines E10- Reinstwasser/Ethanol- Schlickers ohne Behandlung (blau) und nach Behandlung (rot);
(RW = Reinstwasser, Eth = Ethanol, UB = Ultraschallbehandlung)

Durch einen Austausch von Reinstwasser durch Ethanol kann das strukturviskose Verhalten der E10- Deckschlicker verstärkt werden. Eine zusätzliche Ultraschallbehandlung verringert den starken Viskositätsverlust bei steigenden Scherraten.

Eine Betrachtung bezog sich auf das Auftragsverfahren und ein erzielbares Verschließen der offenen Porosität der SiO_2- Substrate durch eine pulverbasierende Si_3N_4- Beschichtung nach Ansatz C. Mittels Quecksilberdruckporosimetrie wurden die Porenverteilungen der Oberflächen einer bei 1230 °C gesinterten SiO_2- Probe mit einem SiO_2- Gerüstkorn DEN sowie zwei verschieden aufgetragene Beschichtungen gemessen und verglichen (Abb.5.2.6). Das Beschichtungsverfahren war einerseits der Auftrag einer dreilagigen E10-Beschichtung (siehe Ansatz C) mittels einer Sprühpistole (Düsendurchmesser 1 mm) und andererseits mittels Flachpinsel (Breite 10 mm).

Aus dem Vergleich der Porenverteilungen von unbeschichteten und beschichteten Substraten ist zu entnehmen, dass insbesondere die größeren Poren mit Radien > 0,1 µm durch eine Beschichtung verschlossen werden. Die Auftragsart (Pistole oder Pinsel) ergeben keinen signifikanten Unterschied beim Verschließen von offenen Poren. Der Auftrag mittels

Sprühpistole ist aber zu bevorzugen, da hierbei eine optisch geschlossenere Beschichtung erzielt wird.

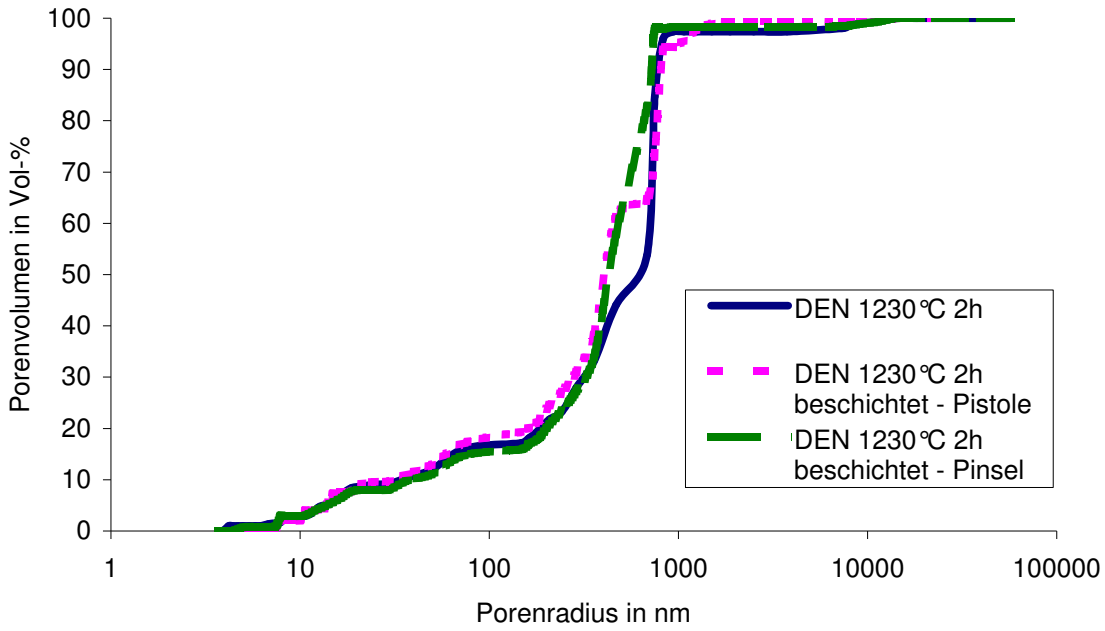


Abb.5.2.6: Darstellung der Porenradienverteilung (Summenfunktion) eines unbeschichteten und zwei verschiedenartig mit SN-E10 beschichteten SiO_2- Tiegelsubstrate DEN (vor der Beschichtung bei 1230 °C für 2 h an Luft gesintert) mit $HDK/SiO_{2gesamt}$ von 7,9 %

Diese Auftragsart ist berührungslos, d.h. das Auftragsgerät beeinflusst nicht die Struktur der Beschichtungsoberfläche durch Abrieb.

D) In einem vierten Ansatz wurde als Alternative zu TEOS- Lösungen verschiedene SiO_2-Nanopulver (Hochdisperse Kieselsäuren - HDK®) eingesetzt. Dieser Ansatz wurde Kombiniert mit dem fünften Ansatz **E)**, indem zur Steigerung der Reinheit der Beschichtung chemisch nachgereinigtes E10- Pulver (in Weiteren als E10g bezeichnet; siehe Kapitel 4.2.4) eingesetzt wurde.

Im Hinblick auf die Beschichtung von SiO_2-Tiegeln zeigte sich, dass eine Suspension auf Basis von Reinstwasser als Lösungsmittel versetzt mit einem Masseteil HDK und zehn Masseteilen E10g ein gut sprühfähiger Schlickeransatz ist. Diese Schlicker werden bezeichnet als T30-, N20-, S13- und D05- Schlicker. Alle verwendeten Schlicker wiesen ein strukturviskoses rhologisches Verhalten auf. Mit zunehmender Scherrate D erniedrigte sich die Viskosität η asymptotisch.
Der Einfluss der unterschiedlichen spezifischen Oberflächen der verwendeten HDK auf die Schichtqualität wird in den lichtmikroskopischen Abbildungen 5.2.7A,B,C,D verdeutlicht.

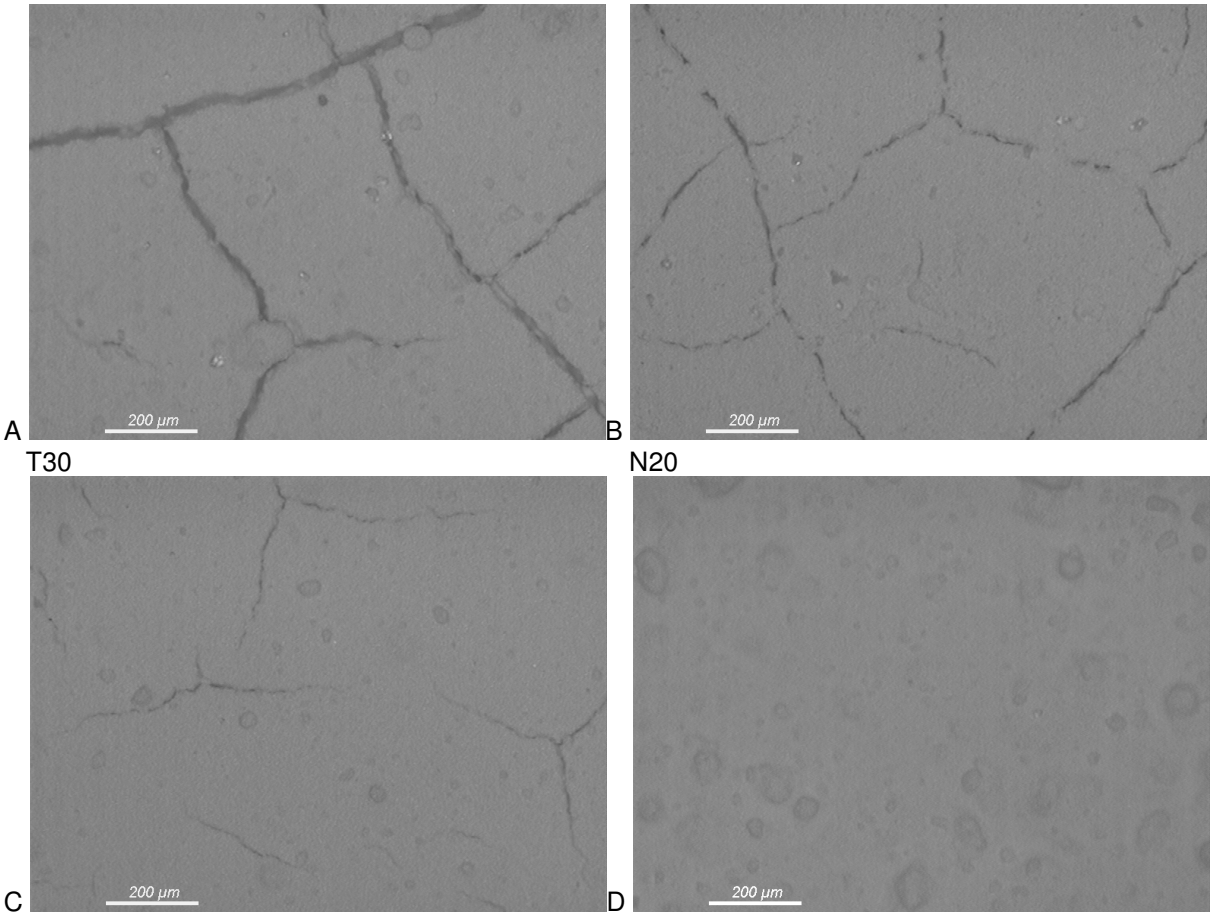


Abb.5.2.7: Oberflächen von E10g- HDK- Schlickern nach dem Auftrag (zehnlagig), Darstellung des Einflusses der HDK- Qualität auf die Oberflächenqualität, A: HDK T30, B: HDK N20, C: HDK S13, D: HDK D05

Je höher die spezifische Oberfläche der verwendeten HDK (siehe Kapitel 4.2.2), desto stärker neigt das System HDK-H_2O- Si_3N_4 bei mehrfacher Beschichtung (in Abb.5.2.7A-D jew. zehn Lagen) zur Ausbildung von Rissen. Eine große Oberfläche einer HDK bietet eine erweiterte Fläche zur Anlagerung von Wassermolekülen. HDK besitzt zudem auch geringe Anteile Salzsäure, welche durch deren hygroskopischen Verhaltens Wasser verstärkt anzieht. Dieses Wasser verdampft bei der Trocknung der Beschichtungen und führt zu Schwingungseffekten, welche durch Risse in der Oberfläche der Beschichtung sichtbar werden. Die HDK- Sorte D05 zeigte, aufgrund ihrer relativ geringen spezifischen Oberfläche, in Verbindung mit dem Pulver E10 die geringste Rissneigung beim Trocknen.

F) Eine weitere Beschichtungsvariante ist die Darstellung einer Schicht nur aus Pulver der Qualität E10g. Als Dispergiermittel wurde nur Reinstwasser verwendet. Es sollte hierbei Ethanol wegen dessen hohen Brandgefahr vollständig ersetzt werden.

Das Verhältnis von E10g- Pulver und Reinstwasser kann bis zu einer oberen Grenze von 1,5 : 2 Masseteilen (Grenze der Versprühbarkeit aufgrund von Verstopfungen der Sprühpistolendüse) variiert werden. Günstig für das Sprühverfahren ist ein Verhältnis E10g :

Reinstwasser von 1 : 2. Der Einfluss des Feststoffanteiles auf die rheologischen Eigenschaften der Schlicker ist in Abbildung 5.2.8 gezeigt.

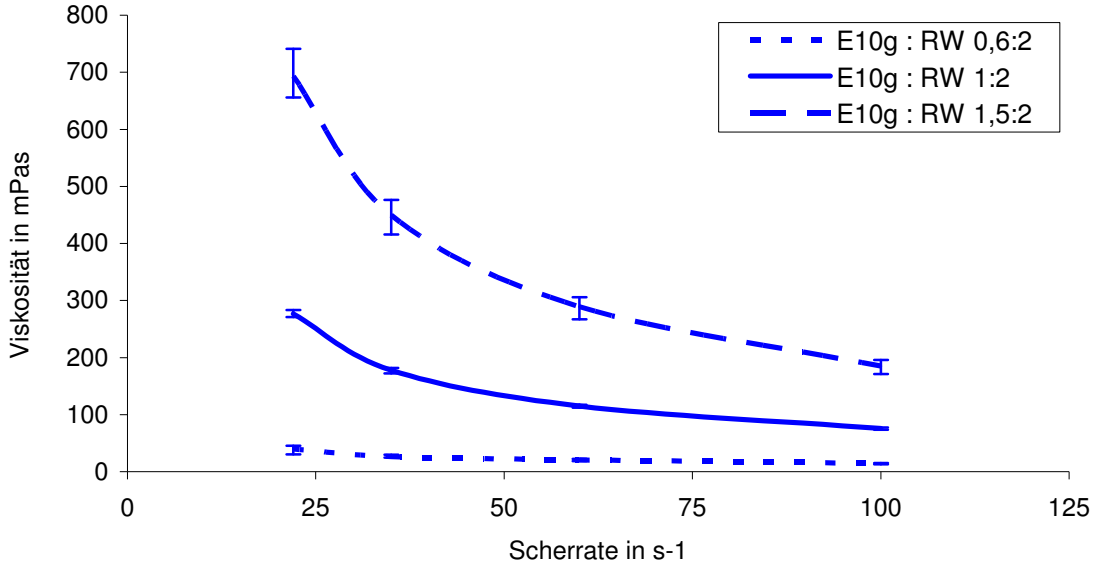


Abb.5.2.8: Viskositätskurven zu E10g- Reinstwasser (RW)- Mischungen (Massenverhältnisse als Zahlenangaben)

Eine Kombination der Ansätze D) E) und F) ergab die Darstellung einer dreiteiligen SiO_2-gradierten (Basis HDK) Beschichtung mit nachgereinigtem E10- Pulver unter Verwendung von Reinstwasser als Lösungsmittel.
Mögliche Zusammensetzungen der Schlicker sind:

Grundschicht: ca. 11,5 Gew.-% E10g, 3 Gew.-% HDK D05, 85,5 Gew.-% Reinstwasser (Bsp.: E10g = 8 g, HDK D05 = 2 g, Reinstwasser = 60 ml),

Zwischenschicht: ca. 13 Gew.-% E10g, 1,5 Gew.-% HDK D05, 85,5 Gew.-% Reinstwasser (E10g = 9 g, HDK D05 = 1 g, Reinstwasser = 60 ml),

Deckschicht: ca. 33 Gew.-% E10g, 67 Gew.-% Reinstwasser

In Abbildung 5.2.9 sind die rheologischen Verhalten der beschriebenen Schlicker in Fließkurven zusammengefasst. Bei einer Scherrate von 150 s^{-1} betragen die Viskositäten der Schlicker zwischen 2,5 mPas und 5 mPas. Die Schlicker der Deck- sowie Zwischenschicht besitzen ein sehr ähnliches strukturviskoses Verhalten. Durch eine Verdopplung des HDK-Gehaltes im Schlicker der Grundschicht im Vergleich zum Schlicker der Zwischenschicht verdoppelt sich auch dessen Viskosität. Das Nanopulver HDK bewirkt auf Grund seiner hohen spezifischen Oberfläche und der darin begründeten vermehrten Bindung von Wasser auf seiner Oberfläche eine Erhöhung der Schlickerviskosität.

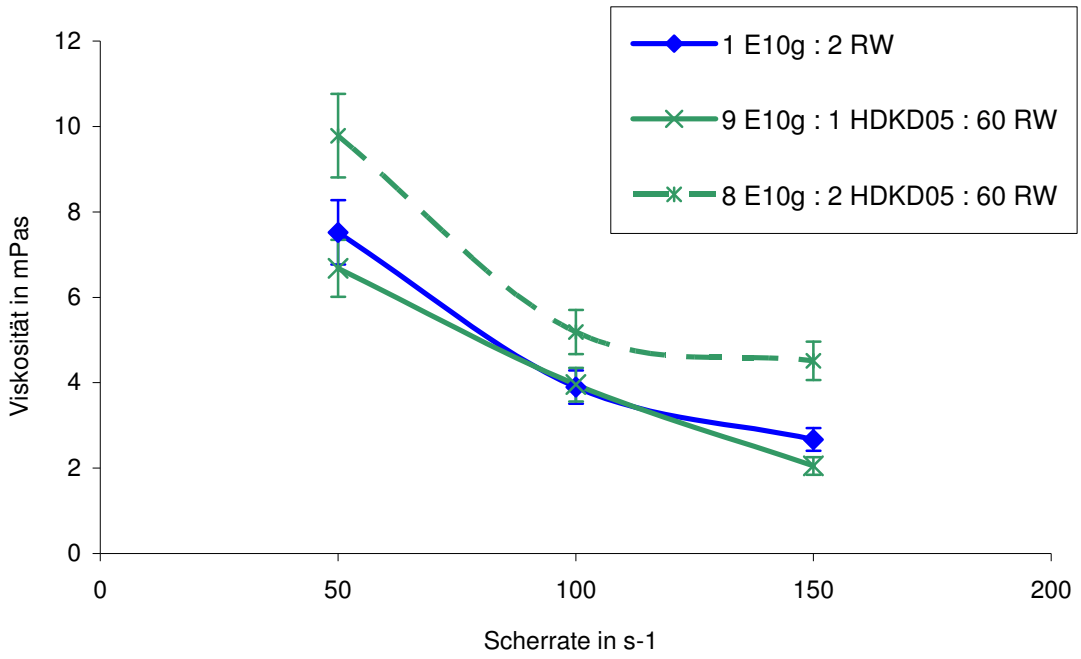


Abb.5.2.9: Viskositätskurven zu E10g- Reinstwasser- Mischungen

Eine gradierte dreilagige Beschichtung aus einer Kombination dieser drei Schlicker konnte rissfrei auf ein gesintertes SiO_2- Substrat über Sprühverfahren dargestellt werden.

Ergebnisse zum Nachreinigungsprozess von E10

Die Reinheitsuntersuchungen zu den nachgereinigten E10- Pulvern aus Kapitel 4.2.4 wurden im Zentralanalytischen Labor der Fa. Wacker Chemie AG, Burghausen, durchgeführt. Die erzielten Ergebnisse der Reinheitsanalysen der gereinigten Pulver sind in Tabelle 5.2.2 aufgeführt.

Ein Ziel der Entwicklung eines vorerst diskontinuierlichen nasschemischen Nachreinigungsprozesses war das Reinigen von mindestens 500 g Si_3N_4- Pulver pro Batch. Da im Prozess mit hochkonzentrierten Säuren gearbeitet werden sollte, wurde im Rahmen der Arbeit eine entsprechende Apparatur aus Quarzglas entwickelt. Über einen Hahn konnte eine eingesetzte bzw. verbrauchte Lösung ohne Öffnen des Quarzgefäßes abdekantiert werden.

Exemplarisch sind vier Ergebnisse der Nachreinigungsuntersuchungen in Tabelle 5.2.2 aufgeführt.

Tab.5.2.2: Übersicht zu erzielten Reinheiten (alle Konzentrationsangaben in ppm bzw. mg/kg)

#	Fe	Al	Ca	Cr	Cu	Na	K	Co	Ni	Ti
1	5,6	2,7	1	1	<5	< 5	<5	<5	<5	1
2	4,1	2,6	0,7	0,8	<0,3	<0,5	<0,5	<0,3	0,2	<0,3
3	2,2	1,3	0,5	0,8	<0,3	1	0,5	<0,3	0,2	<0,3
4	2,8	1,1	0,7	0,6	<0,3	<0,5	<0,5	<0,3	<0,3	<0,3

Die Ergebnisse in Tabelle 5.2.2 lassen verschiedene Trends in der Bewertung der Nachreinigungsexperimente zu. Allein durch die Lagerung eines E10- Pulvers in einer konzentrierten Salzsäure bei Raumtemperatur lassen sich die Metallgehalte von Eisen von neun ppm auf maximal sechs ppm und die Aluminiumgehalte von vier ppm auf maximal drei ppm reduzieren. Das entspricht einer Verringerung von ca. 33 % bzw. ca. 25 % (Versuch #1). Wird nun die Temperatur während der Kontaktzeit von Säure und Pulver erhöht, sodass zumindest sich das Pulver in Schwebe befindet (mindestens 65 °C an Gefäßaußenwand), so konnten die Konzentrationen auf Maximalwerte von 4,2 ppm Eisen und 2,5 ppm Aluminium reduziert werden (Versuch #2).
Durch die Erhöhung des Verhältnisses von Pulver zu Lösung auf 1 zu 3,25 konnte der Konzentrationswert von Aluminium auf maximal 1,3 ppm bzw. um 68 % reduziert werden. Ein zusätzliches häufiges Wechseln des Lösungsmittels Wasser sowie Sedimentieren des Pulvers und Abdekantieren der überstehenden Lösung, wie in Versuch #3, reduzierten den Eisengehalt im Pulver auf 2,2 ppm bzw. senkten diesen um ca. 76 %. Der Einsatz einer Nutsche zum Abfiltrieren der verunreinigten Lösung, wie in Versuch #4, erbrachte eine ähnlich gute Eisenreduzierung von ca. 69 %. Während der Versuche wurden schwarze Schleier abpipettiert. Diese Schleier werden als Eisen-II-chloride angesehen, welche durch das hohe Verhältnis von Säure zu Pulver entstanden sein könnten.
Eine oxidierende Säure wie Salpetersäure zeigte nur eine bedingt reinigende Wirkung. Auf Grund der Entwicklung stechend riechender, sehr giftiger, nitroser Gase ist von der Verwendung dieser Säure abzusehen.
Für Reinigungsversuche sollten folgende Parameter berücksichtigt werden. Die Verhältnisse von Pulver zu Säure und zur Lösung sollten sich an den dargestellten Versuchen orientieren. Es könnten innerhalb von acht Arbeitsstunden zwei Zyklen einer Säurebehandlung von jeweils zwei Stunden bei Temperaturen von über 80 °C im Innenraum der Nachreinigungsapparatur durchgeführt werden. Das gereinigte Pulver sollten in jedem Stadium der Nachreinigung vor der Zugabe neuer Säure mit Reinstwasser gewaschen (mischen, sedimentieren, abdekantieren) werden. Alle Versuche auch der Einsatz einer Nutsche sollten in einer Laminar- Flow- Box durchgeführt werden.

Zum Verständnis warum gereinigtes E10- Pulver (E10g) im Gegensatz zu ungereinigtem E10- Pulver (E10) in Wasser stabile Schlicker ergab, wurden Untersuchungen zum Zusammenhang zwischen den gereinigten Pulvern E10g deren pH- Werten in wässriger Lösung und deren Zeta- Potential durchgeführt. Schlicker der gereinigten Pulver wurden dabei mit einem Schlicker aus originalem Pulver verglichen, dessen pH- Wert durch Zugabe von Salzsäure und Kalilauge verändert wurde (Abb.5.2.10). Das Zeta- Potential ist ein Maß, um die Stabilität eines Schlickers gegen Feststoffsedimentation zu bewerten.

