

Synthese und Eigenschaften von Oxycarbidglasfolien über das Sol-Gel-Verfahren

N. Suyal, M. Mennig, T. Krajewski, H. Schmidt
Institut für Neue Materialien gem. GmbH, Saarbrücken

EINLEITUNG

In Oxycarbidgläsern [1,2] werden die zweiwertigen Sauerstoffatome der SiO_2 -Tetraeder partiell durch den vierwertigen Kohlenstoff ersetzt, so daß verbesserte thermische und mechanische Eigenschaften der Gläser und eine erhöhte Resistenz gegen Kristallisation erwartet werden. Oxycarbidgläser weisen Bruchspannungen von 150 ± 85 MPa bis 550 ± 230 MPa [3] und E-Moduli im Bereich von 100-110 GPa auf [3]. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten liegen bei ca. $3 \times 10^{-6} / \text{K}$ [1] und für die dielektrische Konstante wird ein Wert von 4,4 bei einem dielektrischen Verlustfaktor von ca. 0,1 im Frequenzbereich von 10 Hz bis 10 kHz [1] angegeben. Diese Kenndaten der Oxycarbidgläser lassen Anwendungen als Substrate in der Mikroelektronik und für Lamine mit erhöhter Festigkeit als möglich erscheinen. Derzeit gibt es jedoch über Sol-Gel [3] keine Technologie zur Herstellung großformatiger Folien oder anderer großer Formkörper [3]. Das Ziel der Untersuchungen bestand daher darin, ein Verfahren zur Herstellung von Siliciumoxycarbidglasfolien im Labormaßstab zu entwickeln und die mechanischen und dielektrischen Eigenschaften der Folien als Funktion der Synthese- und Prozeßparameter zu untersuchen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Zur Synthese der Gelfolien wurde [4] ein kolloidales SiO_2 -Sol (30 Gew.% SiO_2 in Methanol, Nissan Chemicals) zu einer verdünnten ethanolischen Mischung von Methyltriethoxysilan (MTEOS) und Tetraethoxysilan (TEOS) gegeben und ammoniakalisch hydrolysiert. Die Mischung wurde 96 h bei 80 °C unter Rückfluß gerührt und das resultierende Sol wurde nach der 'doctors blade Methode' auf Polystyrensubstrate gegossen. Die Gelbildung und Trocknung erfolgte bei 50 °C für 15 h [4]).

Zur Verdichtung wurden die getrockneten Gelfolien zwischen zwei Al_2O_3 -Platten fixiert, bei Temperaturen zwischen 900 und 1650 °C (Heizrate 75 K/h, Haltezeit 0,5 h) unter N_2 -Atmosphäre getempert und im geschlossenen Ofen abgekühlt. Die Bestimmung der Bruchfestigkeit erfolgte durch Dreipunktbiegeversuche (15 Proben) und über die Weibullstatistik wurde die Bruchfestigkeit (σ_0), der Weibullmodul (m) und der Vertrauensbereich (95%) für σ_0 berechnet. Durch die Impuls-Echo-Methode wurde der E-Modul und unter Verwendung eines LCR-Meters die dielektrische Konstante und der Verlustfaktor im Frequenzbereich zwischen 75 kHz und 5 MHz bestimmt [5].

ERGEBNIS UND DISKUSSION

Deutliche Unterschiede wurden beim Sinterverhalten kolloidhaltiger und kolloidfrier Gelfolien beobachtet. So zeigten die Gelfolien, die aus MTEOS und TEOS ohne Zusatz von kolloidalem SiO_2 erhalten wurden, nach Sinterung ca. 3 - 4 Risse/cm² über die gesamte Folienfläche. Folien dagegen, die mit unterschiedlichen Anteilen an kolloidalem SiO_2 hergestellt worden waren, konnten zu flachen, schwarzen und rißfreien Oxycarbidgefolien im Dicken von 40 bis 1000 µm verdichtet werden. Zudem wird durch den Zusatz von kolloidalem SiO_2 die Dichte, die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen der Folien erhöht [4]. Es wird angenommen, daß der Zusatz von kolloidalem SiO_2 ein Ausgasen der organischen Gelbestandteile während der thermischen Verdichtung ermöglicht, was zur Bildung hochverdichteter rißfreier Folien führt. Abbildung 1 zeigt eine bei 1000 °C verdichtete Siliciumoxycarbidgefolie.