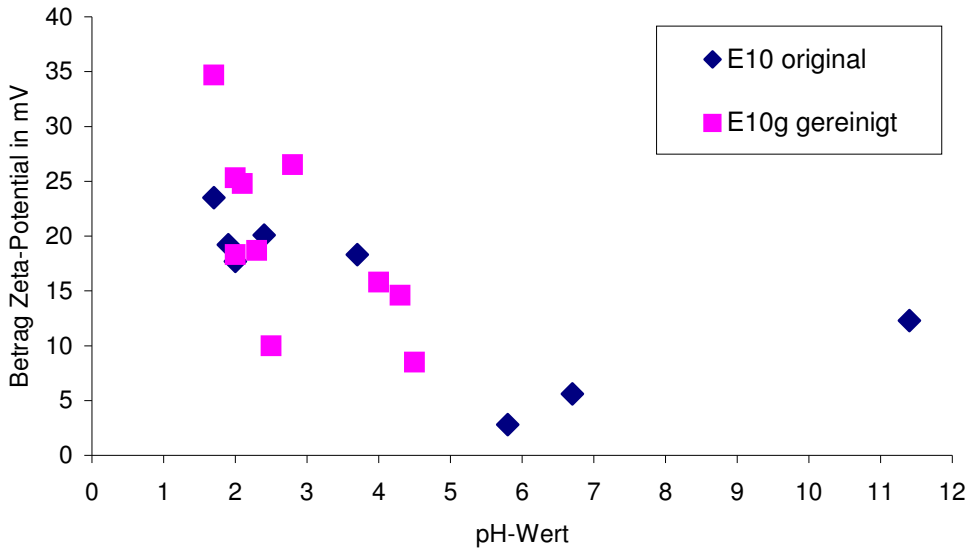


Abb.5.2.10: Einfluss des pH- Wertes des originalen und der nachgereinigten E10- Pulver auf deren Zeta- Potential

Aus Abbildung 5.2.10 ist ersichtlich, dass das Ansteigen des Zeta- Potentials nicht von der Pulverreinheit, sondern vom pH- Wert des Schlickers abhängig ist. Ein Zeta- Potential von über 10 mV, besser über 20 mV, deuten auf einen stabilen Schlicker hin. Ein wässriger Schlicker unter Verwendung von E10g- Pulver ist ohne Zugabe von Säure stabil gegen Sedimentation.

Um diesen Zusammenhang besser zu verdeutlichen wurde der Einfluss des Gehalt an Metallverunreinigungen (Eisen, Aluminium und Kalzium) der gereinigten Pulver gegen das Zeta- Potential der daraus hergestellten Schlicker aufgetragen in Abbildung 5.2.11.

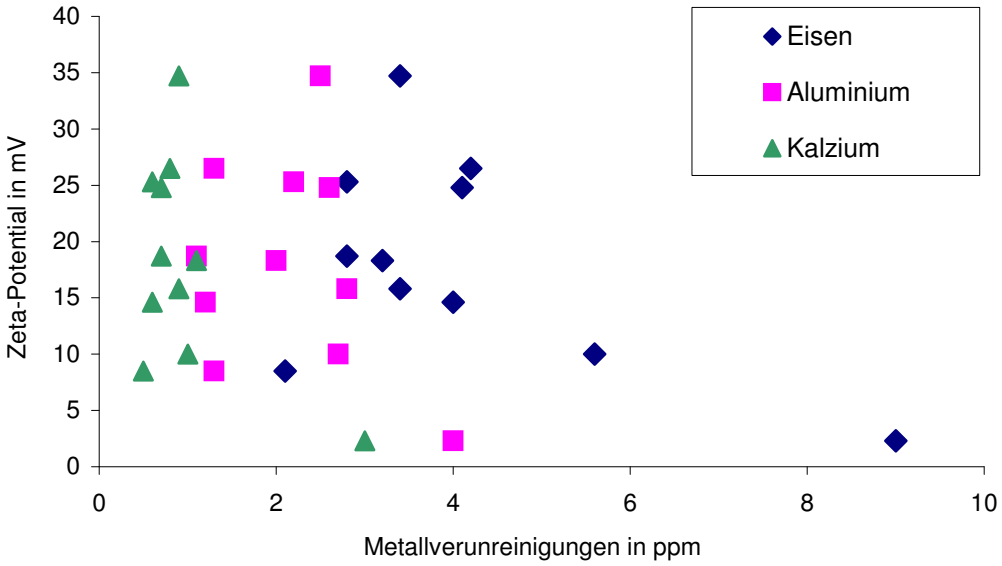
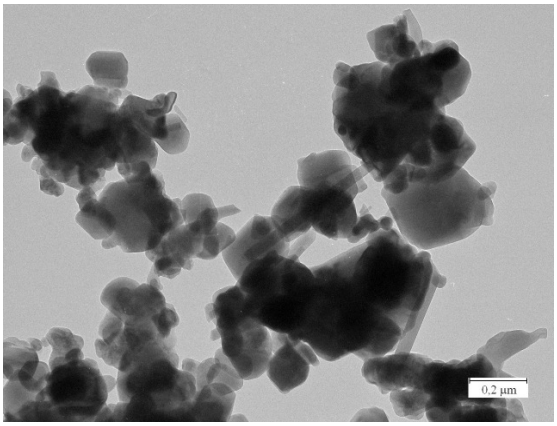


Abb.5.2.11: Einfluss der Verunreinigungen auf das Zeta- Potential von gereinigten E10- Pulvern

Die untersten drei Punkte in der Abbildung 5.2.11 sind die Werte für ein originales, nicht nachgereinigtes E10- Pulver. Das Zeta-Potential eines wässrigen E10g- Schlickers ist nicht vom Gehalt der Metallverunreinigungen abhängig.

Die morphologischen Veränderungen der Pulver durch eine Nachreinigung wurden mittels TEM untersucht. Diese Untersuchungen fanden im Zentralanalytischen Labor der Fa. Wacker Chemie AG, Burghausen statt (Abbildungen 5.2.12A+B).

A 

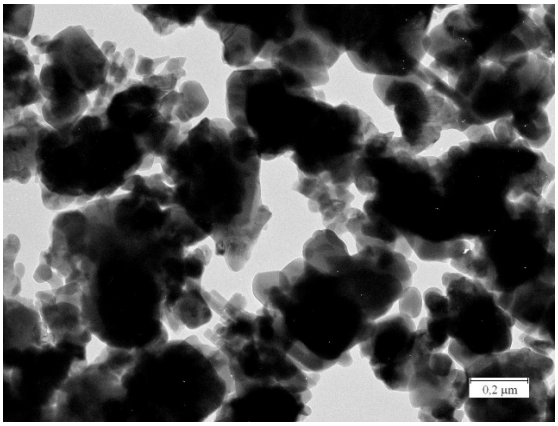
B 

Abb.5.2.12: E10- Pulver TEM 60000fach
A: E10- Pulver original,
B: E10g- Pulver nachgereinigt (Versuch #3)

Aus dem Vergleich der TEM- Untersuchungen (Abbildungen 5.2.12A+B) ist zu erkennen, dass sich der prinzipielle Habitus der Pulverteilchen durch die Nachreinigung nicht geändert hat. Erkennbar ist, dass die nachgereinigten Pulverteilchen stärker agglomeriert sind und dass sich zwischen den einzelnen Si_3N_4- Körnern ein Film gebildet hat.

Einfluss der Sprühpistole auf die Beschichtung

Einen Einfluss auf die Reinheit er Beschichtung besitzt die verwendete Auftragsmethode. Bei der bevorzugten Methode des Sprühauftrages ist das verwendete Düsenmaterial von entscheidender Bedeutung. Die hochfesten Si_3N_4- Partikel der eingesetzten Schlicker bedingen eine hohe tribologische Beanspruchung des Düsenmateriales, welche zu Materialabtrag vom Düsenwerkstoff führen kann.

Um den Einfluss des Düsenmateriales (Aluminiumdüse mit Messingnadel gegen PTFE-Kunststoff ohne Füllstoffe) auf die Reinheit der Beschichtung nachzuweisen, wurden wässrige E10g- Schlicker nach dem Versprühen chemisch analysiert (Tabelle 5.2.3).

Die Ergebnisse dieser Untersuchung zeigen, dass eine Aluminiumdüse mit einer Messingnadel zu Aufkonzentrationen des Beschichtungsmateriales mit metallischen Verunreinigungen im dreistelligen Prozentbereich führen kann, d.h. die über Nachreinigungen erzielten Pulverreinheiten werden durch die Auftragsapparatur revidiert.

Tab.5.2.3: Vergleich der Reinheiten der Si_3N_4- Pulver vor und nach Reinigungsbehandlungen sowie Einfluss des Sprühapparates auf die Beschichtungsreinheit

Element	E10 in ppm	E10g Lange Reinigung (#4) in ppm	E10g nach: Aluminium-Pistole Abnahme von Substrat in ppm	Zunahme in Gew.-%	E10g Kurze Reinigung (#1) in ppm	E10g nach: Kunststoff-Pistole Entnahme aus Becherglas in ppm	Zunahme in Gew.-%
Fe	9	2,2	8,5	286	5,6	5,9	5,4
Al	4	1,3	11	746	2,1	2,1	0
Co	< 2	< 0,3	< 0,3	0	< 2	< 2	0
Cr	2	0,8	1	25	1	1,9	90
Cu	< 2	< 0,3	5,2	1633	< 2	< 2	0
Ni	< 2	0,2	0,3	50	< 2	< 2	0
Ti	< 2	< 0,3	0,3	0	1	1	0
Ca	3	0,5	3,4	580	1	1,8	80
Na	4	1	1,9	90	< 2	< 2	0
K	3	0,5	0,7	40	< 2	< 2	0

Der Einsatz einer hochreinen Kunststoffapparatur dagegen führt nur zu einer minimalen Erhöhung der Verunreinigungen des Beschichtungsmateriales.

Einflussgrößen auf die Reinheit einer Beschichtung

Für die Applikation einer hochreinen Beschichtung sind in allen Prozessschritten von der Pulverbereitstellung bis zum Einsatz der Beschichtung umfangreiche Parameter zu beachten und zu bewerten. Tabelle 5.2.4 stellt Einflussgrößen dar und gibt Vorschläge zur Verbesserung der Reinheit.

Tab.5.2.4: Übersicht zu möglichen Ursachen von Verunreinigungen der Beschichtung

Prozessschritt	Ursachen von Verunreinigung -> Elemente	Gegenmaßnahmen
Pulver-bereitstellung	Offene Lagerung -> Eintrag von Verunreinigungen aus der Umgebungsluft Na, K, Ca	Lagerung in doppelten hochreinen Kunststoffgefäßen (kalkfreies PTFE), Öffnung nur in z.B. Chemieabzug, Laminar- Flow- Box oder Handschuhbox
Pulver-verarbeitung	Arbeiten mit Metallgeräten (Spatel) -> Metalle Fe, Ni, Cr	Arbeiten mit hochreinen Kunststoffen (kalkfreies PTFE)
Schlicker-aufbereitung	Arbeiten mit Metallrührern -> Metalle Fe, Ni, Cr Leitungswasser -> Alkalien/ Erdalkalien	Arbeiten mit hochreinen Kunststoffen (kalkfreies PTFE), d.h. Rührwerkzeuge, -wellen und -gefäße mindestens PTFE-beschichtet, Reinstwasser, d.h. entionisiertes Wasser
Schlicker-lagerung	Behälter aus PVC-Kunststoffen -> Alkalien/ Erdalkalien	Arbeiten mit hochreinen Kunststoffen (kalkfreies PTFE)
Schlicker-auftrag	Sprühgerät aus Metallguss -> Al, Fe, Cu, Zn	Arbeiten mit Sprühgerät aus hochreinen Kunststoffen (kalkfreies PTFE) inkl. Düse und

(Sprühauftrag)	Metallische Sprühkammer -> Al, Fe, Zn	Nadel Sprühen nur in z.B. Chemieabzug, Laminar-Flow- Box oder Handschuhbox
Beschichtungs-trocknung	Konvektionstrocknung in metallischen Trocken-schränken, Öfen -> Al, Fe, Zn	Strahlungstrocknung in Laminar- Flow- Box aus Kunststoff Laserbestrahlung in Reinraum
Tiegellagerung	Offene Lagerung -> Eintrag von Verunreinigungen aus der Umgebungsluft Na, K, Ca	Vakuumverpackung, Schrumpffolie

5.3 Thermische Behandlung von Si_3N_4 – Schichten

5.3.1 Ofensinterung

Aus Kapitel 5.2.2 wurde ersichtlich, dass die verwendeten Zweischichtsysteme auf der Basis von Si_3N_4 in der Form als SQ oder E10 sowie TEOS und Wasser thermisch nachbehandelt werden mussten, um möglichen freien Kohlenstoff aus der Beschichtung zu entfernen. Diese thermische Behandlung kann in einem Kammerofen an Luft bei 600 °C erfolgen.
Bei der Entwicklung des Beschichtungsprozesses musste der Zeitpunkt des Auftragens der Beschichtung auf den SiO_2- Tiegel festgelegt werden, d.h. im grünen oder gesinterten Zustand des Tiegels. Der Einfluss der Sinteratmosphäre bei einer Sinterung eines im Grünzustand beschichteten Tiegels wurde untersucht. Die Abbildungen 5.3.1A+B zeigen die bei 1300 °C an Luft bzw. an Schutzgas (Stickstoff) thermisch behandelten Si_3N_4-Beschichtungen (E10).

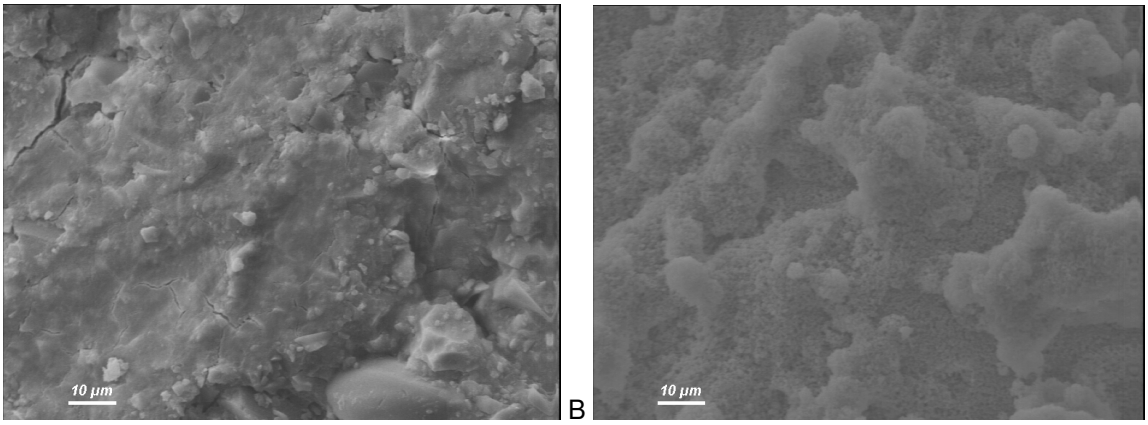


Abb.5.3.1: Si_3N_4- Beschichtung nach thermischer Behandlung bei Sintertemperatur des SiO_2-Tiegels REM- Aufnahmen 1000fach (SE- Bild)
A: Oberfläche Si_3N_4- Beschichtung nach 30 min 1300 °C in Luft
B: Oberfläche Si_3N_4- Beschichtung nach 30 min 1300 °C in Stickstoff

Eine Sinterung der Beschichtung in Luft bzw. sauerstoffreicher Atmosphäre zersetzt die Siliciumnitridpartikel in Silicium und Stickstoff, wobei Silicium mit Sauerstoff zu Siliciumdioxid reagiert. Die Beschichtung wies Rissstrukturen im cm- Maßstab auf.

Eine Beschichtungskombination aus zweifach aufgetragener Grundschicht aus E10 mit TES40 und einer einfach aufgetragenen Deckschicht aus E10 mit Reinstwasser- Ethanol wurde mittels ESCA untersucht. Die ESCA- Spektren einer thermisch unbehandelten und einer thermisch bei 1300 °C für 1 h in sauerstofffreier Atmosphäre (hier Stickstoff) gesinterten Beschichtung waren identisch (Abb.5.3.2).

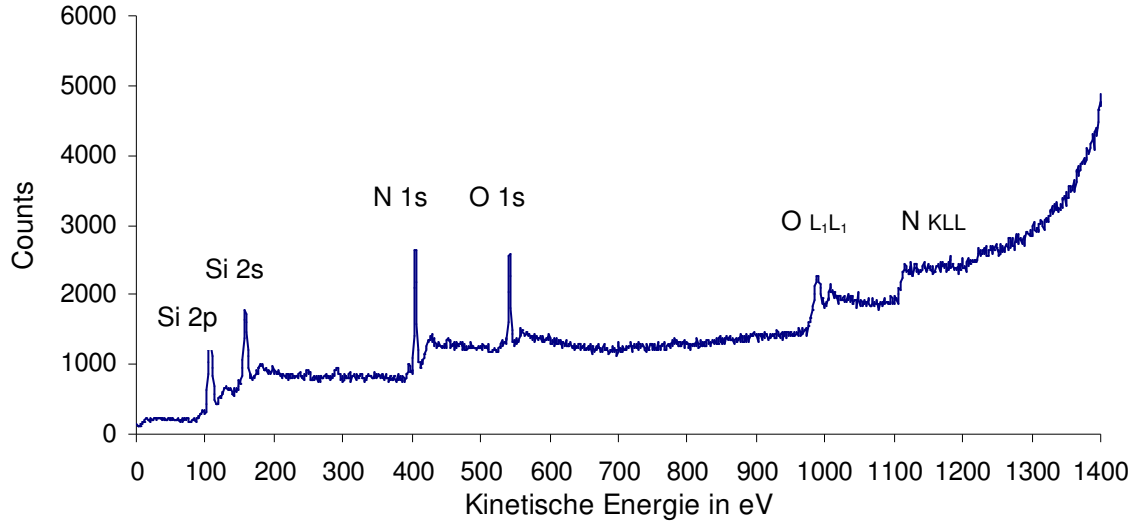


Abb.5.3.2: ESCA -Spektrum einer E10- Beschichtungsoberfläche (aufgetragen auf grünem SiO_2-Scherben, gesintert für 1h bei 1300 °C in Stickstoff) nach 20 min Sputtern

In Abb.5.3.2 ist der N1s- Peak (Stickstoff) doppelt so groß wie der Si 2s- Peak (Silicium). Die ersten Peaks bis 600 eV Bindungsenergie sind die so genannten Photoelektronen Linien, die hinteren Peaks sind Auger Linien. In weiteren ESCA Analysen werden nur die Bindungsenergien bis 600 eV betrachet. Die Siliciumpeaks (Si 2p und Si 2s) sowie der Stickstoffpeak (N 1s) sind sehr ausgeprägt, d.h. Si_3N_4 liegt chemisch stöchimetrisch vor. Der zusätzliche Sauerstoffpeak (O 1s) zeigt oberflächlich gebundenen Sauerstoff an.

Die chemische Zusammensetzung der Oberfläche einer unter oxidierenden Bedingungen thermisch behandelten Beschichtung (Abb.5.3.1A) wurde mittels ESCA analysiert (Abb.5.3.3). Diese Analyse des ESCA- Spektrums ergab, dass kein Stickstoff (kein N 1s-Peak bei ca. 405 eV) nachgewiesen werden konnte. Es konnten nur Silicium und Sauerstoff detektiert werden. Es hatte sich eine SiO_2- Haut mit einer Dicke von schätzungsweise 0,5 µm ausgebildet. Diese SiO_2- Schicht würde im Kontakt mit flüssigem Silicium zu einer chemischen Reaktion führen. Unter der Bildung von SiO und dem Abtrag der Tiegelbeschichtung kann eine Penetration des Siliciums in den SiO_2- Tiegel und dessen Zerstörung erfolgen.
Die thermische Behandlung der Tiegelbeschichtung sollte daher unter einer sauerstofffreien Atmosphäre, wie z.B. Stickstoff, erfolgen, um eine SiO_2- Bildung auf der Si_3N_4- Beschichtung zu vermeiden.

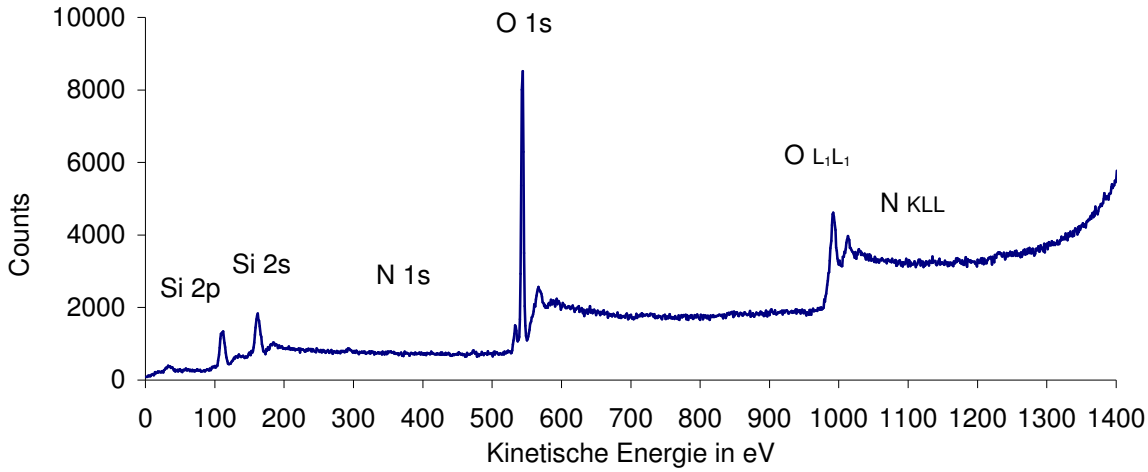


Abb.5.3.3: ESCA -Spektrum einer E10- Beschichtungsoberfläche (aufgetragen auf grünem SiO_2-Scherben, gesintert für 1h bei 1300 °C in Sauerstoff) nach 20 min Sputtern

Eine Ofensinterung mit Temperaturen über 1000 °C wurde für die Ausbildung von SiO_2-Netzwerken in Si_3N_4- Beschichtungen durch HDK- Implementierung benötigt.

Auf Grund des Einsatzes von hochdisperser Kieselsäure als Haftvermittler in einer Beschichtung aus Si_3N_4- Pulver wurden diese Beschichtungen thermisch nachbehandelt.