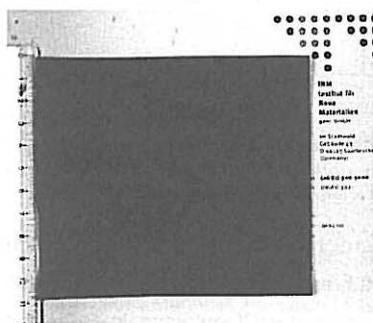


Abbildung 1: Siliciumoxycarbidgefolie (11 cm x 12 cm x 350 µm) gesintert bei 1000 °C.

Da die Bruchspannung und der E-Modul ausschlaggebende Faktoren für eine mögliche Anwendung dieser Materialien sind, wurden diese Größen in Abhängigkeit vom Gehalt an kolloidalem SiO_2 und der Sintertemperatur bestimmt. Abbildung 2 zeigt die Bruchfestigkeit (σ_0) und den E-Modul der Folien in Abhängigkeit vom Gehalt an kolloidalem SiO_2 . Die Fehlerbalken repräsentieren die Vertrauensbereiche (95%) der über die Weibullstatistik ermittelten Bruchspannungs-

werte. Wie aus Abbildung 2 ersichtlich ist, wird ein Maximum der Bruchfestigkeit zwischen 230 MPa (197 -267 MPa) und 309 MPa (268 -357 MPa) für die bei 1000 °C

verdichteten Gläser erreicht. Wie ebenfalls aus Abb. 2 deutlich wird, ist kein signifikanter Einfluß des Gehaltes an kolloidalem SiO_2 meßbar. Die ermittelten Werte liegen deutlich über denen von reinen SiO_2 -Gläsern (70 MPa [1]). Die E-Moduli (Abb. 2) zeigen ebenfalls keine signifikante Abhängigkeit vom Gehalt an kolloidalem SiO_2 und für eine Verdichtungstemperatur von 1200 °C wird mit ca. 120 GPa ein Maximum erreicht. Auch diese Werte liegen deutlich über denen von SiO_2 Gläsern, deren E-Moduli bei 70 GPa liegen [1]. Zum Verständnis der oben beschriebenen Ergebnisse wurden hochauflösende raster- (HREM) und transmissionselektronenmikroskopische (HTEM) Untersuchungen durchgeführt. Die HREM Untersuchung der Oberfläche ergab keine Veränderung der Oberflächenmorphologie in Abhängigkeit von der Temperaturbehandlung, so daß die im Bild 2 gezeigte Abnahme der Bruchfestigkeit oberhalb einer Sintertemperaturen von 1000 °C nicht auf eine Zunahme von Oberflächendefekten zurückgeführt werden kann. Die HTEM Aufnahmen zeigten, daß die bei 1200 °C verdichteten Glasfolien eine homogene amorphe Struktur aufweisen, wohingegen die bei 1450 °C verdichteten Proben homogen verteilte Kristallite (ca. 5 - 10 nm) von β -SiC und Graphit aufweisen.

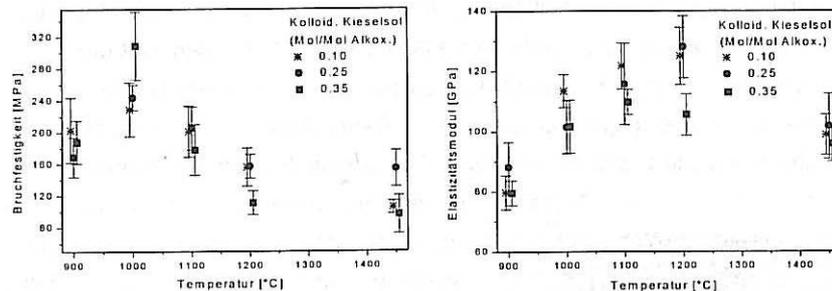


Abbildung 2: Bruchfestigkeit (links) und Elastizitätsmodul (rechts) von Siliziumoxy-carbidgläsern als Funktion der Sintertemperatur und des Gehaltes an kolloidalem Kieselsol, angegeben als molares Verhältnis von Kieselsol zu Alkoxid.

Die höchste Bruchspannung der bei 1000 °C verdichteten Glasfolien ist vermutlich auf die dichte und homogene Matrix zurück zu führen. Das Ansteigen der E-Moduli mit steigender Temperatur wird auf eine Separation der Glasphasen in SiC- und SiO_2 -reiche Regionen zurückgeführt. Bei Temperaturen >1200 °C findet eine Phasenseparation der metastabilen Si-O-C Phase in SiC- und SiO_2 -reiche Zonen statt, was von Defektbildung begleitet wird. Dies führt zu einer Abnahme der Bruchspannung und der E-Moduli. Die Ergebnisse der Bestimmung der dielektrischen Kon-

stanten und des Verlustfaktors sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Für Glasfolien, die bei 1000 °C verdichtet wurden, liegt die dielektrische Konstante (ϵ_r) bei 4,3 bzw. 4,5 bei einer Frequenz von 100 KHz bzw. 5 MHz. Die dielektrischen Verlustfaktoren ($\tan \delta$) für diese Frequenzbereiche wurden zu 0,0008 (100 KHz) und 0,011 (5 MHz) bestimmt. Sowohl die dielektrischen Konstanten als auch die Verlustfaktoren liegen im Bereich der für SiO_2 bekannten Werte ($\epsilon_r = 3.9$, $\tan \delta = 0.0001$) [1]. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, wird erst bei Sintertemperaturen > 1200 °C ein Anstieg der dielektrischen Konstanten und des Verlustfaktors verzeichnet, was auf die oben beschriebene Kristallisation von SiC ($\epsilon_r = 40$) [6] und Graphit zurückgeführt wird.

Tabelle 1: Dielektrische Konstanten und Verlustfaktoren von Oxycarbidgläsern nach Verdichtung bei unterschiedlichen Temperaturen.

Temperatur (°C) →	900	1000	1200	1450
$\epsilon_{100\text{KHz}}$	4.1	4.3	4.1	8.5
$\epsilon_{5\text{MHz}}$	4.3	4.5	4.7	7.0
$\tan \delta_{100\text{KHz}}$	0.0020	0.0008	0.0027	0.1950
$\tan \delta_{5\text{MHz}}$	0.0070	0.0110	0.1040	0.2200

Auf diese Weise ist es erstmalig gelungen, eine Basistechnologie zur Herstellung großformatiger Siliciumoxycarbidglasfolien zu entwickeln. Den Schlüssel dazu lieferte die Verwendung nanopartikulärer SiO_2 - Sole. Durch sie kann ein für das spätere Sintern günstiges Porenvolumen im Gel eingestellt werden und die SiO_2 - Partikel lösen sich beim Sintern in der Matrix auf.

LITERATUR

- [1] Renlund, G.M., Proszacka, S., Doremus, R.H., J. Mat. Res. 6, pt I: 2717; pt II: 2723 (1991).
- [2] Soraru, G.D., D'Andrea, G., Compostrini, R., Babonneau, F., Mariotto, G., J. Amer. Ceram. Soc. 78[2], 379 (1995).
- [3] Soraru, G.D., Dallapiccola, E., D'Andrea, G., J. Ceram. Soc. 79[8], 2074 (1996).
- [4] Mennig, M., Suyal, N., Schmidt, H., Glastechnische Tagung, Bayreuth, Mai 26 - 28, 1997, (DGG e.V., Frankfurt) p. 89.
- [5] Operations Manual, Precision LCR Meter, HP 4285A, Hewlett-Packard 1992.
- [6] The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides, Ed. R. Freer, NATO ASI Series, Series- E: Applied Sciences, Vol. 185 (Kluwer Academic Publishers, 1989).

72. GLASTECHNISCHE TAGUNG

Münster

vom 25. bis 27. Mai 1998

Kurzreferate
(Poster-Beiträge)



Deutsche
Glastechnische Gesellschaft e.V.