Bei der Betrachtung der Mikrostruktur der thermisch behandelten Beschichtung zeigte sich eine Umwandlung der feinen HDK- Partikel, hier S13, (Abbildung 5.3.4A) nach einer thermischen Behandlung (2 h 1240 °C unter Vakuum) in ein SiO_2- Netzwerk (Abbildung 5.3.4B). In Abbildung 5.3.4B können deutlich die groben Si_3N_4-Partikel von den feinen SiO_2-Partikeln unterschieden werden. Die Stege des Netzwerkes zwischen den Si_3N_4- Körnern in Abbildung 5.3.4B besitzen einen Durchmesser von ca. 50 nm bis 100 nm. Die Porendurchmesser des Netzwerkes liegen zwischen 100 nm bis 800 nm. Die genaue Zuordnung der Partikel wurde mittels EDX- Analyse vorgenommen.

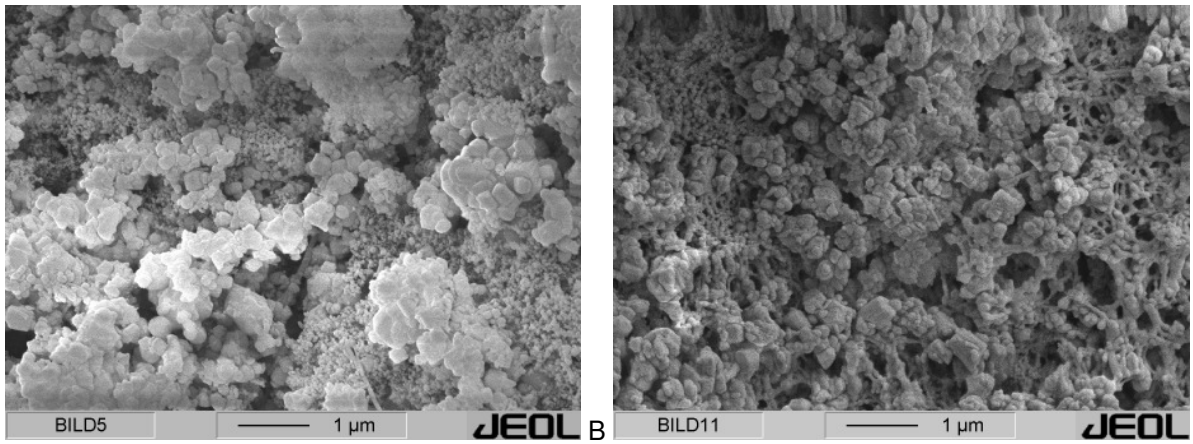


Abb.5.3.4: Oberfläche Detail E10- HDK S13- Schlicker; REM- Aufnahme 15000 fach (SE-Bild)
A: thermisch unbehandelt
B: nach 2 h 1240 °C Vakuum

EDX- Analysen erfolgten an den groben sowie an den feinen Partikeln der thermisch unbehandelten Probe (Abb.5.3.4A). Die beiden höchsten Peaks im Spektrum des groben Kornes werden Silicium und Stickstoff zugeordnet, d.h. dieses Korn kann als Si_3N_4 Partikel angesehen werden. Dagegen sind die feinen Körner mit den beiden Peaks für Sauerstoff und Silicium als SiO_2 zu identifizieren. Diese Kornmorphologie kann der HDK zugeschrieben werden.
Wird diese Kornstruktur thermisch bei 1240 °C behandelt, so ergeben sich aus der Analyse zur Probe der Abbildung 5.3.4B folgende Aussagen. Das Spektrum eines groben Kornes in Abb. 5.3.4B wies einen hohen Peak für Silicium und zwei fast gleich hohe Peaks für Sauerstoff und Stickstoff auf. Der Stickstoffpeak ist leicht höher als der Sauerstoffpeak, demnach kann dem groben Korn Si_3N_4 zugeordnet werden, allerdings mit der Annahme einer gebildeten SiO_2-Hülle auf dem Korn. Die Analyse eines Steges des Netzwerkes in Abbildung 5.3.4B zeigte einen großen Siliciumpeak und einen kleineren aber gegenüber Stickstoff wesentlich erhöhten Sauerstoffpeak. Die Stege können als SiO_2- reich angesehen werden. HDK in feinkörniger Form hat sich demnach in ein feines SiO_2- Netzwerk umgewandelt. Anhand dieser Analyse konnte gezeigt werden, dass eine HDK- Qualität als SiO_2- Bestandteil in einer gradierten Si_3N_4- Beschichtung eingesetzt werden kann.

5.3.2 Lasersinterung

Darstellung von Laserspuren auf SQ- Pulverbeschichtung

Erste Untersuchungen zum Einsatz eines Lasers (CO_2- Laser) zur Oberflächenbehandlung von pulverbasierenden Si_3N_4- Beschichtungen erfolgte an Siliciumnitrid SQ. Die beschichteten SiO_2- Substrate wurden unter einem starren, aufgeweiteten Laserstrahl (Durchmesser auf der Beschichtung ca. 30 mm) bewegt.
Untersucht wurde ein Parameterfeld von 0,3 mm/s Probengeschwindigkeit bei 400 W Laserleistung bis hin zu 5 mm/s bei 900 W. Im ersten Extrempunkt traten Risse in der Beschichtung auf. Im zweiten Extrempunkt dagegen begann eine Zerstörung der Beschichtung bei gleichzeitiger Verglasung des SiO_2- Substrates. Ein Optimum befindet sich im Bereich von 550 W bis 560 W bei einer Substratgeschwindigkeit von 0,6 mm/s bis 1,0 mm/s. Die derart behandelten Beschichtungen waren abriebfest.

Bei einer Laserbehandlung einer SQ- Beschichtung und einer erwünschten Verfestigung dieser ist auf die Anpassung von Laserleistung und Probengeschwindigkeit zu achten.
Die verfestigte laserbehandelte Beschichtung (der Laserspur) wurde mittels REM untersucht (Abb.5.3.5). Es ist zu erkennen, dass die Partikel in unverändertem Habitus vorliegen. Diese

Aufnahme ist mit der Abbildung 4.2.3A in Kapitel 4.2.3 zu vergleichen, d.h. es können keine Unterschiede in der Kornmorphologie erkannt werden.

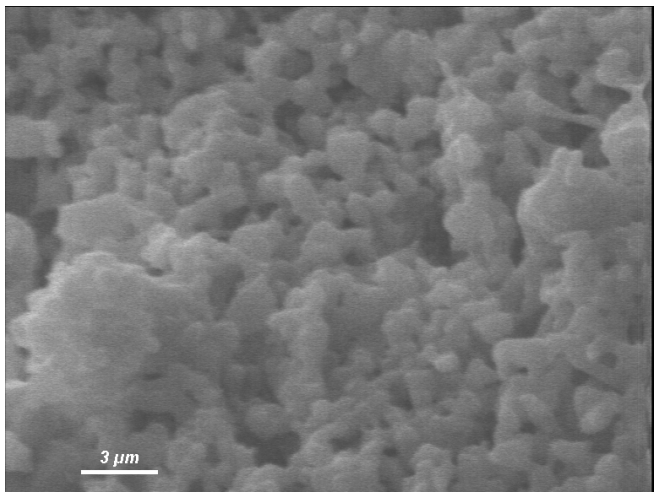


Abb.5.3.5: Oberfläche der Spur der Laserbehandlung (550 W, 1,0 mm/s) einer mit SQ beschichteten SiO_2- Probe, REM- Aufnahme 5000fach (SE-Bild)

RBA- Untersuchungen nach der Laserbehandlung (550 W, 1,0 mm/s) wiesen die Ausbildung amorpher Strukturen innerhalb der Beschichtung, durch einen amorphen Buckel im RBA-Spektrum, nach. Sowohl die α- als auch die β- Phase des Si_3N_4 waren nach der Behandlung in ausgeprägter Form nachweisbar, wobei das RBA- Spektrum der laserbehandelte Probe Peaks mit vergleichsweise niedrigeren Höhen gegenüber der unbehandelten Probe zeigte. Vergleichend sind die RBA- Spektren der unbehandelte (blau) und der laserbehandelten (rot, um 500 counts erhöht) Beschichtungen in Abbildung 5.3.6 gezeigt.

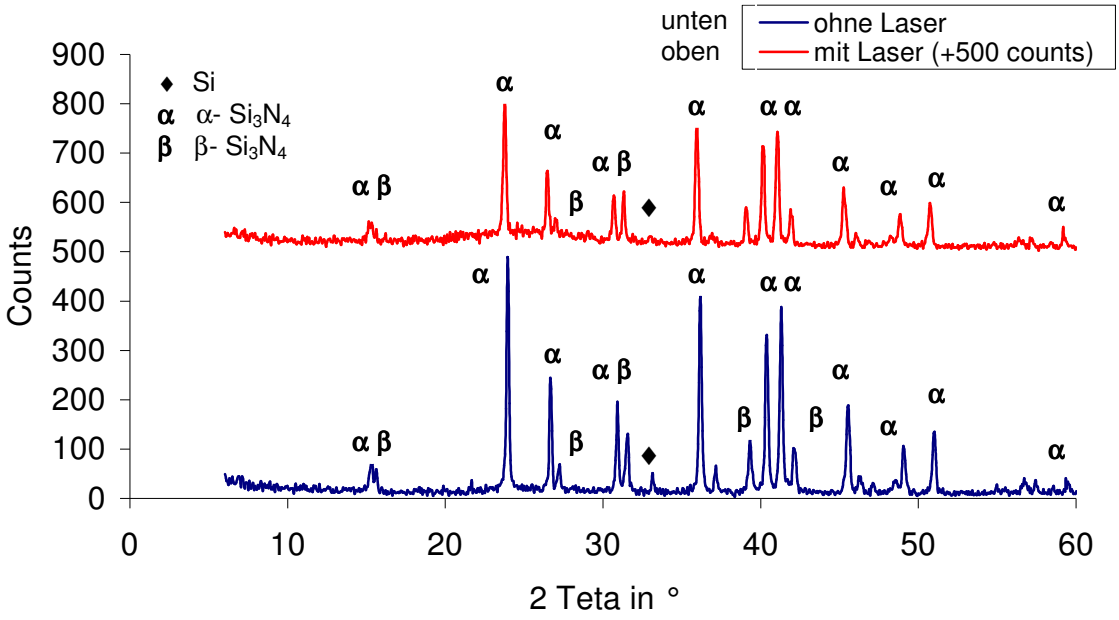


Abb.5.3.6: RBA- Spektren von SQ- Beschichtungen vor und nach Laser- Scanner- Behandlung

Die durch die Laserstrahlung in die SQ- Beschichtung eingetragene Energie reicht aus, um unter Bildung einer amorphen Phase (SiO_2 oder $Si_xO_yN_z$) eine Versinterung der Si_3N_4-Partikel zu erreichen.

Darstellung von Laser- Scanner- Spuren auf E10- Pulverbeschichtung

Erste Untersuchungen zur Anwendbarkeit eines Laser- Scanner- Systems erfolgten an bei 105 °C an Luft getrockneten mit E10g- Pulver (#4, siehe Kapitel 5.2.2) beschichteten SiO_2-Substraten (DEN- Tiegel, gesintert 2h bei 1250 °C).

Unter Verwendung der Parameter Laserleistung = 1500 W, Scanngeschwindigkeit = 10000 mm/s und einem Hatch = 0,02 mm (Hatch = Abstand der Laserstrahlspuren) trat eine Verfestigung der Beschichtung sowie eine Farbänderung der Beschichtung von grau zu blau auf. Bei einer reduzierten Laserleistung von 1000 W bei sonst gleichen Bedingungen trat die oben beschriebene Farbänderung nicht auf.

Die blau verfärbte Probe wurde mittels REM und ESCA untersucht. Die REM- Aufnahme (Abbildung 5.3.7) zeigt aufgerissene Partikel. Zu Vergleichen ist dies mit dem Zustand des E10- Pulvers in Abbildung 4.2.3B in Kapitel 4.2.3.

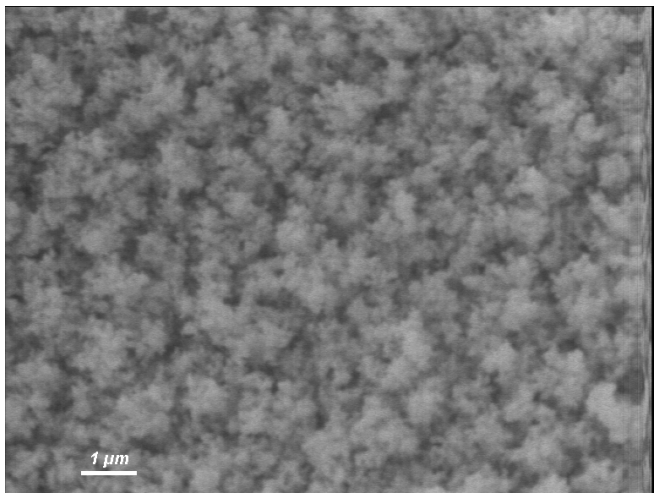


Abb. 5.3.7: REM- Aufnahme der Probe E10g beschichtet nach Laser- Scanner- Test (Laserleistung 1500 W, Hatch 0,02 mm) 10000fach (SE- Bild)

Die chemische Zusammensetzung einer unbehandelten (Abbildung 5.3.8A+B) sowie der mit Laser behandelten, blau verfärbten (Abb. 5.3.7) E10g- Beschichtung wurden mittels ESCA-Spektren bewertet. Das Spektrum in Abb. 5.3.8A zeigt eine ungesputterte E10g-Beschichtung, wobei die Peaks für Silicium, Stickstoff und Sauerstoff stark ausgeprägt sind.

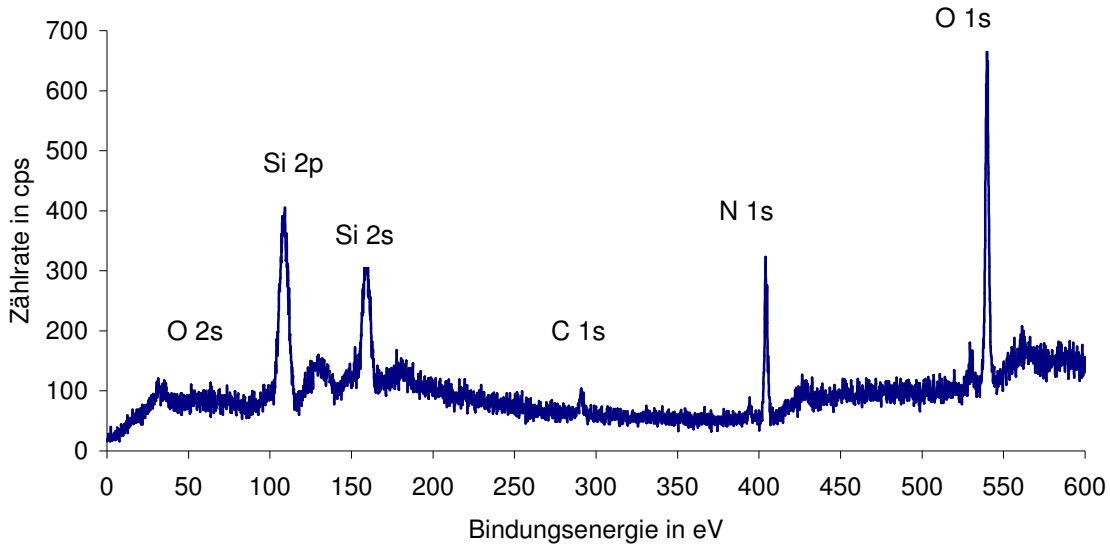


Abb. 5.3.8A: ESCA- Spektrum der Probe E10g- Beschichtung vor Laser- Scanner- Test
Probe ohne Sputtern

Nach einer Reinigung diese Probe von oberflächlich anhaftendem Sauerstoff durch Sputtern mit einer Argonquelle, ergab sich das Spektrum in Abbildung 5.3.8B. Die Intensität des Sauerstoffpeaks ist reduziert worden. Der verbliebene Sauerstoff ist der Passivierungsschicht des Si_3N_4- Pulvers zuzuordnen. Aus den vorliegenden Spektren (Abb.5.3.8A ff) kann das Verhältnis von SiO_2 zu Si_3N_4 in Oberfläche der Beschichtung nicht sauber, d.h. mit einem zu hohen Fehler, bestimmt werden.

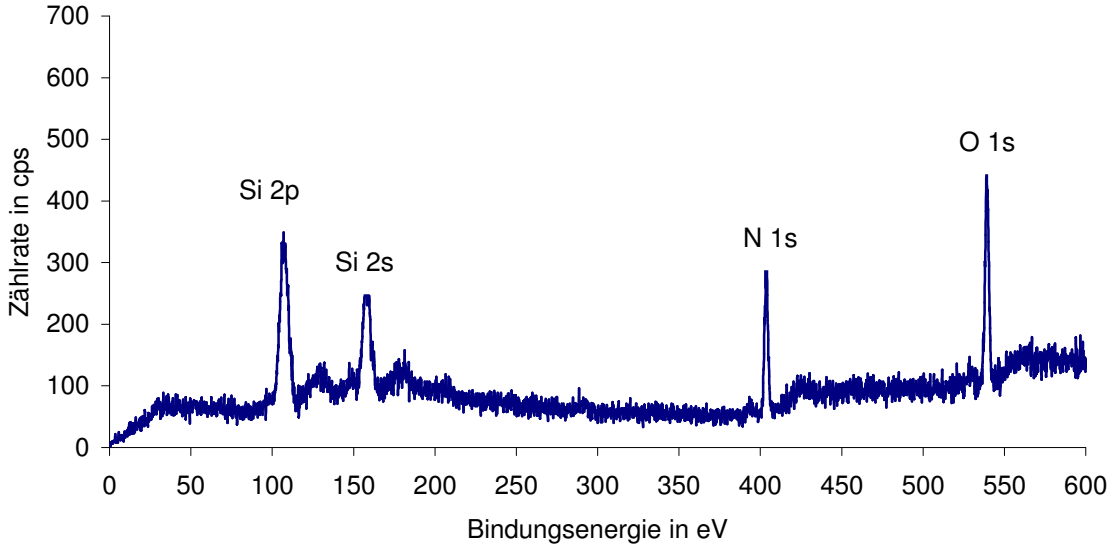


Abb. 5.3.8B: ESCA- Spektrum der Probe E10g- Beschichtung vor Laser- Scanner- Test
Probe nach 60 min Sputtern

Das ESCA- Spektrum der gelaserten, blau verfärbten Probe (Abb.5.3.7) zeigt keinen Stickstoffpeak an.

Die Intensität der Sauerstoffpeaks ist im Vergleich zum unbehandelten Zustand verdoppelt. Demnach besteht die Oberfläche dieser Beschichtung aus SiO_2.

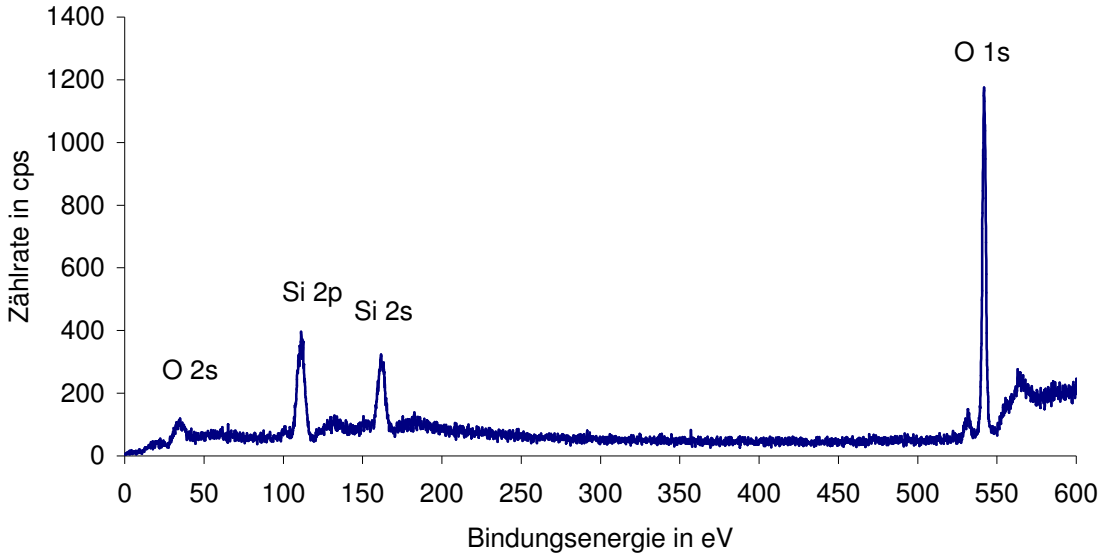


Abb. 5.3.9: ESCA- Spektrum der hellblauen Bereiche der Probe E10g beschichtet nach Laser-Scanner- Test (1500 W, 0,02 mm Hatch), Probe nach Sputtern

In weiterführenden Experimenten wurde die Verfestigung einer Si_3N_4- Beschichtung mittels Laser- Scanner- System in Abhängigkeit von der verwendeten Si_3N_4- Pulverart untersucht. Betrachtet wurden Beschichtungen (Lösungsmittel: Wasser- Ethanol) aus reinem Si_3N_4-Pulver der Qualitäten SQ gemahlen, M11 hp, E10g sowie eine Kombination aus E10g mit HDK S13 als Grund- und reinem E10g als Deckschicht. Die untersuchten Laserparameter sind in Abbildung 5.3.10 graphisch dargestellt, wobei die Scanngeschwindigkeit mit 10000 mm/s konstant war. Die untersuchten Laserleistungen waren 400 W, 500 W, 750 W, 800 W, 850 W, 1000 W und 1500 W, die Hatches wurden mit 0,005 mm, 0,01 mm und 0,1 mm bei einer Scannfläche von 50 mm x 50 mm festgelegt.

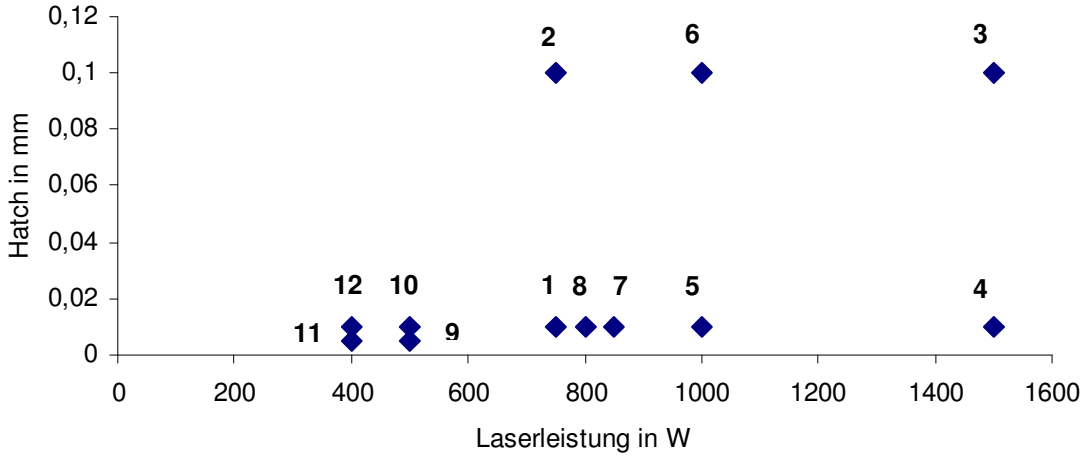


Abb.5.3.10 Untersuchtes Parameterfeld zur Lasersinterung von Si_3N_4- Beschichtungen

Die Ergebnisse dieser Studie sind in Tabelle 5.3.1 zusammengefasst. Je höher der Wert des Hatches, desto niedriger ist die Kontaktzeit zwischen Laserlicht und abzuscannender Beschichtungsoberfläche. Aus obigen Werten ergeben sich daher Kontaktzeiten von ca. 50 s bei Hatch von 0,005 mm, ca. 25 s bei Hatch 0,01 mm und ca. 2,5 s bei Hatch 0,1 mm.

Tab.5.3.1: Zusammenfassung der Ergebnisse der Laser- Scanner- Studie an verschiedenen Si_3N_4-Pulverarten

Parameter nach Abb. 5.3.10	Beschichtung	Beobachtung
1	SQ	Helle Verfärbung, Beschichtung abriebfest
	M11 hp	Helle Verfärbung, Beschichtung abriebfest
	E10g	Helle Verfärbung, Beschichtung abriebfest
	E10g/S13 + E10g	Gelbliche Verfärbung, Beschichtung abriebfest
2	SQ	Keine Verfärbung, Beschichtung abreibbar
	M11 hp	Keine Verfärbung, Beschichtung abreibbar
	E10g	Helle Verfärbung, Beschichtung abreibbar
	E10g/S13 + E10g	Helle Verfärbung, Beschichtung abreibbar
3	SQ	Hellbraune Verfärbung, Beschichtung abriebfest, Schmauch ↓
	M11 hp	Hellbraune Verfärbung, Beschichtung abriebfest, Schmauch ↑
	E10g	Dunkelbraune Verfärbung, Beschichtung abriebfest, Schmauch ↑
	E10g/S13 + E10g	Schwache helle Verfärbung, Beschichtung abreibbar, Schmauch
4	SQ	Substrat verglast, viel Schmauch
	M11 hp	Substrat verglast, viel Schmauch ↑
	E10g	Substrat verglast, viel Schmauch
	E10g/S13 + E10g	Substrat verglast, viel Schmauch
5	E10g	Substrat verglast, viel Schmauch
6	E10g	Dunkelbraune Verfärbung, Beschichtung abriebfest, Schmauch
7	E10g	Helle Verfärbung, Beschichtung abriebfest, Schmauch
8	SQ	Beschichtung abriebfest, kein Schmauch
	M11 hp	Beschichtung abriebfest, kein Schmauch
	E10g	Beschichtung abriebfest, kein Schmauch
	E10g/S13 + E10g	Beschichtung abriebfest, Schmauch
9	E10g/S13 + E10g	Beschichtung abriebfest, kein Schmauch
10	E10g/S13 + E10g	Beschichtung abriebfest, kein Schmauch
11	E10g/S13 + E10g	Beschichtung leicht abriebfest, kein Schmauch
12	E10g/S13 + E10g	Beschichtung leicht abriebfest, kein Schmauch

Die Untersuchungen zur thermischen Behandlung von Si_3N_4- Beschichtungen durch Bestrahlung mit Laserlicht der Wellenlänge 10,6 µm über ein Scannersystem ergab, dass man in einem kleinen Parameterfenster 400...750 W und einem Hatch von 0,005 ... 0,01 mm eine Verfestigung der Beschichtungen erzielen kann. Bei zu hohen Laserleistungen kam es zum Abschmauchen der Beschichtung bis hin zum Verglasen des Substrates.

Der Einfluss der Laserleistung in Verbindung mit dem ausgewählten Hatch auf Phasenzusammensetzung der Beschichtung ist in Abbildung 5.3.11 dargestellt. Unter

Zunahme der Laserleistung erhöht sich der amorphe Anteil (Ausbildung von glasigem SiO_2) in den Spektren, bei gleichzeitiger Verringerung der Peakintensitäten von α- und β- Si_3N_4.

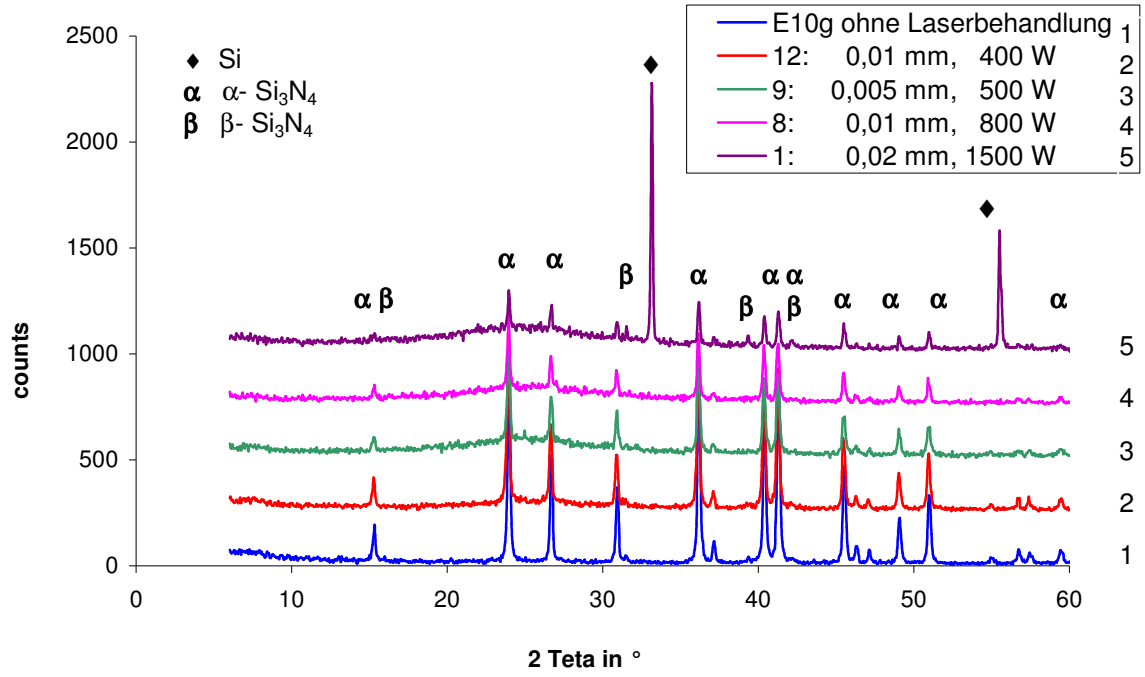


Abb.5.3.11: RBA- Spektren von E10g- Beschichtungen nach Laser- Scanner- Behandlung bei einer konstanten Scanngeschwindigkeit von 10000 mm/s

Die Erhöhung des Anteiles amorpher Phasen in E10g- Beschichtungen wird in der Erhöhung der Intensität eines amorphen Buckels im Bereich von 2Teta gleich 20 ° bis 30 ° deutlich. Spektrum 1 zeigt das RBA- Spektrum einer durch Laserbehandlung blaue gefärbten Beschichtung. Diese Si_3N_4- Beschichtung wurde durch Laserlichteinwirkung fast vollständig in Silicium umgewandelt.

In ersten Tests zur Trennmittelwirkung laserbehandelter E10g- Beschichtungen unter 5 Pa Luft bei 1470 °C für 2 h konnte gezeigt werden, dass die durch Laserstrahlung blau verfärbte Beschichtung (Spektrum 1) mit der Siliciumschmelze reagierte.

Positive Trennwirkungen ohne Siliciumpenetration zeigten nur rissfreie unter geringen Laserleistungen behandelte Beschichtungen (Versuche 10 und 12). Die Beschichtungen der Versuche 9 und 11 zeigten bereits bis zu 30 µm breite Risse. Die Beschichtung E10g ist auf Grund der höchsten chemischen Reinheit den anderen Beschichtungen vorzuziehen. Die Bedingungen einer Laser- Scanner- Behandlung sollten den Versuchen 10 bzw. 12 entsprechen.

Durch die Behandlung von pulverbasierenden Si_3N_4- Beschichtungen mittels Laser (CO_2- Laser)- Scanner- System ist es möglich eine derartige Verfestigung der Si_3N_4- Partikel untereinander zu erreichen, dass sie ihre Wirkung als Trennmittel über den Panadeeffekt nicht verlieren. Die erhaltenen laserbehandelten Beschichtungen waren abriebfester (gegen Abrieb durch Finger) als nichtbehandelte Beschichtungen.

5.4 Trennwirkung von Si_3N_4 – Beschichtungen

5.4.1 Benetzungsuntersuchungen

Für die Bewertung der Trennwirkung von Si_3N_4- Beschichtungen zwischen einer Siliciumschmelze und einem SiO_2- Tiegel wurden Untersuchungen zum Benetzungsverhalten von Silicium auf einer hochreinen Beschichtung durchgeführt.
Als eine saubere Ofenapparatur (Al_2O_3- Auskleidung) mit gleichzeitiger Visualisierung der Schmelzreaktionen des Siliciums wurde ein Erhitzungsmikroskop (EHMI) der Fa. Hesse Instruments verwendet (Kapitel 4.4.2).
Der Einfluss der Reinheit der Ofenatmosphäre und des Substrates auf das Benetzungsverhalten von Silicium wurde betrachtet. Es wurde dichtgesintertes und poliertes Al_2O_3 sowie in Kapitel 4.4.2 beschriebenes SiO_2 mit Siliciumnitrid (E10g = höchste Pulverreinheit) beschichtet und darauf Silicium geschmolzen. Bei einem Druck von 20 kPa und einer Temperatur von 1450 °C unter der Prozessbedingung C wurde ein Benetzungswinkel θ von 90 °C für Al_2O_3 und θ von 125 °C für SiO_2 gemessen. Diese Diskrepanz zwischen den Ergebnissen zeigt, dass das verwendete SiO_2 zum Ausgasen (SiO- Abgabe) neigt und dadurch eine Verunreinigung der Argonatmosphäre im Ofenraum verursacht, welche zu einem stärkeren entnetzenden Verhalten des Siliciums auf SiO_2 als auf Al_2O_3 führte.
Die Ergebnisse der Benetzungsuntersuchungen zu Silicium auf E10g- Beschichtungen auf SiO_2- Substraten (DEN- Tiegel, 1350 °C) sind in Tabelle 5.4.1 zusammengefasst.

Tab.5.4.1: Abhängigkeit des Benetzungswinkels von den Versuchsbedingungen bei definierten Temperaturen und definierten Drücken der Atmosphäre

Temperatur in °C	A				B				C			
	Druckangabe in kPa											
	5	10	20	100	5	10	20	100	5	10	20	100
	Benetzungswinkel θ in °											
1440	40	46	54	52	39	45	49	90	90	115	118	115
1450	41	42	42	52	35	46	49	100	81	110	126	130
1470	36	36	38	48	33	40	45	100	62	100	128	128
1500	36	36	38	48	33	40	44	98	44	84	128	126

Mit einer Zunahme der Verunreinigung der Argonatmosphäre von Versuchsblock A über B zu C sowie der Steigerung des Atmosphärendruckes von 5 kPa über 20 kPa zu 100 kPa nimmt die Neigung zu einem entnetzenden Verhalten der Siliciumschmelze gegenüber der pulverbasierenden E10g- Beschichtung zu.

Der Habitus der Siliciumproben in Abhängigkeit vom Benetzungswinkel ist in Abbildung 5.4.1 gezeigt.

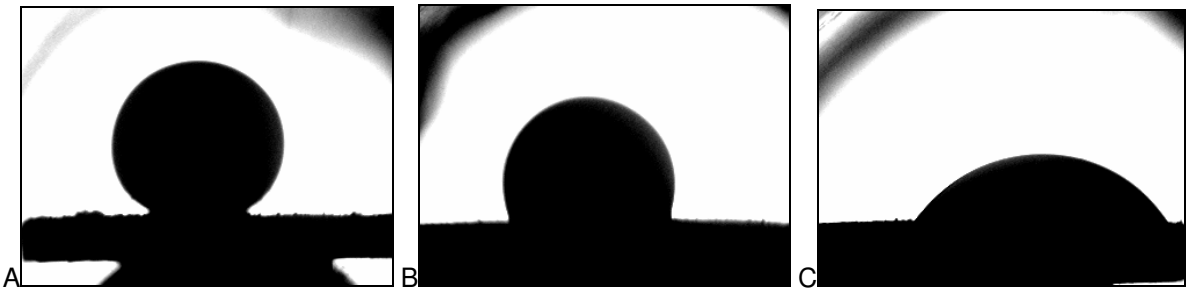


Abb.5.4.1: EHMI- Bilder der Siliciumproben in Abhängigkeit vom Benetzungswinkel
A: Bedingung C 20 kPa 1450 °C - entnetzend
B: Bedingung B 100 kPa 1450 °C - entnetzend
C: Bedingung A 20 kPa 1450 °C - benetzend

Die graphische Auswertung der Abhängigkeit des Benetzungswinkels zwischen Silicium und der pulverbasierenden E10g- Beschichtung von der Reinheit der Argonatmosphäre zeigt Abbildung 5.4.2 exemplarisch für die Temperatur 1450 °C. Diese Temperatur ist um ca. 30 K höher als der Schmelzpunkt von Silicium.

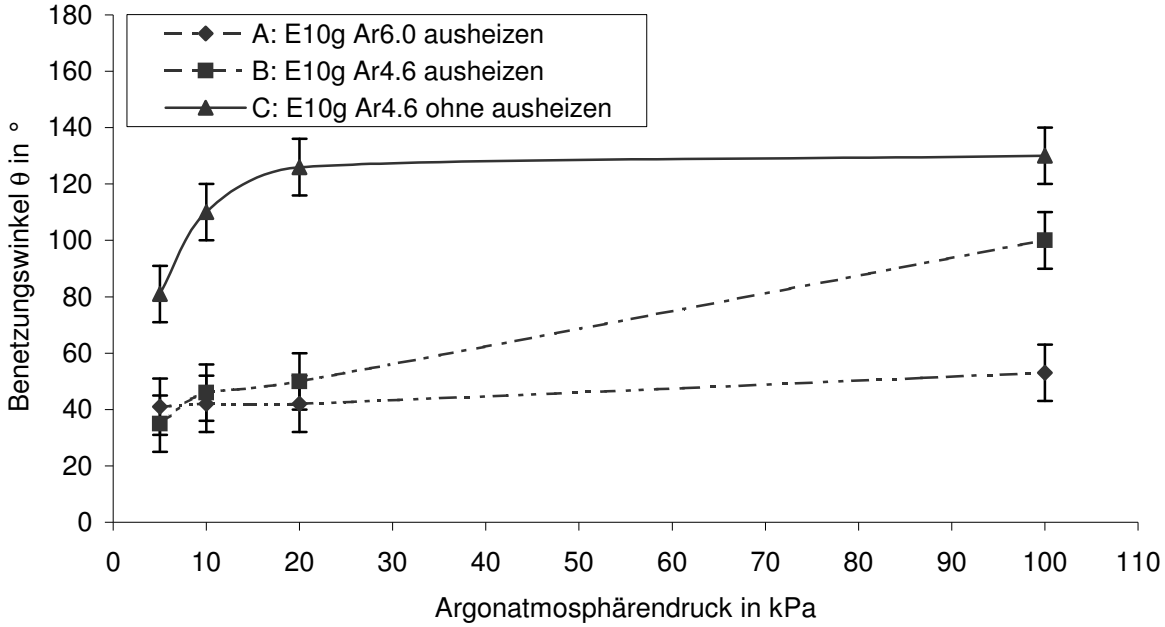


Abb.5.4.2: Abhängigkeit des Benetzungswinkels θ vom Druck der Argonatmosphäre bei konstanter Temperatur (1450 °C), E10g- Beschichtung auf SiO_2- Substrat (DEN- Tiegel, 1350 °C)

EDX- Untersuchungen der Oberflächen von be- und entnetzenden Siliciumproben ergab keine Ausbildung von SiO_2- Schichten. Mittels EHMI konnte die Ausdehnung des Siliciums um 10 Vol.-% beim Abkühlen, begründet durch die Kristallisation im Diamantgittertyp, in einem Temperaturbereich von ca. 1385 °C bis ca. 1325 °C beobachtet werden. Unterhalb dieser Temperatur erfolgte keine weitere Volumenzunahme.

Mittels REM- und EDX- Untersuchungen des Übergangsbereiches von benetzenden Siliciumproben mit der E10g- Beschichtung wurde eine Veränderung der Beschichtung beobachtet (Abb.5.4.3).

Der dunkelgraue Bereich (rot umschrieben), welcher aus dem hellen Siliciumbereich in die feinteilige Struktur der E10g- Beschichtung hineinreicht, besteht nach EDX- Analysen aus Silicium und Stickstoff. Der hellere Bereich wurde als reines Silicium identifiziert. Mittels REM kann eine feingliedrige Struktur dieses Bereiches gezeigt werden, was auf eine unvollständige Auflösung der Körner der E10g- Partikeln schließen lässt. Hierzu ist ein Vergleich mit der Abb.5.4.20 notwendig. Diese Auflösungen der Körner scheinen zeitabhängige Erscheinungen zu sein, da die EHMI- Versuche nur bis zur maximalen Untersuchungstemperatur gefahren wurden (Ofen danach sofort abgekühlt) und die Tiegelschmelzversuch zwei Stunden bei Maximaltemperatur gehalten wurden.

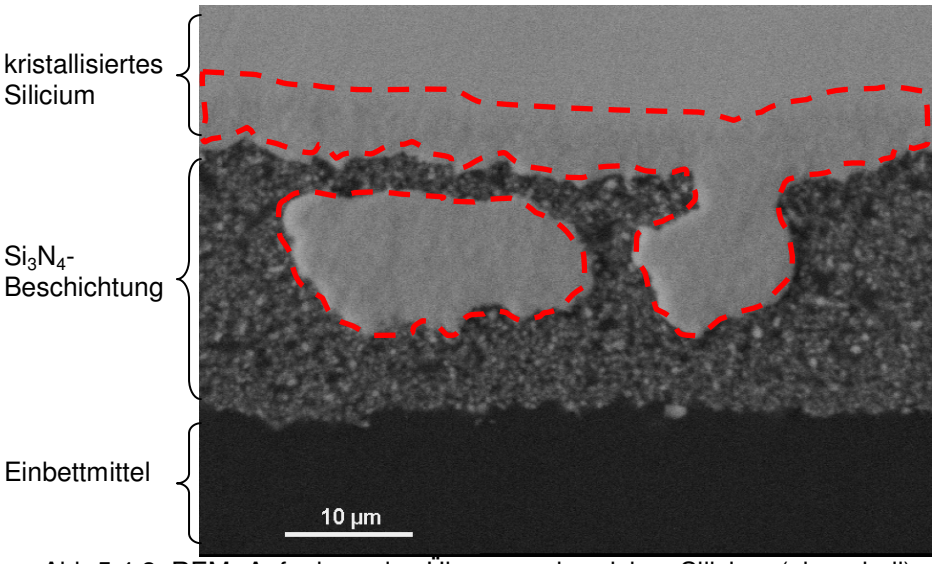


Abb.5.4.3: REM- Aufnahme des Übergangsbereiches Silicium (oben, hell) und der E10g-Beschichtung (Mitte, feinteilig) einer benetzenden Siliciumprobe (Versuchsblock B) 2000fach (SE-Bild), unten: Einbettmittel

Die positive Trennwirkung einer E10g- Beschichtung auch nach langen Haltezeiten der Siliciumschmelze bei Temperaturen über 1450 °C scheint diese Auflösungsreaktion nicht zu beeinflussen. Wichtig für die Trennwirkung der Beschichtung ist das Vorhandensein von relativ leicht gebundenen Partikeln in einer geschlossenen, rissfreien Pulvermatrix.

5.4.2 Schmelzversuche

Die Funktionsfähigkeit der in Kapitel 5.2.2 beschriebenen Si_3N_4- Beschichtungen wurden hinsichtlich deren trennender Wirkung durch das Aufschmelzen von Silicium auf beschichteten Tiegelsubstraten getestet.

Ein prinzipieller Test (erster Untersuchungsschritt) zum Trennverhalten pulverbasierender Si_3N_4- Beschichtungen erfolgte mit einer in Kapitel 5.2.2 unter A) vorgestellten gradierten Beschichtung unter Verwendung von Si_3N_4- Pulver der Qualität HQ und dem SiO_2- reichen Binder MTKS. Hierfür wurde ein 14“ SiO_2- Tiegel (Gerüstkorn TOK) mittels Sprühpistole innenbeschichtet.

Der Schmelztest wurde in einer Kristallziehanlage der Fa. Siltronic AG in Burghausen durchgeführt. Der innenbeschichtete Tiegel wurde von Hand zu 2/3 seiner Höhe mit grobstückigem Polysiliciumbruch befüllt. Der Tiegel stand in einem dreiteiligen Graphitsuszeptor. Die Atmosphäre war Argon mit einem Druck von 100 Pa. Der Anlageninnenraum mit gefülltem Tiegel wurde mit ca. 10 K/ min von Raumtemperatur auf 1500 °C gefahren und für ca. 60 min bei dieser Temperatur gehalten. Die Abkühldauer betrug etwa 180 min. Die Höhe der Siliciumschmelze entsprach etwa 1/3 der Tiegelhöhe.

Der kristallisierte Siliciumblock konnte in großen Teilen von der Tiegelinnenwand abgehoben werden. Abbildung 5.4.4 zeigt einen verglasten Tiegelscherben des Bodenbereiches nach dem Siliciumschmelztest. Die Si_3N_4- Beschichtung ist als graue Schicht noch vorhanden.

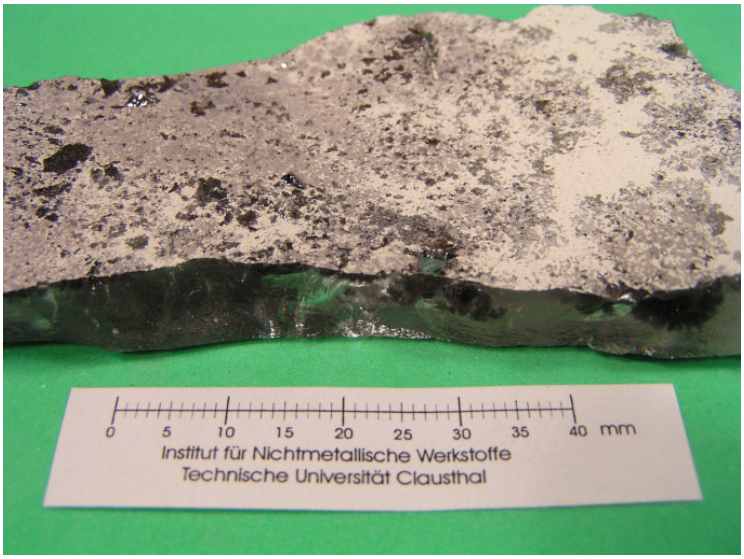


Abb.5.4.4: Innenseite eines beschichteten Tiegelscherbens des Bodenbereiches nach Schmelzversuch mit einer HQ- MTKS- Eth/RW Beschichtung

Das flüssige Silicium penetrierte verstärkt im Bereich des Tiegelbodens durch die Si_3N_4-Schicht in das Tiegelmaterial und kristallisierte dort dendritisch aus (Abbildung 5.4.5).

Da der Suszeptor nur von der Seite her beheizt wurde, verglaste die Tiegelwand wesentlich schneller als der Tiegelboden. Durch das Verglasen der Tiegeloberfläche wurde deren offene Porosität verringert bzw. aufgehoben. Der Tiegelboden dagegen blieb länger offen porös und somit aufnahmefähig für das flüssige Silicium. Die Porosität der Si_3N_4- Schicht scheint demnach eine untergeordnete Rolle gegenüber der Tiegelscherbenporosität zu besitzen.

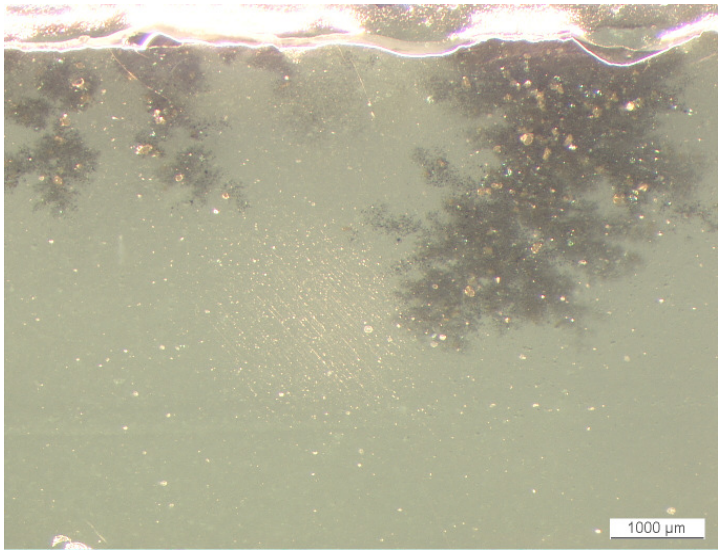
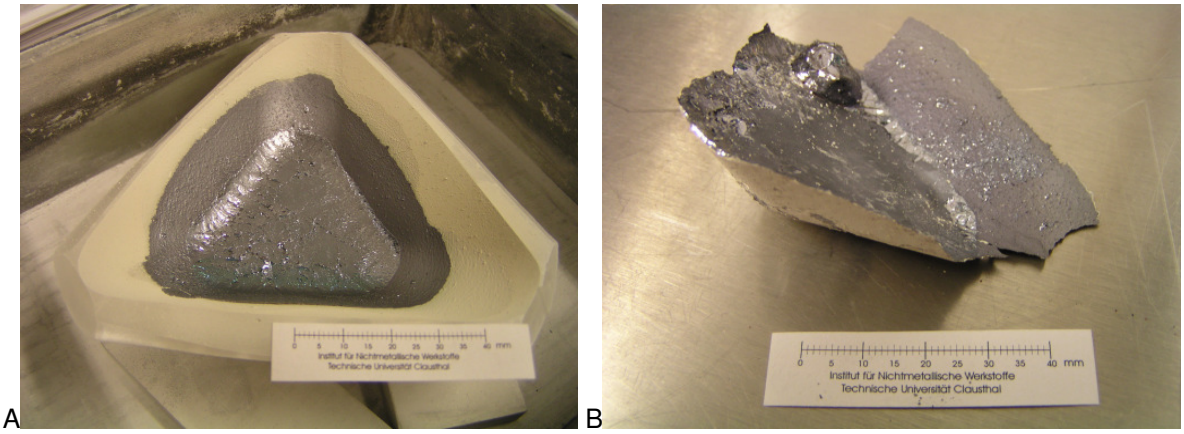


Abb.5.4.5: Penetration von Silicium durch die Si_3N_4- Beschichtung in das Tiegelmaterial

Im Übergangsbereich zwischen Si_3N_4- Schicht und verglastem SiO_2- Tiegel beobachtete man verstärkt weiße auskristallisierte Bereiche, welche mittels RBA als Cristobalit bestimmt wurden. Dies ist ein Zeichen für Verunreinigungen auf der Tiegeloberfläche. Diese Verunreinigungen beruhen auf der chemischen Qualität des verwendeten Siliciumnitridpulvers.
In einem zweiten analogen Siliciumschmelztest wurde eine Beschichtung mit verbesserter Reinheit getestet. Das Siliciumnitridpulver der Qualität HQ wurde durch die Qualität SQ ersetzt. Die Beschichtung war dreilagig. Die Schlicker der Beschichtung bestanden in Anordnung der Reihenfolge des Auftrages aus 1. Lage: 40 g SQ, 50 ml Ethanol, 50 ml MTKS, aus 2. Lage: 40g SQ, 50 ml Ethanol, 25 ml MTKS und 3. Lage: 40 g SQ, 75 ml Ethanol, 25 ml Reinstwasser. Das Ergebnis dieses Versuches ist mit dem des ersten Versuches vergleichbar. Das kristallisierte Silicium konnte rissfrei von den Tiegelwänden getrennt werden. Penetrationen des Siliciums in den SiO_2- Tiegel wie in Abb. 5.4.4 und 5.4.5 traten ebenfalls auf.

In einem zweiten Untersuchungsschritt wurden Siliciumschmelzversuche in einem Ofen HTK220 der Fa. GERO am Institut für Nichtmetallische Werkstoffe der TU Clausthal durchgeführt. Als Schmelzgefäße wurden Ecken aus SiO_2- Tiegeln der Fa. Wacker Chemie AG verwendet.
Eine Weiterentwicklung der Beschichtung war die Verarbeitung von gemahlenem SQ- Pulver mit einem d_{50}- Wert von unter 1 µm. Der Binder MTKS wurde durch ein teiloligomerisierte, d.h. SiO_2- haltiges, TEOS in Form von TES40 der Fa. Wacker Chemie AG ersetzt. Angewendet wurde ein Zweischichtsystem. Der Schlicker der Grundschicht bestand aus 40 g gemahlenem SQ (24 h Rollenbank) und 100 ml TES40, die Deckschicht aus 40 g gemahlenem SQ, 75 ml Ethanol und 25 ml Reinstwasser. Es wurde ca. 40 g Siliciumbruch

aufgeschmolzen. Die Schmelzbedingungen waren 2 h bei 1470 °C in 500 Pa Argon 4.8. Dies bedeutet einen Argongehalt von 99.998 Vol.% Argon ($O_2 \leq 3$ ppm). In Abbildung 5.4.6A ist ein Kriechen des Siliciums (dünne Siliciumschicht) auf der Beschichtung zu erkennen.



A B

Abb.5.4.6: Nachweis der trennenden Wirkung einer Si_3N_4- Beschichtung auf TEOS- Basis
A: Nach Aufschmelzen Silicium in gesinterter und beschichteten SiO_2- Tiegelecke
B: Aus der Tiegelecke herausgehobene Siliciumprobe

Der kristallisierte Siliciumbrocken ließ sich ohne Anhaftungen am Tiegelmaterial aus der Tiegelecke entnehmen (Abb.5.4.6B). Die Beschichtung besaß demnach eine ausreichend geschlossen Porosität, welche eine Infiltration des flüssigen Silicium in das Tiegelmaterial verhinderte. Das Beschichtungsmaterial haftete am Siliciumbrocken (Abb.5.4.6B). Auf der Unterseite der dünnen Siliciumschicht, welche im Weiteren als Fahne bezeichnet wird, haftete ein Großteil der vom SiO_2- Tiegelscherben abgelösten Si_3N_4- Beschichtung.
Die trennende Wirkung der Beschichtung liegt in der losen Anhaftung der Si_3N_4- Partikel auf dem SiO_2- Substrat bzw. in den Unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der Materialien Silicium, Si_3N_4 und SiO_2.

Zur Bewertung der Trennwirkung von Si_3N_4- Beschichtungen wurden Untersuchungen zum Benetzungsverhalten der Siliciumschmelze in Abhängigkeit von der Schmelzatmosphäre im Ofen HTK220 durchgeführt. In ersten Experimenten wurden Tiegelecken mit E10-Beschichtungen (beste Barriere gegen Siliciumpenetration) verschieden Argonatmosphären hinsichtlich Druck ausgesetzt. Zur Begrenzung des Kriechens des flüssigen Siliciums wurden beschichtungsfreie Ränder verwendet. Es wurden jeweils ca. 35 g Siliciumbruch aufgeschmolzen.
Die Abbildung 5.4.7 zeigt exemplarisch die Ergebnisse dieser Versuche. Unter Verwendung von 0,1 MPa Argon 4.6 bildete sich eine bezogen auf die Beschichtung entnetzende zusammengezogene Siliciumoberfläche aus (Abb.5.4.7A). Die Siliciumprobe bildete eine hautartige Schicht (mit Verunreinigungen aus Kohlenstoff) aus.

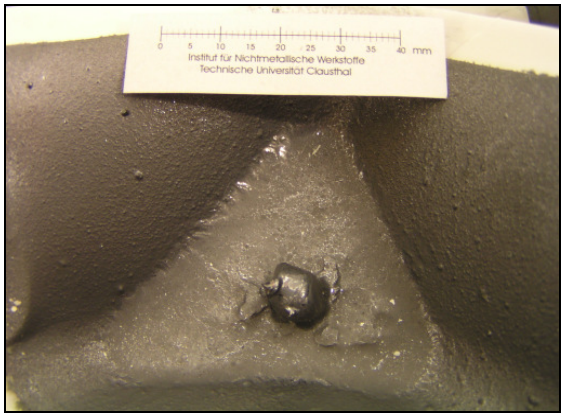
A B 

Abb.5.4.7: Nach Aufschmelzen kristallisiertes Silicium in gesinterter SiO_2- Tiegelecke
A: nach 2 h bei 1470 °C 0,1 MPa Argon 4.6
B: nach 2 h bei 1470 °C 5000 Pa Argon 4.6

Wurde dagegen Silicium unter einem geringen Argondruck von ca. 5 kPa geschmolzen, so benetzte die Schmelze die gesamte Beschichtung bis zu den unbeschichteten Rändern (Abb.5.4.7B).

Ein Untersuchungsblock war der Test einer Beschichtung auf Basis von hochreinem Si_3N_4-Pulver der Qualität E10. Als Schmelztiegel wurden bei der TU Clausthal selbst hergestellte kleinvolumige SiO_2- Tiegel eingesetzt (Kapitel 5.1.1). Die Schlicker der Beschichtung bestanden aus Grundschicht: 40 g E10 und 125 ml TES28, Deckschicht: 40 g E10, 75 ml Ethanol und 25 ml Reinstwasser. Die beschichteten SiO_2- Tiegel wurden in Graphitsuszeptoren gehaltert.

Hierbei wurden in einem ersten Schritt Untersuchungen zur Erarbeitung von günstigen Schmelzbedingungen für Silicium durchgeführt. In der Photovoltaikindustrie wird bevorzugt das SOPLIN Verfahren (Solidification by Planar Interface) verwendet. Hierbei wird ein definierter vertikaler Temperaturgradient im Silicium erzeugt, wobei die Unterseite der Siliciumschmelze eine niedrigere Temperatur als deren Oberseite besitzt. Das Erstarren des Siliciums beginnt vom Bodenbereich des Tiegels aus. Horizontale Temperaturgradienten zu den Tiegelwänden sind vernachlässigbar.
Als Ofenaggregat wurde ein Schutzgasofen HTK220 mit Graphitauskleidung und Graphitheizelementen der Fa. GERO GmbH verwendet. Die Heizelemente dieses Ofens sind nicht separat ansteuerbar. Mit diesem Ofen sind aber allgemeine Trends für eine Übertragung auf industrielle Siliciumschmelzanlagen möglich.
Die Rahmenbedingungen der Versuche wurden mit 600 K/h als Aufheizrate, –20 K/h als Abkühlrate sowie Argon als inertes Schutzgas mit einem Druck von maximal 2,5 kPa (2500 Pa) festgelegt. Die Ermittlung der maximalen Temperatur und deren Haltezeit war Gegenstand des ersten Untersuchungsblockes.

Verwendet wurde ein Argonschutzgas der Qualität 4.8. Als Silicium wurde ein so genannter Zweierbruch (Si- Bruch) durch die Fa. Wacker Chemie AG bereitgestellt. Die Reinheit des Siliciums entspricht der in der Photovoltaikindustrie eingesetzten Siliciums.
Aus den Erfahrungen verschiedener Vortests ergab sich das Konzept für den ersten Versuch. In Tabelle 5.4.2 sind die Parameter für den ersten Siliciumschmelzversuch aufgeführt.

Tab.5.4.2: Darstellung der Parameter des ersten Schmelzversuches zur Definierung der Siliciumschmelzbedingungen

#	Tiegel	HDK/ $SiO_{2gesamt}$	Beschichtung	Druck	Temperatur	Aufbau
1	DEN	7,9 %	2xE10-TES28 1xE10-E/W	2,5 kPa Ar	2h 1470°C	unbeschichteter Tiegelrand Unterbau 16 mm 1 kg Si- Bruch

Die Bedingungen der ersten Schmelze waren ein Argondruck von 2,5 kPa, eine maximale Temperatur von 1470 °C und eine Haltezeit von zwei Stunden. Die maximale Temperatur wurde mit 50 K über der Schmelztemperatur von Silicium gewählt. Der Graphitsuszeptor wurde auf vier Sockel über dem Ofenboden gestellt und in der Mitte des Ofenraumes positioniert. Somit sollte eine beschleunigte Wärmeabführung von Tiegelboden erreicht werden, d.h. die Wärmeabgabe bei der Abkühlung des Suszeptors bzw. des Tiegels sollte in Richtung aller Wände ähnlich sein. Eine Kristallisation des Siliciums aus der Schmelze konnte nun von allen fünf Wänden gleichzeitig beginnen. Eine Ausdehnung des Siliciums könnte somit nur nach oben zur unbegrenzten Schmelzoberfläche erfolgen. Es konnte eine Abflachung der Auswölbung des erstarrten Siliciumblockes zum Tiegelboden hin erkannt werden.
Es wurde 1 kg Silicium geschmolzen. Ein Kilogramm Siliciumbruch füllte den Tiegel bis zur Hälfte seines Innenvolumens aus. Gegen ein Kriechen des flüssigen Siliciums über den Tiegelrand auf den Suszeptor verblieb ein Rand von etwa 10 mm im Randbereich des Tiegels unbeschichtet. Es konnte ein rissfreier Siliciumblock erzeugt werden. Das flüssige Silicium kroch senkrecht auf der beschichteten Wand bis zum unbeschichteten Rand. Dort reagierte es mit dem SiO_2 der Tiegeloberfläche. Dieser Effekt ist in Abbildung 5.4.8 dargestellt. Es ist der unbeschichtete Tiegelrand und die Reaktionskante am oberen Ende des hochgekrochenen Siliciums zu erkennen. Zusammengefasst reagiert das flüssige Silicium mit dem festen Siliciumdioxid zu gasförmigem Siliciummonoxid. Es treten somit Materialverluste seitens des Siliciums sowie seitens des Siliciumdioxids des Schmelztiegels auf.

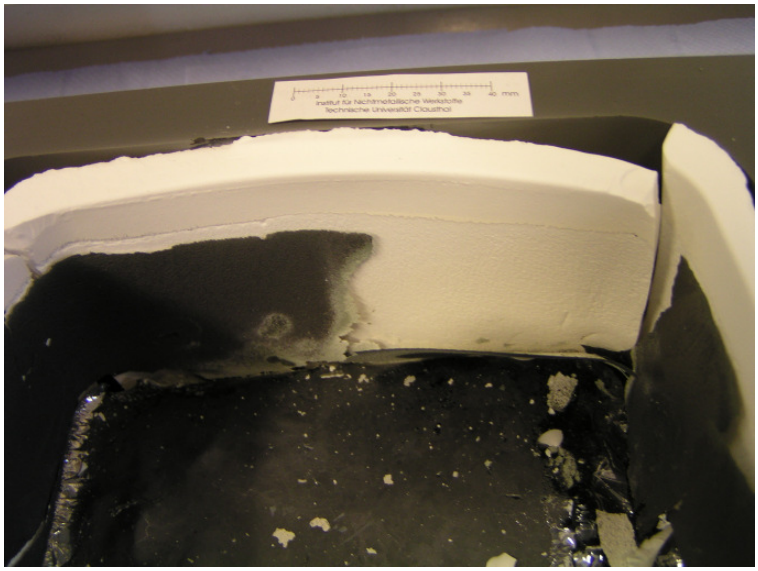


Abb.5.4.8: Kantenbereich des SiO_2 Tiegels nach Schmelzversuch 1

Im Wandbereich, d.h. der Zone des hochgekrochenen Silicium (Fahne), mit einer Dicke von ca. 300 µm, wurde die Si_3N_4 Beschichtung nahezu vollständig abgetragen. Die Pulverteilchen befanden sich an den Siliciumschichten. Im Bereich des anliegenden Siliciumblockes blieb die Beschichtung erhalten. Im Boden des Tiegels lag die Beschichtung in einer Art Schollenstruktur vor.

Die Reaktionen im Bereich des Interfaces zwischen Si_3N_4 Beschichtung und Silicium wurden mittels WDX- Analyse untersucht. In Abbildung 5.4.9 ist ein REM- Bild des Wandbereiches des erstarrten Siliciumblockes des ersten Versuches dargestellt.

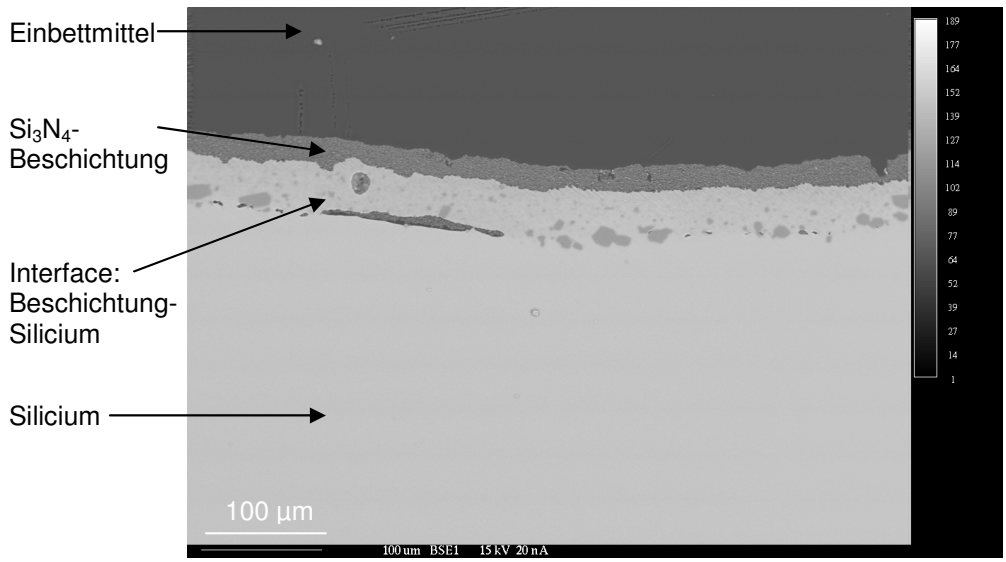


Abb.5.4.9: Wandbereich REM- Aufnahme (SE- Bild);
Oben (dunkel): Einbettmittel; Mitte: Interface Silicium- Beschichtung
Unten (hell): kristallisiertes Silicium

Der untere helle Bereich dieses Bildes ist kristallines Silicium, der dunkle obere Bereich Einbettmittel. Zwischen diesen Bereichen ist eine Interaktionszone von ca. 60 µm bis 80 µm zu erkennen. Im oberen dunkleren Bereich dieser Zone wurde mittels WDX- Analyse Kohlenstoff, Sauerstoff, Silicium und Stickstoff ermittelt. Die helleren grauen Bereiche im unteren Teil der Interaktionszone wurden als Silicium und Stickstoff ermittelt. Die Abbildung 5.4.10 zeigt eine REM- Aufnahme des Bodenbereiches des erstarrten Siliciumblockes. Der helle Bereich der Aufnahme ist Silicium, der dunkle Bereich das Einbettmittel. Die dunklen Stellen nahe des Interface wurden als Mischung aus Silicium und Stickstoff bestimmt. Demnach befinden sich im Bodenbereich des Siliciums Siliciumnitridverbindungen, welche ca. 20 µm in die Silicumschmelze diffundiert sind.

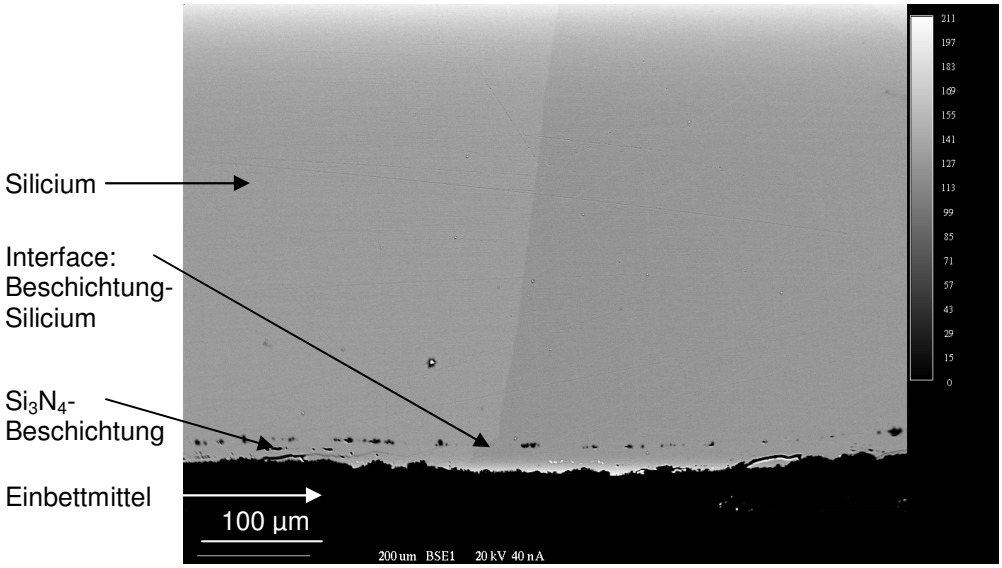


Abb.5.4.10: Bodenbereich REM- Aufnahme (SE- Bild);
Oben (hell): rekristallisiertes Silicium, Mitte: Interface
Silicium- Beschichtung, Unten (dunkel): Einbettmittel

Aus diesem ersten Versuch ergaben sich die Parameter für weitere Schmelzversuche. Es konnte gezeigt werden, dass die gewählte Beschichtung als Trennmittel bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur für mindestens zwei Stunden eingesetzt werden kann. Für die Schmelzbedingungen unter Versuch 1 konnten Interaktionen der Siliciumschmelze mit der Beschichtung, welche sich auf maximal 80 µm an der Oberfläche des Siliciumblockes beschränken, nachgewiesen werden.

Im zweiten Versuchsblock wurden die beiden Tiegelmaterialien DEN und MKC hinsichtlich deren Einfluss auf die Trenneigenschaften der Beschichtung gegen flüssiges Silicium betrachtet. Eine Maßnahme gegen das senkrechte Hochkriechen des flüssigen Siliciums war die Erhöhung des Schutzgasdruckes auf 5 kPa. Es wurde jeweils ein Tiegel, DEN und MKC,

mit gleichem HDK/ $SiO_{2gesamt}$- Verhältnis beschichtet und einzeln im Ofen getestet. Die Schmelzparameter sind in Tabelle 5.4.3 aufgeführt.

Tab. 5.4.3 : Darstellung der Parameter der Schmelzversuche zur Bestimmung des Einflusses der Tiegelinnenoberfläche auf die Trenneigenschaften der Beschichtung

#	Tiegel	HDK/ $SiO_{2gesamt}$	Beschichtung	Druck	Temperatur	Aufbau
2	DEN	7,9 %	2xE10-TES28 1xE10-E/W	5 kPa Ar	2h 1470°C	unbeschichteter Tiegelrand Unterbau 16 mm 1 kg Si- Bruch
3	MKC	7,9 %	2xE10-TES28 1xE10-E/W	5 kPa Ar	2h 1470°C	unbeschichteter Tiegelrand Unterbau 16 mm 1 kg Si- Bruch

Bei beiden Schmelzversuchen zeigte sich ebenfalls, dass das Silicium während des Versuchsverlaufes auf der Beschichtung an der Wand senkrecht nach oben gekrochen war. Beide Tiegel brachen erst nach der Kristallisation des Siliciums. Es wurden jeweils rissfreie Siliciumblöcke erzeugt. Die Abbildung 5.4.11A (DEN) und Abbildung 5.4.11B (MKC) zeigen die SiO_2- Tiegel nach den Versuchen und der Entnahme aus den Graphitsuszeptoren. Der Tiegel DEN erwies sich als stabiler gegen Spannungsrisse als MKC. Der Tiegel DEN zerbrach in fünf große Wandplatten, der Tiegel MKC dagegen in mehr als zwanzig Einzelplatten.

A B

Abb.5.4.11: Aufgeklappter SiO_2-Tiegel nach der Entnahme aus dem Suszeptor ohne Siliciumblock
A: SiO_2-Tiegel (DEN) nach Versuch 2
B: SiO_2-Tiegel (MKC) nach Versuch 3

Zur Quantifizierung der Tiegeleigenschaften hinsichtlich der ungewünschten Anhaftungen der Beschichtung am Siliciumblock wurden die erschmolzenen Siliciumblöcke der Versuche 2 und 3 von allen Seiten fotografiert. In den Bildern konnte mittels eines computergestützten graphischen Auswerteprogramms der Anteil an anhaftendem Si_3N_4 als Pixelanzahl eines Falschfarbenmodells in Prozent bestimmt werden. Zum Vergleich wurden die Siliciumblöcke mit einem Hochdruckwasserstrahl (Druck ca. 12 MPa) in einem Prozess vergleichbar zum

industriellen Standard in der Solarsiliciumproduktion gereinigt. Die gereinigten Blöcke wurden analog zu den Entformten untersucht. Der Anteil der anhaftenden Siliciumnitridbeschichtung auf dem Block des Versuches 2 (DEN) betrug vor der Reinigung 44,1 % und nach der Reinigung 0,6 %. Im Vergleich dazu betrug der Anteil an Siliciumnitridbeschichtung auf dem Block des Versuches 3 (MKC) vor der Reinigung 43,6 % und nach der Reinigung 0,9 %. Die Abbildung 5.1.12 zeigt beispielhaft die Seitenansicht des entformten (5.4.12A) sowie des gereinigten (5.4.12B) Siliciumblockes des Versuches 3.

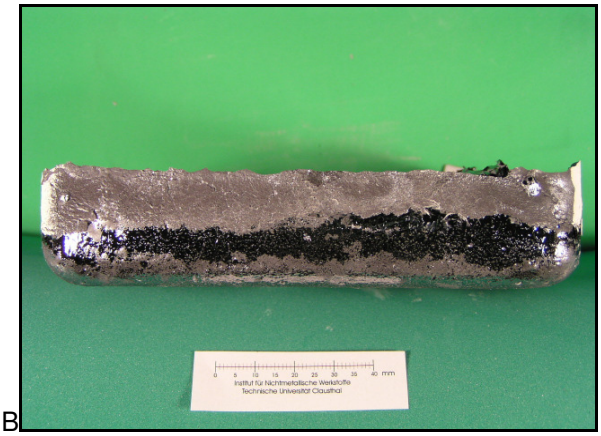
A B 

Abb.5.4.12: A: Seitenansicht des Siliciumblockes Versuch 3 nach der Entformung
B: Seitenansicht des Siliciumblockes Versuch 3 nach der Reinigung

Als Beispiele der graphischen Auswertung werden Falschfarbendarstellungen einer Blockseite des Versuches 3 in Abbildung 5.4.13 gezeigt. Hierbei entspricht das Foto 5.4.12A der umgewandelten Darstellung 5.4.13A und 5.4.12B der Darstellung 5.4.13B.

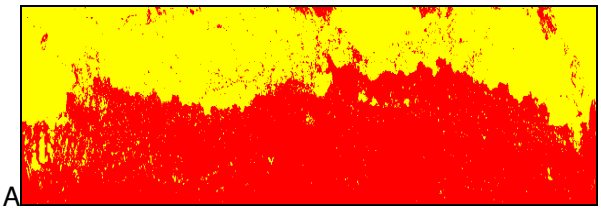
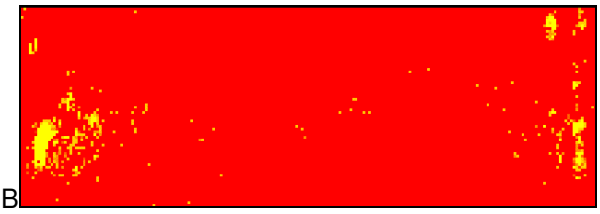
A  B 

Abb.5.4.13: Graphische Darstellung der Phasenanalyse, Gelbe Punkte: Si_3N_4, Rote Punkte: Si
A: Seitenansicht des Siliciumblockes Versuch 3 nach der Entformung
B: Seitenansicht des Siliciumblockes Versuch 3 nach der Reinigung

Obwohl etwa die Hälfte der Blockseiten mit dem Si_3N_4- Pulver bedeckt war, blieb nach dem Reinigen der Seiten mittels Hochdruckwasserstrahl nur ca. 1 % mit Si_3N_4- Pulver bedeckt. Das bedeutet, man kann anhaftendes Beschichtungsmaterial leicht von den Siliciumblöcken entfernen. Die Haftung der Beschichtung auf den kristallisierten Siliciumblöcken ist unabhängig von der Oberflächenqualität der SiO_2- Tiegel.

Auf Grund der erhöhten Neigung zu Brüchen der Tiegelwände des Tiegels der Qualität MKC während der Abkühlung des Schmelzversuches wurden für weitere Versuche nur Tiegel der Qualität DEN eingesetzt.

Nach dem erneuten senkrechten Kriechen des flüssigen Siliciums wurde der Einfluss alternativer Beschichtungen hinsichtlich dieses Verhaltens in einem dritten Versuchsblock untersucht. Die Schmelzbedingungen der Versuche 2 und 3 wurden übernommen.

In Versuch 4 wurde mit dem Pulver SQ der Fa. SKW- Trostberg eine gröbere Siliciumnitridqualität als E10 getestet. Die Pulverqualität SQ kann definiert werden mit den Werten d_{50} = 3,7 µm, d_{90} = 8,4 µm und den Phasengehalten an α- Si_3N_4 = 84 %, β- Si_3N_4 = 15 %, Si = 1%. Es wurde ein Schlicker aus SQ und einem Lösungsmittel aus Wasser und Ethanol (im Weiteren als SQ-E/W bezeichnet) verwendet, welcher in vier Lagen aufgetragen wurde.

Alternativ zu diesem Pulver wurde in Versuch 5 ein nachgereinigtes E10 Pulver (Kapitel 5.2.2) untersucht. Dieses Pulver wurde in einem wässrigen Schlicker aufbereitet (im Weiteren als E10g-W bezeichnet) und in vier Lagen aufgetragen. Die Parameter der Versuche 4 und 5 sind in Tabelle 5.4.4 zusammengefasst. Gleichzeitig sollte in diesem Versuchsblock der Einfluss des HDK/ $SiO_{2gesamt}$- Verhältnisses der Tiegel auf deren Bruchneigung während des Abkühlens der Schmelzversuche bestimmt werden.

Tab. 5.4.4 : Darstellung der Parameter der Schmelzversuche zur Bestimmung des Einflusses der Beschichtung auf das Kriechverhalten des flüssigen Siliciums

#	Tiegel	HDK/ $SiO_{2gesamt}$	Beschichtung	Druck	Temperatur	Aufbau
4	DEN	9,3 %	SQ-E/W	5 kPa Ar	2h 1470°C	unbeschichteter Tiegelrand Unterbau 48 mm 1 kg Si- Bruch
5	DEN	6,5 %	E10g-W (gereinigt)	5 kPa Ar	2h 1470°C	unbeschichteter Tiegelrand Unterbau 48 mm 1 kg Si- Bruch

In Versuch 4 kroch das flüssige Silicium nicht senkrecht auf der Beschichtung. Der Siliciumblock riss aufgrund von Penetrationen des Siliciums durch die SQ Beschichtung im Rand- und Bodenbereich des Tiegels. Der Tiegel brach in den vier Kanten zwischen Boden und Wänden sowie in einer Kante zwischen zwei Wänden.

In einem fünften Versuch erfolgte eine anlog zu den Versuchen 2 und 3 bekannte Benetzung der beschichteten Tiegelwände durch die Siliciumschmelze bis zum unbeschichteten Rand. Der Tiegel dagegen brach in den vier Kanten zwischen Boden und Wänden, in den vier Kante zwischen den Wänden sowie in zwei Wänden.

Mit steigendem HDK/ $SiO_{2gesamt}$- Verhältnis ergab sich eine Erhöhung der Stabilität der Tiegel gegen Spannungsrisse beim Abkühlen des Schmelzversuches. Dies kann auf den höheren Anteil an HDK zurückgeführt werden.

Den Einfluss der Beschichtung auf die Interaktion von Beschichtung und Silicium wurde mittels Lichtmikroskopie untersucht. In Versuch 4 zeigte sich ein starkes Eindringen von Silicium in die Beschichtung während der Schmelzphase (Abbildung 5.4.14A). Das Silicium

konnte durch die grobe Pulverstruktur penetrieren. Die Beschichtung aus E10g wurde nicht infiltriert (Abbildung 5.4.14B). Dies ist auf deren dichtere Packung der Partikel zurückzuführen. Die Verwendung eines gröberen Siliciumnitridpulvers führt zu einer Reduzierung des senkrechten Kriechens des flüssigen Siliciums.

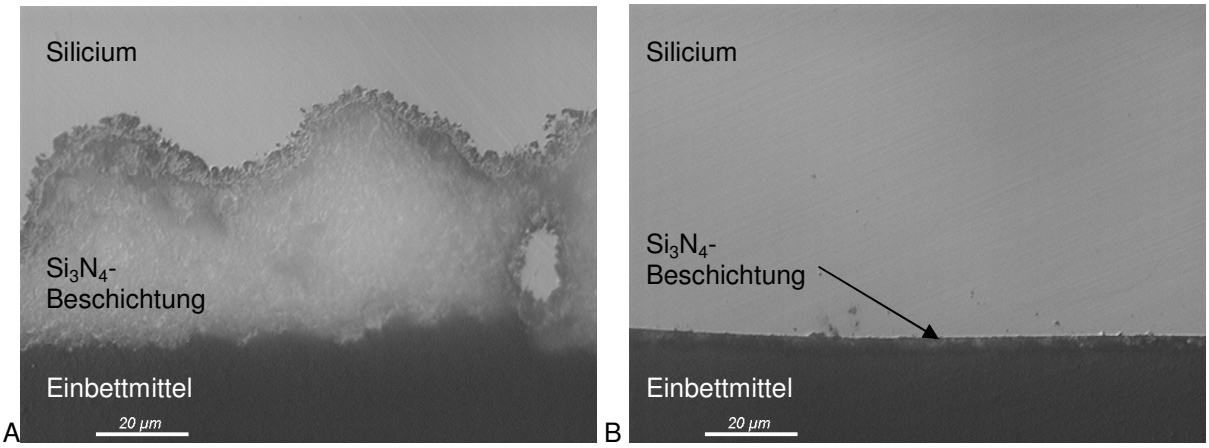


Abb.5.4.14: Bodenbereich von Siliciumblöcken, Mikrokopaufnahme 50fach (Auflicht)
A: Versuch 4; Oben (hell): kristallisiertes Silicium, Mitte: SQ Beschichtung
B: Versuch 5; Oben (hell): kristallisiertes Silicium,
jeweils unten (dunkel): Einbettmittel

Da für die designierte Beschichtung nur die Pulverqualität E10g bzw. ein Schlicker E10g-W wegen deren wesentlich höheren Reinheit verwendet werden sollte, wurde ein weiterer Versuchsblock bearbeitet.

In einem abschließenden vierten Versuchsblock wurde der Einfluss einer weiteren Erhöhung des Schutzgasdruckes hinsichtlich des Kriechverhaltens auf einer E10g-W- Beschichtung und einer alternativen HDK beinhaltenden Beschichtung mit E10g untersucht. Der Druck der Argonatmosphäre wurde auf 20 kPa erhöht. Tabelle 5.4.5 stellt die Versuchsparameter des vierten Versuchsblockes dar.

Tab. 5.4.5 : Darstellung der Parameter der Schmelzversuche zur Bestimmung des Einflusses des Schutzgasdruckes auf das Kriechverhalten des flüssigen Siliciums

#	Tiegel	HDK/ $SiO_{2gesamt}$	Beschichtung	Druck	Temperatur	Aufbau
6	DEN	9,3 %	E10g-W (gereinigt)	20 kPa Ar	2h 1470°C	unbeschichteter Tiegelrand 10 mm SQ-E/W Rand Unterbau 23 mm 1 kg Si- Bruch
7	DEN	7,9 %	E10g-S13-W (gereinigt) 1h 1230 °C	20 kPa Ar	2h 1470°C	unbeschichteter Tiegelrand 10 mm SQ-E/W Rand Unterbau 23 mm 1 kg Si- Bruch

Diese zweite Beschichtung basiert auf einer Pulvermischung mit einem E10g zu HDK Verhältnis von 9 zu 1, dispergiert in Wasser (im Weiteren als E10g-S13-W bezeichnet). Unterhalb des unbeschichteten Randes der Tiegelwände wurde ein 10 mm breiter Rand aus SQ-E/W als Benetzungsbarriere aufgetragen. Beide Versuche 6 und 7 zeigten ein nichtbenetzendes Verhalten des flüssigen Siliciums auf der jeweiligen Beschichtung der Wände. Der Einsatz eines Siliciumdioxid in der Tiegelbeschichtung zeigte unter den gegebenen Versuchsbedingungen keinen Einfluss auf das Benetzungsverhalten des Siliciums. In Abbildung 5.4.15 ist der Siliciumblock nach Versuch 7 mit beschichtetem Schmelztiegel vor einem Graphitsuszeptor gezeigt. Im Oberen Bereich der Tiegelwände ist der unbeschichtete Rand sowie der darunter liegende Rand aus SQ-E/W zu sehen.

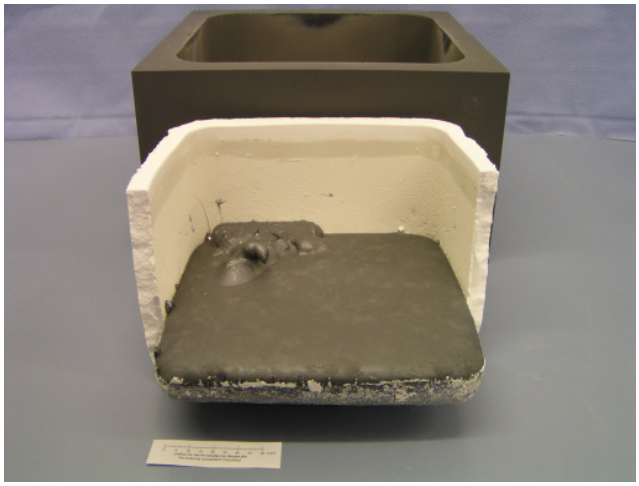


Abb.5.4.15: kristallisierter Siliciumblock nach Versuch 7 in gebrochenem beschichteten SiO_2- Tiegel vor Graphitsuszeptor

Die Ergebnisse aus Kapitel 5.4.1 konnten hinsichtlich des Einflusses des Atmosphärendruckes auf das Benetzungsverhalten von Silicium auf Si_3N_4- Beschichtungen bestätigt werden. Zusammenfassend für alle bisher aufgeführten Versuche ist festzustellen, dass der verwendete scharfkantige Siliciumbruch die Beschichtung während des Befüllens des Tiegels und während des Schmelzversuches nicht beschädigt hatte (exemplarisch dargestellt in Abb. 5.4.15).

In einem abschließenden Schmelztest eines Versuchsblockes 5 sollten der Einfluss des Druckes auf das Kriechverhalten des flüssigen Siliciums, sowie die Einsatzfähigkeit von höher angesinterten Schmelztiegeln in dem bestehenden Versuchsaufbau untersucht werden. Es wurde ein bei 1350 °C für 1 h unter Vakuum gesinterter Tiegel der Qualität DEN verwendet. Auf Grund der höheren Sinterschwindung des Tiegels besaß dieser einen umlaufenden Luftspalt von ca. 4 mm zum Graphitsuszeptor. Der Druck der Schutzgasatmosphäre betrug 10 kPa. Das Versuchsregime hinsichtlich Temperatur und Prozesszeiten war analog zu Versuch 7 (Tabelle 5.4.6).

Tab. 5.4.6 : Darstellung der Parameter des Schmelzversuches zur Bestimmung des Einflusses des Schutzgasdruckes auf das Kriechverhalten des flüssigen Siliciums

#	Tiegel	HDK/ $SiO_{2gesamt}$	Beschichtung	Druck	Temperatur	Aufbau
8	DEN	7,2 % 1230 °C 1350 °C	E10g-W (gereinigt)	10 kPa Ar	2h 1470°C	unbeschichteter Tiegelrand Unterbau 35 mm 1 kg Si- Bruch

Das Silicium kroch nicht an den Tiegelwänden nach oben. Der Tiegel riss nicht beim Abkühlen des Versuchaufbaus. Die Verwendung eines bei 1350 °C gesinterten SiO_2- Tiegels für das Schmelzen und Kristallisieren von Silicium ist möglich.

Unter den gegebenen Ofenbedingungen kann Silicium ohne Benetzung einer bevorzugten Siliciumnitridbeschichtung auf Basis eines wässrigen Schlicker unter Verwendung der Pulverqualität E10g geschmolzen und kristallisiert werden. Die Schmelzversuche sollten vorzugsweise unter 20 kPa Druck einer Argonschutzgasatmosphäre durchgeführt werden.

Ausgehend von den Ergebnissen der oben beschriebenen Versuche wurden zwei auftretende Trennmechanismen beobachtet. Zum einen löste sich das auf der Beschichtung gekrochene Silicium vom Tiegelmaterial indem die beschriebene „Siliciumfahne“ die gesamte Beschichtung abhob. Zum anderen konnte ein massiver Siliciumblock vom Tiegelmaterial getrennt werden, ohne dass größere Bestandteile der Beschichtung an diesem hafteten.

Die beiden Beobachtungen wurden mittels ESCA untersucht. Abb.5.4.16 zeigt das ESCA-Spektrum der atmosphärenseitigen Oberfläche einer Siliciumfahne nach einem Schmelztest im Ofen HTK220. Die metallisch glänzende Oberfläche des Siliciums ist belegt mit Kohlenstoff (C 1s) und Sauerstoff (O 1s). Dies lässt auf eine verunreinigte Argonatmosphäre im Ofen während des Schmelzprozesses schließen.

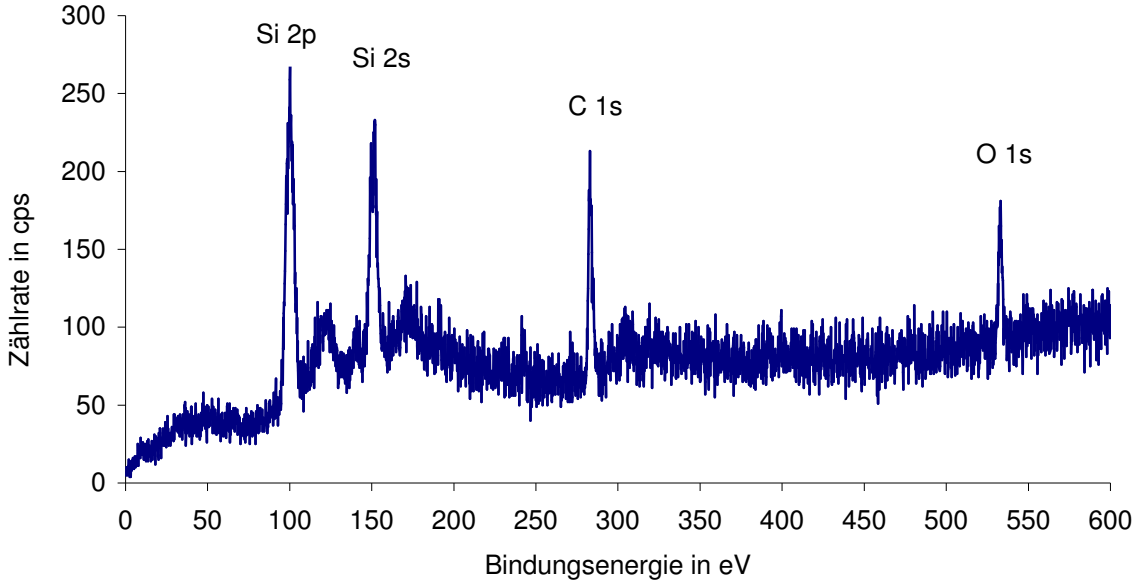


Abb.5.4.16: ESCA- Spektrum Siliciumfahne atmosphärenseitig nach Schmelzversuch bei 50 kPa Argon 4.6, 1470 °C für 2 h in SiO_2- Tiegel mit E10g- Beschichtung; Probe nach Sputtern

Bei der ESCA- Analyse der beschichtungsseitigen Oberfläche ergab sich das ESCA-Spektrum in Abb. 5.4.17. Es wurde eine reine E10g-W- Beschichtung verwendet. Diese Oberflächenseite der Siliciumfahne vollständig mit Siliciumnitrid (N 1s) belegt. Sauerstoff ist in einem geringen Prozentbereich als Passivierende SiO_2- Schicht der Si_3N_4- Partikel vorhanden.

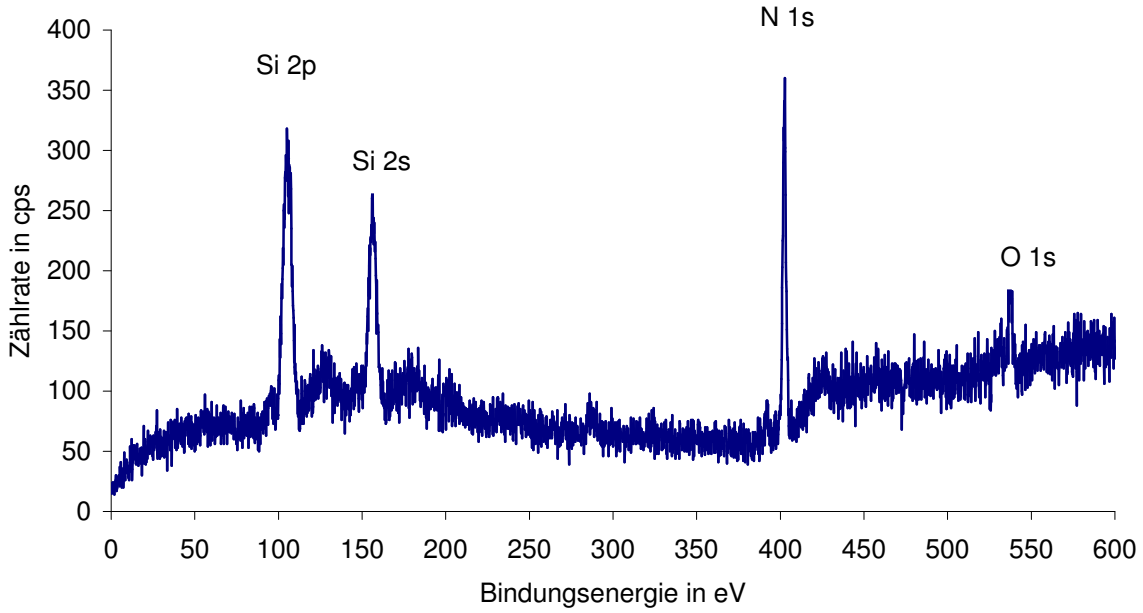


Abb.5.4.17: ESCA- Spektrum Siliciumfahne beschichtungsseitig (E10g) nach Schmelzversuch bei 50 kPa Argon 4.6, 1470 °C für 2 h in SiO_2- Tiegel mit E10g- Beschichtung; Probe nach Sputtern

Die ESCA- Untersuchung von gereinigten Siliciumblöcken ergab, dass kein Stickstoff auf der Blockoberfläche anhaftete oder chemisch an Silicium gebunden war (Abbildung 5.4.18).

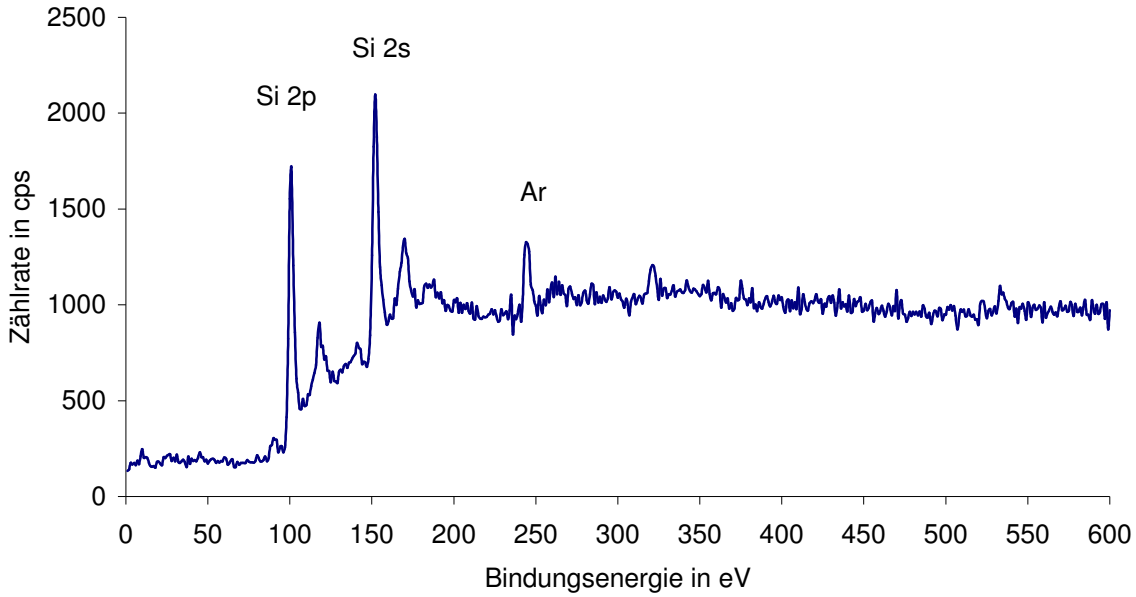


Abb.5.4.18: ESCA- Spektrum Siliciumblock beschichtungsseitig (E10g) nach Schmelzversuch 3, Probe nach Sputtern

Aus diesen Untersuchungen ergab sich, dass unter den verwendeten Schmelzbedingungen keine chemischen Reaktionen zwischen dem Silicium und der Beschichtung auftraten.

Eine weitere Untersuchung zur Wechselwirkung zwischen Siliciumschmelze und Siliciumnitridbeschichtung war die Auswertung des Überganges von Silicium zu Si_3N_4-Partikel. Es wurde der Bodenbereich des Siliciumblockes aus dem Tiegelschmelzversuch 6 mittels WDX (hier Linescann über 19 µm - Strecke S-E) analysiert (Abbildung 5.4.19).

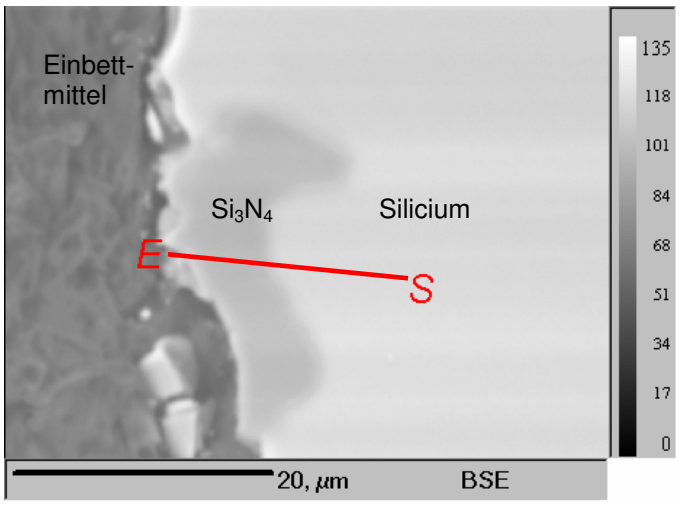
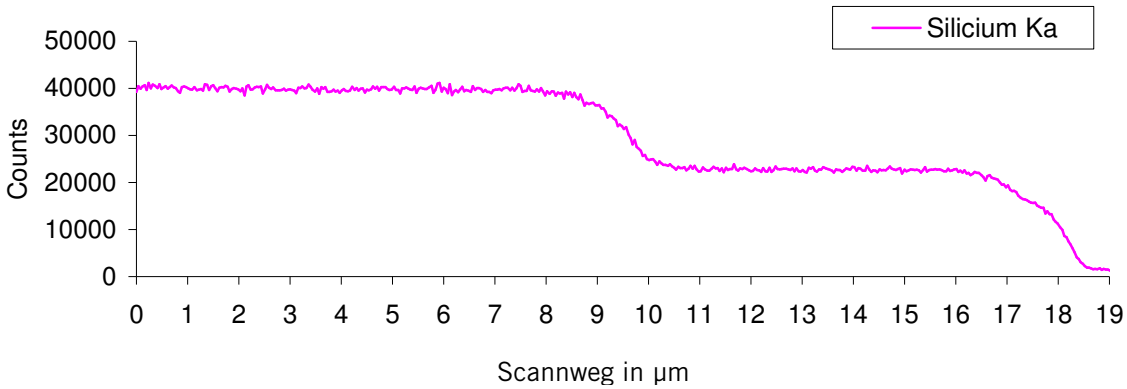
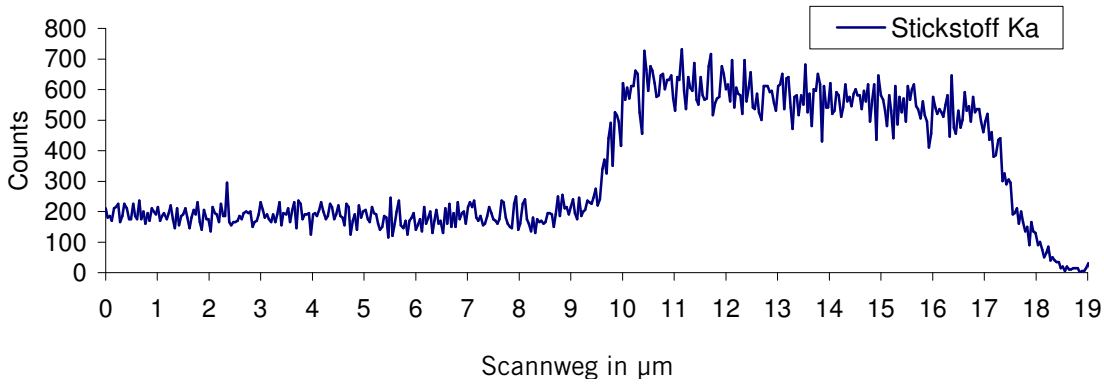


Abb.5.4.19: REM- Aufnahme eines Si_3N_4- Bereiches (Bildmitte) in Siliciumblock (rechte Bildseite, hellgrau), S = Scannstart, E = Scannende, (BSE- Bild)

Die Si_3N_4- Beschichtung liegt nach Abb.5.4.19 als Bereich eines einzelnen großen Partikels (Durchmesser ca. 20 µm) vor. Einzelne E10- Partikel mit Korndurchmessern von unter 2 µm sind nicht erkennbar, obwohl die WDX- Elementanalyse in diesem Bereich Silicium (Abb.5.4.20A) und Stickstoff (Abb.5.4.20B) nachweist. Die einzelnen E10- Partikel sind während des thermischen Prozesses des Siliciumschmelzens (> 1420 °C) zu einem größeren Korn zusammengesintert.



A



B

Abb.5.4.21: WDX- Elementanalyse Linescann zu Bodenbereich Versuch 9;
A: Silicium
B: Stickstoff

Der Übergang der Elementintensitäten („hoch zu niedrig“) der Linescanns erfolgt innerhalb eines µm, dies ist gerätebedingt, und zeigt an, dass keine Zwischenphase gebildet wurde.

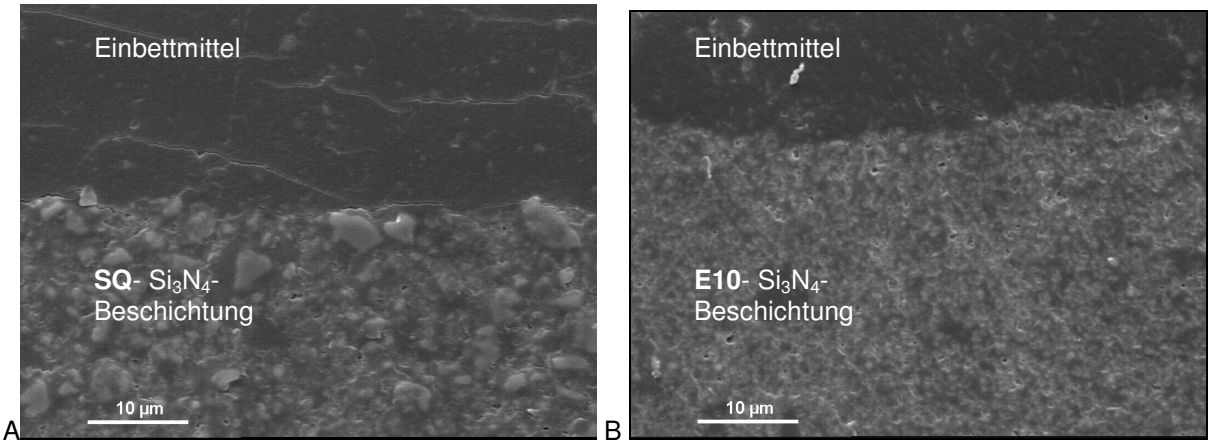
Eine weitere Untersuchung bezog sich auf die Fragestellung warum die auf SQ- und E10-Pulver basierenden Si_3N_4- Beschichtungen eine unterschiedliche Barrierewirkung gegen eine Penetration von Silicium in das SiO_2- Substrat besaßen. Bei SQ- Beschichtungen trat eine wesentlich erhöhte Penetrationsneigung der Siliciumschmelze auf.
Untersucht wurde dies mittels einer optischen Zweiphasenanalyse (Falschfarbenanalyse) bei der Vermessung der offnen Poren von verschiedenen Beschichtungen. Betrachtet wurden Beschichtungen aus HQ-, SQ-, gemahlenem SQ- und E10g- Pulver. Es wurde die

Porengrößenverteilung und die Porosität ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.4.7 zusammengefasst.

Tab.5.4.7: Porengrößenverteilung verschiedener Si_3N_4- Pulver- Beschichtungen durch optische Bildverarbeitung der Beschichtungsoberflächen

Porengrößen-Verteilung	Beschichtung			
	HQ	SQ	SQ- gemahlen	E10g
d10	0,90 µm	0,47 µm	0,37 µm	0,32 µm
d50	2,25 µm	1,20 µm	0,87 µm	1,00 µm
d90	5,66 µm	2,65 µm	1,83 µm	1,57 µm
Porenfläche	ca. 12 %	ca. 9 %	ca. 14 %	ca. 14 %

Der mittlere Porendurchmesser (d50- Wert) liegt bei einer E10g- Beschichtung bei ca. 1 µm und der d90- Wert bei nur ca. 1,5 µm im Vergleich zu einer SQ- Beschichtung mit d50 = 1,2 µm und d90- Wert von 2,6 µm. Zur Veranschaulichung der unterschiedlichen Porenverteilungen sind in Abbildung 5.4.21 Anschliffe von SQ- und E10g- Beschichtungen dargestellt.



A B

5.4.21: REM- Aufnahmen zu Queranschliffen von pulverbasierenden Si_3N_4- Beschichtungen 2000fach
A: SQ- Oberfläche
B: E10- Oberfläche

Ein kritischer Porendurchmesser für flüssiges Silicium ist ca. 1µm. Je größer die von einer Oberfläche (Beschichtung) angebotenen Porendurchmesser sind, umso höher ist die Penetrationsneigung der Schmelze.

Zusammenfassend lässt sich folgendes zu der in der vorliegenden Arbeit entwickelten Beschichtung (Beschichtungssystem) ausführen.

Unter Verwendung pulverbasierender Si_3N_4- Beschichtungen konnten reproduzierbar rissfreie Siliciumblöcke hergestellt werden. Die positive Trennwirkung einer pulverbasierenden Si_3N_4- Beschichtung basiert auf einem Panadeeffekt, d.h. bei der Ablösung eines erstarrten Festkörpers (Si- Block) von seinem Schmelzgefäß (SiO_2- Tiegel) brechen Partikel der Beschichtung aus dem Partikelverbund heraus, ohne die Beschichtung zu zerstören. Dieser Effekt ist unabhängig von der Korngrößenverteilung des verwendeten Pulvers (Qualitäten SQ oder E10).

Je feinteiliger die Si_3N_4- Pulver desto höher ist das Potential einer Reinigung, da das Oberflächen- zu Volumen- Verhältnis steigt und somit weniger verunreinigtes Bulkmaterial bzw. mehr reinigungsfähige Oberfläche vorliegt.

Siliciumnitridbeschichtungen sollten für eine gute Haftung auf der SiO_2- Tiegeloberfläche auf diese angesintert werden. Zur Vermeidung der Verunreinigung von Beschichtungen aus nachgereinigten Siliciumnitridpulvern durch mögliche Ofenatmosphären können diese Si_3N_4- Beschichtungen alternativ berührungslos mittels Laserstrahlung (CO_2- Laser) versintert werden.

Die Kenntnis des Benetzungsverhaltens von Siliciumschmelzen auf Si_3N_4- Beschichtungen ist von entscheidender Bedeutung für die Auswahl der geeigneten Schmelzbedingungen (Atmosphärendruck, maximale Temperatur) im Bridgman- Verfahren, um insbesondere ein Herauskriechen der Siliciumschmelze aus dem beschichteten Schmelztiegel zu verhindern.

Die durchgeführten Schmelzversuche zeigten, dass flüssiges Silicium eine pulverbasierende Si_3N_4- Beschichtung benetzen bzw. auf dieser „kriechen“ kann. Die benetzende Siliciumschmelze bildet hierbei die Form einer im Text als Silicium- Fahne bezeichnete dünne Schicht auf der Si_3N_4- Beschichtung aus. Diese Fahne kann aufgrund von Kapillarwirkungen der Si_3N_4- Beschichtung auch senkrecht auf der Tiegelwand nach oben kriechen. Hierbei werden die Partikel der Beschichtung mitgerissen. Im Bereich des Siliciumblocks dagegen haftet die Beschichtung verstärkt am Tiegel und nicht am erstarrten Block. Die Gewichtskraft des gegenüber der Fahne sehr schweren Blockes komprimiert die Beschichtung und lässt kein feinteiliges Si_3N_4- Material an seiner Oberfläche anhaften.

6 Ausblick

Ausgehend von den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit sollten weiterführende Überlegungen betrachtet werden.

Für eine Optimierung der untersuchten Schmelztiegel unter Verwendung von zwei SiO_2-Pulverarten (Gerüstkorn und Nanopulver) sollten alternativen Nanopulvern hinsichtlich deren Verwendbarkeit in Druckgussschlickern betrachtet werden. In der vorliegenden Arbeit wurde bereits der Einfluss einer geringeren spezifischen Oberflächen der Nanopulver, verglichen mit der für die Tiegelherstellung verwendete Pulverqualität, auf die Verringerung der Rissanfälligkeit von SiO_2- haltigen Si_3N_4- Pulverbeschichtungen gezeigt. Diese Effekte sollten hinsichtlich ihrer Übertragbarkeit auf den Formgebungsprozess der Tiegel (Schlickerdruckguss) untersucht werden.

Die Betrachtung von alternativen Materialien für pulverbasierende Si_3N_4- Beschichtungen sollte sich an den zukünftig kommerziell angebotenen Si_3N_4- Pulvern orientieren. Je höher die Reinheit dieser Pulver, desto geringer wird der Einsatz von Nachreinigungsschritten sein. Die Verwendung von Pulvern mit mittleren Partikelgrößen von unter 1 µm ist zu bevorzugen. Je geringer die Partikelgrößen desto geringer die Räume zwischen den Partikeln der Beschichtung und desto geringer sollte die Penetration der Siliciumschmelze durch diese Beschichtung sein.

Das Benetzungsverhalten von schmelzflüssigem Silicium auf pulverbasierenden Si_3N_4-Beschichtungen sollte intensiver untersucht werden. Insbesondere der Einfluss der Oberflächenrauhigkeit der Beschichtung auf das Benetzungsverhalten ist zu betrachten. Weiterhin sollten der Einfluss alternativer Atmosphären wie Stickstoff oder Gasgemische in Abhängigkeit von Temperatur- und Druckprogrammen untersucht werden. Als Analysenapparatur wird das in der Arbeit verwendete modifizierte Erhitzungsmikroskop empfohlen.

Für die Darstellung hochreiner Si_3N_4- innenbeschichteter SiO_2- Tiegel sollten sämtliche Beschichtungsschritte unter hochreinen Arbeitsbedingungen stattfinden. Die beschichteten Tiegel sollten unmittelbar nach der Beschichtung staubfrei verpackt und gelagert werden. Die Durchführung der Tiegelherstellung (Materialaufbereitung, Formgebung, Trocknung, Sinterbrand) sowie der Tiegelbeschichtung unter Reinraumbedingungen werden zu diskutieren sein.

7 Literaturverzeichnis

[Adc57] D. Adcock, I.C. McDowall, Mechanism of Filterpressing and Slip Casting, J. Am. Ceram. Soc., 40, 355-362, (1957).

[Ake79] R.J. Akers, A.S. Ward, Liquid filtration theory and filtration pretreatment Filtration, Principles and Practices.PartI ed. By Orr et al. Chem. Proc. Eng. Vol.10, Marcel Dekker Inc. NewYork, Basel, 169-171, (1979).

[Alb99] M.P. Albano, L.B. Garrido, Processing of Concentrated Aqueous Si_3N_4 Slip Stabilized with Tetramethylamonium Hydroide, J. Mat. Eng. Perf., 8, 184-189, (1999).

[App67] A.A. Appen, Fundamental Principles Underlying the Production of Inorganic Heat- Resistant Coatings, Heat- Resistant Coatings Edit. N.A. Toropov, Plenum Publishing Corporation, New York, 1-38, (1967).

[Atk76] A. Atkinson, A.J. Moulson, E.W. Roberts, “Nitridation of High-Purity Silicon”, J. Am. Ceram. Soc., 79, 285-289, (1976).

[Bar03] F. Barvinschi et al., Modeling the Multi-cristalline Silicon Ingot Solidification Process in a Vertical Square Furnace, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 5, 293-300, (2003).

[Bay87] Patent DE 35 36 933 A1, Verbessertes Siliciumnitrid und Verfahren zu dessen Herstellung, Bayer AG, Leverkusen, BRD, (1987).

[Ber90] L. Bergström, E. Bostedt, Surface Chemistry of Si3N4 Powders: Elektrokinetik Behavior and ESCA, Studies Colloids and Surfaces, 49, 183 - 197, (1990).

[Ber05] J. Bernreuter, Die Branche hat geschlafen, Sonne Wind & Wärme, 4, 60-66, (2005).

[Bet97] T. Betz et al., Wichtige Parameter beim Schlickerdruckguss von Al_2O_3 (Teil 1), cfi/Ber. DKG, 74, 101-105, (1997).

[Bet97a] T. Betz et al., Wichtige Parameter beim Schlickerdruckguss von Al_2O_3 (Teil 2), cfi/Ber. DKG, 74, 152-157, (1997).

[Bit05] B. Bitterlich, J.G. Heinrich, Processing, Microstructure, and Properties of Laminated Silicon Nitride Stacks, J. Am. Ceram. Soc., 88, 2713-2721, (2005).

[Bod98] G. Boden et al., „Nanosized Si-C-N- Powders by Polysilazane Pyrolysis an Si3N4/SiC- Composite Materials Thereof”, J. Eur. Ceram. Soc., 18, 1461-1469, (1998).

[Bor69] H. Borchers, Metallkunde II, Sammlung Göschen, Band 433/433a, Walter de Gruyter & Co, Berlin, 10-11, (1969).

[Bor69a] H. Borchers, Metallkunde II, Sammlung Göschen Band 433, Walter de Gruyter & Co, Berlin, 92 – 123, (1969).

[Bür86] R. Bürgel, Beschichtungen gegen Hochtemperaturkorrosion in thermischen Maschinen, aus VDI Berichte Nr. 624 (Beschichtungen für Hochleistungsbauteile), Verlag des VDI, Düsseldorf, 185-240, (1986).

[Cas98] S.Mello Castanho, R. Moreno, Charaterization of Si_3N_4 Powders in Aqueus Dispersions, Ceramica, 44, Sao Paulo, 287-288, (1998).

[Cho01] T.P. Chou et al., Organic- inorganic Hybrib Coatings for Corrosion Protection, J. of Non- Cryst. Solids, 290, 153-162, (2001).

[Crö03] A.Cröll et al., Melt- crucible wetting behavior in semiconductor melt groth systems, Crystal Resurch Technology, 38, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 669-675, (2003).

[Dan88] S.C. Danfort et al., “Processing of Dense, High Purity, Additive- Free Si3N4”, Ceramic Powder Processing Science – Proceedings on the Second International Conference, Berchtesgaden 1988, DKG, 495-502, (1988).

[Dee53] Deeg, E.: Die Scherbenbildung beim Schlickergießprozeß als Diffusionsproblem, Ber. d. DKG, 30, 129-138, (1953).

[Die81] W. Dietze et al., Silicon, Springer Verlag, Berlin, 1-6, 21, 37, 62-69, 90, 120, 133,149, (1981).

[Doa53] G.E. Doan, The Principles of Physikal Metallurgy, Third Edition, McGraw- Hill Book Company, New York, 235-242, (1953).

[DtS99] Patent EP 0 963 464 B1, Mit Siliciumschutzschichten versehene Schmelztiegel, ein Verfahren zum Aufbringen der Siliciumschutzschicht und deren Verwendung, Deutsche Solar GmbH, BRD, (1999).

[Duf80] M.T. Duffy et al., Development and Evaluation on Refractory CVD Coatings an Contact Materials for molten Silicon, J. Cryst. Growth, 50, 347-365, (1980).

[Dus03] C. Dussarrat et al., The Cl&C-free TRiSILYLAMINE (TSA): A Promising solution for Low Temperature CVD of Silicon Nitride, Semicon. Equip. Mat. Int., (2003).

[Eng05] Engler, S. et al., A Novel Route for the Production of Ultra Pure SiO_2 Crucibles, GLASS Sci. Techn., 78, 18-22, (2005).

[Eng05a] S. Engler, Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von hochreinen Kieselglastiegeln, Dissertation, TU Clausthal, 42-76, (2005).

[Eno04] N. Enomoto et al., Previous Aging as a Parameter for a Liquid Phase Synthesis of Ceramic Nanoparticles, J. Ceram. Process. Res., 5, 391-394, (2004).

[Fra89] L. Frassek, Formgebung über tonfreie Schlicker in der Keramik, Dissertation, TU Clausthal, 33-50, (1989).

[Fra00] D. Franke, Numerische Prozesssimulation am Beispiel der gerichteten Erstarrung von Solarsilicium, Freiberger Forschungshefte - B321 Kristallisation und Technik, 23-30, (2000).

[Fra01] A. Frantzen, Synthese und Charakterisierung silikatischer Ein- und Mehrkomponentensole, Dissertation, Universität Saarbrücken, (2002).

[Gah04] A. Ghasemi et al., Effect of Acids ans Bases on the Structure of Silica Thick Film Produced by Sol Gel Processing, Interceram, 53, 324-327, (2004).

[Gre95] P. Greil, Active- Filler- Controlled Pyrolysis of Preceramic Polymers, J. Am. Ceram. Soc., 78, 835-848, (1995).

[Ham86] S. Hampshire, “The Sintering of Nitrogen Ceramics”, in Research Reports in Material Science – Series One, The Parthenon Press, Lancashire, 1-8, (1986).

[Häß01] C. Häßler et al., Multicristalline Silicon for Solar Cells : Process Development by Numerical Simulation, J. Adv. Mater., 13, 1815-1819, (2001).

[Hau92] H. Hausner, J.G. Li, Influence of Oxygen Partial Pressure on the Wetting Behaviour of Silicon Nitrade by Molten Silicon, J. Eur. Ceram. Soc., 9, Elsevier Science Publilshers Ltd., 101-105, (1992).

[Hei77] F. Heinz, Erzeugung von NE- Metallen, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 244-250, (1977).

[Her81] Patent US 4 416 680, Method of making quartz crucibles, and apparatus carrying out the method, Heraeus Quarzglas GmbH, BRD, (1981).

[Her93] G. Herzinger, P. Loosen, Werkstoffbearbeitung mit Laserstrahlung, Carl Hansen Verlag München, 7-20, 88-133, (1993).

[Her98] Patent US 6 106 610, Quartz glass crucible for producing silicone single crystal and method for producing the crucible, Heraeus Quarzglas GmbH, BRD, (1998).

[Her01] Patent US 6 672 107, Quartz glass crucibles and process for the production thereof, Heraeus Quarzglas GmbH, BRD, (2001).

[Her03] Patent DE 102 17 946 A1, Quarzglastiegel und Verfahren zur Herstellung der selben, Heraeus Quarzglas GmbH, Wacker Siltronic AG, BRD, (2003).

[Heu90] H. Heuschkel et al., ABC Keramik, 2.Aufl., VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 416, 456, (1990).

[Hül87] D. Hülsenberg et al., Keramikformgebung, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 16-23, (1987).

[Hül87a] D. Hülsenberg, H.-G Küger, W. Steiner, Keramikformgebung, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 38-56, (1987).

[Hüt00] H. Czichos, Hütte – Die Grundlagen der Ingenieurwissenschaften, 31. Aufl., Springer Verlag, G67-G68, (2000).

[INM98] Patent EP 1 284 307 A1, Verfahren zum Versehen einer Metallischen Oberfläche mit einer glasartigen Schicht, Institut für Neue Materialien gem. GmbH, BRD, (1998).

[Jah05] P. Jahn et al., Druckschlickerguss Technischer Keramik, cfi/Ber. DKG, 82, 307-311, (2005).

[Jon88] W.M. Jones, D.B. Fischbach, Novel Processing of Silica Hydrosols and Gels, J. Non- Cryst. Solids, 101, 123-126, (1988).

[Kai58] W. Kaiser, J. Breslin, Factors Determining the Oxigen Content of Liquid Silicon al its Melting Point, J. Appl. Phys., 29, 1292-1294, (1958).

[Kat97] M. Kato, Y. Goto, T. Fukasawa, Rheological Characterization of □- sialon and Si_3N_4 Slips and Fabrication of Multilayered Composites by Slip Casting, J. Mater. Sci. Lett., 16, 2055-2057, (1997).

[Kim03] J.M. Kim, Y.K. Kim, Groth and Characterization of 240 kg Multicristalline Silicon Ingot Grown by Directional Solidification, Solar Energy Materials & Solar Cells, 81, 217-224, (2004).

[KiO04] KiON CERASET®, Datenblatt, KiON Corporation, Huntington Valley, USA, (2004).

[Kle97] G. Klein, Druckgießen in der Keramikindustrie, Kap.3.4.10.0, Technische Keramische Werkstoffe, 39.Erg.- Lfg., Deutscher Wirtschaftsdienst, (1997).

[Kra88] E. Krause, et al., Technologie der Keramik Band 2 - Mechanische Prozesse, VEB Verlag für Bauwesen, Berlin, 147-149, (1988).

[Kra88a] E. Krause et al., Technologie der Keramik - Band2 Mechanische Prozesse, VEB Verlag für Bauwesen, Berlin, 210-238, (1988).

[Kum95] Patent US005431869A, S.P.Kumar, P.Prakash, Indien, (1995).

[Kur05] M. Kursawe et al., Beschichtungen über Sol- Gel Prozesse, Moderne Beschichtungsverfahren, WILEY-VCH Verlag, 225-241, (2005).

[Law02] A. Lawerenz, Untersuchung der Wechselwirkung von Sauerstoff und Versetzungen und deren Einfluss auf die Rekombination in multikristallinem Solar- Silicium, Dissertation, TU Bergakademie Freiberg, 41-43, (2002).

[Leg87] G.E. Legrow et al., Ceramics from Hydropolysilazane, Am. Ceram. Soc. Bull., 66, 363-364, (1987)

[Li92] J.G. Li, H. Hausner, Wetting and adhesion in liquid silicon/ceramic systems, Mate. Lett., 143, 29-332, (1992).

[Lid91] E. Lidén et al., Electrostatic Adsorption of a Colloidal Sintering Agent on Silicon Nitride Particles, J. Am. Ceram. Soc., 74, 1335-1339, (1991).

[Mat88] S. Matsubayashi, G. Saiki, H. Kubo, “Applications of Polysilazane Ceramic Precursor for Si3N4 Ceramics”, Ceramic Powder Processing Science – Proceedings on the Second International Conference, Berchtesgaden 1988, DKG, 809-816, (1988).

[Miz90] N. Mizutani, T. Liu, Synthesis of Spherical Si3N4 Powders by Spray Pyrolysis of Polysilazane, Ceramic Transactions Vol.12 - Ceramic Powder Science III, ACERS, Inc., Westerville, 59-73, (1990).

[Muk00] K. Mukai, Z. Yuan, Wettability of Ceramics with Molten Silicon at Temperatures Ranging from 1693 to 1773 K, Mater. Trans. JIM, 41, The Japan Institut of Metals, 338-345, (2000).

[Mül00] A. Müller et al., Kristallisation von Solarsilicium- Block- und Folienmaterial, Freiberger Forschungshefte - B321 Kristallisation und Technik, 7-22, (2000).

[Mül05] A. Müller (Deutsche Solar AG, Freiberg/Sa.), High Throuhput – High Yield Solar Silicon Ingot Produktion, Vortrag bei 1st International Advanced Photovoltaic Manufacturing Technology Conference, München, (2005).

[Nat93] S. Natansohn, A.E. Pasto, W.J. Rourke, Effect of Powder Surface Modifications on the Properties of Silicon Nitride Ceramics, J. Am. Ceram. Soc., 76, 2273-2284, (1993).

[Neb96] M. Nebelung, J. Schubert, Wechselwirkung zwischen Suspension und Granulat bei der wässrigen Aufbereitung von Siliciumnitrid- Werkstoffen, Jahresbericht 1996, Kap.4, ITKS, (1996).

[Nic91] K.G. Nickel, P. Quirmbach, Gaskorrosion nichtoxidkeramischer Werkstoffe, Technische Keramische Werkstoffe, Verlag Deutscher Wirtschaftsdienst, Kap. 5.4.1.1, (1991).

[Nic05] M. Nicolaus, M. Schäpers, Grundlagen der Dünnschichttechnologie, Moderne Beschichtungsverfahren, WILEY-VCH Verlag, 35-55, (2005).

[Nie88] G. Niefeld, U. Wickel, G. Wötting, “Tailoring of Si3N4- Powder Properties Concerning Sintering Behaviour and Mechanical Properties”, Ceramic Powder Processing Science - Proceedings on the Second International Conference, Berchtesgaden 1988, DKG, 795-808 ,(1988).

[Nog97] K. Nogi, Measurements of Thermophysikal Properties of Semiconductors, Outline of the Research and Development Results, JSUP, 119-127, (1997).

[Oel90] H.J. Oel, G. Tomandl, Keramik - Leitfaden zur Vorlesung Glas und Keramik, Inst. f. Werkstoffwissenschaften III - Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, 10.4-10.5, (1990).

[Ola89] C. Olagnon, D. McGarry, E. Nagy, The Effect of Slip Casting Parameters on the Sintering and Final Properties of Si_3N_4, Br. Ceram. Trans. J., 88, 75-78, (1989).

[OTS87] Patent 62108515 A, Fa. Osaka Titanium Seizo KK, Japan, (1987).

[Peu90] M. Peukert et al., Ceramics from Organometallic Polymers, J. Adv. Mater., 2, 398-390, (1990).

[Per83] M. Persson, L. Hermansson, R. Carlsson, Some Aspects of Slip Casting of Silicon Nitride and Silicon Carbide, Ceramic Powders, Edit. P. Vincenzini, 735-742, (1983).

[Ric96] H.J. Richter, U. Breuning, Charakterisierung und Modifizierung von Si_3N_4-Pulveroberflächen für die Suspensionsformgebung, Jahresbericht 1996, Kap.4, ITKS, (1996).

[Ril83] F.L. Riley, Silicon Nitridation, Progress in Nitrogen Ceramics – NATO ASI Series, Vlg. Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 121-133, (1983).

[Ril00] F.L. Riley, Silicon Nitride and Related Materials, J. Am. Ceram. Soc., 83, 245-265 (2000).

[Rub05] H.-G. Rubahn, F. Balzer, Laseranwendungen an harten und weichen Oberflächen, B.G. Teubner Verlag, Wiesbaden, 57-75 (2005).

[Sai83] Saito et al, A Reusable Mold in Directional Solidification for Silicon Solar Cells, Solar Energy Materials, 9, 337-338, (1983).

[Sar04] M. Fawer- Wasser, Sarasin Basic Report, Sarasin Sustainable Investment, Solar energy – sunny days ahead?, Bank Sarasin & Co Ltd. Basel, (2004).

[Sca03] Patent DE 101 50 680 A1, Verfahren zur Beschichtung von Kokillen zum Schmelzen und Kristallisieren von Silizium, ScanWafer GmbH, BRD, (2003).

[Sca03a] Patent DE 102 17 958 A1, Flexible Schmelztiegelauskleidung, ScanWafer GmbH, BRD, (2003).

[Sca03b] Patent DE 102 17 647 A1, Verfahren zur Herstellung von Schmelztiegeln für Silizium, ScanWafer GmbH, BRD, (2003).

[Sch86] K.B. Schwartz et al., Thermal Conversion of Preceramic Polysilazanes to Si3N4: Characterization of Pyrolysis Products, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 73, 407-408, (1986)

[Sch03] M. Schulz, Mikrostrukturierung präkeramischer Polymere mit Hilfe der UV- und Röntgenlithographie, Wissenschaftliche Berichte, FZKA 6901, Forschungszentrum Karlsruhe, 33-40, 47-56, (2003).

[Sey84] D. Seyferth, G.H. Wiseman, High-Yield Synthesis of Si3N4/SiC Ceramic Materials by Pyrolysis of a Novel Polyorganosilazane, J. Am. Ceram. Soc., 67, C-132-C-133, (1984).

[She92] B.W. Sheldon, J. Szekely, J.S. Haggerty, Formation of Reaction-Bonded Silicon Nitride from Silane Derived Silicon Powdeers: Mackroscopic Kinetics and Related Transport Phenomena, J. Am. Ceram. Soc., 75, 677-685, (1992).

[Shi96] Patent US 5 730 800, Fused silica glass crucible, Shin-Etsu Quartz Products Co.,Ltd, Japan, (1996).

[Sie29] Patent DE 4840386, Aus zwei oder mehreren Schichten aus verschiedenem Material bestehender Schmelztiegel, Siemens-Schuckertwerke AG, BRD, (1929).

[SKW90] Patent DE 39 37 413 A1, Verfahren zur Herstellung von Siliciumnitrid und nach dem Verfahren erhaltenes Produkt, SKW Trostberg AG, BRD, (1990).

[Sos55] R.B. Sosman, New and Old Phases of Silica, Trans. Brit. Ceram. Soc., 54, 657-658, (1955).

[Sta57] Patent DE 962868, Tiegel zur Herstellung reinsten Halbleitermaterials, insbesondere von Silizium und dessen Verwendung, Standard Elektrik AG, (1957).

[Ste03] W.M. Stehen, Laser Material Processing, Third Edition, Springer Verlag London, 22-28, (2003).

[Swa76] J.C. Swartz, Atmosphere effects on wetting of Si_3N_4 by liquid Si, J. Am. Ceram. Soc., 59, 272-273, (1976).

[Tar03] K.R. Taretto, Modeling and Characterization of Polycrystalline Silicon for Solar Cells and Microelectronics, Dissertation, Universität Stuttgart, (2003).

[Ube79] Patent DE 29 15 023 A1, Verfahren zur Herstellung von metallischem Nitridpulver, Ube Industries, Ltd., Japan, (1979).

[Van86] V. Vandeneede et al., Sinterability of Silicon Nitride Powders and Characterisation of Sintered Materials, Non-Oxide Technical and Engineering Ceramics, Edot. S. Hampshire, Elsevier Applied Science Publishers Ltd., 53-68, (1986).

[Ves98] Patent EP 0 842 128 B1, Fa. Vesuvius France S.A., Frankeich, (1998).

[Ves04] Patent WO 2004/055207 A1, Fa. Vesuvius France S.A., Frankeich, (2004).

[Ves05] Produktdatenblatt Zyarock® Fa.Vesuvius McDanel, Beaver Falls, PA15010,USA, (2005).

[Wac01] Patent DE 199 43 103 A1, Hochgefüllte SiO2-Dispersion, Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung, Wacker Chemie AG, BRD, (2001).

[Wac03] Patent DE 101 58 521 A1, In Teilbereichen oder vollständig verglaster SiO_2-Formkörper, Verfahren zu seiner Herstellung und Verwendung, Wacker Chemie AG, BRD, (2003).

[Wac04] EU- Sicherheitsdatenblatt (91/155/EWG) zu Version 1.03/16-10-03/MS WACKER SILIKAT TES 28, Fa. Wacker Chemie AG, BRD, (2004).

[Wac04a] EU- Sicherheitsdatenblatt (91/155/EWG) zu Version 1.03/16-10-03/MS WACKER SILIKAT TES 40 WN, Fa. Wacker Chemie AG, BRD, (2004).

[Wan00] L. Wang, W. Sigmund, F. Aldinger, Systematc Approach for Dispersion of Silicon Nitride Powder in Organic Media: I, Surface Chemistry of the Powder, J. Am. Ceram. Soc., 83, 691-696, (2002).

[Wan00a] L. Wang, W. Sigmund, F. Aldinger, Systematc Approach for Dispersion of Silicon Nitride Powder in Organic Media: II, Dispersion of the Powder, J. Am. Ceram. Soc., 83, 697-702, (2002).

[Wan01] L. Wang et al., Kolloid- Pulverprocessing von nichtoxidkeramischen Massensystemen (Si_3N_4), Technische Keramische Werkstoffe, 64.Erg.-Lfg., Kap.3.3.3.2, 1 – 16, Deutscher Wirtschaftsdienst, Köln, (2001).

[Wei83] J. Weiss, H.L. Lukas, G. Petzow, “Calculation of Phase Equilibria in Systems Based on Si3N4”, Progress in Nitrogen Ceramics – NATO ASI Series, Vlg. Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 77-85, (1983).

[Wha72] T,J. Whalen, A.T. Anderson, Wetting of SiC, Si_3N_4 and Carbon by Si and Binary Si-Alloys, 75th Annual Meeting, American Ceramic Society, Cincinnati (1972).

[Wil83] R.R. Wills et al., Siloxanes, Silanes and Silazanes in the Preparation of Ceramics and Glasses, Am. Ceram. Soc. Bull., 62, 904-911, (1983).

[Wil83a] R.M. Williams, A. Enzis, Slip Casting of Silicon Shapes and Theit Nitriding, Am. Ceram. Soc. Bull., 62, 607-610, (1983).

[Wri01] J.D. Wright, A.J.M. Sommerdijk, Sol-Gel Materials- Chemistry and Applications, CRC Press, Boca Raton, 4-5, 15-31, (2001).

[Yua04] Z. Yuan, W.L. Huang, K. Mukai, Wettability and Reactivity of Molten Silicon with Various Substrates, J. Appl. Phys. A – Materials Science and Processing, 617-622, (2004).

[Zie87] G. Ziegler, J.G. Heinrich, G. Wötting, Review: Relationships Between Processing, Microstucture and Properties of Dense and Reaction- Bonded Silicon Nitride, J. Mater. Sci., 22, 3041-3086, (1987).

[Zim05] H. Zimmermann, H.-M. Höhle, Die Entwicklung eines wirtschaftlichen Hochleistungsplasmaspritzsystems für höchste Qualitätsansprüche selbst unter extremen Produktionsbedingungen, Moderne Beschichtungsverfahren, WILEY-VCH Verlag, 177-198, (2005).